



# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

FABRICAÇÃO DE FOTODETECTORES DE  
RADIAÇÃO INFRAVERMELHA BASEADOS EM  
POÇOS QUÂNTICOS PARA DETECÇÃO DE GASES

Daniel Neves Micha

Orientador: Mauricio Pamplona Pires

Co-orientadora: Patrícia Lustoza de Souza

Fevereiro de 2010

---



Fabricação de fotodetectores de radiação infravermelha baseados em  
poços quânticos para detecção de gases

Daniel Neves Micha

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-graduação em Física,  
Instituto de Física, da Universidade Federal  
do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do título de Mestre  
em Física.

Orientador: Mauricio Pamplona Pires

Co-orientadora: Patrícia Lustoza de Souza

Rio de Janeiro  
Fevereiro de 2010

M621 Micha, Daniel Neves

Fabricação de fotodetectores de radiação infravermelha baseados em poços quânticos para detecção de gases / Daniel Neves Micha. Rio de Janeiro: UFRJ / IF, 2010.

xvi, 105f.: il.: 29,7cm.

Orientador: Mauricio Pamplona Pires

Co-orientadora: Patrícia Lustoza de Souza

Dissertação (Mestrado) - UFRJ / Instituto de Física / Programa de Pós-Graduação em Física, 2010.

Referências Bibliográficas: f. 111, 114.

1. Fotodetectores. 2. Poços quânticos. 3. Semicondutores. 4. Infravermelho. 5. Nanotecnologia. 6. Detecção de gases. 7. Monitoramento ambiental. 8. Diagnóstico médico. I. Pires, Mauricio Pamplona. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Física, Programa de Pós-graduação em Física. III. Fabricação de fotodetectores de radiação infravermelha baseados em poços quânticos para detecção de gases.

---

“Vontade ativa, Trabalho persistente, Merecimento justo.”

Lísias para André Luiz em “Nosso Lar”, por Francisco C. Xavier.

“A vida é aquilo que *acontece* enquanto fazemos planos para o futuro.”

Allen Saunders (1957).

“Agu”

Duda aos três meses (2009).

---

## Agradecimentos

Um dia alguém muito sábio disse que os amigos e companheiros de jornada são a família que escolhemos na vida. Além de agradecer primeiramente por existir, não somente como corpo, mas como espírito, gostaria de agradecer à minha família consaguínea e àquelas que escolhi formar no decorrer da minha vida:

MINHA família:

À minha filha, Duda, simplesmente por existir.

À minha mulher, Michelle, primeiro por tornar possível a realização do sonho de ser pai. Pelo seu amor, preocupação e companhia e por, em alguns momentos, reclamar da atenção excessiva que eu dava a esta tese, me desligando do trabalho, tornando possível os momentos de lazer.

Família consaguínea:

À meu pai e minha mãe, pela criação não pelas palavras, mas através dos exemplos. Por estarem sempre presentes e preocupados com minha condição física, financeira, etc.

À meus irmãos, pelo companheirismo e amizade de toda a vida.

Família LabSem:

Ao meu orientador, Mauricio Pamplona Pires, por me ensinar praticamente tudo o que sei nesta área e ser paciente o suficiente para fazer as diversas revisões desta tese. Pelo seu bom humor incondicional e a sempre presente preocupação.

À minha co-orientadora e coordenadora do laboratório, Patrícia Lustoza de Souza, primeiramente por ceder sem restrições os espaços físicos do laboratório para a pesquisa. Por estar sempre disponível e solícita a atender minhas dúvidas e sempre alegre, levantando nosso astral.

Ao Rudy, por ter me acompanhado em todos os procedimentos desta tese, ter crescido a amostra final e realizado algumas das medidas de caracterização. Sem ele, com certeza, esta tese não teria saído. Pela amizade e carinho demonstrados ao longo deste tempo de convivência.

Ao Germano, que sem dúvida é o irmão mais velho desta família. Pelo exemplo, ensinamentos, discussões, etc. Por seu senso crítico, que me faz duvidar das coisas que mais tenho certeza.

Ao Iracildo e à Fabiane, por serem sempre solícitos em ajudar e por serem exemplos de dedicação e esforço pessoal.

Aos outros alunos que utilizaram o laboratório nesta época, Anderson, Rafael, Anna, Alan, Téo, Luiza, Flávia, Stefan, Rachid Arbi, Rachid El Ouamari, Abdel Motaleb, Michael Rocus, Fanchnon Goute, por me fazer aprender e aprender ensinando.

Família IF-UFRJ:

Aos professores que viraram amigos Elis e João Paulo Sinnecker, Tereza e Marcelo Sant'Anna, Maria Antonieta, Ana Maria e Toni, pelas viagens, conselhos, lições, aulas e a constante preocupação comigo e minha família.

---

Aos amigos Pablo, Amaral, Luiz, Gabriel, Catalina, Bárbara e Wellington, pela companhia nas horas de almoço e as conversas sobre todos os assuntos possíveis. Pelo futebol e viagens para congressos e pelas grandes ajudas no suporte técnico, principalmente com o computador.

Ao camarada Rodrigo Neumann, meu melhor professor de Física. Pelo carinho e conversas valiosas. Pelo ombro amigo nas horas necessárias.

Família CPII (Colégio Pedro II):

Aos irmãos da grande família da vida, companheiros de qualquer situação. Meu compadre Vitor, meus sócios (em tudo) Diego e Raphael, Sérgio, Paulo, Milbert, Nicolau e os outros tantos que não caberiam aqui.

Aos professores e pesquisadores que participam do grupo de pesquisa (DISSE) e ajudaram infinitamente nas discussões dos resultados, Paulo Sérgio, Gustavo Soares Vieira, José Maria Villas-Bôas, Deborah Alvarenga, etc.

Ao professor Shun Lien Chuang, primeiramente pelo livro maravilhoso que escreveu, um dos mais esclarecedores na área e pela disponibilidade em responder meus emails e tirar minhas dúvidas.

À CAPES pelo suporte financeiro.

---



## RESUMO

### Fabricação de fotodetectores de radiação infravermelha baseados em poços quânticos para detecção de gases

Daniel Neves Micha

**Orientador:** Mauricio Pamplona Pires

**Co-orientador:** Patrícia Lustoza de Souza

Resumo da Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Física, Instituto de Física, da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Física.

A fotodetecção de infravermelho é bastante conhecida a algum tempo por permitir ao homem visualizar o “invisível”. Além do imageamento térmico e da visão noturna, há ainda diversas aplicações utilizando o infravermelho. Com técnicas que utilizam a fotodetecção de radiação infravermelha é possível realizar a identificação de determinado tipo de gás em um ambiente, bem como medir sua concentração. Monitorar gases no meio ambiente e identificar gases expelidos através da respiração humana são exemplos práticos de utilização desta aplicação.

Tendo em vista esta viabilidade, projetamos e desenvolvemos um sistema capaz de identificar e quantificar a presença de gás carbônico,  $CO_2$ , em determinado ambiente. Para tal fim, foi necessário o estudo de diversas combinações de materiais através de simulações computacionais e efetiva produção física da principal peça deste sistema: um fotodetector de radiação infravermelha que funcionasse absorvendo a radiação apropriada para a aplicação desejada.

Para a fabricação do fotodetector, utilizamos técnicas de crescimento epitaxial precisas afim de fabricar nanoestruturas dentro da amostra. Essas nanoestruturas, chamadas poços quânticos, agregam novas propriedades ópticas ao material devido ao confinamento eletrônico criado. Explorando essas propriedades foi possível desenvolver um fotodetector que absorvesse a radiação na mesma faixa de comprimentos de onda da absorção do gás carbônico, princípio fundamental de funcionamento do dispositivo sensor de gás. É a comparação entre os sinais gerados pelo fotodetector sem e com a presença do gás no ambiente que possibilita sua detecção.

Palavras-chave: Fotodetectores, Poços quânticos, Semicondutores, Infravermelho, Nanotecnologia, Detecção de gases, Monitoramento ambiental, Diagnóstico médico.

Rio de Janeiro  
Fevereiro de 2010

---

## ABSTRACT

# Fabrication of quantum well infrared photodetectors (QWIPs) for gas detection

Daniel Neves Micha

Advisor: Mauricio Pamplona Pires

Co-advisor: Patrícia Lustoza de Souza

Abstract of Master's Dissertation submitted to the Graduate Studies Program in Physics, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, as part of the requirements necessary to obtain the title of Master in Physics.

The infrared photodetection is well known to let the people see the invisible. Besides thermal imaging and night vision, there are other applications using the infrared. With infrared techniques it is possible to identify a specific gas in the environment and measure its concentration. The monitoring of gases in the environment and the identification of breathe gases are practical examples of these applications.

Focusing this possibility, we design and develop a system able to identify and quantify the presence of carbon dioxide,  $CO_2$ . To do so, it was required the study of different kind of material combinations by computational simulations and the production of the main part of the system: an infrared photodetector working at the correct wavelengths.

To produce the infrared photodetector, we used an epitaxial growth technique, accurate enough to make nanostructures in the sample. These nanostructures, called quantum wells, changes the optical material properties due to electronic confinement. Exploring these properties it was possible to develop an infrared photodetector absorbing the radiation in the same wavelength range of the  $CO_2$  absorption, basic principle of operation of the gas sensing system. It's the comparison between the signals with and without gas that make possible your detection.

Key-words: Photodetectors, Quantum wells, Semiconductors, Infrared, Nanotechnology, gas detection, Environment monitoring, Medical Diagnosis.

Rio de Janeiro

Fevereiro de 2010

---

---

# Lista de Figuras

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1.1 | Espectro eletromagnético. . . . .  | 1  |
| 1.2 | Aplicações da fotodeteção de IV na área de imageamento térmico. Da esquerda para a direita: medicina: imagem térmica corporal da região mamária para diagnóstico de câncer; estudo do espaço: imagem de aglomerado de astros; meteorologia: imagem do “olho” de um furacão; militar: imagem noturna de um soldado posicionado para combate; saúde: imagem térmica em um aeroporto de Hong Kong como prevenção da disseminação do vírus Influenza A H1N1, onde se detecta pessoas possivelmente febris; prevenção: imagem de equipamento elétrico apresentando sobrecarga em uma de suas instalações. Figs. retiradas de várias fontes de divulgação na internet. . . . . | 3  |
| 1.3 | Monitoramento da concentração de gases na atmosfera terrestre: vapor d’água ( $H_2O$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Imagens de satélites da <i>NASA</i> obtidas do <i>website</i> <a href="http://www.nasa.gov">www.nasa.gov</a> . . . . .   | 4  |
| 1.4 | Análise espectral da transmitância de radiação do ar atmosférico no infravermelho. . . . .   | 6  |
| 2.1 | Linha do tempo mostrando quando começaram a surgir as diferentes tecnologias de fotodetectores.[2] . . . . .   | 9  |
| 2.2 | Esquema de absorção de fótons em fotodetectores intrínsecos. No sólido real, a absorção de um fóton gera o rompimento de uma ligação química e consequente criação de um par elétron-buraco. Nas bandas de energia, a absorção de um fóton pode ser picturizada pela criação de um buraco na banda de valência e um elétron na banda de condução. . . . .  | 9  |
| 2.3 | Esquema de deteção da radiação pelos fotodetectores extrínsecos. . . . .   | 10 |
| 2.4 | Esquema de deteção da radiação pelos fotodetectores de barreira Schottky[7]. . . . .   | 10 |
| 2.5 | Esquema de deteção da radiação por fotodetectores baseados em poços quânticos, mostrando as possíveis formas de transição promovidas pelos fótons incidentes: interbanda - entre as bandas de valência e condução e intersubbanda (intrabanda) - dentro da banda de condução ou valência. O poço quântico é de GaAs/AlGaAs. . . . .  | 12 |
| 2.6 | Esquema físico de um fotodetector, detalhando suas dimensões espaciais e conexões elétricas. . . . .   | 14 |
| 2.7 | Espectro de ruído em componente AC da corrente em GaAs fotocondutor a 294K, mostrando as diversas contribuições para a curva de ruído traçada[21]. . . . .   | 19 |
| 2.8 | (a)Potencial periódico $V(\vec{r})$ para rede real unidimensional. (b)Potencial perturbativo $U(\vec{r})$ gerado por defeito na rede. (c)Potencial total $V'(\vec{r})$ resultante da soma dos potenciais. . . . .  | 20 |

---

|      |   |    |
|------|---|----|
| 2.9  | Perfil de potencial em poço finito de altura $V_0$ e largura $L$ . . . . .  | 22 |
| 2.10 | Interferômetro de Fabri-Perrot como analogia a um poço quântico. Um feixe de luz com energia $E$ vinda de um material A atravessa uma placa de largura $L$ de um outro material B e sai novamente para o material A. Um padrão de interferência é obtido ao variar a energia do feixe ou a largura da placa. . . . .  | 23 |
| 2.11 | Solução para um poço infinito de $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ com largura $L = 10\text{nm}$ : autoenergias e autofunções. . . . .   | 24 |
| 2.12 | Solução para poço quântico de $6\text{nm}$ de $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ com barreiras de $In_{0.53}Ga_{0.1}Al_{0.37}As$ . . . . .  | 25 |
| 2.13 | Solução gráfica da eq. 2.26 para poço de $10\text{ nm}$ de $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ com barreiras de $In_{0.52}Al_{0.48}As$ . . . . .   | 26 |
| 2.14 | (a) Solução da eq. de Schrödinger tridimensional para um poço quântico em apenas uma das dimensões de largura $L$ e barreiras infinitas. (b) Relação de dispersão em energia no espaço dos momentos transversos[23] . . . . .   | 27 |
| 2.15 | Soluções para diversos arranjos de poços de $InAlAs/InGaAs/InAlAs$ : (a) ex. de poços quânticos desacoplados - $d = 30\text{nm}$ e $L = 6\text{nm}$ . (b) ex. de poços quânticos acoplados - $d = 5\text{nm}$ e $L = 6\text{nm}$ . c) ex. de formação de uma superrede com bandas de energia $E_{b1}$ e $E_{b2}$ - $d = 5\text{nm}$ e $L = 6\text{nm}$ . . . . .  | 29 |
| 2.16 | Perfil de potencial com aplicação de um campo elétrico estático $E$ . . . . .   | 30 |
| 2.17 | Mudança nos níveis de energia com aplicação de um campo elétrico estático $E$ . . . . .   | 31 |
| 2.18 | Espectros de coeficiente de absorção medidos a $T = 300\text{K}$ para diferentes tipos de $QWIPs$ . [2] . . . . .   | 34 |
| 2.19 | Principais fontes de corrente num $B-B$ $QWIP$ polarizado. (a) Corrente de escuro - tunelamento sequencial ressonante ativado por alto campo elétrico (lado direito) e tunelamento através do estado fundamental (lado esquerdo); (b) Fotocorrente - absorção de fótons e consequente tunelamento através da parede da barreira.[29] . . . . .  | 35 |
| 2.20 | Esquema de absorção de fótons e posterior transporte em um $B-C$ $QWIP$ de $GaAs/AlGaAs$ . [29] . . . . .   | 36 |
| 2.21 | Comparação das correntes de escuro em $B-QB$ e $B-C$ $QWIPs$ em função da voltagem a $T = 55\text{K}$ . A diferença para os $B-B$ $QWIPs$ é ainda maior.[33] . . . . .  | 37 |
| 2.22 | Comparação do desempenho de $QWIPs$ de diferentes tecnologias através do parâmetro detectividade $D^*$ em função da voltagem de polarização. Inserções: A - BC, B - BB e F - $B-QC$ $QWIPs$ . [29] . . . . .  | 38 |
| 3.1  | Energia de <i>gap versus</i> parâmetro de rede de alguns semicondutores III-V a $T = 300\text{K}$ . . . . .   | 40 |
| 3.2  | Resultados da simulação computacional para a estrutura $In_{0.53}Ga_xAl_{1-x}As/In_{0.53}Ga_{0.47}As$ : energia de transição entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado em função da largura do poço e da concentração $x$ de Ga no quaternário. A linha tracejada demarca a posição relativa do primeiro estado excitado: abaixo da linha este está contido na banda de estados contínuos acima da barreira ( $B-C$ $QWIPs$ ), enquanto que acima desta linha este estado se encontra ligado ( $B-B$ $QWIPs$ ). . . . . | 42 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 3.3  | Corte transversal da estrutura da amostra 1141, destinada a ser o fotodetector do dispositivo que vai detectar $CO_2$ . . . . .  | 44 |
| 3.4  | Esquema da medida de difração de raio-X em uma amostra contendo dois diferentes tipos de materiais. . . . .  | 46 |
| 3.5  | Medida de difração de raios-X da amostra 1140, que serviu de calibração para a amostra final. Esquerda: Espectro de raios-X e análise do descasamento dos materiais. Direita: Análise das franjas de interferência na camada de InAlAs para o cálculo de sua espessura. . . . .  | 47 |
| 3.6  | Esquema ilustrativo da medida de fotoluminescência. . . . .  | 48 |
| 3.7  | Esquema da montagem para medida de fotoluminescência. . . . .  | 48 |
| 3.8  | Sugestão de preparação dos contatos elétricos para a medição do efeito Hall na configuração de Van Der Pauw[37]. . . . .   | 49 |
| 3.9  | (a) Esquema de medida de resistência de folha com o método de Van der Pauw ;(b) Esquema de medida de efeito Hall. . . . .  | 50 |
| 3.10 | Calibração do fluxo dos precursores de Al e Ga no crescimento da amostra 1141. . . . .   | 51 |
| 3.11 | Detalhamento do processamento positivo: (a) Colocação e fixação do fotoresiste; (b) Exposição à luz UV através de uma máscara; (c) Remoção do fotoresiste sensibilizado com solução reveladora; (d) Corrosão com solução ácida; (e) Remoção do fotoresiste com acetona e (f) Aspecto final da amostra. . . . .   | 53 |
| 3.12 | Detalhamento da metalização dos contatos elétricos: (a) Colocação do fotoresiste nas áreas a serem protegidas; (b) Metalização; (c) <i>Lift-off</i> ; (d) Aspecto da amostra metalizada; (e) Soldagem com fios de Au no suporte de fixação. . . . .  | 54 |
| 3.13 | Corte transversal das amostras após todo o processamento com os respectivos esquemas de acoplamento com a luz: (a) Polimento a $45^\circ$ e (b) Grade de difração. . . . .   | 56 |
| 3.14 | Aparato experimental utilizado para realizar o polimento na amostra. A máquina da esquerda está com a lixa de SiC para o polimento mais grosseiro. A da direita está com um dos panos utilizados nos polimentos mais finos, feitos com pasta de diamante de diversas granulaturas. No detalhe vê-se o suporte com a amostra inclinada a $45^\circ$ . . . . . | 56 |
| 3.15 | (a) Dimensões nominais da grade de difração impressa no topo da amostra e (b) Padrão obtido experimentalmente com a <i>Laser Writer</i> . . . . .  | 57 |
| 3.16 | Fotografia do compartimento interior do criostato. Nesta foto os buracos não foram tapados com as folhas de papel alumínio para visualização. . . . .  | 59 |
| 3.17 | Esquema experimental da medida de fotocorrente com o monocromador. . . . .   | 60 |
| 3.18 | Esquema ilustrativo do interferômetro de Michelson. . . . .  | 61 |
| 3.19 | Fotografia do esquema experimental da medida de fotocorrente com o FTIR. . . . .   | 62 |
| 3.20 | Sistema montado para realizar a mistura e controle dos gases. . . . .  | 63 |
| 3.21 | Célula gasosa colocada no interior do FTIR no caminho entre o feixe de infravermelho (IV) e o detector interno. . . . .  | 64 |
| 3.22 | Montagem final para obtenção do espectro da lâmpada após interação com o gás com nossa amostra no FTIR. . . . .  | 65 |

---

|      |   |    |
|------|---|----|
| 3.23 | Montagem final para obtenção de medida de fotocorrente no Lock-in após interação da luz com o gás. . . . .  | 65 |
| 4.1  | Etapas de produção da amostra 1141. Da esquerda para a direita: Amostra após o crescimento; processada com polimento a 45°; processada com grade de difração; montada e soldada no suporte. . . . .   | 67 |
| 4.2  | Perfil de alturas na amostra 1141 processada com grade mostrando corrosão no interior da amostra (indicada pela seta dupla). . . . .  | 67 |
| 4.3  | Medidas do módulo da corrente em função da voltagem ( $I \times V$ ) no escuro variando a temperatura. As correntes foram limitadas a no máximo 40mA, por isso a aparente saturação nas curvas de 260K e 300K. . . . .  | 68 |
| 4.4  | Módulo da corrente em função da temperatura para alguns valores de voltagem. A inserção apenas representa em uma melhor escala a região de temperaturas até 120K. . . . .   | 69 |
| 4.5  | Módulo da correntes de escuro em função do inverso da temperatura para algumas voltagem. Parece haver uma barreira de energia de 20meV a ser vencida pelos elétrons em uma das polarizações. . . . .  | 70 |
| 4.6  | Esboços da banda de condução da amostra 1141 (a) sem aplicação de voltagem em seus terminais e (b) com aplicação de 5V em seus terminais, gerando um campo de 30kV/cm. Os eventuais caminhos para a corrente de escuro são representados pictoricamente por i - tunelamento sequencial entre níveis fundamentais, ii - tunelamento através da barreira de potencial, iii - emissão termiônica e iv - ionização das impurezas na região das barreiras. . . . . | 71 |
| 4.7  | Logaritmo da corrente de escuro em função do inverso da temperatura para diversos valores de voltagem. . . . .  | 72 |
| 4.8  | Energias de ativação para (a) altas temperaturas e (b) baixas temperaturas em função da voltagem. . . . .   | 73 |
| 4.9  | Tentativa de ajuste da expressão 4.1 às curvas experimentais em diferentes temperaturas. Tabela: Valores dos parâmetros do ajuste. . . . .  | 74 |
| 4.10 | Influência do espectro da fonte e da resposta do sistema na curva de fotocorrente. . . . .  | 76 |
| 4.11 | (a) Logaritmo do coeficiente de transmissão em função da energia do elétron. $T = 1$ significa transmissão ressonante, indicando um nível ou banda de energia virtual[31] e (b) esboço da banda de condução da amostra 1141 sem aplicação de voltagem em seus terminais, mostrando a posição das bandas de energia virtuais resultantes do cálculo do coeficiente de transmissão. . . . .   | 77 |
| 4.12 | (a) Espectro de fotocorrente a $T = 45K$ e $V = -3V$ e ajuste teórico à curva experimental. O ajuste foi feito com quatro curvas lorentzianas, indicando transições do nível fundamental (N1) para os níveis virtuais acima do poço (B1, B2, B3 e B4). (b) Energia dos picos, (c) amplitudes e (d) larguras a meia altura dos quatro pequenos picos individuais. . . . .  | 78 |
| 4.13 | (a) Espectro de fotocorrente gerada na amostra em função das várias voltagens. (b) Intensidade e (c) Comprimento de onda do pico de fotocorrente em função da voltagem. . . . .   | 81 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 4.14 | Comportamento do espectro de fotocorrente em função da temperatura para diferentes valores de voltagem: -50mV, 50mV, -2,5V, 2,5V, -5,0V e 5,0V. . . . .  | 82  |
| 4.15 | (a) Intensidade e (b) Comprimento de onda do pico de fotocorrente em função da temperatura. . . . .  | 83  |
| 4.16 | Espectro de intensidades da radiação incidente que passa pelo gás ao variar sua concentração. As inserções e as setas indicam as regiões onde há maior absorção. . . . .   | 84  |
| 4.17 | Intensidade de radiação em $\lambda = 4,27\mu m$ em função da concentração do gás, demonstrando forte absorção neste comprimento de onda. . . . .  | 84  |
| 4.18 | Espectro do coeficiente de absorção do gás carbônico. . . . .  | 85  |
| 4.19 | Comparação entre as medidas de fotocorrente das amostras 897 e 1141 feitas na montagem com o monocromador. O grande vale observado no meio das curvas é devido a absorção da radiação pelo gás carbônico contido no ambiente, já que a montagem com o monocromador não dispõe de sistema de purga. . . . . | 86  |
| 4.20 | (a) Espectro de fotocorrente gerada no fotodetector pela incidência da radiação com marcas da absorção do gás em diversas concentrações. (b) Intensidade do pico de absorção em função da concentração do gás. (c) Integral das fotocorrentes mostradas em (a) em função da concentração do gás. . . . .   | 88  |
| 4.21 | Fotocorrente gerada no fotodetector 897 gerada em função da concentração do gás (a) em 29,5K, (b) em 81,6K e (c) em 151K. (d) Sensibilidade do dispositivo sensor de gás em função da concentração generalizada do gás. . . . .  | 89  |
| 4.22 | Opção de montagem do dispositivo sensor de gás. (a) Espelho; (b) Fonte de infravermelho: LED ou fonte térmica; (c) Lentes de focalização; (d) Janelas ópticas; (e) Célula gasosa de comprimento L; (f) Filtro óptico e (g) fotodetector. . . . .   | 91  |
| A.1  | (a) Nível de $CO_2$ na atmosfera terrestre nos últimos 10.000 anos. (b) Consequências do aquecimento global[43]. . . . .   | 98  |
| A.2  | Disposição espacial de átomos em uma molécula e os respectivos vetores posição de cada átomo ( $\vec{r}_i$ ) em relação ao centro de massa $O'$ da molécula. O centro de massa do gás é representado por $O$ . . . . .   | 99  |
| A.3  | Níveis de energia vibracionais da água calculados com modelo de oscilador harmônico. . .   | 103 |
| A.4  | Absorbância de gases em função do comprimento de onda da luz incidente. . . . .  | 107 |
| B.1  | Esquema da montagem experimental do sistema misturador e controlador de fluxos. . . .  | 108 |
| B.2  | Esquema do circuito de controle e medição de fluxo e alimentação do MFC. . . . .   | 110 |

---

# Lista de Tabelas

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 1.1 | Exemplos de definições da divisão da faixa espectral do IV: a mais comum entre os pesquisadores da área de IV e a da Comissão internacional de iluminação. . . . .   | 2   |
| 1.2 | Alguns biomarcadores associados a patologias clínicas específicas e outras aplicações[1]. . .  | 5   |
| 2.1 | Comparação dos detectores de infravermelho.[2]. *Vantagens e desvantagens relativas. . .   | 15  |
| 3.1 | Possíveis gases de trabalho, seus comprimentos de onda e energias de pico de absorção. . .   | 43  |
| 3.2 | Sugestões de escolha dos parâmetros de produção do material para a detecção dos possíveis gases de trabalho. . . . .   | 44  |
| 3.3 | Passo-a-passo do processamento positivo . . . . .  | 53  |
| 4.1 | Valores esperados e valores obtidos para a energia de pico, largura a meia altura e amplitude das transições entre o nível fundamental ligado (N1) e as bandas virtuais no contínuo (B1, B2, B3, B4, ...). . . . . | 79  |
| 5.1 | Sugestões para a construção de células gasosas apropriadas às faixas de concentração das aplicações propostas. . . . .   | 95  |
| A.1 | <i>Tabela comparativa das energias associadas a cada tipo de transição em uma molécula de O<sub>2</sub>. Obs.: valores aproximados . . . . .</i>   | 97  |
| A.2 | <i>Solução da eq. de Schrodinger rotacional e a relação entre os momentos de inércia das diferentes espécies moleculares de acordo com suas simetrias. . . . .</i>   | 105 |

---



---

# Sumário

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introdução</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Fotodetectores de infravermelho</b>   | <b>8</b>  |
| 2.1      | Aspectos históricos e conceitos básicos . . . . .                                    | 8         |
| 2.2      | Aspectos técnicos de operação . . . . .  | 13        |
| 2.3      | Parâmetros de qualidade de um fotocondutor . . . . .                                 | 14        |
| 2.3.1    | Sinal em um fotodetector . . . . .   | 16        |
| 2.3.2    | Ruído em um fotodetector . . . . .   | 17        |
| 2.4      | Fotodetectores de infravermelho baseados em poços quânticos - <i>QWIPs</i> . . . . . | 19        |
| 2.4.1    | Aproximação de massa efetiva . . . . .   | 20        |
| 2.4.2    | Poços quânticos . . . . .  | 21        |
| 2.4.3    | Interação com agentes externos . . . . .   | 29        |
| 2.4.4    | Tipos de <i>QWIPs</i> . . . . .  | 33        |
| <b>3</b> | <b>Simulações computacionais e Técnicas experimentais</b>                            | <b>39</b> |
| 3.1      | Simulações computacionais - Escolhendo os materiais . . . . .                        | 40        |
| 3.1.1    | Escolhendo a combinação de materiais apropriada para cada gás . . . . .              | 43        |
| 3.2      | A estrutura escolhida . . . . .  | 44        |
| 3.3      | Produção do fotodetector . . . . .   | 45        |
| 3.3.1    | Crescimento do fotodetector . . . . .  | 45        |
| 3.3.2    | Processamento do fotodetector . . . . .  | 52        |
| 3.3.3    | Acoplamento com a luz . . . . .  | 55        |
| 3.4      | Caracterização do fotodetector . . . . .   | 58        |
| 3.4.1    | Corrente de escuro . . . . .   | 58        |
| 3.4.2    | Fotocorrente . . . . .   | 59        |
| 3.5      | Espectro de absorção do gás carbônico . . . . .                                      | 62        |
| 3.6      | Simulação da aplicação . . . . .   | 63        |
| <b>4</b> | <b>Resultados</b>  | <b>66</b> |
| 4.1      | Fotodetector de infravermelho - Amostra 1141 . . . . .                               | 66        |
| 4.1.1    | Produção do fotodetector . . . . .   | 66        |

---

---

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 4.1.2    | Corrente de escuro . . . . .   | 68         |
| 4.1.3    | Fotocorrente . . . . .   | 75         |
| 4.2      | Gás carbônico . . . . .  | 84         |
| 4.3      | Simulação do dispositivo sensor de gás . . . . .                         | 86         |
| <b>5</b> | <b>Conclusões e perspectivas</b>   | <b>92</b>  |
| <b>A</b> | <b>Absorção de radiação por gases</b>                                    | <b>96</b>  |
| A.1      | Descrição do problema . . . . .  | 96         |
| A.1.1    | Os graus de liberdade de uma molécula: análise clássica . . . . .        | 98         |
| A.1.2    | Energias cinética e potencial - a Hamiltoniana . . . . .                 | 101        |
| A.1.3    | Aproximações - Forma final da Hamiltoniana . . . . .                     | 101        |
| A.1.4    | Espectro de vibração . . . . .   | 102        |
| A.1.5    | Espectro de rotação . . . . .  | 104        |
| A.1.6    | Regras de seleção . . . . .  | 104        |
| A.1.7    | Absorção de luz por um gás - o coeficiente de absorção . . . . .         | 106        |
| A.1.8    | Espectros de gases . . . . .   | 106        |
| <b>B</b> | <b>Sistema misturador e controlador de gás carbônico em ar sintético</b> | <b>108</b> |
| B.1      | Descrição da montagem experimental . . . . .                             | 108        |
| B.2      | Controle do fluxo de $CO_2$ : o MFC . . . . .                            | 109        |

---

---

# Capítulo 1

## Introdução

Um mar de informações nos envolve a todo instante. Essas informações, contidas em ondas, nem sempre podem ser percebidas por nós devido às limitações dos nossos aparelhos sensores. Para perceber ondas sonoras, somos limitados à faixa de frequências entre 20 e 20.000 Hz. Já as ondas eletromagnéticas, radiação, percebemo-as na faixa de comprimentos de onda entre 400 e 700 nm. Comumente denominamos esta faixa de visível. Fora dessa faixa existem outros tipos de radiação que compõem o espectro eletromagnético (Fig. 1.1). Ao longo do tempo, aplicações úteis utilizando a radiação foram sendo idealizadas e para serem realizadas foi necessário o desenvolvimento de sensores e fontes apropriados. Como exemplos temos os aparelhos de raios-X e de microondas, sensores de presença, radares, etc.

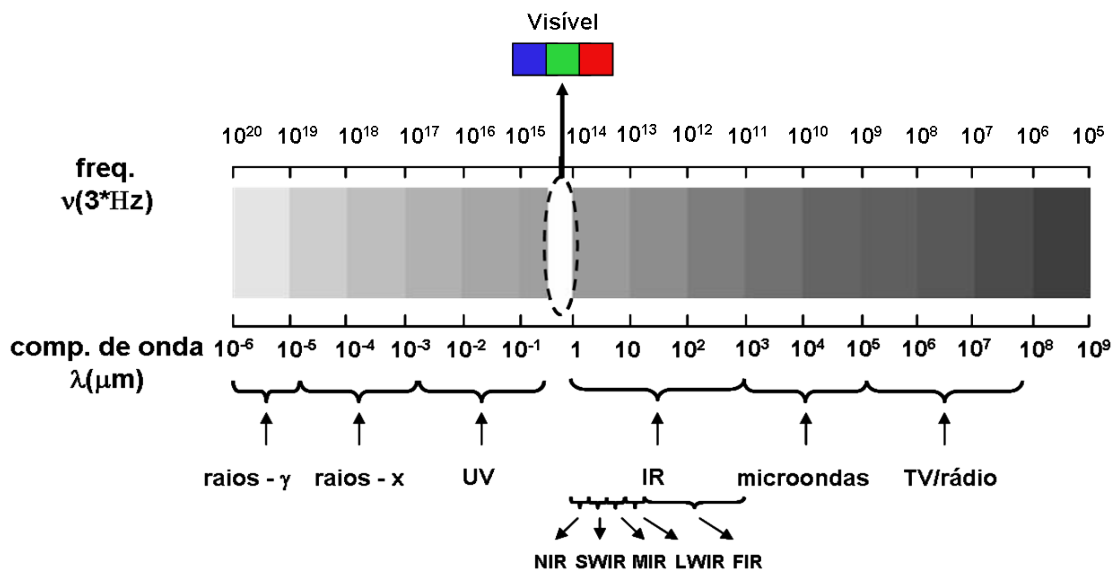


Figura 1.1: Espectro eletromagnético.

---

Um dos tipos de radiação utilizada em diversas aplicações é o infravermelho (IV). Por ser definido em uma faixa de valores muito grande (0.7 a 1000  $\mu\text{m}$ ) é comumente dividido em categorias. Existem diversas divisões para a faixa de radiação que representa o IV. A tabela 1.1 apresenta dois exemplos. Um dos objetivos da pesquisa realizada para este projeto de mestrado é o desenvolvimento de sensores de radiação IV na região *MWIR*.

Tabela 1.1: Exemplos de definições da divisão da faixa espectral do IV: a mais comum entre os pesquisadores da área de IV e a da Comissão internacional de iluminação.

| Definição comum entre os pesquisadores da área de IV                       |                         |
|--|-------------------------|
| IV próximo<br><i>NIR - Near InfraRed</i>                                   | 0.7 a 1.4 $\mu\text{m}$ |
| IV de comprimento de onda curto<br><i>SWIR - Short Wavelength InfraRed</i> | 1.4 a 3 $\mu\text{m}$   |
| IV de comprimento de onda médio<br><i>MWIR - Mid Wavelength InfraRed</i>   | 3 a 8 $\mu\text{m}$     |
| IV de comprimento de onda longo<br><i>LWIR - Long Wavelength InfraRed</i>  | 8 a 15 $\mu\text{m}$    |
| IV distante<br><i>FIR - Far InfraRed</i>                                   | 15 a 1000 $\mu\text{m}$ |
| Comissão internacional de iluminação                                       |                         |
| IVA  | 0.7 a 1.4 $\mu\text{m}$ |
| IVB  | 1.4 a 3 $\mu\text{m}$   |
| IVC  | 3 a 1000 $\mu\text{m}$  |

Existem alguns modos de realizar a fotodetecção de IV. A que utilizamos é baseada na mudança de propriedades elétricas de materiais semicondutores quando expostos a esse tipo de radiação. O inverso também pode ocorrer, isto é, mudanças das propriedades ópticas também são observadas quando um material semicondutor é exposto a variações elétricas. Esse é o princípio de funcionamento do *LASER* e do *LED*. Essas e outras aplicações são objetos de estudo da optoeletrônica.

A optoeletrônica é uma área que gerou e ainda tem a possibilidade de gerar muitas aplicações úteis à sociedade. Focando na fotodetecção de IV podemos citar aquelas provenientes do imageamento térmico:

- Na medicina, onde é possível identificar tumores ou infecções, já que, uma vez implementados no corpo, fazem com que as células infectadas possuam metabolismo mais alto, gerando uma temperatura local maior que nas demais;
- Em prevenção, monitorando equipamentos elétricos com possíveis danos, evitando-se, assim, que acidentes ocorram antes de sua manutenção;
- Para fins militares, onde se utiliza a “visão noturna”;
- No estudo do espaço, com a captação da radiação IV emitida pelos astros;
- Na preservação e monitoramento ambientais com a observação de queimadas, áreas desmatadas, vulcões ativos, etc.

Imagens mostrando exemplos dessas, já comercialmente implementadas, aplicações podem ser vistas na fig. 1.2. A técnica de imageamento térmico se dá pela fotodetecção de IV emitida pelos corpos. Todo corpo em qualquer temperatura (exceto o zero absoluto) emite radiação. Esse efeito está presente, por exemplo, quando ao acionar um interruptor, possibilita-se a passagem de corrente no filamento de uma lâmpada incandescente e ao esquentar ela acende ou quando vemos um pedaço de carvão aquecido incandescer, virar brasa.



Figura 1.2: Aplicações da fotodetecção de IV na área de imageamento térmico. Da esquerda para a direita: medicina: imagem térmica corporal da região mamária para diagnóstico de câncer; estudo do espaço: imagem de aglomerado de astros; meteorologia: imagem do “olho” de um furacão; militar: imagem noturna de um soldado posicionado para combate; saúde: imagem térmica em um aeroporto de Hong Kong como prevenção da disseminação do vírus Influenza A H1N1, onde se detecta pessoas possivelmente febris; prevenção: imagem de equipamento elétrico apresentando sobrecarga em uma de suas instalações. Figs. retiradas de várias fontes de divulgação na internet.

Outra aplicação interessante utilizando a radiação IV, e consequentemente os fotodetectores, é a identificação da presença e quantificação de gases. Através desta, pode-se

monitorar vazamentos de gases nocivos à natureza ou tóxicos aos seres vivos, além de poder ser utilizada no diagnóstico de doenças, através do monitoramento dos gases expelidos na respiração. A detecção e quantificação de gases é outra das metas práticas a serem atingidas na pesquisa destinada a este projeto de mestrado. Os próximos parágrafos detalham melhor como se dão essas aplicações, a maneira com a qual desenvolvemos o trabalho e a forma como a tese está dividida.

Um dos papéis da pesquisa científica é a melhoria na qualidade de vida da sociedade. É sabido que alguns gases geram um efeito semelhante ao de uma estufa de cultivo, mantendo a radiação IV por mais tempo na Terra, reaquecendo-a. Esse efeito é responsável pela vida na Terra, uma vez que sem ele a Terra seria tão fria que não teria condições de vida como a conhecemos. Porém, o desequilíbrio na quantidade desses gases na atmosfera provoca um aquecimento acima do normal, levando a grandes catástrofes ambientais. Existem ainda outros gases prejudiciais aos seres vivos, e com eles, principalmente usados nas indústrias, o controle deve ser maior e medidas devem ser tomadas para monitorar e até mesmo tentar evitar possíveis vazamentos. Os gases com os quais, *a priori*, nos propomos a trabalhar estão contidos nesses grupos, são eles: o dióxido de carbono ( $CO_2$ ), o monóxido de carbono (CO), o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), o óxido de nitrogênio (NO), o dióxido de nitrogênio ( $NO_2$ ) e o dióxido de enxofre ( $SO_2$ ). A fig. 1.3 mostra imagens obtidas por câmeras de IV posicionadas em satélites da *NASA* (agência espacial americana) que tem como objetivo o monitoramento de alguns gases na superfície do globo terrestre.

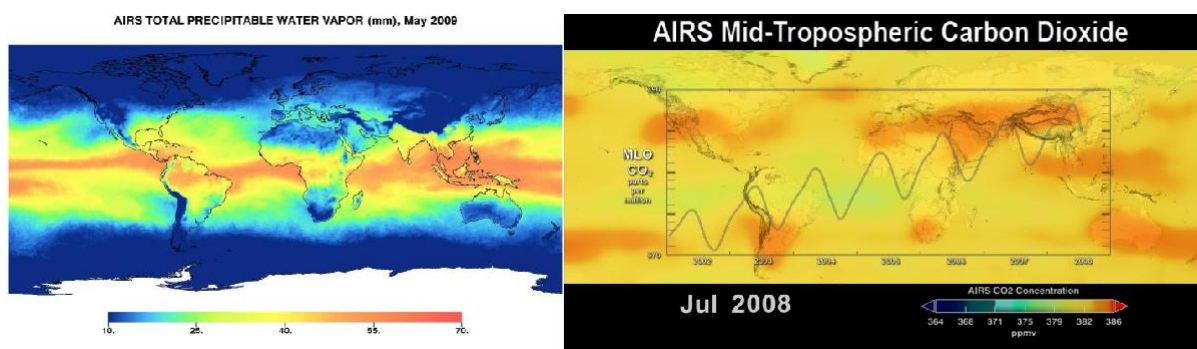


Figura 1.3: Monitoramento da concentração de gases na atmosfera terrestre: vapor d'água ( $H_2O$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Imagens de satélites da *NASA* obtidas do *website* [www.nasa.gov](http://www.nasa.gov).

Na área de diagnóstico médico, as técnicas de infravermelho podem ser bastante úteis. Através da análise da respiração humana, pode-se detectar a presença dos chamados

biomarcadores, produtos de reações internas do corpo humano que são expelidos através do pulmão na forma de gases. Alguns biomarcadores já são conhecidos e vinculados a patologias específicas. Além do diagnóstico de doenças, pode-se também, através da análise da respiração, medir os níveis de exposição de paciente a poluentes e detectar a utilização de drogas, bem como a exposição a compostos orgânicos voláteis. Alguns biomarcadores podem ser vistos na tabela 1.2.

Tabela 1.2: Alguns biomarcadores associados a patologias clínicas específicas e outras aplicações[1].

| Doença ou aplicação                      | Biomarcador respiratório                     |
|--|--|
| Estresse oxidativo                       | Peroxidação lipídica                         |
|  | Asma, COPD, bronquiectasias, ARDS            |
| Doenças pulmonares                       | Asma   |
|  | COPD   |
|  | Fibrose cística                              |
|  | Câncer pulmonar                              |
| Desordem metabólica                      | Diabetes                                     |
| Doenças gastrointestinais                | Problemas na digestão ou absorção            |
|  | Gastrite, úlcera no duodeno, úlcera gástrica |
| Exposição a compostos orgânicos voláteis |  |
| Outras aplicações                        | Monitoramento da respiração                  |
| Excreção de drogas                       |  |

Para atingir a aplicação desejada iremos realizar o estudo da interação do IV com o gás. Para tal, incidiremos um feixe policromático de IV sobre o gás investigado e inferir a interação desse com a radiação através do feixe que dele emerge, detectando-o com um dos fotodetectores produzidos por nós e analisando sua resposta. Fazendo um prévio estudo espectrográfico, as raias ou faixas de absorção do gás são determinadas e assim escolhemos os comprimentos de onda de absorção do fotodetector que vai ser utilizado no dispositivo de detecção daquele gás. A interação da radiação com os gases se dá através da absorção de raias ou porções do espectro eletromagnético. Esse fenômeno acontece quando se satisfazem certas condições envolvendo propriedades da radiação incidente e das excitações em graus de liberdade internos das moléculas desses gases, tais como rotação, translação, vibração, excitação eletrônica, excitação nuclear, etc. Um breve resumo da teoria de absorção de gases é apresentado no apêndice A. A fig. 1.4 mostra a análise espectral da transmitância na região do IV de uma porção de ar atmosférico mostrando alguns picos de absorção (e conseqüentemente vales na transmitância) associados a diferentes tipos de gases. Vê-se que para determinado gás, nesta região com exceção apenas do  $O_2$ , não existe apenas um comprimento de onda associado a absorções, mas alguns deles, o que

faz com que cada gás tenha uma “assinatura” ou “impressão digital” única.

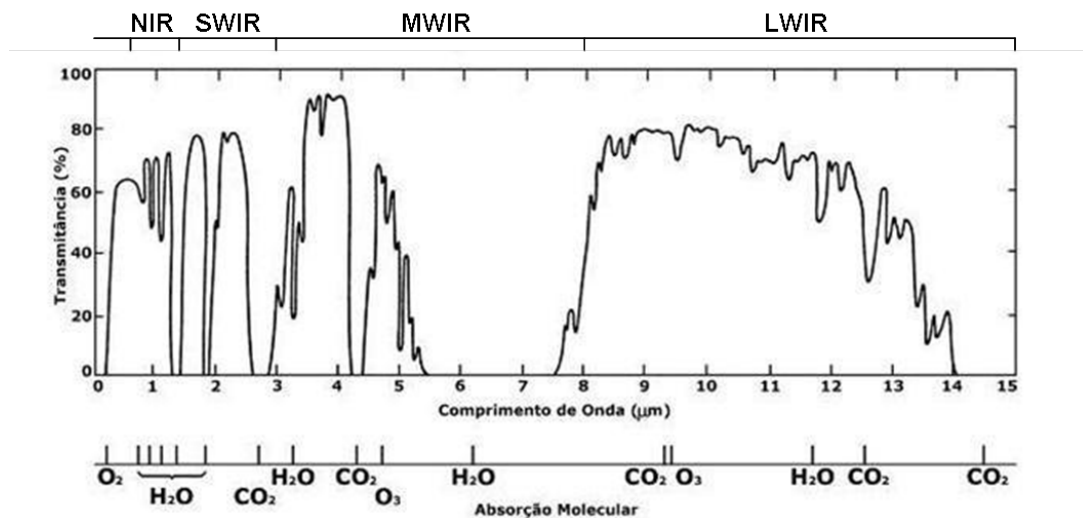


Figura 1.4: Análise espectral da transmitância de radiação do ar atmosférico no infravermelho.

Uma das peças fundamentais no processo de detecção de um gás é o fotodetector de IV. Esse deve ser produzido de maneira a detectar radiação com comprimento de onda contido na mesma faixa da absorção do gás. Existem diversas técnicas de fotodeteção de IV. Algumas delas são descritas no capítulo 2. A que utilizamos é baseada na nanotecnologia. O modo mais comum de fotodeteção é realizado baseando-se na criação de pares elétron-buraco através da absorção de fótons da radiação incidente. Como esse processo depende do *gap* de energia do material utilizado, fica-se vinculado a esse parâmetro intrínseco dos materiais existentes na natureza. A formação de ligas de materiais dá certa liberdade na definição desse parâmetro que passa a depender apenas da concentração de cada material na liga. Porém a produção de materiais e ligas com *gap* de energia pequeno é limitada, o que faz com que outras soluções tenham que ser adotadas para a fotodeteção de IV com comprimentos de onda maiores. A formação de nanoestruturas dentro de um sólido semiconductor agrega novas propriedades ao material e possibilita a fotodeteção desse tipo de radiação.

Para projetar o fotodetector é necessário utilizar os recursos acima mencionados e “engenharia” uma estrutura que se adeque melhor ao problema. O termo “engenharia de bandas” é comumente usado nesta área, indicando que uma estrutura ideal pode ser encontrada através da combinação de materiais. Hoje, esses estudos podem ser feitos através de simulações computacionais na tentativa de prever o funcionamento do dispositivo antes de sua produção, o que gera economia de tempo e material. Um estudo desse tipo



para a combinação dos materiais semicondutores  $In_{0.53}Ga_xAl_{0.47-x}As$  e  $In_{0.53}Ga_{0.47}As$  na configuração de poços quânticos foi feita e é apresentado no capítulo 3.

Uma vez traçado o esquema da estrutura, utilizamos a técnica de epitaxia de fase de vapor de metalorgânicos (do termo em inglês *Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy - MOVPE*) para produzir um filme (que contém o dispositivo) em cima de um substrato (que serve apenas como base cristalográfica para o crescimento). Uma vez crescido o filme, tendo passado por testes de qualidade cristalina, óptica e elétrica, o fotodetector é fabricado através de uma série de técnicas. Após todos esses processos, que são mais bem descritos no capítulo 3, o dispositivo é soldado em uma montagem maior e de mais fácil manuseio e integração com circuitos eletrônicos.

Um dos fatores fundamentais para um bom desempenho de um fotodetector é o acoplamento com a luz. Em alguns tipos de estruturas, tais como os fotodetectores baseados em poços quânticos dopados tipo n (*n-QWIPs* do inglês *n doped-Quantum Well Infrared Photodetectors*), não há o acoplamento da luz que os atinge com incidência normal, isto é, com a polarização paralela ao plano de crescimento ou perpendicular à direção de crescimento. Nesse tipo de estrutura deve-se, então, de alguma forma, contornar esta adversidade e algumas maneiras de fazer isto foram testadas e são descritas ainda no capítulo 3.

Após o fotodetector estar definido, é caracterizado optoeletronicamente, através de medidas de fotocorrente e de corrente de escuro. Nesta etapa, de acordo com os resultados obtidos, definem-se as condições ótimas com as quais o fotodetector deve trabalhar, tais como temperatura, voltagem aplicada, etc.

O esquema montado para simular o dispositivo final consiste em uma fonte de luz apropriada, o gás em condições controladas (pressão, temperatura e concentração) e o fotodetector. O acompanhamento do sinal do fotodetector gerado pela radiação transmitida pelo gás é que tornará possível a quantificação desse, já que a absorção da radiação é função de sua concentração. Os resultados obtidos com esta montagem são explorados no capítulo 4.

---

---

## Capítulo 2

# Fotodetectores de infravermelho

A radiação infravermelha foi primeiramente observada por Herschel[3] em 1800 e curiosamente o detector utilizado por ele para tal observação foi um termômetro. Passando pelos detectores térmicos e os quânticos (fotodetectores), hoje, já se utilizam materiais que contém estruturas na escala nanométrica para tal fim. Um pouco da história de como a evolução dos fotodetectores se deu é contada neste capítulo. Como neste espaço de tempo de mais de dois séculos surgiram vários tipos diferentes de detectores de IV, os aspectos físicos de funcionamento da maioria deles também são descritos. Além disso, comparações entre as diferentes tecnologias de detecção baseados em parâmetros de qualidade são feitas, citando as vantagens e desvantagens de cada tipo de detector. Focando nos detectores aqui investigados, os fotodetectores de infravermelho baseados em poços quânticos, toda a teoria de funcionamento é apresentada, bem como exemplos de dispositivos que podem ser criados baseados nesta tecnologia.

### 2.1 Aspectos históricos e conceitos básicos

A propriedade fotocondutiva dos materiais, um dos tipos de resposta eletro-óptica, começou a ser mais amplamente estudada no início do século XX e um dos maiores trabalhos nesta área foi realizado por Case[4], que, em 1917, testou e analisou qualitativamente a condutividade de diversos materiais quando expostos à luz e notou que alguns deles tinham uma resposta maior na porção vermelha do espectro.

Os primeiros fotodetectores de infravermelho foram os sais feitos de chumbo (fig. 2.1). Geralmente, eram feitos de materiais simples ou homoestruturas, onde se usava o intervalo

---

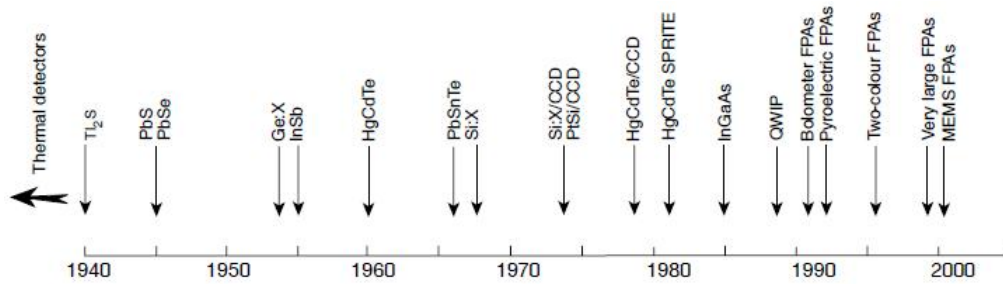


Figura 2.1: Linha do tempo mostrando quando começaram a surgir as diferentes tecnologias de fotodetectores.[2]

de energia proibida para elétrons (*gap* de energia) entre a banda de condução e a banda de valência como barreira a ser vencida pelos elétrons ao absorver fótons da radiação incidente (fig. 2.2). A confecção desses dispositivos só foi possível graças às técnicas de crescimento de materiais desenvolvidas na época.

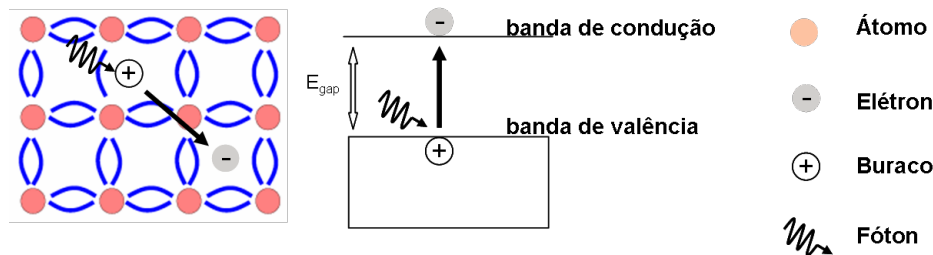


Figura 2.2: Esquema de absorção de fótons em fotodetectores intrínsecos. No sólido real, a absorção de um fóton gera o rompimento de uma ligação química e consequente criação de um par elétron-buraco. Nas bandas de energia, a absorção de um fóton pode ser picturizada pela criação de um buraco na banda de valência e um elétron na banda de condução.

O segundo mecanismo de detecção explorado foi o de excitação de portadores para níveis de impureza em semicondutores extrínsecos. Esses níveis ficam dentro do *gap*, sendo utilizados como “armadilhas” para elétrons quando o semicondutor é do tipo-p (assim são gerados buracos livres extras na banda de condução) e fontes de elétrons quando o semicondutor é do tipo-n (com isso elétrons que a princípio estavam presos às impurezas ficam livres na banda de condução). Um exemplo do esquema de funcionamento desse tipo de detector pode ser visto na fig. 2.3. A primeira classe de detectores extrínsecos utilizada era baseada em germânio (fig. 2.1), dado que as técnicas de controle de introdução de impurezas já estavam dominadas. A dopagem com Cobre, Zinco e Ouro tornavam possível

a detecção de IV na faixa de 8 a 30  $\mu\text{m}$ .

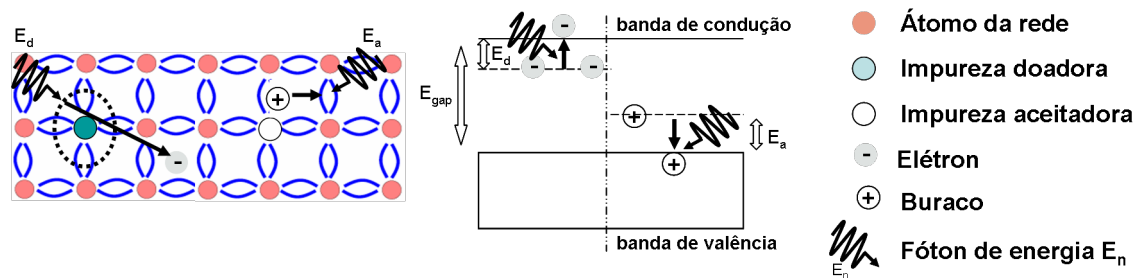


Figura 2.3: Esquema de detecção da radiação pelos fotodetectores extrínsecos.

A geração de detectores subsequente já é influenciada pela larga utilização do silício na eletrônica e na sua fácil obtenção. A invenção da CCD em 1969 por Boyle e Smith[5] impulsionou as pesquisas em materiais que pudessem ser acoplados ao sistema de leitura em um único chip de Si, levando ao desenvolvimento dos fotodetectores de barreira Schottky[6]. Nesses detectores é gerada uma barreira de potencial de contato (campo elétrico) devido à junção de um metal com um semiconductor dopado (Si é o mais utilizado pelos motivos já mencionados), que pode ser vencida através da absorção de um fóton, como pode ser visto no exemplo de junção metal-semiconductor tipo-n da fig. 2.4.

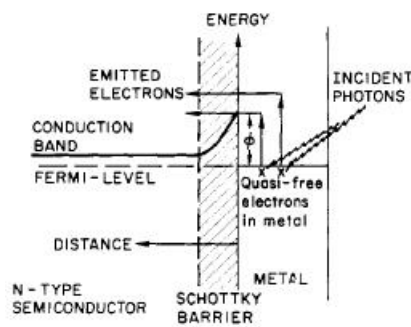


Figura 2.4: Esquema de detecção da radiação pelos fotodetectores de barreira Schottky[7].

Com o objetivo de detectar comprimentos de onda cada vez maiores, mas ainda baseados na detecção intrínseca, concomitantemente ao avanço na tecnologia montada em Si, a tecnologia baseada em semicondutores III-V também teve grandes avanços, além de outros como os II-VI e os IV-VI. Esses materiais X-Y são formados por elementos da coluna XA ligados a elementos da coluna YA da tabela periódica. Grande parte deles são naturalmente mais favoráveis a este tipo de dispositivo, pois a maioria possui *gap* direto, isto é, o fundo da banda de condução coincide com a posição vertical (eixo “k” no espaço recíproco) do topo da banda de valência. Essa propriedade faz com que a probabilidade de absorção

do fóton incidente seja maior, pois não envolve a troca de momento (absorção ou emissão de fônons) do portador com os átomos da rede para obedecer às regras de conservação. Com o desenvolvimento crescente e cada vez mais preciso das técnicas de preparação de materiais, diversas estruturas puderam ser criadas, o que dava cada vez mais versatilidade aos dispositivos. No fim da década de 1950 e na de 60, as ligas de materiais semicondutores começaram a ser constituídas através da mistura de dois compostos. Essas ligas têm a propriedade de ter seus *gaps* de energia variando com a concentração relativa dos materiais que a compõem, dando a elas a capacidade de detecção sintonizável. A liga que obteve mais sucesso por seu desempenho foi a  $Hg_xCd_{1-x}Te$ , ou  $(HgTe)_x(CdTe)_{1-x}$ , também conhecida por MCT, que opera na faixa de 0,8 a  $25\mu\text{m}$ . Foi primeiramente produzida por Lawson, Nielsen, Putley e Young[8], que também testaram sua resposta ao infravermelho. Essa liga é, hoje, a mais usada para detecção no infravermelho. Só não se tornou unanimidade devido a problemas essenciais em sua produção (alta pressão de vapor do Hg, ligação Hg-Te fraca, problemas com a temperatura de crescimento, uniformidade), o que gera dificuldades na produção de dispositivos de grande área como os *Focal Plane Arrays*. Cabe ressaltar que, até hoje, esse material nunca foi superado em termos de desempenho em dispositivos que operam com detector único. Nessa mesma época, outras ligas foram propostas, tais como  $InAs_{1-x}Sb_x$  e  $Pb_xSn_{1-x}Te$  (esta inclusive prometia competir com o MCT[9][10][11]), mas por motivos outros não foram levadas adiante.

Percebe-se claramente que o desenvolvimento de tecnologias nessa área do conhecimento está intimamente ligado às técnicas de produção de novos materiais. Um grande avanço foi dado quando a técnica MBE foi desenvolvida. A finalidade inicial, em 1966, era de crescer filmes homoepitaxiais de silício[12], sendo implementada para crescimento de semicondutores III-V mais adiante por Cho e Arthur[13][14][15]. MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) é uma técnica de crescimento epitaxial (de materiais), isto é, camada a camada, conseguida graças a sua baixa taxa de deposição. Fontes dos materiais desejados são aquecidas e por sublimação obtêm-se feixes atômicos ou moleculares que atingem um substrato. Nesse processo é necessário ultra alto vácuo a fim de aumentar o livre caminho médio dos átomos e evitar impurezas indesejáveis na amostra. A deposição pode ser acompanhada *in situ* através de técnicas como a reflexão de feixe de elétrons. A principal inovação trazida por essa técnica foi a possibilidade de crescer camadas de materiais diferentes uma por cima da outra e, assim, gerar materiais nunca observados

---

naturalmente. Novos dispositivos foram idealizados e desenvolvidos graças a essa viabilidade, com destaque para as nanoestruturas, estruturas com dimensões típicas da ordem de nanômetros ( $10^{-9}m$ ). Pelo fato dessas estruturas conterem apenas centenas de átomos em sua composição, novas propriedades aparecem e são usadas para projetar novos dispositivos.

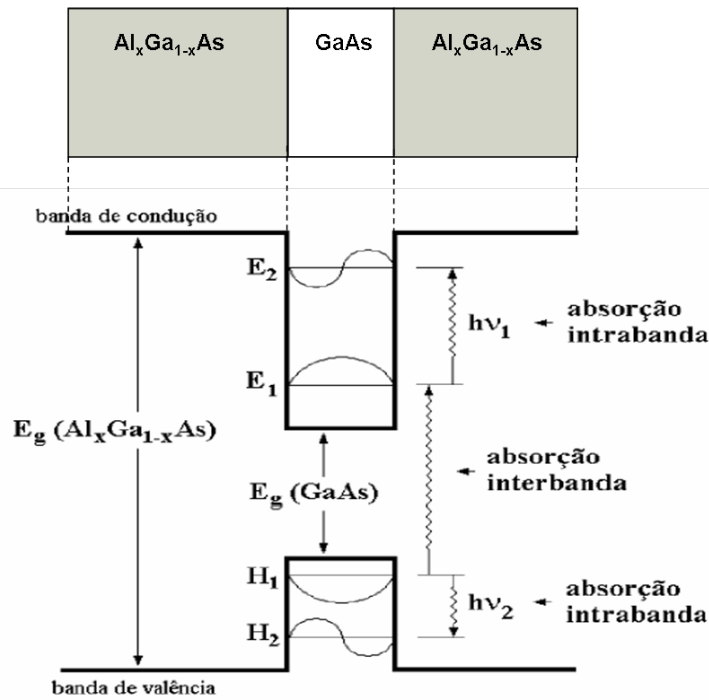


Figura 2.5: Esquema de detecção da radiação por fotodetectores baseados em poços quânticos, mostrando as possíveis formas de transição promovidas pelos fótons incidentes: interbanda - entre as bandas de valência e condução e intersubbanda (intrabanda) - dentro da banda de condução ou valência. O poço quântico é de GaAs/AlGaAs.

O impacto imediato gerado na tecnologia de fotodetectores de infravermelho foi a implementação dos, já bastante estudados, poços quânticos (e subsequentemente as superredes), nanoestruturas geradas a partir do crescimento de materiais semicondutores de diferentes *gaps*. Para realizá-lo, um material de *gap* menor é entreposto a materiais com *gap* maior. Geralmente ambos os materiais contém grandes *gaps* (GaAs, InP), devido à dificuldade de crescer materiais de *gaps* pequenos (InAs, HgTe). Assim como nas ligas, é possível sintonizar o comprimento de onda da absorção do fotodetector através da mudança de parâmetros físicos como largura e profundidade do poço e, assim, se torna possível a detecção de radiação com comprimentos de onda grandes. Como já previsto teoricamente pela mecânica quântica, esse sistema possibilita a criação de estados ligados

na região do poço de potencial formado nas bandas de condução e de valência. Porém, como esse confinamento só se dá na direção de crescimento do material, nas outras duas direções espaciais os elétrons ficam livres. Como a absorção dos fótons, neste caso, se dá mediante a fotoexcitação de portadores que originalmente estavam em níveis de energia ligados dentro dos poços para níveis acima destes, esses sistemas se baseiam no que se denomina transição intersubbanda (ou intrabanda). A transição interbanda (na qual os fotodetectores intrínsecos se baseiam) é aquela onde os portadores vão de níveis de energia da banda de valência para níveis permitidos na banda de condução. Um esquema ilustrando estas transições pode ser visto na fig. 2.5.

Dentro da tecnologia de poços quânticos e superredes, variações são possíveis e peculiaridades de cada subsistema trazem melhorias em determinadas características físicas do fotodetector produzido.

Ainda acompanhando a linha do tempo, seguindo o desenvolvimento da tecnologia dos fotodetectores de infravermelho, outros sistemas foram propostos, baseados no confinamento dos elétrons nas outras direções espaciais. São os fotodetectores de fios quânticos e os de pontos quânticos. Nos fios quânticos os elétrons ficam confinados em mais uma dimensão, criando estados ligados no plano de crescimento, enquanto nos pontos quânticos os portadores ficam confinados tridimensionalmente. Essas estruturas estão sendo largamente estudadas e são muito promissoras, pois teriam, a princípio, amplas vantagens sobre os fotodetectores de poços quânticos, mas ainda não chegaram a ser aplicadas em dispositivos comerciais.

## 2.2 Aspectos técnicos de operação

Para detecção de radiação infravermelha são utilizados, basicamente, dois tipos de detectores: os térmicos e os quânticos. Os primeiros são baseados na mudança de alguma característica física dos materiais de que são feitos como a resistência elétrica, por exemplo, quando expostos a mudanças de temperatura geradas pela incidência da radiação. São os casos do bolômetro[16] e da termopilha[17]. Os fotodetectores, descritos na seção 2.1, são baseados na mudança do estado de energia dos portadores de carga elétrica (elétrons e/ou buracos) dentro de um material devido à absorção de fótons da radiação incidente, processo chamado de fotoexcitação. Após esse processo é observada alguma

---

mudança de caráter elétrico no material, sabendo-se, assim, que houve a absorção do fóton incidente. Em fotodetectores do tipo fotovoltaicos, a absorção de fótons gera uma mudança na diferença de potencial de circuito aberto observado em seus terminais. Já nos fotocondutivos, que é o caso das amostras investigadas, uma corrente elétrica é observada num fotodetector polarizado (mediante aplicação de uma voltagem em seus terminais) quando um fóton é absorvido. Existem outras formas de operação dos fotodetectores (fotoeletromagnéticos, fotoemissivos, etc.).

A tabela 2.1 mostra as principais vantagens e desvantagens de alguns tipos de detectores.

## 2.3 Parâmetros de qualidade de um fotocondutor

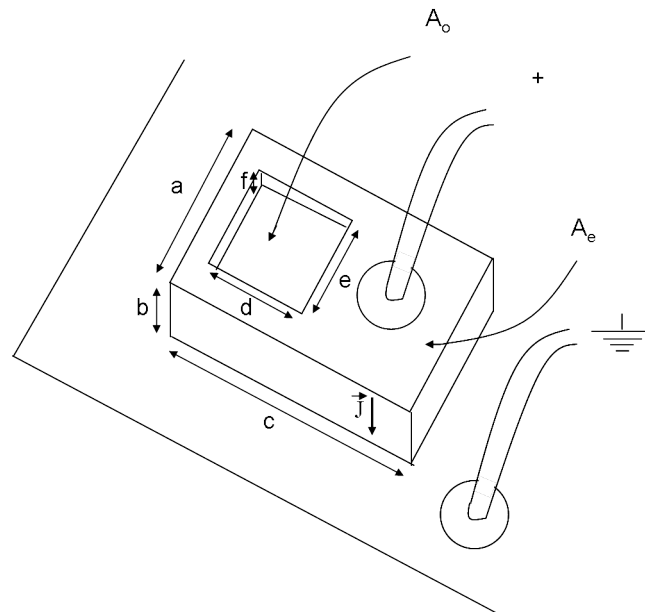


Figura 2.6: Esquema físico de um fotodetector, detalhando suas dimensões espaciais e conexões elétricas.

A principal figura de mérito para caracterizar um fotodetector é a detectividade específica  $D^*$ , uma medida da relação sinal-ruído normalizada[18]:

$$D^* = D\sqrt{A_o\Delta f} = \frac{\sqrt{A_o\Delta f}}{NEP} \quad (2.1)$$

onde  $D$ , é a detectividade,  $A_o$  é a área óptica (exposta à luz) do fotodetector,  $\Delta f$  é a largura de banda de frequência usada na detecção e  $NEP$  é a potência equivalente de ruído (*Noise Equivalent Power*, em inglês). A detectividade, o inverso da NEP, não é o



Tabela 2.1: Comparação dos detectores de infravermelho.[2]. \*Vantagens e desvantagens relativas.

| Tipo de detector                                      | Vantagens*  | Desvantagens*   |
|---|---|---|
| Térmico   | Leve, robusto, confiável e de baixo custo   | Não seletivo em energia   |
| Quântico - Intrínseco<br>II-VI (MCT)                  | Opera em temperatura ambiente<br><br>Fácil sintonização de <i>gap</i><br><br>Detecção multicolor        | Resposta lenta (da ordem de ms)<br><br>Não-uniformidade em áreas grandes<br><br>Alto custo de crescimento e processamento |
| Quântico - Extrínseco<br>(Si:Ga, Si:As, Ge:Cu, Ge:Hg) | Opera com comprimentos de onda grandes (VLWIR)<br><br>Tecnologia relativamente simples                  | Ruído térmico influencia muito<br><br>Opera em temperaturas muito baixas  |
| Quântico - QWIP (GaAs/AlGaAs, InGaAs/AlGaAs)          | Boa uniformidade em grandes áreas<br><br>Detecção multicolor<br><br>Técnicas de crescimento amadurecida | Alta excitação térmica<br><br>Não acoplamento da luz com incidência normal  |
| Quântico - QDIP (InAs/GaAs, InGaAs/InGaP, Ge/Si)      | Acoplamento da luz com incidência normal<br><br>Baixa excitação térmica                                 | Crescimento de estruturas complicadas   |

melhor parâmetro a ser analisado pois não leva em consideração a área do detector e a largura de banda de frequência, fatores importantes na detecção. A *NEP* é uma medida da sensibilidade do fotodetector. É definida como a potência de radiação necessária para obter uma relação sinal-ruído unitária ou a potência de radiação limite de detecção.

$$NEP = \frac{I_n \sqrt{\Delta f}}{R} \quad (2.2)$$

onde  $I_n$  é a densidade de ruído de corrente e  $R$  é a responsividade espectral do detector, o sinal.

### 2.3.1 Sinal em um fotodetector

A responsividade é a razão entre o sinal elétrico gerado (corrente) e a potência de radiação incidente, ou seja, a resposta elétrica do detector em função do estímulo óptico externo (relação *input-output*):

$$R = \frac{I_{ph}}{P} \quad (2.3)$$

onde  $I_{ph}$  é a fotocorrente gerada e  $P$  a potência da radiação que atinge o detector. Pode ser definida, também, através de grandezas microscópicas do fotodetector:

$$R = \frac{\lambda \eta}{hc} qg \quad (2.4)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $h$ , a constante de Planck,  $q$ , a carga do elétron, e  $c$ , a velocidade da luz, são constantes universais,  $\eta$  é a eficiência quântica e  $g$  o ganho fotocondutivo. A eficiência quântica, como o nome diz, é o parâmetro que dá a resposta dos portadores de carga à radiação incidente:

$$\eta = \frac{n^\circ \text{ de port. gerados}}{\text{foton incidente}}, \quad (2.5)$$

enquanto o ganho fotocondutivo é o parâmetro que indica o quanto a estrutura do fotodetector é capaz de gerar resposta elétrica a partir da geração de portadores. Esta relação é dada pela razão entre o tempo de vida do fotoelétron ( $\tau$ ) e o seu tempo de trânsito no material ( $t_t$ ):

$$g = \frac{n^\circ \text{ de port. que efetivamente cruzam os contatos eletricos}}{\text{portador gerado}} = \frac{\tau}{t_t} \quad (2.6)$$

### 2.3.2 Ruído em um fotodetector

Ruído é toda informação espúria, porém intrínseca no sistema. Como a resposta observada nos fotocondutores é a corrente elétrica fotogerada, tomemos como ponto de partida para o cálculo do ruído a definição de densidade de corrente elétrica  $\vec{J}$ :

$$\vec{J} = \rho A e \vec{v} \quad (2.7)$$

onde  $A = A_o + A_e$  é a área transversal do detector (fig. 2.6),  $e$  é a carga do elétron,  $\vec{v}$  a velocidade de deriva dos portadores de carga na direção da corrente e  $\rho$  a densidade de portadores livres para condução. Consideremos as flutuações possíveis em cada variável desta equação:

- **Flutuações na velocidade de deriva: Ruído Johnson ou térmico**

O movimento dos portadores de carga em uma rede cristalina depende fortemente da temperatura. Ao aplicar um campo elétrico na estrutura, os portadores de carga sofrem força elétrica e são estimulados a se mover em sua direção. Porém os portadores não estão completamente livres dentro da estrutura, os átomos presentes no cristal dão origem a espalhamentos destes portadores (refletidos na resistência elétrica do material), gerando uma aleatoriedade na velocidade de deriva dos elétrons. Essa aleatoriedade no movimento dos portadores de carga dá origem ao ruído Johnson ou branco, já que não depende da frequência de excitação dos portadores. A densidade de ruído Johnson é obtida através de uma análise estatística [19], podendo ser escrita como:

$$S_J = \sqrt{\frac{4kT\Delta f}{R}} \quad (2.8)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta do fotodetector e  $R$  é a resistência elétrica do material.

- **Flutuações na densidade de portadores livres**

As contribuições para as flutuações na densidade de portadores livres num material semiconductor são muitas. Como os portadores de carga podem ser gerados tanto pela incidência de luz como termicamente, é necessário avaliar cada uma dessas contribuições:

– **Flutuações na quantidade de fótons: Ruído *Shot***

Quando o fluxo de fótons é baixo suas flutuações são mais perceptíveis. Geralmente a emissão de luz por um corpo obedece a distribuição de Poisson [20] e como a geração de corrente no fotodetector depende da absorção dessa luz, esse comportamento se refletirá nesta . A densidade de ruído shot é dada por:

$$S_S = \sqrt{2eI\Delta f} \quad (2.9)$$

– **Flutuações na quantidade de portadores: Ruído de geração e recombinação (g-r) e ruído rosa (1/f)**

Num material semiconductor não iluminado, os portadores de carga presentes na banda de condução são provenientes da banda de valência e de níveis de impureza. Os provenientes da banda de valência são aqueles gerados termicamente, enquanto aqueles de níveis de impurezas são aleatoriamente gerados com certa frequência característica para cada impureza. Essas flutuações nos níveis de portadores livres da estrutura dão origem a dois termos de ruído: o de geração e recombinação (g-r):

$$S_{g-r} = \frac{4eI(\tau_n/\tau_t)}{1 + (2\pi f\tau_n)^2} \quad (2.10)$$

onde  $\tau_n$  e  $\tau_t$  são os tempos de vida de recombinação ou captura e o tempo de trânsito médio do elétron, e o ruído rosa, também conhecido como *flicker*:

$$S_F \propto \frac{1}{f} \quad (2.11)$$

A equação geral para a densidade de ruído, considerando o fluxo de fótons relativamente alto, é:

$$S_I(f) = a + \frac{b}{f} + c/(1 + df)^2 \quad (2.12)$$

onde  $a, b, c, d$  dependem de parâmetros da amostra e das correntes que passam por elas.

Na fig. 2.7 pode-se ver um espectro típico da densidade de ruído na corrente em um fotodetector, mostrando as diversas contribuições mencionadas acima. Dependendo da quantidade de impurezas na amostra e da faixa de frequências utilizada na detecção, uma das contribuições é muito mais importante que as outras, o que simplifica a equação 2.12 na hora de efetivamente realizar os cálculos.

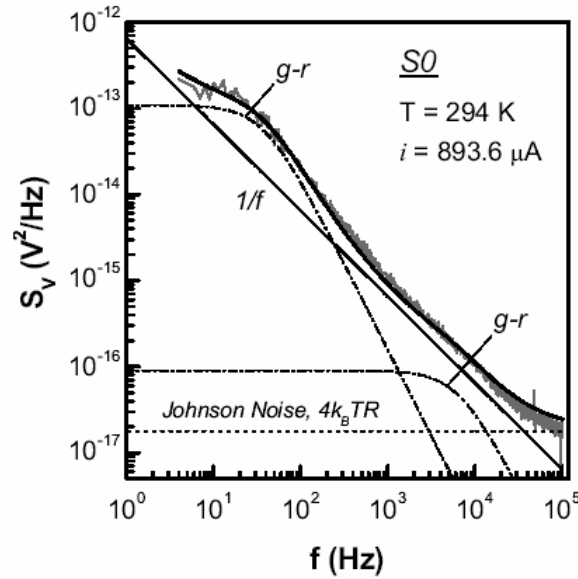


Figura 2.7: Espectro de ruído em componente AC da corrente em GaAs fotocondutor a 294K, mostrando as diversas contribuições para a curva de ruído traçada[21].

Outro fator limitante na detecção de radiação infravermelha é o sinal gerado pela radiação de fundo (*background*) que atinge o detector e compete com o sinal gerado pela radiação desejada. A taxa de geração total é a soma da taxa de geração térmica e a taxa de geração óptica, que inclui tanto o fundo quanto o sinal útil em si. Para reduzir a taxa de geração térmica, geralmente o detector é resfriado a temperaturas criogênicas, mas a taxa de geração do fundo é muito difícil de ser subtraída. Quando se consegue reduzir a taxa de geração térmica a valores menores que os da taxa de geração de fundo, diz-se que o detector é “limitado pelo fundo” (BLIP - *Background Limited Infrared Photodetectors*).

## 2.4 Fotodetectores de infravermelho baseados em poços quânticos - QWIPs

Os fotodetectores de infravermelho baseados em poços quânticos (*QWIPs* do inglês *Quantum Well Infrared Photodetectors*) funcionam com o sinal gerado através da coleção dos portadores provenientes de transições eletrônicas (promovidas por fótons) entre níveis existentes dentro desses poços de potencial quântico. Esses poços de potencial são formados quando há a junção de materiais de diferentes *gaps* de energia. A simplificação da análise da estrutura de bandas para uma junção de materiais tão complexa é justificada pela aproximação de massa efetiva. As transições eletrônicas podem ocorrer em poços for-

mados na banda de valência ou na banda de condução. Aqueles que operam com o sinal proveniente de transições intersubbanda ocorridas na banda de condução, são chamados de  $n$ -QWIPs. Para isto, deve-se controlar a dopagem de acordo com o objetivo desejado. Como optamos por trabalhar com os  $n$ -QWIPs, os parâmetros de produção das amostras (larguras, dopagens, etc) foram escolhidos de modo que as transições dentro da banda de condução fossem priorizadas, por esse motivo, somente analisá-los-emos.

### 2.4.1 Aproximação de massa efetiva

Um poço não é bem o potencial enxergado pelos elétrons em junções de sólidos cristalinos. Graças a uma análise desse problema através da aproximação de massa efetiva, os resultados simples obtidos com os cálculos para um poço de potencial quântico podem ser aplicados a essas junções.

O potencial  $V(\vec{r})$  enxergado pelos elétrons numa rede real unidimensional<sup>1</sup> é como o mostrado na fig. 2.8-a. Quando uma impureza é colocada na rede, o potencial perturbador  $U(\vec{r})$  por ela gerado é o mostrado na fig. 2.8-b. O potencial total  $V'(\vec{r})$  é, então, a soma dessas contribuições e pode ser visto na figura 2.8-c.

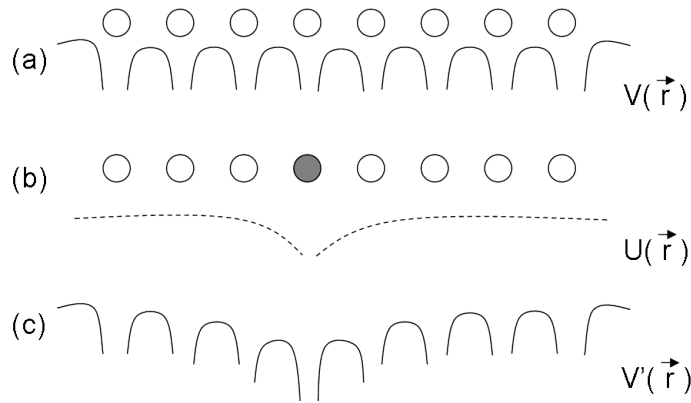


Figura 2.8: (a)Potencial periódico  $V(\vec{r})$  para rede real unidimensional. (b)Potencial perturbativo  $U(\vec{r})$  gerado por defeito na rede. (c)Potencial total  $V'(\vec{r})$  resultante da soma dos potenciais.

O problema a ser resolvido é obter as soluções da equação de Schrödinger:

$$[H_0 + U(r)]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.13)$$

<sup>1</sup>Não há necessidade do estudo em mais dimensões, uma vez que em nossos sistemas a simetria do cristal só é quebrada em uma das direções.

onde

$$H_0 = \frac{p^2}{2m_0} + V(\vec{r}) \quad (2.14)$$

$$H_0 \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.15)$$

e as funções  $\psi_{n\vec{k}}$  são as soluções do potencial não perturbado que podem ser escritos de acordo com o teorema de Bloch[22] da seguinte forma:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.16)$$

onde  $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$  é a função de Bloch e tem a simetria da rede.

Manipulando as equações acima e usando as aproximações apropriadas[23], chega-se a equação que deve ser satisfeita para o potencial  $U(\vec{r})$

$$\left[ \sum_{\alpha,\beta} \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m^*} \right)_{\alpha\beta} \left( -i \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \right) \left( -i \frac{\partial}{\partial x_\beta} \right) + U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = [E - E_n(0)] \Psi(\vec{r}) \quad (2.17)$$

onde  $m^*$  é a massa efetiva do elétron em determinado material,  $\alpha$  e  $\beta$  são as direções x, y e z.

A função de onda total pode ser escrita como:

$$\psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}) u_{n\vec{k}_0}(\vec{r}) \quad (2.18)$$

onde  $\Psi(\vec{r})$  é a função envelope<sup>2</sup> e a função  $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$  foi tomada no ponto  $\vec{k} = \vec{k}_0$  em uma das aproximações feitas, já que estamos interessados nos casos de transição direta, próximo aos limites da banda.

Com isso chegamos ao resultado esperado,  $V(\vec{r})$  determina as bandas de energia e as massas efetivas que entram na equação de massa efetiva 2.17.

Assim como a impureza mostrada na figura 2.8, pode-se usar como potencial perturbador um poço de potencial quântico. A partir deste ponto iremos utilizar esse resultado. As funções de onda que são apresentadas nas próximas seções são as funções envelope  $\Psi(\vec{r})$  da 2.18.

## 2.4.2 Poços quânticos

Um poço de potencial quântico, como o mostrado na fig. 2.9, é uma pequena região do espaço onde elétrons<sup>3</sup> sentem um potencial elétrico menor do que o externo a essa

<sup>2</sup>No caso de um sólido homogêneo as funções envelope são ondas planas.

<sup>3</sup>os argumentos serão dados para elétrons, mas podem ser generalizados para quaisquer portadores como o buraco, por exemplo.

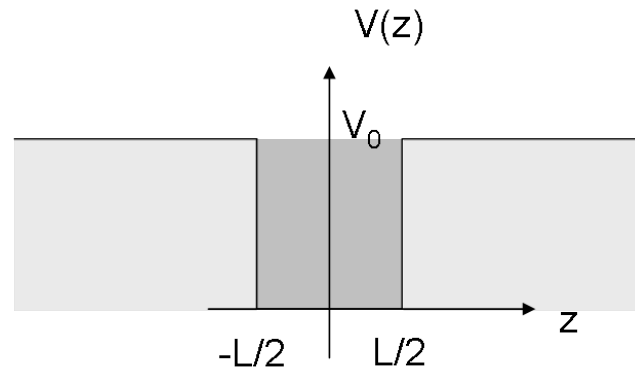


Figura 2.9: Perfil de potencial em poço finito de altura  $V_0$  e largura  $L$ .

região. As grandes diferenças de um poço quântico para um clássico, além do tamanho, é que no primeiro os elétrons com energias abaixo da barreira são distribuídos em níveis discretos de energia e podem ser encontrados na região da barreira. Para elétrons com energias acima da barreira também existem diferenças. O coeficiente de transmissão para elétrons que vem das regiões da barreira em direção ao poço não é 100%, ele é, no caso quântico, dependente da energia, sendo que para algumas delas ele é totalmente ressonante. O processo que ocorre para a realização desse fenômeno é a interferência da função de onda dos elétrons transmitidos por diversas reflexões nas paredes do poço, como em um interferômetro de Fabri-Perrot para a luz (fig. 2.10). Quando essas interferências são construtivas, a transmissão é 100%, caso contrário é menor. Essas peculiaridades vêm da natureza ondulatória dos elétrons. A seguir são apresentados, gradativamente, os resultados para os cálculos que embasam o funcionamento dos *QWIPs*.

#### • Poço quântico infinito 1D

O caso de um elétron num poço de potencial infinito de largura  $L$  é um exemplo de confinamento total (em uma dimensão), ou seja, o elétron se encontra numa região onde as barreiras são intransponíveis, mesmo que sofra transições e adquira mais energia. Para calcular os níveis de energia, devemos resolver a equação de Schrödinger para o seguinte potencial:

$$V(z) = \begin{cases} 0 & \text{se } |z| < \frac{L}{2}, \\ \infty & \text{se } |z| \geq \frac{L}{2} \end{cases} \quad (2.19)$$



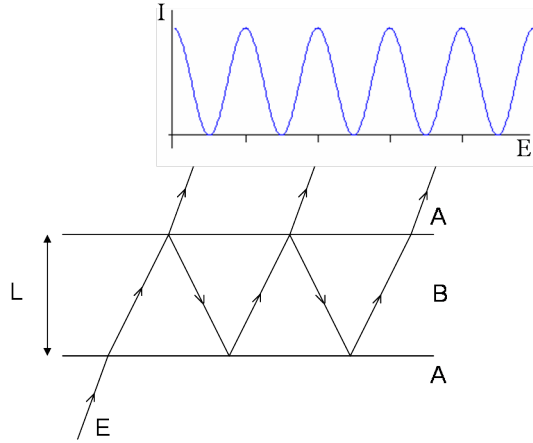


Figura 2.10: Interferômetro de Fabry-Perrot como analogia a um poço quântico. Um feixe de luz com energia  $E$  vinda de um material A atravessa uma placa de largura  $L$  de um outro material B e sai novamente para o material A. Um padrão de interferência é obtido ao variar a energia do feixe ou a largura da placa.

que tem como resultado:

$$\begin{aligned}
 k_n &= n \frac{\pi}{L} \\
 E_n &= \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{n\pi}{L} \right)^2 \\
 \phi(z) &= \sqrt{\frac{2}{L}} \text{sen}(k_n z) \quad \text{se } n \text{ é par} \\
 \phi(z) &= \sqrt{\frac{2}{L}} \text{cos}(k_n z) \quad \text{se } n \text{ é ímpar}
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

ou seja, além de constantes fundamentais, os níveis de energia dependem da largura da barreira e da massa efetiva do elétron no material e são quantizados, sendo indexados por um número natural. Um exemplo de poço infinito e sua solução (autoenergias e respectivas autofunções) são mostrados na fig. 2.11.

- **Poço quântico finito 1D**

Num poço de potencial finito, caso adquira energia suficiente, o elétron pode sair da região de confinamento e ser, por exemplo, arrastado por um campo elétrico para a região da barreira (potencial  $V_0$  em relação ao poço). Os níveis de energia são calculados da mesma forma que no caso do potencial infinito, porém o potencial passa a ser:

$$V(z) = \begin{cases} 0 & \text{se } |z| < \frac{L}{2}, \\ V_0 & \text{se } |z| \geq \frac{L}{2} \end{cases} \tag{2.21}$$

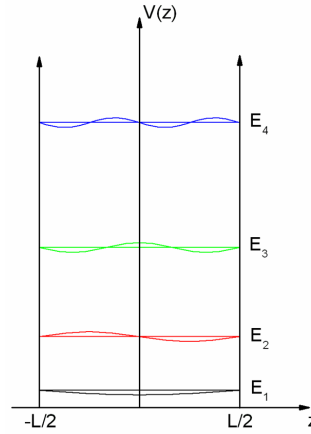


Figura 2.11: Solução para um poço infinito de  $In_{0.53}Ga_{0.47}As$  com largura  $L = 10\text{nm}$ : autoenergias e autofunções.

Como a função de onda do elétron e a corrente de probabilidade devem ser contínuas na passagem da região do poço para a da barreira e vice-versa, as seguintes condições de contorno devem ser satisfeitas:

$$\begin{aligned}
 \phi_b(z = -\frac{L}{2}) &= \phi_w(z = -\frac{L}{2}) \\
 \phi_w(z = \frac{L}{2}) &= \phi_b(z = \frac{L}{2}) \\
 \left(\frac{1}{m_b^*} \frac{d\phi_b}{dz}\right)_{z=-\frac{L}{2}} &= \left(\frac{1}{m_w^*} \frac{d\phi_w}{dz}\right)_{z=-\frac{L}{2}} \\
 \left(\frac{1}{m_w^*} \frac{d\phi_w}{dz}\right)_{z=\frac{L}{2}} &= \left(\frac{1}{m_b^*} \frac{d\phi_b}{dz}\right)_{z=\frac{L}{2}}
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

Existem dois possíveis regimes de energia: o elétron dentro do poço ( $0 < E < V_0$ ) ou o elétron que vem da região da barreira ( $E \geq V_0$ ) e sente a influência do poço ( $-\frac{L}{2} < z < \frac{L}{2}$ ). A seguir são apresentados os cálculos para os dois regimes:

$$0 < E < V_0$$

A solução da equação de Schrödinger (após normalização) para esse caso é:

$$\begin{aligned}
 \phi_{par}(z) &= C_1 \begin{cases} \cos(k\frac{L}{2})e^{-\alpha(|z|-L/2)} & se |z| > \frac{L}{2} \\ \cos(kz) & se |z| < \frac{L}{2} \end{cases} \\
 C_1 &= \sqrt{\frac{2}{L + \frac{2}{\alpha} \left( \cos^2(k\frac{L}{2}) + \frac{m_b^*}{m_w^*} \text{sen}^2(k\frac{L}{2}) \right)}}
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

$$\phi_{\text{impar}}(z) = C_2 \begin{cases} \text{sen}(k\frac{L}{2})e^{-\alpha(z-L/2)} & \text{se } z \geq \frac{L}{2} \\ \text{sen}(kz) & \text{se } |z| \leq \frac{L}{2} \\ -\text{sen}(k\frac{L}{2})e^{\alpha(z+L/2)} & \text{se } z < -\frac{L}{2} \end{cases} \quad (2.24)$$

$$C_2 = \sqrt{\frac{2}{L + \frac{2}{\alpha} \left( \text{sen}^2(k\frac{L}{2}) + \frac{m_b^*}{m_w^*} \text{cos}^2(k\frac{L}{2}) \right)}}$$

onde

$$k = \frac{\sqrt{2m_w^* E}}{\hbar}$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{2m_b^*(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (2.25)$$

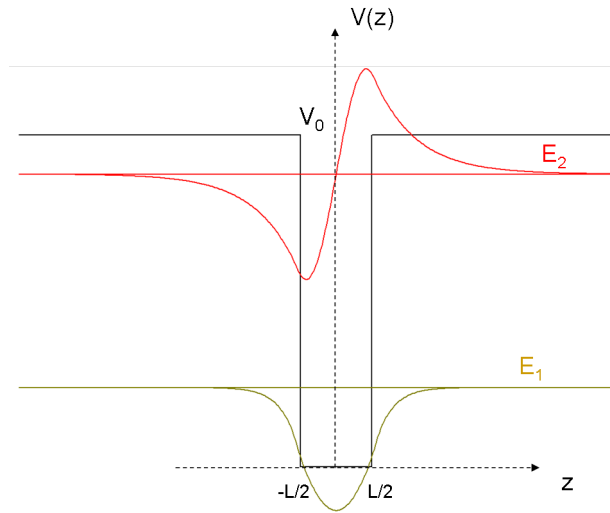


Figura 2.12: Solução para poço quântico de 6nm de  $In_{0.53}Ga_{0.47}As$  com barreiras de  $In_{0.53}Ga_{0.1}Al_{0.37}As$ .

Aplicando as condições de contorno expressas em 2.22, obtêm-se:

$$\alpha \frac{L}{2} = \frac{m_b^*}{m_w^*} k \frac{L}{2} \tan(k \frac{L}{2}) \quad \text{para as soluções pares e}$$

$$\alpha \frac{L}{2} = -\frac{m_b^*}{m_w^*} k \frac{L}{2} \cot(k \frac{L}{2}) \quad \text{para as soluções ímpares} \quad (2.26)$$

que são equações implícitas para as possíveis energias dentro do poço. Essas equações podem ser resolvidas graficamente, como mostrado na fig. 2.13, onde as energias são definidas no encontro das duas curvas mostradas. Percebe-se que o número de níveis de energia, bem como sua disposição, depende da largura do

poço e da altura (valor de potencial) da barreira. As funções de onda mostradas em 2.24 e em 2.25 e na fig. 2.12 expressam a possibilidade não-nula de o elétron ser encontrado dentro da região da barreira.

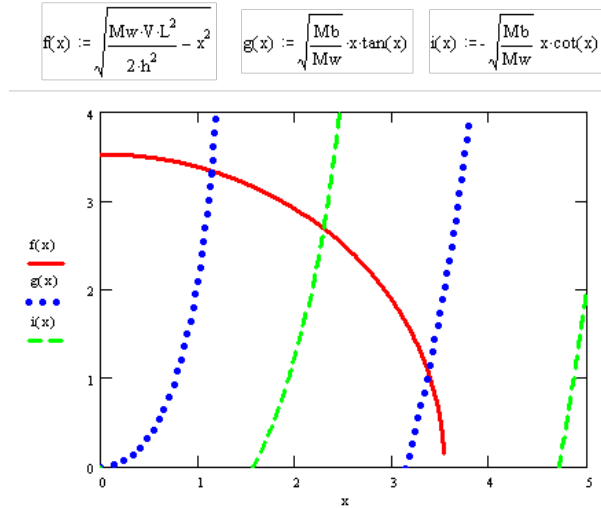


Figura 2.13: Solução gráfica da eq. 2.26 para poço de 10 nm de  $In_{0.53}Ga_{0.47}As$  com barreiras de  $In_{0.52}Al_{0.48}As$ .

$$E \geq V_0$$

Como não há confinamento para elétrons neste regime de energias, a solução da equação de Schrödinger sujeita às condições de contorno para este caso é trivial: todas as energias  $E \geq V_0$  são permitidas e estão associadas a funções de ondas planas. A imposição das condições de contorno nesta estrutura é que dá o resultado mais interessante, o coeficiente de transmissão  $T$ , eq. 2.27. Para calculá-lo considera-se a interferência da função de onda dos elétrons que vem da região da primeira barreira (esquerda) na direção da região do poço, sofrem sucessivas reflexões e transmissões nas paredes do poço e seguem na região da segunda barreira no mesmo sentido que entraram na estrutura. Esses cálculos para essa e outras estruturas mais complexas podem ser realizados pelo método da matriz de transferência[23].

$$T = \left[ 1 + \frac{V_0^2 \text{sen}^2(kL)}{4E(E - V_0)} \right]^{-1} \quad (2.27)$$

### • Poço Quântico 3D

Considerando as demais dimensões no problema, apenas algumas modificações devem ser feitas. Se o poço de potencial for apenas na direção  $z$ , tendo as outras

direções do espaço livre, a equação de Schrödinger pode ser separada em variáveis, as energias e respectivas autofunções ficam:

$$\begin{aligned}
 E &= E_x + E_y + E_z \\
 \vec{k} &= \vec{k}_t + k_z \hat{z} \\
 \Psi(x, y, z) &= \frac{e^{\vec{k}_t \cdot \vec{r}}}{\sqrt{A}} \phi_n(z)
 \end{aligned} \tag{2.28}$$

onde  $\vec{k}_t$  é o vetor de onda transversal (plano x-y),  $A$  é a área de uma seção transversal do material e  $\phi_n$  são as soluções 2.24 e 2.25 do poço de potencial 1D.

Por estarem confinados apenas em uma das dimensões, os elétrons se comportam coletivamente como se formassem um gás bidimensional. Para visualizar o que acontece nas relações de dispersão em energia, analisemos a solução tridimensional no caso em que o poço (em z apenas) é infinito. A solução é a apresentada em 2.28, mas  $E_z$  e  $\phi_n(z)$  são as da eq. 2.20. Com isso, as energias ficam:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_w^*} \left[ k_x^2 + k_y^2 + \left( \frac{n\pi}{L} \right)^2 \right] \tag{2.29}$$

que, como pode ser visto na fig. 2.14, formam subbandas de energia na relação de dispersão dos momentos transversos. Por esse motivo, as transições entre as diferentes subbandas são chamadas de intersubbanda.

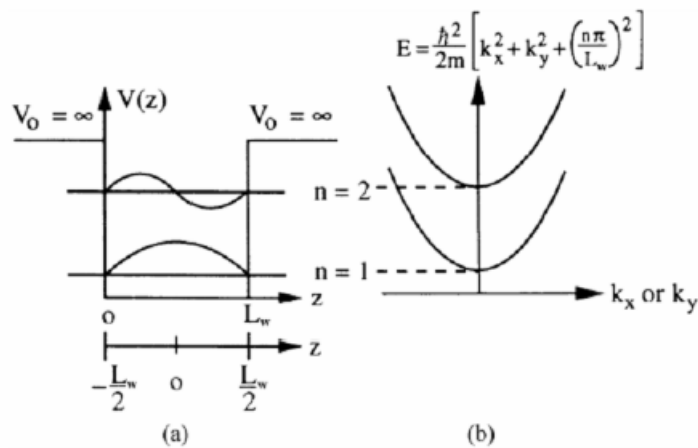


Figura 2.14: (a) Solução da eq. de Schrödinger tridimensional para um poço quântico em apenas uma das dimensões de largura  $L$  e barreiras infinitas. (b) Relação de dispersão em energia no espaço dos momentos transversos [23]

- **População de portadores nos níveis de energia**

A quantidade de portadores de carga em cada subbanda do poço quântico é um fator extremamente importante na análise dos resultados. Como os portadores, no caso, são elétrons, que são férmions, obedecem a estatística de Fermi-Dirac, cuja distribuição em energia é:

$$f(E, T) = \left[ 1 + e^{\frac{(E-\mu)}{k_b T}} \right]^{-1} \quad (2.30)$$

onde  $\mu$  é o potencial químico do material (a  $T = 0$  K é a energia de Fermi do material),  $k_b$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta do material. Outro fator que deve ser levado em conta é a densidade de estados bidimensional do poço:

$$\mathcal{D}_{2D}(E) = \frac{m^*}{\pi \hbar^2 L} \sum_n H(E - E_n) \quad (2.31)$$

onde  $H$  é a função degrau Heaviside  $H(x) = 1$  para  $x > 0$  e  $H(x) = 0$  para  $x < 0$ .

Assim sendo, a densidade intrínseca de elétrons na banda de condução distribuídos nas diversas subbandas de energia pode ser expressa:

$$n_i(T) = \int_{\text{banda de condução}} f(E, T) \mathcal{D}_{2D}(E) dE \quad (2.32)$$

que é uma função da temperatura do material.

- **Superredes**

Poços quânticos suficientemente afastados entre si não interagem. Quando são trazidos a distâncias muito próximas, de tal maneira que as funções de onda das barreiras que os circundam começam a ter uma superposição umas com as outras, diz-se que os poços estão acoplados. Quando muitos poços são colocados nessa situação formando um potencial periódico de poços dentro da rede que contém seu potencial periódico particular, essa estrutura recebe o nome de superrede. Assim como nos sólidos, o fato de termos um potencial periódico faz aparecer bandas de energia permitidas e proibidas. A fig. 2.15 exemplifica essa situação. Quando dois poços estão afastados os níveis de energia são degenerados e as funções de onda ficam localizadas em cada poço especificamente, é o caso da fig. 2.15-a. Quando aproximados a distâncias suficientemente próximas, as funções de onda começam a se superpor e como os elétrons, agora, fazem parte do sistema como um todo e não podem ocupar o mesmo nível de energia (ou ter os mesmos números quânticos) um dos níveis

sobe, como pode ser visto na fig. 2.15-b. Quando aproximamos diversos poços o resultado é a formação de subbandas de energia, como exemplificado na fig. 2.15-c. Como será visto na subseção 2.4.4, essas estruturas são usadas em dispositivos de fotodetecção.

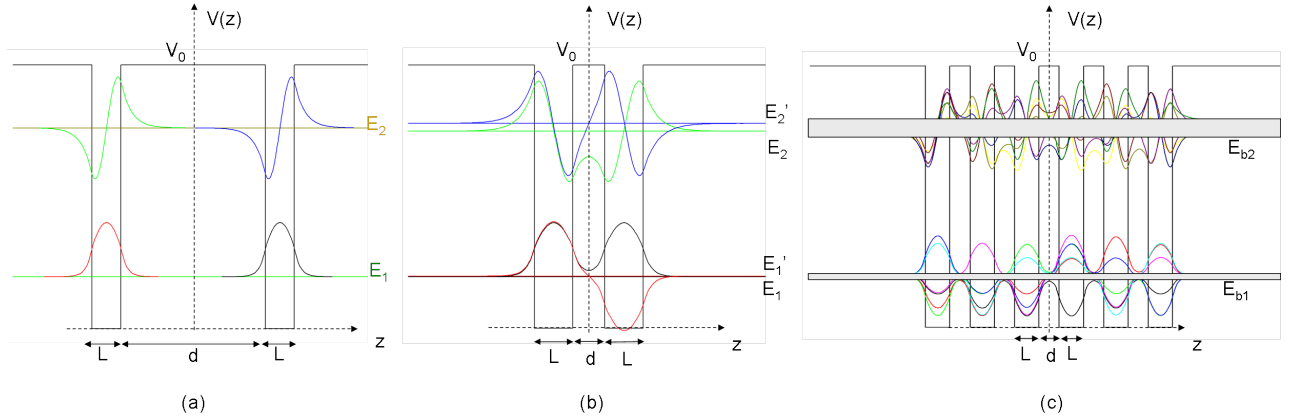


Figura 2.15: Soluções para diversos arranjos de poços de InAlAs/InGaAs/InAlAs: (a) ex. de poços quânticos desacoplados -  $d = 30\text{nm}$  e  $L = 6\text{nm}$ . (b) ex. de poços quânticos acoplados -  $d = 5\text{nm}$  e  $L = 6\text{nm}$ . c) ex. de formação de uma superrede com bandas de energia  $E_{b1}$  e  $E_{b2}$  -  $d = 5\text{nm}$  e  $L = 6\text{nm}$ .

### 2.4.3 Interação com agentes externos

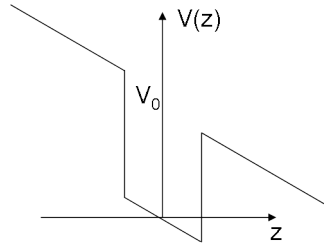
Quando um sistema recebe estímulos externos de baixa intensidade (valor médio do potencial de interação de perturbação menor que o do original) como a aplicação de baixos campos elétricos e/ou magnéticos, exposição à luz, etc., pode-se entender seu comportamento através da teoria de perturbação[24]. O resultado obtido com essa manipulação é a mudança nos níveis de energia e funções de onda do sistema como pequena correção às originais.

#### •Aplicação de campo elétrico - Efeito Stark

Considerando a aplicação de um campo elétrico estático uniforme  $E$  na direção  $z$  perpendicular ao plano dos poços, temos a seguinte perturbação no potencial:

$$V = V_0 - eEz \quad (2.33)$$

como mostrado na fig. 2.16.


 Figura 2.16: Perfil de potencial com aplicação de um campo elétrico estático  $E$ .

O resultado da aplicação da teoria de perturbação independente do tempo a este problema é que as novas energias e funções de onda para o sistema ficam (truncando em segunda ordem):

$$E_n = E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (2.34)$$

$$\psi_n = \phi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \phi_m^{(0)} + \quad (2.35)$$

$$\sum_{m \neq n} \left[ \sum_{k \neq n} \frac{H'_{mk} H'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} - \frac{H'_{mn} H'_{nn}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \right] \phi_m^{(0)} - \frac{|H'_{mn}|^2}{2(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \phi_n^{(0)}$$

onde

$$H'_{nm} = \int \phi_n^{(0)}(z) (-eEz) \phi_m^{(0)}(z) dz \quad (2.36)$$

é o termo de acoplamento das autofunções da Hamiltoniana original com o campo.

Apenas como referência para nosso problema, tomemos mais uma vez o exemplo do poço infinito, que tem como funções de onda a 2.20. O termo referente a primeira ordem na correção da energia se anula devido à paridade das funções de onda. A energia corrigida pelo termo de segunda ordem fica:

$$E = E_n^{(0)} + C_n \frac{\pi^2 (eEL)^2}{E_1^{(0)}} \quad (2.37)$$

$$C_n = \frac{32n^2}{\pi^6} \sum_{m \neq n} \frac{[(-1)^{n-m} - 1]^2 m^2}{(n^2 - m^2)^5}$$

Calculemos alguns valores:

$$C_1 = -2,194.10^{-3}$$

$$C_2 = 6,578.10^{-4}$$

$$C_3 = 3,931.10^{-4}$$

Com esse exemplo, percebe-se que o primeiro nível de energia sempre decresce, enquanto os outros crescem com o aumento do campo como pode ser visto na fig. 2.17.



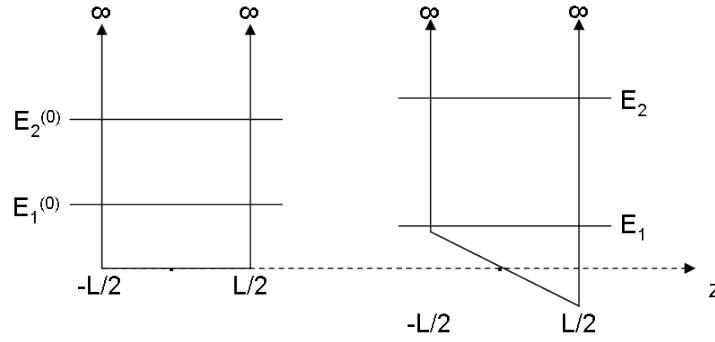


Figura 2.17: Mudança nos níveis de energia com aplicação de um campo elétrico estático  $E$ .

### •Acoplamento com a luz - Regras de seleção

Quando um sistema contendo níveis discretos de energia, como um poço quântico, é exposto à luz, onda eletromagnética variável no tempo, o resultado é que os elétrons situados nos seus diversos níveis de energia podem absorver ou emitir a radiação espontânea ou estimuladamente. Ocorre absorção quando a transição é de um nível de mais baixa para um de mais alta energia e emissão quando ocorre o inverso. O resultado que nos interessa é o da absorção dos fótons pelos elétrons, que com isso ficam mais próximos ou dentro dos níveis contínuos de energia. Com isso, torna-se mais fácil a coleta desses portadores na forma de corrente, observável macroscópico que evidencia a eficácia da interação fóton-elétron. A probabilidade de absorção depende da polarização dos fótons incidentes, e, com isso, algumas regras de seleção são estabelecidas.

A Hamiltoniana de interação entre o campo eletromagnético e o elétron no sólido é:

$$H = \frac{[\vec{p} + e\vec{A}(\vec{r}, t)]^2}{2m^*} + V(\vec{r}) \quad (2.38)$$

onde  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  é o potencial vetor e  $V(\vec{r})$  é o potencial original periódico da rede. A Hamiltoniana perturbativa após algumas aproximações[25] fica:

$$H' \simeq -\frac{e}{m^*}\vec{A} \cdot \vec{p} \quad (2.39)$$

Escrevendo o potencial vetor como:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \hat{e}A_0\cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (2.40)$$

onde  $\vec{k}$  é o vetor de onda de propagação da luz,  $\omega$  sua frequência angular e  $\hat{e}$  o vetor unitário na direção de campo elétrico óptico. A Hamiltoniana  $H'$  pode ser reescrita como:

$$H'(\vec{r}, t) = H'(\vec{r})e^{-i\omega t} + H'^+(\vec{r})e^{+i\omega t} \quad (2.41)$$

com

$$H'(\vec{r}) = -\frac{eA_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{2m^*} \hat{e} \cdot \vec{p} \quad (2.42)$$

A probabilidade de absorção de um fóton por unidade de tempo por um elétron que sai do estado  $|a\rangle$  ( $|n, \vec{k}_t\rangle$ ) e vai para o estado  $|b\rangle$  ( $|n', \vec{k}'_t\rangle$ ) por unidade de tempo é:

$$\Gamma_{a\rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2}{2m^*} |\langle b | \vec{A} \cdot \vec{p} | a \rangle|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega) \quad (2.43)$$

onde utilizou-se a aproximação de dipolo, fazendo  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \simeq 1$ ,  $\delta(x)$  é a função delta de Dirac e  $\vec{A} = A\hat{e}$ . Esse resultado é coerente com o princípio de conservação de energia. Usando o fato de que  $\vec{p}$  pode ser reescrito:

$$\vec{p} = m \frac{d}{dt} \vec{r} = \frac{m}{i\hbar} (\vec{r} H_0 - H_0 \vec{r}), \quad (2.44)$$

pode-se simplificar a 2.43, obtendo:

$$\Gamma_{a\rightarrow b} \simeq \frac{2\pi}{\hbar} (-\vec{\mu}_{ba} \cdot \vec{E})^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega) \quad (2.45)$$

onde  $\vec{\mu}_{ba}$  é o vetor momento de dipolo da transição  $b \rightarrow a$  e  $\vec{E}$  é o campo elétrico definido através do potencial vetor  $\vec{A}$ .

As regras de seleção entre os níveis de energia e a polarização da luz incidente vem justamente do cálculo de  $\vec{\mu}_{ba}$ :

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{ba} &= e \langle b | \vec{r} | a \rangle \\ &= e (\langle b | x | a \rangle \hat{x} + \langle b | y | a \rangle \hat{y} + \langle b | z | a \rangle \hat{z}) \end{aligned} \quad (2.46)$$

Analisando a expressão 2.46 e as funções de onda 2.28, percebemos que as componentes x e y da luz só são responsáveis por realizar transições no plano dos poços, modificando apenas o vetor de onda transversal do elétron. O último termo na 2.46, referente à direção z, é que torna possível a promoção dos elétrons a subbandas de energia mais altas. Uma vez realizada a transição intersubbanda, a retirada dos elétrons para fora do poço se torna mais fácil e, caso seja aplicado um campo elétrico estático na direção z, uma corrente elétrica passa a ser observada (na verdade um acréscimo na corrente, pois a corrente de escuro está sempre presente). O processo de retirada do elétron do poço pode ocorrer por tunelamento através da barreira, caso o nível de energia final seja ligado, ou simples escape do poço, caso o nível de energia final já esteja contido no contínuo de energias. Esses dois processos são fortemente influenciados pelo campo elétrico aplicado no material.

Assumindo que a direção  $z$ , no caso dos poços quânticos, é a direção de crescimento do material surge uma dificuldade para acoplar a luz no nosso fotodetector. Somente o modo de propagação transverso-magnético, ou TM, da luz gera as transições eletrônicas desejadas. Como para o fotodetector funcionar deve haver alguma componente do campo elétrico da luz na direção de crescimento dos poços, algumas técnicas tem que ser implementadas no processamento dos dispositivos. Algumas delas que foram utilizadas por nós são descritas no capítulo 3.

### Força de Oscilador

Força de oscilador é uma grandeza física adimensional muito utilizada na análise das transições eletrônicas que ocorrem em um sistema contendo níveis de energia discretos. É uma medida de quão grande é a probabilidade de absorção do elétron que está em determinado nível para um outro nível de energia. Através desta grandeza é possível comparar e prever qual a transição mais intensa que ocorre na estrutura, já que a soma das forças de oscilador de um elétron saindo de um nível  $i$  para todos os outros níveis  $j$  deve ser normalizada. Sua definição é:

$$f_{ab} = \frac{2m^*\omega_{ab}}{\hbar} \langle a | z | b \rangle^2 \quad (2.47)$$

#### 2.4.4 Tipos de QWIPs

Os  $n$ -QWIPs, a que nos referimos até agora, tem que receber uma dopagem do tipo  $n$ , para que, em sua configuração inicial (ausência de luz), a banda de condução já esteja preenchida com alguns elétrons (suficientes para preencher o nível fundamental). Aqueles que são projetados para funcionar com transições intersubbanda na banda de valência, os  $p$ -QWIPs, recebem dopagem do tipo  $p$  e, analogamente aos anteriores, ficam com o nível fundamental da banda de valência preenchidos de buracos. As principais diferenças entre esses dois tipos de estruturas são a dificuldade no acoplamento com a luz nos  $n$ -QWIPs devido a não absorção de fótons com polarização paralela ao plano dos poços e a baixa mobilidade dos buracos nos  $p$ -QWIPs comparada a dos elétrons nos  $n$ -QWIPs. Como nossas amostras são  $n$ -QWIPs, uma maior ênfase é dada à banda de condução nas discussões posteriores.

Os níveis que são utilizados nas transições intersubbanda dentro da banda de condução podem ser ajustados (através do controle dos parâmetros de produção da amostra) e posicionados em “alturas” estratégicas dentro dos poços de maneira a privilegiar um dos

modos de operação descritos a seguir. A fig. (2.18) mostra uma comparação dos espectros de coeficiente de absorção para alguns deles. As medidas foram feitas em amostras de 50 períodos de GaAs/AlGaAs a temperatura ambiente na configuração geométrica de guia de ondas a  $45^\circ$ [2]. Os QWIPs aqui descritos são utilizados no modo de transporte perpendicular<sup>4</sup>.

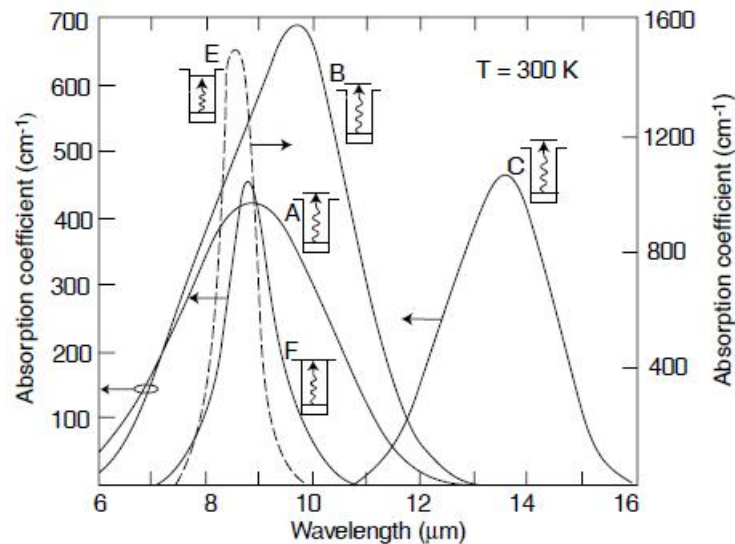


Figura 2.18: Espectros de coeficiente de absorção medidos a  $T = 300\text{K}$  para diferentes tipos de QWIPs.[2]

#### •QWIPs de estados ligados (B-B QWIPs)

Nos B-B QWIPs os parâmetros são ajustados para que haja dois níveis (por uma questão de costume, utilizar-se-á níveis ou estados ao invés de subbandas) ligados de energia dentro da banda de condução. A transição desejada, e de maior força de oscilador, é do nível fundamental para o primeiro estado excitado dentro do poço (inserção E da fig. 2.18). Pelo fato do nível de destino ser ligado, o elétron precisa de um meio de se desligar do poço e poder conduzir, o processo mais comum é o tunelamento através da parede da barreira (fig.2.19-b) cuja probabilidade aumenta com a aplicação de um campo elétrico, pois a espessura efetiva da barreira diminui. Em contrapartida, por ser necessário relativamente altos campos elétricos, outros processos são ativados levando a resultados

<sup>4</sup>Neste modo de transporte, a corrente passa ao longo da direção de crescimento do dispositivo, isto é, perpendicular à do plano dos poços. Foi comprovado experimentalmente[26] que nesse modo de transporte a fotocorrente é mais alta que no modo de transporte paralelo devido às maiores mobilidades dos estados fundamental e excitado e à presença das barreiras, que dificulta o transporte da corrente de escuro

indesejados como o aumento da corrente de escuro, incrementada pelo tunelamento sucessivo de elétrons advindos de níveis fundamentais de poços (fig.2.19-a), e o deslocamento dos níveis de energia. O espectro de absorção nesse tipo de estrutura é bem fino (pequena largura a meia altura), como pode ser visto na fig. (2.18), já que a transição é entre estados discretos de energia[27]. O primeiro *B-B QWIP* foi demonstrado por Levine et al. do AT&T Bell Labs[28] em 1987.

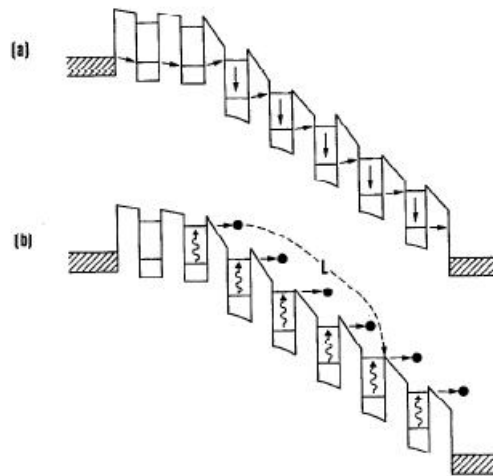


Figura 2.19: Principais fontes de corrente num *B-B QWIP* polarizado. (a) Corrente de escuro - tunelamento sequencial ressonante ativado por alto campo elétrico (lado direito) e tunelamento através do estado fundamental (lado esquerdo); (b) Fotocorrente - absorção de fótons e consequente tunelamento através da parede da barreira.[29]

#### • *QWIPs* de estado ligado para contínuo (*B-C QWIPs*)

A necessidade de um campo elétrico relativamente alto é suprimida se a fotoexcitação é realizada de um estado ligado para um estado no contínuo (inserções A, B e C da fig. 2.18), já que este estado já está fora do poço. A transição de maior força de oscilador nos *B-B QWIPs* é a entre os dois estados ligados do poço. Ao diminuir a largura do poço o primeiro estado excitado de energia começa a subir em relação ao fundo do poço, até que atinge o nível da barreira, passando, a partir daí, a estar dentro dos estados contínuos de energia. Dentro dessa banda contínua em energia, curiosamente, existem estados privilegiados onde a força de oscilador é maior, são os chamados estados virtuais[30]. Esses estados de energia “virtuais” coincidem com aqueles de transmissão ressonante[31] para elétrons que vem por cima da barreira, uma vez que o fato de ficar refletindo nas paredes das mesmas

faria com que o elétron perdesse mais tempo na região do poço, como num estado ligado temporário. Por não necessitarem de um processo intermediário, como o tunelamento através das barreiras, para participar da corrente, essas podem ser feitas mais espessas, reduzindo a corrente de escuro (fig. 2.21). Pondo em prática todas essas melhorias nos *QWIPs*, Levine et al.[32] da AT&T Bell Labs demonstraram o primeiro *B-C QWIP* em 1988 (fig.2.20), conseguindo reduzir significativamente a corrente de escuro, obtendo uma detectividade aumentada por várias ordens de grandeza. Em contrapartida, como o estado de destino do elétron encontra-se em uma faixa contínua de energia, o espectro de absorção é mais alargado[27], como pode ser visto na fig. 2.18.

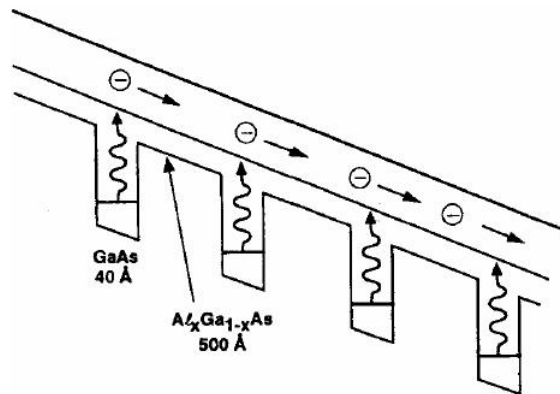


Figura 2.20: Esquema de absorção de fótons e posterior transporte em um *B-C QWIP* de GaAs/AlGaAs.[29]

#### • *QWIPs* de estado ligado para “quase-ligado” (*B-QB QWIPs*)

Para fugir da necessidade do tunelamento através da barreira e do alargamento do espectro de absorção, outra abordagem foi proposta: tentar colocar o nível de destino do elétron em ressonância com o nível da barreira (inserção F da fig. 2.18). Isto faz com que a probabilidade de escape do poço seja de quase 100%, reduzindo a necessidade de altos campos elétricos, mas mantendo a absorção estreita em energia, como pode ser visto na fig. 2.18.

#### • *QWIPs* de estado ligado para “quase-contínuo” (*B-QC QWIPs*)

A experiência adquirida com os diferentes tipos de *QWIPs* mencionados anteriormente mostrava que para se obter melhor desempenho era necessário bolar um sistema em que a

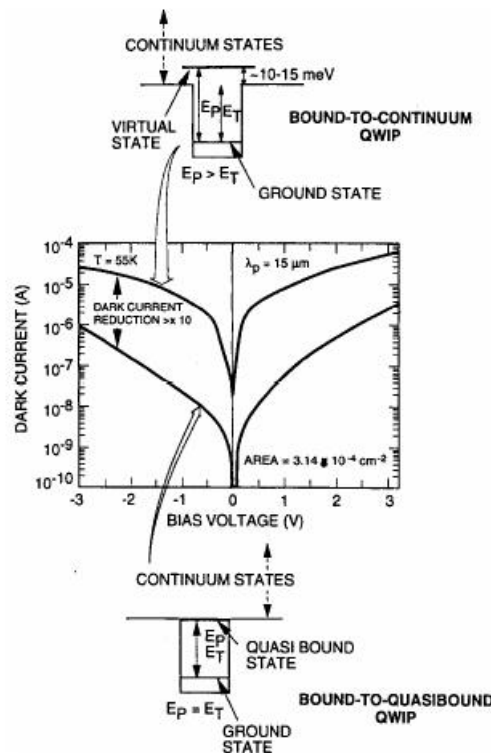


Figura 2.21: Comparação das correntes de escuro em *B-QB* e *B-C QWIPs* em função da voltagem a  $T = 55K$ . A diferença para os *B-B QWIPs* é ainda maior.[33]

transição fosse entre estados ligados, mas que de alguma forma a barreira não impusesse muitas (ou nenhuma) dificuldades para o elétron se desligar do poço e participar da corrente. A forma de obter esse resultado foi colocar barreiras altas e finas, logo após o poço, seguidas de barreiras mais grossas e baixas, como pode ser visto na inserção F da fig. 2.22. Com isso, para o elétron participar da corrente, basta que tunele pela barreira, bem mais fina do que nos *B-B QWIPs*. A melhoria no desempenho do fotodetector devido a essa inovação pode ser vista na fig. (2.22).

### •Outros tipos de *QWIPs*

Existem ainda diversos outros modos de operação dos *QWIPs*. Cada configuração traz vantagens e desvantagens em relação às outras. A escolha por um modo depende da aplicação desejada. Pode-se citar ainda: os *QWIPs* de minibanda, que utilizam como níveis de energia de origem e /ou destino as minibandas formadas em superredes[34]; os *Tunneling-QWIPs*, que usam o fenômeno de tunelamento entre os poços para tentar diminuir a corrente de escuro; os de poço não simétrico, de modo que a simetria quebrada anule a regra de seleção que impede a absorção de luz com incidência normal; os *p-QWIPs*,

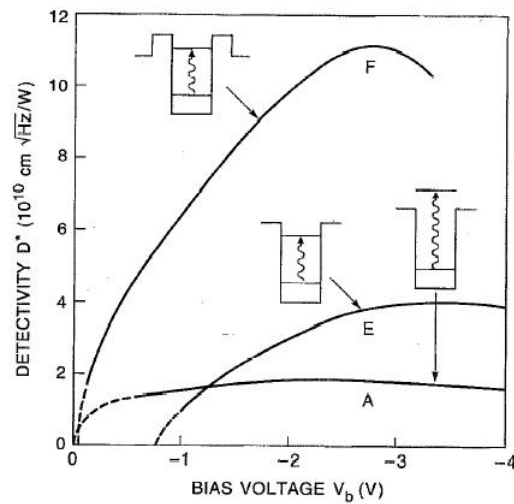


Figura 2.22: Comparação do desempenho de *QWIPs* de diferentes tecnologias através do parâmetro detectividade  $D^*$  em função da voltagem de polarização. Inserções: A - BC, B - BB e F - *B-QC QWIPs*. [29]

que naturalmente acoplam a luz com incidência normal. Enfim, outros tipos de *QWIPs* podem ser encontrados na vasta bibliografia existente sobre o assunto.



---

## Capítulo 3

# Simulações computacionais e Técnicas experimentais

Neste capítulo são apresentadas todas as técnicas empregadas para a execução dos objetivos do projeto. Tínhamos por objetivos iniciais fabricar os fotodetectores, caracterizar espectralmente cada gás desejado e, ao final, juntar os dois sistemas. Ao acompanhar a resposta do fotodetector mediante inserção de um gás no caminho óptico do feixe de luz que a ele se direciona, estamos simulando uma situação real de monitoramento deste gás em um ambiente. As técnicas experimentais que viabilizaram esta simulação também são descritas neste capítulo.

No capítulo 2 foram abordados os aspectos teóricos que embasam o funcionamento de um fotodetector. Tomando-os como ponto de partida, fizemos simulações computacionais que indicaram a melhor estrutura a ser usada para o fotodetector utilizado em cada sistema de detecção dos gases. Uma vez escolhida a estrutura, técnicas experimentais foram implementadas para se chegar ao fotodetector. Estas técnicas foram aplicadas nos processos de produção e caracterização do fotodetector e são descritas neste capítulo.

A teoria de absorção de radiação pelos gases é abordada no apêndice A. Neste capítulo são descritas as técnicas experimentais utilizadas para obter as grandezas físicas necessárias a realização de nosso trabalho: os coeficientes de absorção, que foram obtidos através de espectroscopia de IV.

A medida final é uma calibração do sinal obtido com o fotodetector em função da concentração do gás em estudo. Com esta calibração simulamos o dispositivo final e inferimos sua sensibilidade.

---

### 3.1 Simulações computacionais - Escolhendo os materiais

O crescimento epitaxial de uma estrutura semicondutora é algo complexo e caro. Para evitar desperdícios de tempo e de material, faz-se necessário um prévio estudo da melhor estrutura a ser crescida. O modo como fizemos isto foi com a ajuda de um simulador, o programa QWS (*Quantum Well Simulator*)[35]. Neste, a estrutura a ser crescida é dada como entrada ao programa e como resultados temos os níveis de energia, as funções de onda associadas e as forças de oscilador referentes a todas as transições possíveis. Com estes resultados em mãos, escolhe-se a estrutura que tenha uma transição com uma alta força de oscilador cuja diferença de energias seja a desejada para a aplicação. Por questões de rigor, cabe ressaltar que nas simulações todos os testes de convergência dos parâmetros livres do programa foram feitos e os valores ótimos usados.

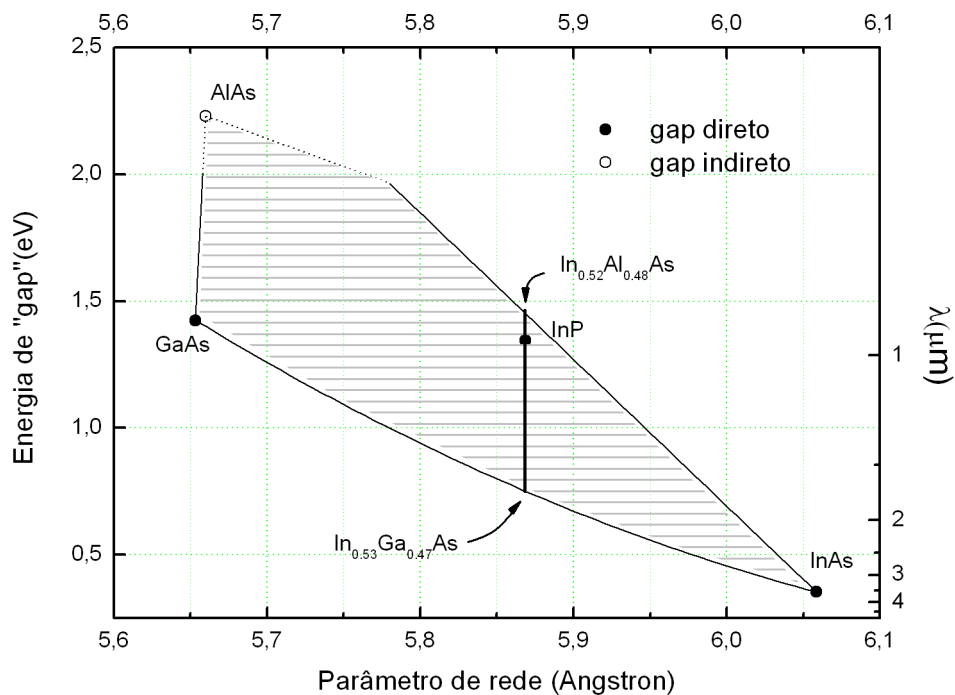


Figura 3.1: Energia de *gap* versus parâmetro de rede de alguns semicondutores III-V a  $T = 300\text{K}$ .

O sistema simulado foi de poço quântico simples de  $In_{0.53}Ga_{0.47}As/In_yGa_xAl_{1-x-y}As$  ( $0.52 \leq y \leq 0.53$ ), onde a primeira liga de material atua como poço e a segunda como

barreira antes e depois do poço (poço quântico simétrico). Isto se deve pelo fato de a energia de *gap* da liga de material quaternário ser maior que a da liga de material ternário (essas nomenclaturas se devem à quantidade de elementos na liga). A estrutura cristalina destes materiais é igual a do InAs puro, isto é, *zinc-blende*, que é como duas redes fcc deslocadas, uma onde posicionam-se os átomos da família III, neste caso In e outra as do grupo V, neste caso As. A diferença entre este material e o quaternário (a partir de agora omitir-se-á o termo liga) é que no quaternário  $y\%$  da rede de In continua intacta, mas  $(1-y)\%$  foi substituída, sendo  $x\%$  substituída pelo elemento Ga e os outros  $(1-y-x)\%$  pelo elemento Al. A rede de As não sofre alterações. Com estas substituições, o parâmetro de rede e a energia de *gap* dos materiais mudam e são dependentes, agora, da concentração dos elementos substituintes na liga. A fig. 3.1 mostra esses parâmetros para alguns materiais III-V. Os pontos do gráfico são os binários. As linhas que interligam os pares de pontos são de ternário, onde se varia continuamente a concentração dos materiais constituintes de um ponto ao outro. Os quaternários são representados pelas áreas que interligam seus diversos materiais constituintes, por exemplo, o quaternário InGaAlAs está representado pela área hachurada delimitada pelas linhas que representam os ternários InGaAs, InAlAs e AlGaAs, que por sua vez são linhas que estão entre os binários InAs e GaAs, InAs e AlAs e AlAs e GaAs, respectivamente. Com isso, pode-se escolher as concentrações dos elementos constituintes da liga de modo a obter o parâmetro de rede e a energia de *gap* desejados.

Como crescemos os materiais sobre substrato de InP, deve-se escolher as concentrações dos materiais de modo que seus parâmetros de rede sejam os mesmos do (geralmente usa-se o termo casado com) substrato, assim evita-se o aparecimento de defeitos indesejados no dispositivo, que diminuem a eficiência do mesmo. Com isso, não temos a liberdade de escolha da área total que define o quaternário, mas apenas uma linha que corta esta área, a linha vertical mostrada na fig. 3.1 que faz com que o material seja casado com o substrato. Convém ressaltar que esta liberdade de escolha ainda é grande se comparada com um ternário, onde apenas uma configuração seria possível.

Um estudo onde a concentração dos materiais, e conseqüentemente as alturas das barreiras, e a largura do poço foram variados resultou no mapeamento da energia de absorção entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado ( $E_2 - E_1$ ) em função destes parâmetros. Este mapeamento pode ser visto na fig. 3.2. Na figura vê-se uma linha

tracejada que cruza o gráfico. Abaixo desta linha há apenas um estado de energia dentro do poço e o segundo estado está dentro da banda contínua de energias, mais precisamente no topo do poço (*QWIPs* de estado ligado para contínuo). Acima desta linha estão as transições que ocorrem entre os dois estados quando estes estão dentro do poço (*QWIPs* de estados ligados) e ao longo da linha tracejada o segundo nível de energia tem a mesma altura da barreira (costuma-se dizer que são ressonantes) (*QWIPs* de estado ligado para “quase-ligado”).

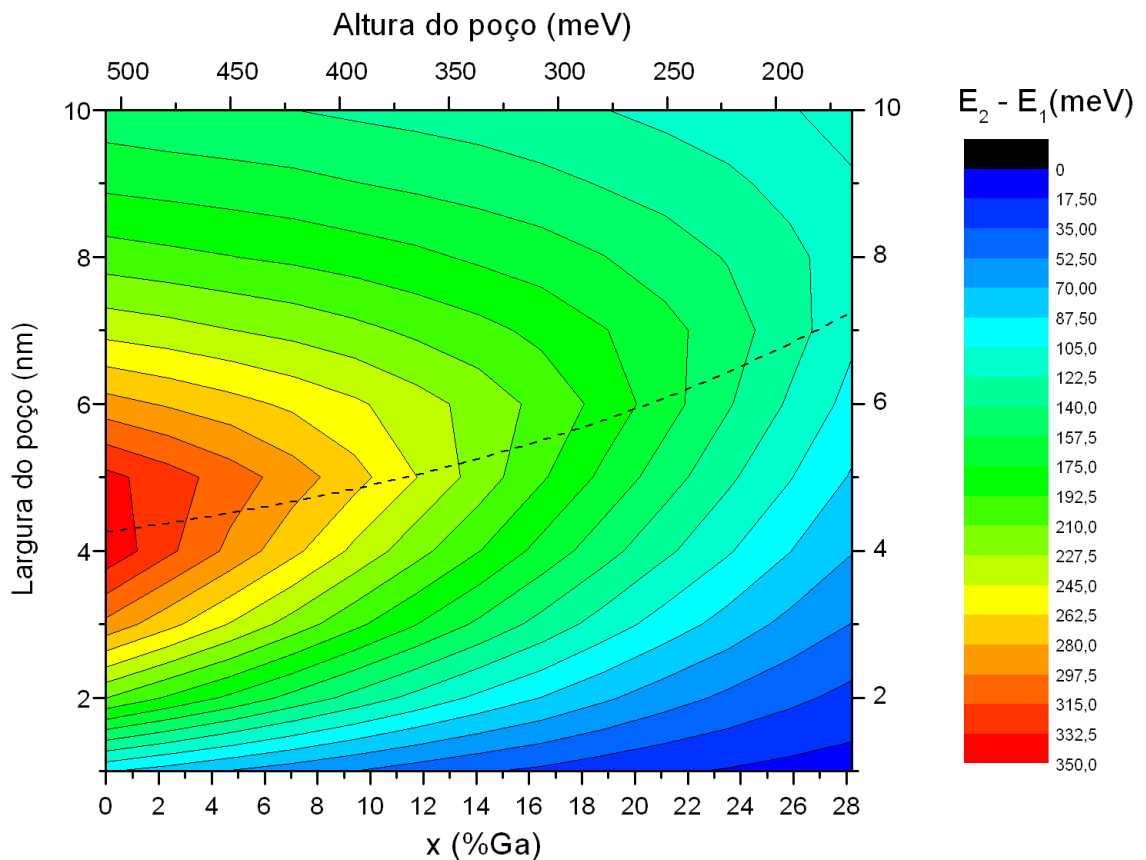


Figura 3.2: Resultados da simulação computacional para a estrutura  $In_{0.53}Ga_xAl_{1-x}As/In_{0.53}Ga_{0.47}As$ : energia de transição entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado em função da largura do poço e da concentração  $x$  de Ga no quaternário. A linha tracejada demarca a posição relativa do primeiro estado excitado: abaixo da linha este está contido na banda de estados contínuos acima da barreira (*B-C QWIPs*), enquanto que acima desta linha este estado se encontra ligado (*B-B QWIPs*).

### 3.1.1 Escolhendo a combinação de materiais apropriada para cada gás

De acordo com os gráficos de absorção mostrados na subseção A.1.8, é possível escolher os comprimentos de onda de absorção que diferenciam os gases entre si. Como geralmente existe mais de uma banda de vibração associada a cada gás na região do infravermelho, algumas destas poderiam se sobrepor às outras, o que dificultaria o processo de identificação daqueles gases. Uma maneira de contornar este problema é colocar mais de um fotodetector para identificar cada gás, selecionando, então, os comprimentos de onda de detecção de acordo com as absorções específicas daquele gás. Felizmente, este não é um problema que acontece com nossos gases, pois estes absorvem em comprimentos de onda diferentes, como pode ser visto na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Possíveis gases de trabalho, seus comprimentos de onda e energias de pico de absorção.

| Gás                   | $\lambda_1(\mu m)$ | $E_1(\text{meV})$ | $\lambda_2(\mu m)$ | $E_2(\text{meV})$ | $\lambda_3(\mu m)$ | $E_3(\text{meV})$ |
|-----------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| <i>NO</i>             | 5,5                | 225               | 6,2                | 200               | 7,8                | 159               |
| <i>CO<sub>2</sub></i> | 2,7                | 459               | 4,2                | 295               | 15,0               | 83                |
| <i>CO</i>             | 4,6                | 270               | 4,8                | 258               |                    |                   |
| <i>SO<sub>2</sub></i> | 7,5                | 165               | 20                 | 62                |                    |                   |
| <i>H<sub>2</sub>S</i> | 8,0                | 155               |                    |                   |                    |                   |

Com estes dados em mãos, basta recorrermos ao gráfico da fig. 3.2 e escolher a melhor estrutura para detectar cada gás. Mas, mesmo com a energia da transição definida, ainda existem muitas possibilidades de escolha de largura do poço e concentração de Ga no quaternário. Pensando na melhor eficiência do dispositivo, as melhores escolhas são aquelas que se encontram próximas da linha pontilhada, uma vez que havendo a fotoexcitação os elétrons escapariam mais facilmente do poço, contribuindo para a corrente. Isto não é uma regra, apenas, talvez, a escolha mais apropriada. Tomando como referência esta linha de pensamento, as melhores sugestões de estruturas para cada gás específico são apresentadas na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Sugestões de escolha dos parâmetros de produção do material para a detecção dos possíveis gases de trabalho.

| (a) NO |        |       |        | (b) CO <sub>2</sub> |        |       |        |
|--------|--------|-------|--------|---------------------|--------|-------|--------|
|        | E(meV) | L(nm) | xGa(%) |                     | E(meV) | L(nm) | xGa(%) |
| NO     | 225    | 5,2   | 13,5   | CO <sub>2</sub>     | 459    | -     | -      |
|        | 200    | 5,5   | 16,5   |                     | 295    | 4,5   | 5,5    |
|        | 159    | 6,1   | 21,5   |                     | 83     |       |        |

| (c) CO |        |       |        | (d) SO <sub>2</sub> |        |       |        |
|--------|--------|-------|--------|---------------------|--------|-------|--------|
|        | E(meV) | L(nm) | xGa(%) |                     | E(meV) | L(nm) | xGa(%) |
| CO     | 270    | 4,8   | 8,5    | SO <sub>2</sub>     | 165    | 6,0   | 20,5   |
|        | 258    | 4,9   | 10,5   |                     | 62     |       |        |

| (e) H <sub>2</sub> S |        |       |        |
|----------------------|--------|-------|--------|
|                      | E(meV) | L(nm) | xGa(%) |
| H <sub>2</sub> S     | 155    | 6,3   | 22,5   |

## 3.2 A estrutura escolhida

O gás escolhido para os estudos iniciais foi o CO<sub>2</sub>. A estrutura mostrada na fig. 3.3-a foi a escolhida para ser utilizada no sistema de detecção deste gás. Neste caso, a sugestão dada na tabela 3.2-b não foi seguida, pois nos baseamos em uma amostra da literatura[36] utilizada para outra aplicação, mas que apresentava o comportamento desejado. Esta amostra contém 50 poços quânticos de  $In_{0,53}Ga_{0,47}As : n(Si)/In_{0,52}Al_{0,48}As$  em sua região ativa. As espessuras nominais do poço e da barreira são de 3nm e 30nm, respectivamente, de maneira que os poços fiquem desacoplados. Os poços são dopados tipo-n com Si para que toda a dinâmica se dê prioritariamente na banda de condução. Camadas de InGaAs:n de 500nm são crescidas antes e depois da região ativa de modo a fazer os contatos elétricos.

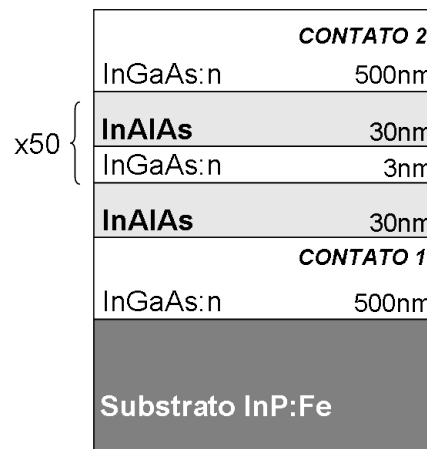


Figura 3.3: Corte transversal da estrutura da amostra 1141, destinada a ser o fotodetector do dispositivo que vai detectar CO<sub>2</sub>.

## 3.3 Produção do fotodetector

### 3.3.1 Crescimento do fotodetector

Para fazer o crescimento do material a ser utilizado como fotodetector, utilizamos o reator de crescimento epitaxial AIX200 da AIXTRON que utiliza a técnica de *MOVPE* (*Metal Organic Vapour Phase Epitaxy*). Com esta técnica é possível controlar as espessuras das camadas crescidas com taxas da ordem de  $\text{\AA}/\text{s}$  e trocar materiais no crescimento das camadas sequenciais, o que traz como resultado a produção de heteroestruturas de altíssima qualidade. Esta técnica, como diz o nome, se baseia na deposição do material de fase vapor na forma de um filme fino em um substrato que serve apenas como base cristalográfica para o crescimento. Para tal fim, as condições de crescimento, tais como temperatura, pressão e os fluxos de gases que contém os elementos desejados, são controladas de maneira a favorecer a ocorrência de reações químicas no interior da câmara que contém o substrato e assim, os produtos das reações, por afinidade com a superfície do substrato, se depositam. Após a difusão das moléculas pelo substrato e posterior adsorção, forma-se uma camada epitaxial do material desejado na forma sólida.

Antes de cada crescimento todos os parâmetros são previamente calculados de forma a tentar obter a estrutura exatamente como desejada. Como em todo procedimento experimental, nem sempre o resultado sai como se previu, muitas vezes o crescimento deve ser refeito, reajustando alguns parâmetros. A este processo damos o nome de calibração. Geralmente cada camada de material diferente requer uma calibração. O histórico de crescimentos do laboratório ao longo do tempo é usado como condição inicial de crescimento para calibração.

Quando se cresce ligas como as descritas na seção 3.1, deve-se saber se a concentração dos elementos, a largura dos poços e a dopagem estão corretos. A medida de caracterização estrutural utilizada para sondar o parâmetro de rede do material da liga é a difração de raios-X. Com ela é possível saber se o material crescido está realmente casado com o do substrato. O casamento dos parâmetros de rede é desejável pois desfavorece a formação de defeitos estruturais na amostra. Como as ligas descritas são de material quaternário, apenas a informação do parâmetro de rede não é suficiente para determinar a concentração de determinado material, uma vez que o determinando estaríamos sobre a linha vertical mostrada na fig. 3.1. A informação complementar necessária é o *gap*

de energia do material crescido. Ela é extraída de medidas de fotoluminescência. Se a camada for dopada, uma medida da concentração dos portadores elétricos deve ser feita. Isto é possível com a medida de efeito Hall, que nos dá como resultado a concentração e o tipo de portador elétrico, bem como sua mobilidade no material. Após estes *feedbacks* novos crescimentos são realizados, ajustando-se os fluxos dos gases apropriados até que se obtenha o material desejado para aquela camada. Um breve resumo destas medidas de caracterização é apresentado a seguir:

### •Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X é de fundamental importância no processo de crescimento de uma amostra. Através dela estabelecemos se uma camada de determinado material que foi crescida em cima de outro está realmente casada com o mesmo e medimos sua espessura. Esta técnica é baseada na interferência observada no feixe de raio-X refletido nos sequenciais planos cristalinos da amostra, como pode ser visto na fig. 3.4. Com a informação da orientação cristalina do substrato em relação ao feixe é possível obter o parâmetro de rede dos materiais contidos na amostra. A lei de Bragg (eq. 3.1) relaciona o comprimento de onda  $\lambda$  do feixe de raio-X incidente, seu ângulo de incidência  $\theta$ , a ordem de difração  $n$  observada e a distância  $d$  entre os planos cristalinos.

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (3.1)$$

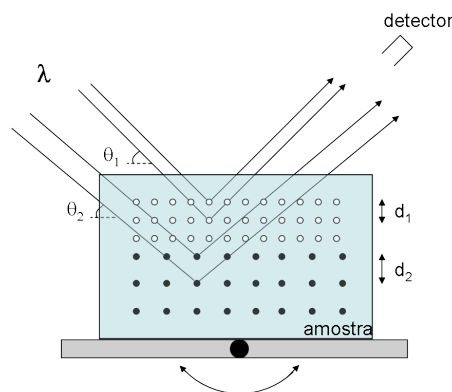


Figura 3.4: Esquema da medida de difração de raio-X em uma amostra contendo dois diferentes tipos de materiais.

Esta relação é obtida da condição de interferência construtiva entre os raios refletidos nos subsequentes planos cristalinos da amostra. Um material de distância interplanar  $d_1$



gera uma condição de interferência construtiva no feixe incidente quando atingido em um ângulo  $\theta_1$ . O análogo se dá com um material de distância interplanar  $d_2$ , porém em um ângulo  $\theta_2$ .

No difratômetro QC2a da *Bede Scientific*, a medida é feita com o detector e a fonte de raios-X fixos, uma plataforma gira a amostra em relação ao detector e à fonte, assim o espectro é obtido para os diferentes ângulos. O resultado obtido é como o mostrado na fig. 3.5, onde observa-se uma amostra de materiais descasados, que serviu de calibração para o crescimento da amostra final, como será descrito em 3.3.1. Como a relação 3.1 explicita, as distâncias interplanares dependem apenas dos ângulos para um dado comprimento de onda, por isso, sempre que vê-se um pico no espectro de difração de raios-X significa que uma nova família de planos foi encontrada na amostra. Através da análise destes picos, um *software* calcula os parâmetros de rede dos materiais e seu descasamento relativo (fig. 3.5 à esquerda) e com a análise das franjas de interferência geradas por reflexões na própria camada laminar superior (fig. 3.5 à direita) calcula-se sua espessura.

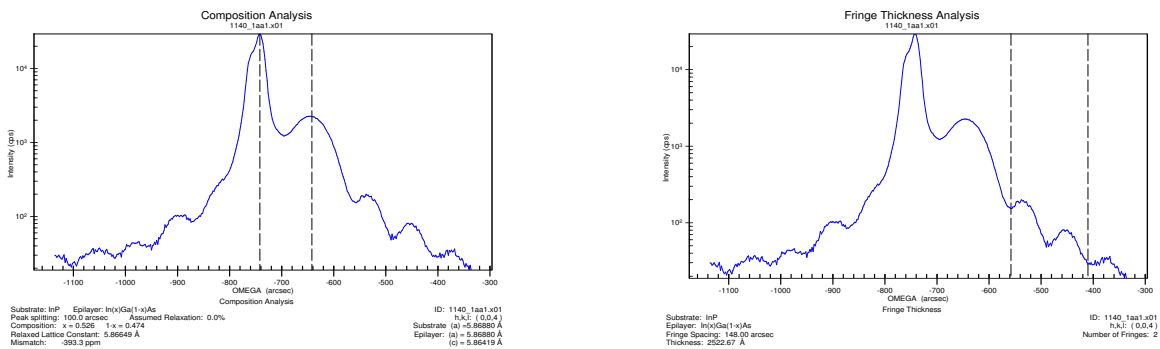


Figura 3.5: Medida de difração de raios-X da amostra 1140, que serviu de calibração para a amostra final. Esquerda: Espectro de raios-X e análise do descasamento dos materiais. Direita: Análise das franjas de interferência na camada de InAlAs para o cálculo de sua espessura.

### •Fotoluminescência

Através da incidência de um feixe de laser de alta energia (comparada às energias de *gap* dos diferentes materiais contidos na amostra), os elétrons das bandas de valência dos diferentes materiais são excitados para as respectivas bandas de condução. Após o processo de relaxação (perda de energia por colisões com os átomos da rede), estes elétrons

tendem a se recombinar com buracos da banda de valência. Esta recombinação é radiativa e a radiação emergente da amostra, a luminescência, tem a informação dos *gaps* de energia dos diferentes materiais contidos na amostra. Este processo é ilustrado na fig. 3.6.

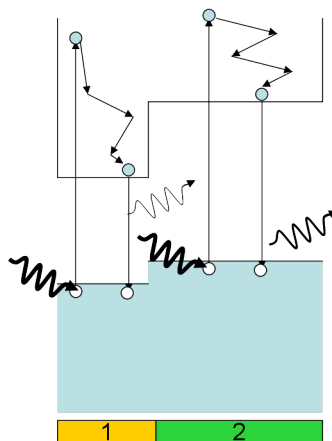


Figura 3.6: Esquema ilustrativo da medida de fotoluminescência.

A montagem experimental para a medida de fotoluminescência é mostrada na fig. 3.7. Após o processo de luminescência ocorrer, a luz é guiada através de lentes até um módulo monocromador, onde uma grade de difração decompõe a luz incidente em seus diversos comprimentos de onda. Esta luz monocromatizada é detectada por um detector, gerando um sinal de certa intensidade. A informação da posição da grade de difração é fundamental para distinguir o comprimento de onda da luz que chega ao detector. Com estas informações o espectro de fotoluminescência é gerado.

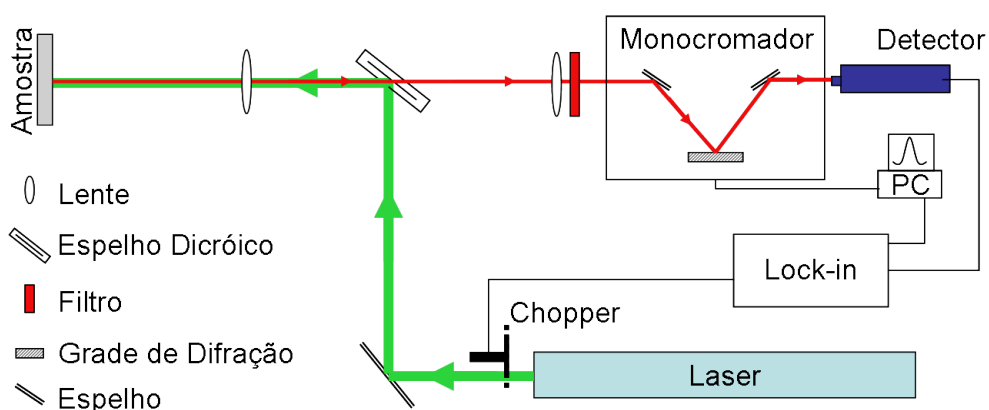


Figura 3.7: Esquema da montagem para medida de fotoluminescência.

### •Efeito Hall

Com a técnica experimental baseada no efeito Hall obtemos informações sobre os portadores de carga nas camadas de uma amostra. Com esta medida conseguimos saber que tipo de portador é majoritário em determinada camada de material semiconductor, se elétrons ou buracos. A densidade de portadores e a mobilidade destes naquela camada também são obtidas. Cabe lembrar que a medida deve ser realizada diretamente na camada da qual se deseja obter estas informações.

Para obter as informações desejadas com a medida de efeito Hall, a fazemos na configuração de Van der Pauw[37]. É sugerido que se faça os contatos elétricos como mostrado na fig. 3.8, a fim de que se obtenha de maneira mais confiável a resistência de folha  $R_s$  e a voltagem Hall  $V_H$ .

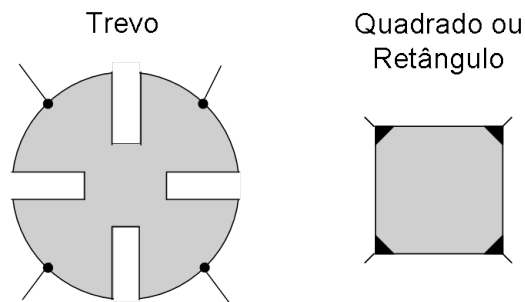


Figura 3.8: Sugestão de preparação dos contatos elétricos para a medição do efeito Hall na configuração de Van Der Pauw[37].

A resistência de folha é calculada através da equação 3.2 a partir das medidas de voltagem e corrente nas diferentes configurações mostradas na fig. 3.9(a).

$$e^{-\pi R_A/R_s} + e^{-\pi R_B/R_s} = 1 \quad (3.2)$$

Na fig. 3.9(b) pode-se ver um esquema da medida de efeito Hall, feita no *Hall System* da BIO RAD. É feita aplicando-se um campo magnético na direção perpendicular ao plano que contém os contatos elétricos. Ao se passar uma corrente entre os contatos 1 e 3, por exemplo, uma voltagem será observada entre os contatos 2 e 4 da amostra. Com a aplicação do campo magnético, os portadores que se dirigiam ao contato elétrico de coleta da corrente, passam a sofrer uma força magnética na direção perpendicular a de seu movimento, sendo defletidos em direção aos contatos elétricos vizinhos. Com o passar do tempo, o campo elétrico gerado por estes portadores aumenta e conseqüentemente

a força elétrica por ele gerada nos portadores itinerantes. Como esta força é oposta à magnética, a deflexão dos portadores se encerrará quando o equilíbrio entre as forças for atingido. A voltagem na qual o equilíbrio se dá é chamada de voltagem Hall.

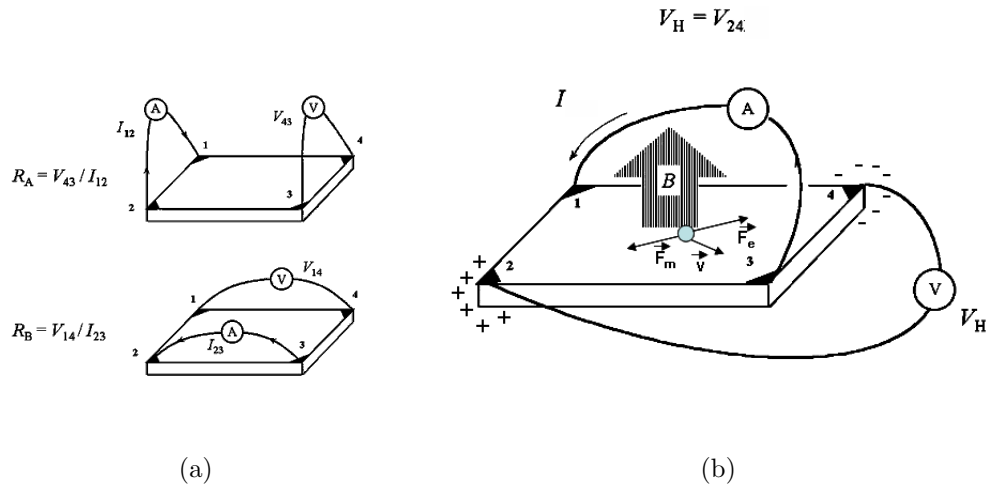


Figura 3.9: (a) Esquema de medida de resistência de folha com o método de Van der Pauw ;(b) Esquema de medida de efeito Hall.

A partir da voltagem Hall é possível obter as informações desejadas. Seu sinal indica que tipo de portador é majoritário na amostra. A partir dos valores ajustados da corrente elétrica  $I$  e do campo magnético aplicado  $B$  e da voltagem Hall medida, é possível calcular a densidade de portadores  $\rho$  da amostra através da equação 3.3.

$$\rho = \frac{IB}{q|V_H|} \quad (3.3)$$

Uma vez obtida a densidade de portadores majoritários na amostra e a resistência de folha torna-se fácil a obtenção da mobilidade  $\mu$  dos portadores na amostra. A equação que os relaciona pode ser vista em 3.4.

$$\mu = \frac{1}{q\rho R_s} \quad (3.4)$$

#### •Calibração de crescimento da amostra 1141

Como a amostra 1141 é feita apenas dos materiais ternários  $In_{0.52}Al_{0.48}As$  e  $In_{0.53}Ga_{0.47}As : n(Si)$ , a calibração de seu crescimento consistiu apenas em ajustar os parâmetros de rede de maneira a estarem casados com o do substrato de InP e otimizar o nível de dopagem do poço. As amostras 1033, 1035 e 1138 contém o ternário InAlAs

e foram usadas para a calibração do fluxo de precursor de Al no crescimento. A fig. 3.10 ajuda a entender melhor o processo de calibração. As amostras 1033 e 1035 foram crescidas como testes iniciais e seus descasamentos medidos através de difração de raios-X, explicada em 3.3.1. Através destes dados ajusta-se uma reta empírica e observa-se através desta qual seria o fluxo de Al necessário a fazer com que o descasamento fosse nulo. Cresce-se uma nova estrutura (1138) com este valor teórico e observa-se se o descasamento realmente foi nulo. Neste caso não foi. Com a mesma inclinação da reta anterior, traça-se uma nova reta a partir do ponto obtido com a amostra anterior, obtendo um novo valor para o fluxo de Al, que neste caso é algo próximo de 15,8 sccm, que foi o valor usado para o crescimento da mostra final. O mesmo procedimento é feito com o InGaAs:n e é mostrado na fig. 3.10.

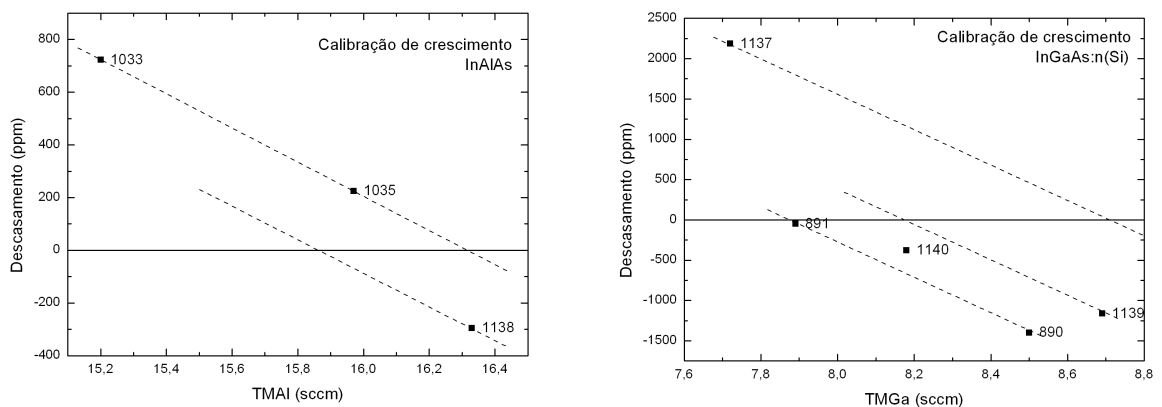


Figura 3.10: Calibração do fluxo dos precursores de Al e Ga no crescimento da amostra 1141.

A calibração da dopagem não foi tão rigorosa. Existe uma faixa de valores aceitável para a concentração de portadores na amostra. Estes valores têm que ser tais que não façam o dispositivo final ser subaproveitado (baixa concentração de elétrons em relação ao número de fótons incidentes) e nem insiram muitos defeitos estruturais na amostra (alta concentração de impurezas no material gerando centros de recombinação e espalhamento), o que também prejudicaria a eficiência do dispositivo. O ideal a ser feito é preparar alguns dispositivos onde os níveis de dopagem são variados e assim verificar qual destas gerou a melhor performance final. Este seria o valor ótimo de dopagem. Satisfizemos-nos com a concentração de elétrons de  $2.18 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , que é um valor aceitável dentro dos padrões deste tipo de dispositivo e foi o valor usado no artigo original[36].

### 3.3.2 Processamento do fotodetector

Uma vez crescido o material, faz-se necessário aplicar uma série de técnicas de maneira a definir o fotodetector em si e fazê-lo comunicar-se ao “mundo exterior”. Esta série de técnicas, o processamento, é como o processo de definição de uma escultura, onde precisamos dar uma forma a um material “cru”.

Observando a fig. 3.3 percebe-se que um dos materiais destinados a servir de contato elétrico está enterrado sob diversas camadas de outros materiais. Para acessar esta camada e posteriormente metalizá-la é necessário corroer os materiais que estão acima. Esta corrosão deve ser seletiva, apenas nas regiões de acesso aos contatos elétricos. Para realizá-la deve-se proteger as regiões que não serão corroídas. Como geralmente são usados ácidos combinados com outros componentes para efetuar esta corrosão (corrosão por via úmida - *wet etching*), a proteção destas regiões deve ser feita com um material que seja neutro, ou seja, não reaja quimicamente com estes. Este material é o fotoresiste, uma resina fotossensível cuja solubilidade em determinado solvente depende da exposição à luz, completamente neutra às combinações de ácidos que usamos.

Para definir as regiões a se proteger, utiliza-se a técnica de (foto)litografia para processamento positivo<sup>1</sup>: o fotoresiste, após aplicação e posterior fixação na amostra (fig. 3.11-a), é sensibilizado pela luz ultravioleta (UV) através de uma máscara (fig. 3.11-b). Esta máscara contém o padrão que se deseja passar para a amostra, definindo as regiões que ficaram expostas à corrosão e as regiões protegidas. Após exposição por determinado período de tempo, a amostra é mergulhada na solução reveladora que contém o solvente do fotoresiste (fig. 3.11-c) a fim de removê-lo das regiões sensibilizadas.

Após definida a região de corrosão, a amostra é mergulhada numa solução ácida contendo  $H_3PO_4 : H_2O_2 : H_2O$  na proporção de 1:8:37 (fig. 3.11-d). Com o ambiente a 25°C espera-se que a taxa de corrosão seja de 300 nm/min devido a calibrações prévias. É fundamental a presença do agente oxidante, neste caso o peróxido, na solução, sem o qual a corrosão não ocorre. Após atingir a espessura desejada, observada com a ajuda de um perfilômetro, a amostra é lavada para remoção dos resíduos ácidos. O fotoresiste é, enfim, retirado com acetona (fig. 3.11-e). Este formato (fig. 3.11-f), onde o fotodetector fica

---

<sup>1</sup>os termos positivo e negativo se referem a porção de fotoresiste que fica na amostra. Se o fotoresiste ficar nas regiões referentes às partes opacas da máscara, isto é, sair das regiões em que foi exposto à luz, a este processo se dá o nome de positivo. Caso contrário, negativo.

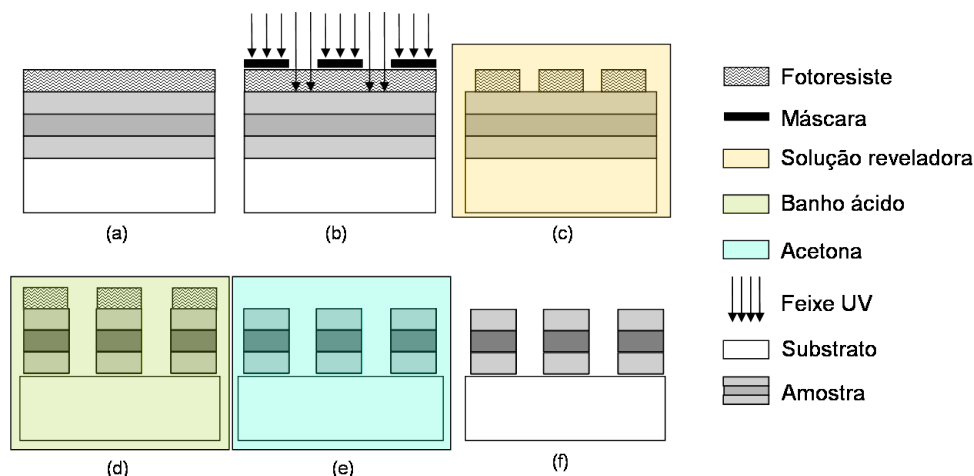


Figura 3.11: Detalhamento do processamento positivo: (a) Colocação e fixação do fotoresiste; (b) Exposição à luz UV através de uma máscara; (c) Remoção do fotoresiste sensibilizado com solução reveladora; (d) Corrosão com solução ácida; (e) Remoção do fotoresiste com acetona e (f) Aspecto final da amostra.

definido a partir do contato elétrico inferior e a corrente tende a passar por seu “corpo” até o contato superior ou vice-versa, é chamado de “mesa”. O processo de obtenção das “mesas” pode ser acompanhado na tabela 3.3.

| Processo                     | Material utilizado                 | T (°C)   | t (s)     | Procedimento   |
|------------------------------|------------------------------------|----------|-----------|--|
| Limpeza da superfície        | TCE, acetona, IPA                  | 150      | 300 cada  | Mergulhar a amostra pelo tempo indicado na ordem mencionada.   |
| Secagem                      | Chapa                              | 110      | 300       |  |
| Colocação do HMDS (opcional) | HMDS                               | Ambiente | 40        | Pingá-lo na amostra inteira, colocá-la no spinner e acioná-lo a 4000rpm pelo tempo indicado em ambos os casos. |
| Colocação do fotoresiste     | Fotoresiste<br>AZ5214-E            | Ambiente | 40        |  |
| Fixação do fotoresiste       | Chapa                              | 91       | 300       |  |
| Alinhamento e Exposição      | Fotoalinhadora                     | Ambiente | 400       | Alinhar a 1ª máscara com a região desejada da amostra e expor ao UV pelo tempo indicado.                       |
| Revelação                    | Solução Reveladora                 | Ambiente | 45        | Mergulhar a amostra pelo tempo indicado.   |
| Corrosão (taxa 300nm/min)    | $H_3PO_4 : H_2O_2 : H_2O$ (1:8:37) | 25       | 280       | Mergulhar a amostra pelo tempo indicado.   |
| Remoção do fotoresiste       | Acetona                            | 150      | 120 + 120 | Mergulhar a amostra pelo tempo indicado, passando-a a outro béquer também com acetona pelo mesmo tempo.        |
| Remoção da acetona           | IPA                                | 150      | 120       |  |

Tabela 3.3: Passo-a-passo do processamento positivo

A etapa subsequente seria a metalização dos contatos elétricos. Porém, se esta fosse

feita com a amostra saída do processo anterior, o metal, que se agrega na superfície inteira de maneira não seletiva, iria cobrir as laterais da mesa, criando assim um curto circuito entre os contatos elétricos. Deve-se, então, antes de expor a amostra à metalização, proteger as bordas das mesas. Isto também é feito com fotoresiste (fig. 3.12-a), através do mesmo processo descrito na sequência anterior (figs. 3.11:(a)-(f)), porém com uma segunda máscara. A remoção do fotoresiste das áreas a se metalizar nem sempre é completa, por isso, antes de seguir para a metalizadora FL400 da *Edwards*, a amostra é submetida a plasma de oxigênio por 60s e posterior banho ácido de  $HCl : H_2O$  (1:1) por 45s para remoção de qualquer resíduo de óxido que possa ter sido formado pelo plasma.

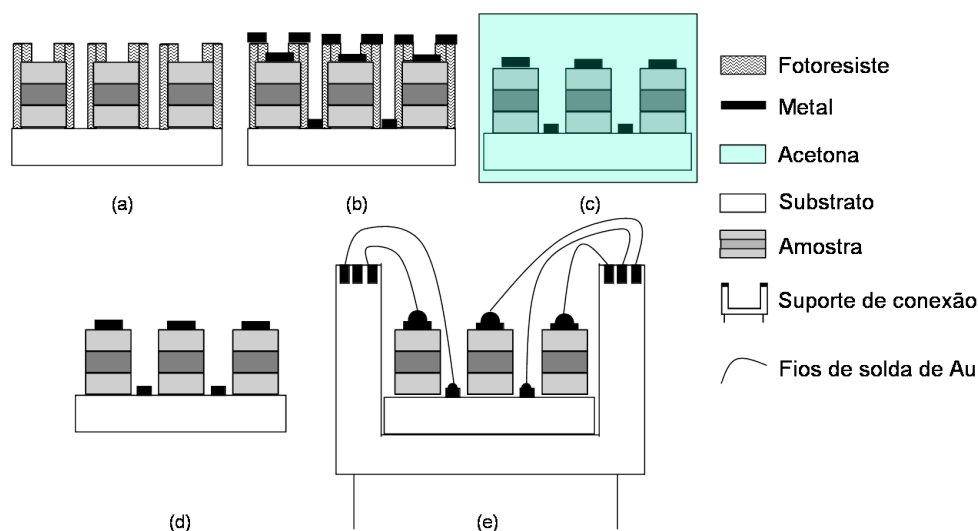


Figura 3.12: Detalhamento da metalização dos contatos elétricos: (a) Colocação do fotoresiste nas áreas a serem protegidas; (b) Metalização; (c) *Lift-off*; (d) Aspecto da amostra metalizada; (e) Soldagem com fios de Au no suporte de fixação.

Após a remoção dos óxidos, a amostra deve seguir imediatamente para a metalizadora, onde receberá uma combinação de metais de maneira a formar uma liga. Os metais componentes desta liga devem ser escolhidos de maneira que sua junção com o material semiconductor dopado da amostra forme um contato ôhmico<sup>2</sup>. A seleção de metais e espessuras para a formação da liga foi a seguinte: Ti (10nm), Au (5nm), Ge (3nm), Ni (10nm) e Au (200nm). As fontes metálicas ficam em cadinhos dentro da metalizadora e são evaporados por *sputtering* eletrônico. É necessário alto vácuo para que este processo

<sup>2</sup>Para formar um contato ôhmico e não uma barreira Schottky a função trabalho do material semiconductor dopado e do metal devem satisfazer certas condições: Para semicondutores dopados tipo n, a função trabalho deve ser maior que o do metal.



ocorra com o mínimo de impurezas possível, a fim de não prejudicar a qualidade dos contatos elétricos. Após a metalização (fig. 3.12-b) a amostra segue para o processo de *lift-off*, onde o metal é retirado das regiões onde não há contatos elétricos. Isto é feito retirando-se o fotoresiste que há por baixo do metal e que servia justamente de proteção para que o metal não aderisse na amostra. Para retirar o fotoresiste utiliza-se seu solvente: a acetona (fig. 3.12-c). Já com os contatos elétricos metalizados (fig. 3.12-d), a amostra é fixada a um suporte, que servirá para proteger a amostra e conectá-la ao mundo exterior através de conexões elétricas feitas mediante soldagem com fios de Au (fig. 3.12-e).

### 3.3.3 Acoplamento com a luz

Como mencionado no capítulo 2, o acoplamento com a luz nos *QWIPs* não é tão trivial, uma vez que estes dispositivos não absorvem radiação com incidência normal ao plano dos poços. Para fazer este acoplamento utilizamos duas técnicas nas quais a luz incide pelo substrato. Numa delas o substrato é polido de maneira a formar um ângulo de  $45^\circ$  com a sua base, como mostrado na fig. 3.13(a). Com isto, consegue-se que parte dos fótons incidentes tenha uma componente não-nula do campo elétrico na direção de crescimento do material. Na outra técnica, uma grade de difração é definida no topo da amostra e o substrato é polido de maneira a ficar menos espesso, diminuindo-se, assim, as perdas, como pode ser visto na fig. 3.13(b). Com isso, ao incidir pelo substrato, a luz segue em direção à grade de difração, onde será espalhada. Quando o período da grade de difração é comparável ao comprimento de onda dentro do semicondutor ( $d \equiv \frac{\lambda}{n}$ ), a primeira ordem de difração se propaga quase paralelamente à superfície, fazendo com que haja uma apreciável componente do campo elétrico na direção de crescimento da amostra[38][39].

#### •Polimento a $45^\circ$

Para polir o substrato num ângulo de  $45^\circ$  com sua base utilizamos um suporte. Este suporte, que pode ser visto na fig. 3.14, é uma peça de alumínio e contém canaletas cortadas de maneira que amostra fique no ângulo desejado. A amostra é colada em uma das canaletas com a face processada voltada para baixo, ficando com um pedaço do substrato para fora.

Com a amostra fixada no suporte, um primeiro polimento grosseiro é feito com uma

---

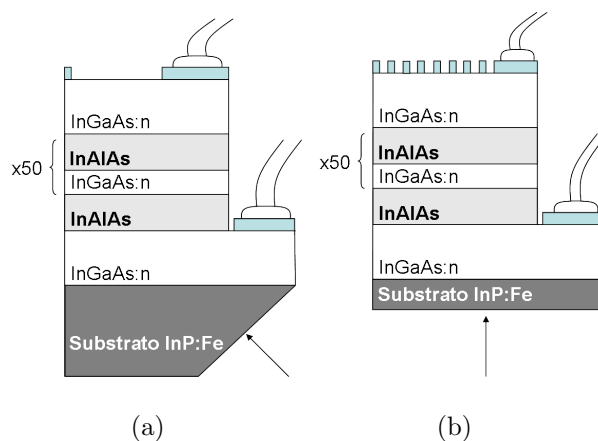


Figura 3.13: Corte transversal das amostras após todo o processamento com os respectivos esquemas de acoplamento com a luz: (a) Polimento a  $45^\circ$  e (b) Grade de difração.

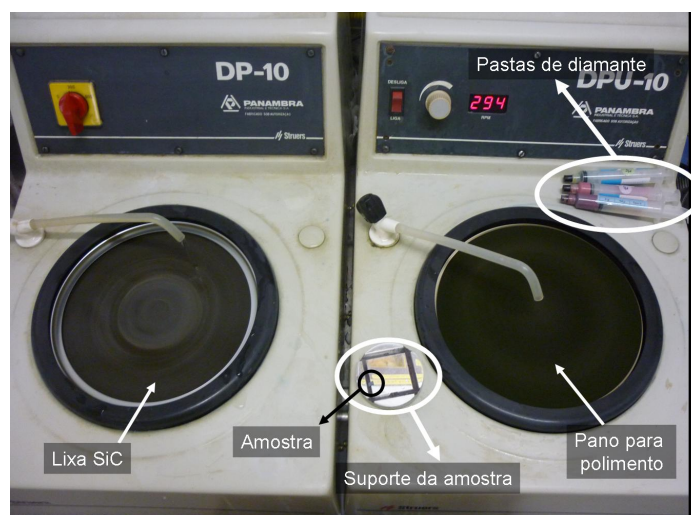


Figura 3.14: Aparato experimental utilizado para realizar o polimento na amostra. A máquina da esquerda está com a lixa de SiC para o polimento mais grosseiro. A da direita está com um dos panos utilizados nos polimentos mais finos, feitos com pasta de diamante de diversas granulaturas. No detalhe vê-se o suporte com a amostra inclinada a  $45^\circ$ .

lixa de carbeto de silício (SiC) 600. Após a lixa, a amostra é polida por grãos de diamante de diferentes granulaturas contidos em uma pasta, que é espalhada em um pano. Após, umedece-se o pano com álcool etílico. Os panos e as pastas são fabricados pela Arotec. Os diâmetros médios dos grãos utilizados foram de 3, 1 e  $0,25 \mu\text{m}$ , respectivamente, em três processos sequenciais. Esta sequência é feita para obter um polimento bem liso e sem riscos. Após cada processo a face polida era observada em um microscópio a fim de atestar a qualidade do polimento e, assim, passar para o processo seguinte. A granulatura

final define a rugosidade da superfície. A granulatura de  $0,25 \mu m$  foi escolhida para que a luz com o comprimento de onda desejado (próximo de  $4 \mu m$ ) incida na amostra sem sofrer muito espalhamento na superfície. O polimento é feito em uma politriz metalográfica da marca Panambra, onde um disco que contém a lixa ou os panos gira a uma velocidade de rotação controlada. O suporte com a amostra é voltado para baixo e com seu próprio peso força a amostra contra a lixa ou o pano. A fim de homogeneizar o polimento, movimentos circulares eram feitos enquanto a amostra era polida.

#### •Grade de difração

A grade de difração definida no topo da amostra pode ser feita antes ou depois da corrosão. Seu processamento segue, basicamente, o mesmo guia dado na tabela 3.3, mudando-se apenas a forma de sensibilização do fotorresiste. Assim como na microscopia óptica, o limite da resolução da região sensibilizada devido a exposição à luz através da máscara é dada pela difração. Com o método tradicional, detalhado na seção 3.3.2, a resolução máxima alcançada é de linhas ou pontos da ordem de micrometros. Como os padrões desejados para a grade contém dimensões menores que este limite, a sensibilização do fotorresiste foi feita com um *Laser Writer*, equipamento que emite um feixe de laser ultravioleta e com este vai desenhando o padrão desejado.

As dimensões nominais da grade de difração são, de acordo com a fig. 3.15(a):  $a = b = 500nm$  e  $P1 = P2 = 1000nm$ . O resultado experimental obtido pode ser visto na fig. 3.15(b). Pela figura, percebe-se que o limite desta técnica também foi atingido, pois ao invés de quadrados foram impressos círculos, que, provavelmente, foram disparos únicos de laser.

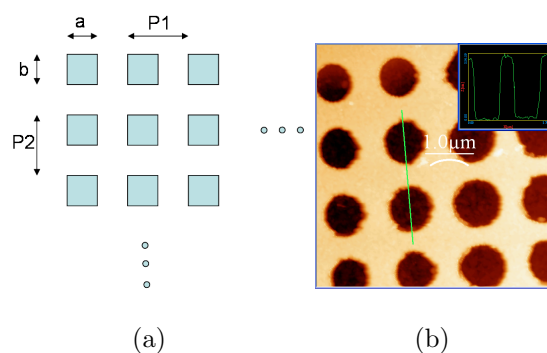


Figura 3.15: (a) Dimensões nominais da grade de difração impressa no topo da amostra e (b) Padrão obtido experimentalmente com a *Laser Writer*.

## 3.4 Caracterização do fotodetector

Após todo o processo de produção do dispositivo fotodetector, faz-se necessário a caracterização do mesmo. Esta servirá para atestar sua funcionalidade e possibilita o estudo da dinâmica dos portadores na estrutura. Se o dispositivo for realmente funcional na faixa de comprimentos de onda desejado, estas medidas de caracterização servirão para escolher as melhores condições de operação do fotodetector. As condições testadas durante o processo de caracterização foram a temperatura e a voltagem aplicada no dispositivo.

A caracterização foi feita a partir de medidas de fotocorrente e de corrente de escuro. Estas duas medidas são bastante parecidas, a diferença é que uma delas é feita sem a presença de luz. Nas duas medidas o dispositivo era posto em um criostato a fim de controlar sua temperatura.

### 3.4.1 Corrente de escuro

Num dispositivo semicondutor a densidade de portadores de carga disponíveis para conduzir corrente elétrica depende fortemente da temperatura (subseção 2.4.2). Considerando que a informação desejada do fotodetector é a fotocorrente, ou seja, a resposta elétrica gerada mediante a incidência de luz, a corrente gerada através dos portadores térmicos na ausência da luz (corrente de escuro) é um *background* “indesejado” e torna-se uma condição limitante de operação do fotodetector. A caracterização da corrente de escuro em função da temperatura torna-se, então, um elemento indispensável no entendimento do funcionamento do fotodetector.

A medida de corrente de escuro é feita com um aparelho analisador de parâmetros da marca HP, o *4145B semiconductor parameter analyzer*. Este aparelho, simplesmente, aplica uma voltagem nos terminais da amostra e mede a corrente. A vantagem de usar este aparelho é que este mede correntes baixíssimas, da ordem de pA. A temperatura da amostra é controlada pelo *331 Temperature Controller* da *LakeShore* em um criostato, onde consegue-se atingir a temperatura de 18,5K, e a partir desta as medidas são tomadas até a temperatura ambiente. Para obter uma blindagem térmica mais efetiva da amostra usamos um *heat shield*. Como o mesmo é usado para as medidas de fotocorrente, contém buracos para a passagem da luz. Para evitar que a luz chegue à amostra, eles foram fechados com folhas de papel alumínio. Este procedimento ajuda muito no processo de

---

diminuição da temperatura, sem ele a amostra chega apenas a temperaturas próximas a 40,0K. Uma fotografia apresentando a configuração da medida é mostrada na fig. 3.16.

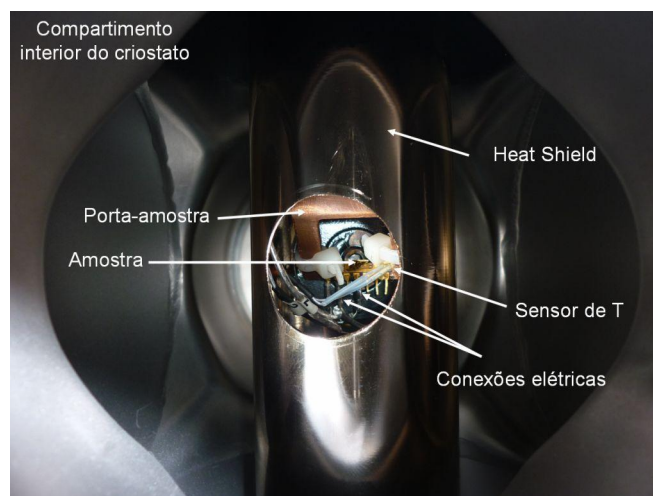


Figura 3.16: Fotografia do compartimento interior do criostato. Nesta foto os buracos não foram tapados com as folhas de papel alumínio para visualização.

### 3.4.2 Fotocorrente

A medida de fotocorrente é feita em duas configurações: com um monocromador e com um FTIR (do inglês *Fourier Transform InfraRed*). Com as duas configurações é possível decompor a medida de fotocorrente em um espectro, analisando a contribuição de cada comprimento de onda separadamente para a corrente total. Cabe ressaltar que as duas medidas são feitas baseadas em conceitos físicos diferentes, portanto não são ambíguas, mas sim, complementares. Esta medida de caracterização também é feita no criostato, tornando possível o controle da temperatura ( $T$ ). Outro parâmetro que podemos variar é a voltagem ( $V$ ) aplicada aos terminais da amostra. Com os espectros de fotocorrente em mãos e suas variações devido a mudanças nas condições ( $T$  e  $V$ ) da amostra é possível analisar a dinâmica dos portadores na amostra: estudar o comportamento das populações em cada nível, estudar o mecanismo de extração do portador do poço, etc.

Como os gases atmosféricos absorvem a radiação infravermelha na região de comprimentos de onda de interesse (fig. 1.4) faz-se necessário um sistema de purga destes gases. Na montagem com o FTIR isto foi possível, mas na com o monocromador, não. Cabe ressaltar também que todo o sistema: a forma do espectro da luz emitida pela lâmpada, as transmitâncias dos espelhos e lentes, etc, tem grande influência no espectro de fotocorrente

observado.

As medidas de fotocorrente dependem fortemente do alinhamento óptico do sistema, não podendo, portanto, serem comparadas as intensidades de medidas feitas em diferentes situações. Este alinhamento é feito antes das medidas serem tomadas, pois uma vez realizado não se pode mexer no sistema, ao custo de ter que realizá-las do começo novamente.

#### •Montagem com monocromador

Nesta medida a luz emitida por uma lâmpada (dependendo da parte do espectro a ser observado a lâmpada muda), decomposta em seus diversos comprimentos de onda por uma grade de difração, é direcionada a amostra. Para obter uma boa eficiência diversos componentes ópticos (espelhos, lentes, etc) são utilizados para guiar a luz. Para realizar o alinhamento a grade de difração é colocada na condição de ordem zero de difração, isto é, numa posição em que atua como espelho e os componentes ópticos são micrometricamente ajustados a fim de maximizar a quantidade de luz que chega na amostra (e consequentemente a resposta da amostra).

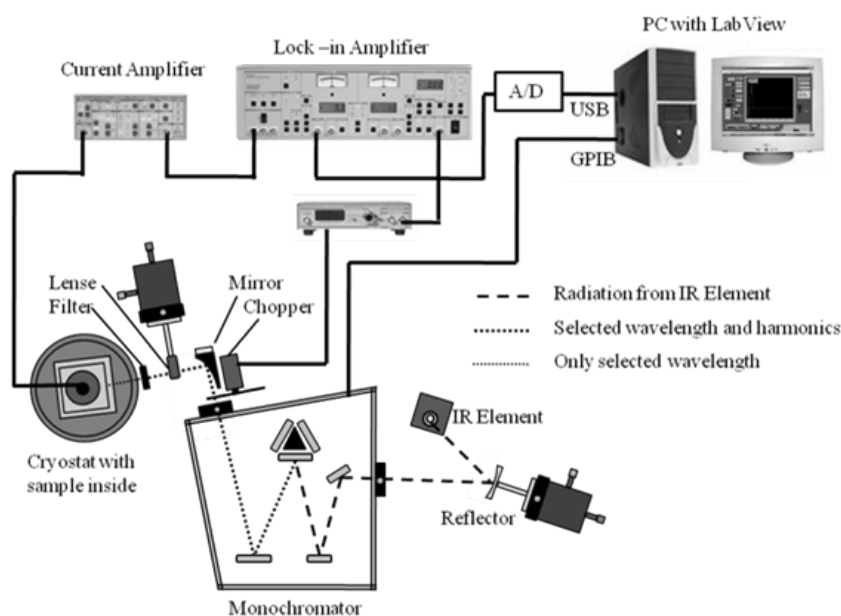


Figura 3.17: Esquema experimental da medida de fotocorrente com o monocromador.

A resposta da amostra é dirigida ao pré-amplificador de transimpedância SR570 da SRS e depois segue para o amplificador do tipo *Lock-in* SR530, também da SRS. Para chavear a luz em frequência que servirá de referência para o *Lock-in* usa-se um *chopper*

mecânico. O pré-amplificador de transimpedância é um aparelho que converte a corrente vinda da amostra em uma voltagem pré-amplificada legível pelo *Lock-in*. Através dele também é possível aplicar uma voltagem nos terminais da amostra. Os detalhes da montagem experimental podem ser vistos na fig. 3.17.

#### •Montagem com FTIR

Nesta medida a luz emitida por uma lâmpada, que está dentro do aparelho FTIR 8700 da marca *Thermo Nicolet*, passa por um interferômetro de Michelson e depois segue em direção a amostra. O interferômetro de Michelson (fig. 3.18) serve para separar o feixe incidente em dois outros e fazê-los interferir. A separação dos feixes é feita com um *beamsplitter*. Os feixes seguem para braços distintos no interferômetro. Os dois contêm um espelho, sendo um fixo e o outro móvel. Após refletirem, voltam ao *beamsplitter*, interferindo e seguindo em direção a amostra.

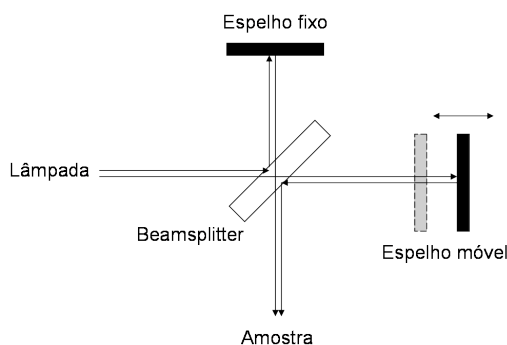


Figura 3.18: Esquema ilustrativo do interferômetro de Michelson.

O feixe, que contém o padrão de interferência, passa por componentes ópticos antes de atingir a amostra e gerar uma corrente elétrica. Esta corrente é enviada ao pré-amplificador de transimpedância e a voltagem de saída deste é enviada ao FTIR. A corrente é coletada em função da diferença de caminho óptico dos dois feixes. A transformada de Fourier deste sinal (feita por um computador) resulta em um espectro de intensidades de corrente em função do número de onda da luz incidente, que é facilmente convertido em seu comprimento de onda ou sua energia. Para realizar o alinhamento, a voltagem de saída do pré-amplificador é enviada ao *Lock-in* e um chopper mecânico é colocado no caminho óptico da luz. Os componentes ópticos são micrometricamente ajustados a fim de maximizar a luz que chega na amostra (e conseqüentemente a resposta da amostra). Após o processo de alinhamento, o chopper mecânico é retirado e o sinal volta a ser en-

viado ao FTIR. Os detalhes da montagem experimental podem ser vistos na fotografia mostrada na fig. 3.19.

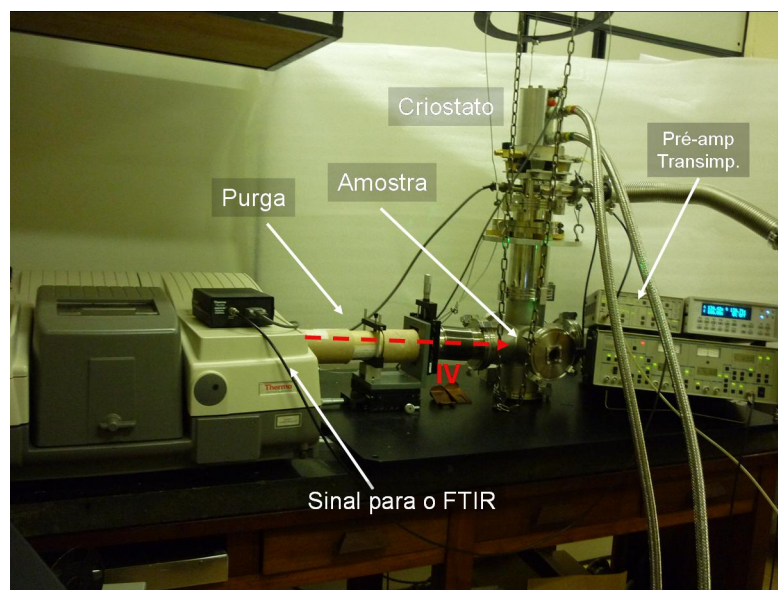


Figura 3.19: Fotografia do esquema experimental da medida de fotocorrente com o FTIR.

### 3.5 Espectro de absorção do gás carbônico

A técnica que utilizamos para caracterizar o gás foi a espectroscopia de infravermelho. Com ela conseguimos obter o espectro de absorção do gás em estudo em função de sua concentração. Para controlar este parâmetro, o gás é colocado em uma célula gasosa, onde é possível controlar sua temperatura. Para variar a concentração do gás investigado, no caso o  $CO_2$ , este é misturado com ar sintético (composto por  $O_2$  e  $N_2$ ) em um sistema de mistura e controle de gases. Este sistema pode ser visto na fig. 3.20.

A faixa de concentrações utilizada foi de 0 a 700 ppm, uma vez que em concentrações mais elevadas a absorção do  $CO_2$  no comprimento de onda de  $4,2 \mu m$  satura para a célula gasosa de 10 m de caminho óptico. Inicialmente tentamos utilizar um rotâmetro para o controle do fluxo do  $CO_2$ , assim como no de ar sintético. Este permitia o controle do fluxo entre 0 e 13 l/min com passos de 0,25 l/min. A concentração mínima obtida com este conjunto de aparelhos foi de 1,89%, ou 18.900 ppm, que já era alta demais para podermos observar uma variação razoável no espectro de absorção do gás. Para contornar este problema instalamos no lugar do rotâmetro um controlador de fluxo de massa (MFC - *Mass Flow Controller*) que controla eletronicamente o fluxo entre 0 e 10 ml/min. Para





Figura 3.20: Sistema montado para realizar a mistura e controle dos gases.

realizar este controle tivemos que montar um circuito eletrônico e acoplá-lo ao MFC. Com isto, a concentração mínima (limite inferior de operação do MFC) obtida foi de 11,3 ppm. Toda a montagem do sistema misturador e os procedimentos realizados para o controle do fluxo do gás carbônico com o MFC estão melhor descritos no apêndice B. As medidas foram tomadas com o gás em fluxo.

O mesmo aparelho FTIR foi utilizado para fazer as medidas de absorção. A diferença é que o feixe de luz que contém o padrão de interferência atravessa a célula gasosa, interage com o gás e depois segue para um detector interno do FTIR (o FTIR dá esta opção, ou usa-se o detector interno e o feixe de luz é direcionado para dentro dele, ou usa-se um detector externo e o feixe de luz é direcionado para fora dele). Este, por sua vez, realiza a transformada de Fourier do sinal do detector e nos fornece o espectro de IV da luz que sai da lâmpada após interagir com o gás. Através da comparação desta medida com uma medida padrão realizada sem a presença do gás (mas com as outras condições idênticas), é possível obter a informação da absorção da radiação realizada pelo gás. Uma fotografia da célula gasosa dentro do FTIR pode ser vista na fig. 3.21.

### 3.6 Simulação da aplicação

A simulação da aplicação consiste em juntar os dois sistemas descritos anteriormente: o fotodetector e o gás. A montagem experimental é idêntica a da fotocorrente com o FTIR.

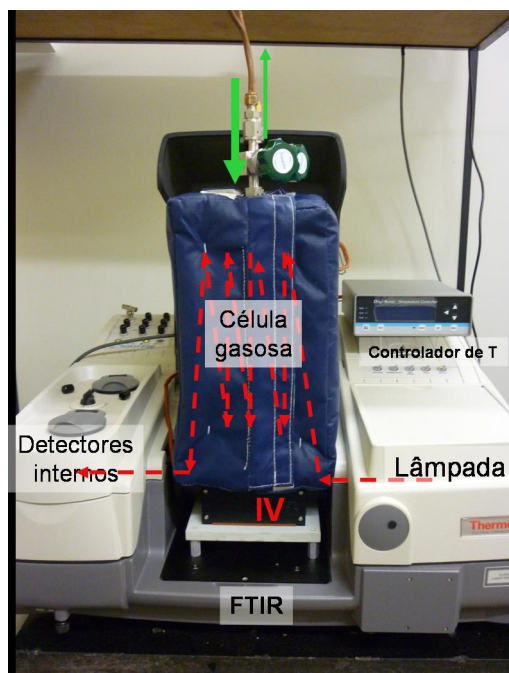


Figura 3.21: Célula gasosa colocada no interior do FTIR no caminho entre o feixe de infravermelho (IV) e o detector interno.

A única mudança é a inserção da célula gasosa no caminho óptico da luz. Nestas medidas alguma mudança no sinal é observada quando varia-se a concentração do gás. A pressão e concentração do gás foram variadas através do sistema de controle de mistura, mostrado na fig. 3.20. Fizemos esta medida de duas formas: decompondo o sinal em espectro com o FTIR e realizando a simples leitura do sinal com o *Lock-in*. Cabe ressaltar que, como estamos trabalhando com um gás que está contido na atmosfera (na concentração de aproximadamente 379 ppm), o sistema deve ser purgado, a fim de não conter resquícios que possam mascarar os resultados.

A medida feita com a decomposição do sinal em espectro no FTIR é idêntica à realizada para obtenção do espectro de absorção do gás no próprio aparelho, descrita em 3.5. A única diferença é o fotodetector utilizado. Neste caso, trocamos o detector interno pelo nosso fotodetector e fizemos o feixe ser direcionado para fora do FTIR. Uma fotografia da montagem experimental com o gás no caminho óptico do feixe que segue para a amostra pode ser visto em 3.22.

A medida feita realizando a leitura do sinal com o *Lock-in* assemelha-se ao processo de alinhamento da medida de fotocorrente com o FTIR descrito na subseção 3.4.2. A montagem é muito semelhante a observada na fig. 3.22, porém como o chopper deve

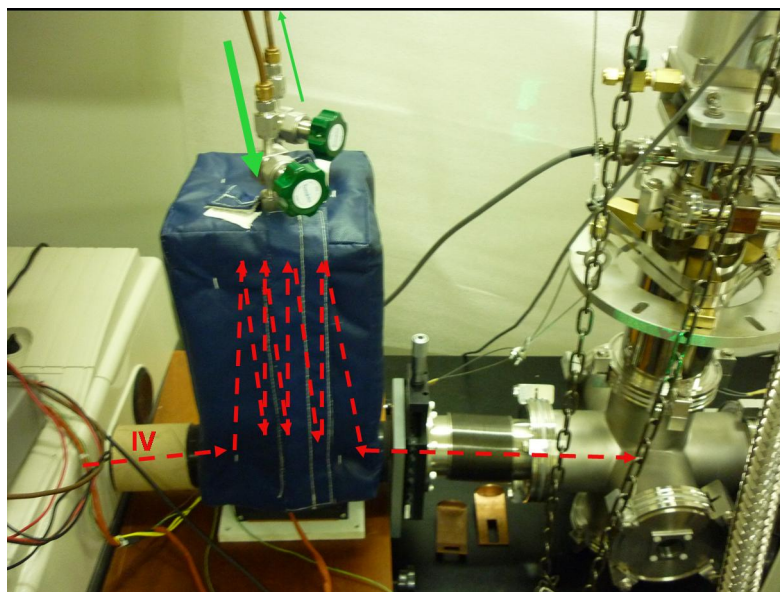


Figura 3.22: Montagem final para obtenção do espectro da lâmpada após interação com o gás com nossa amostra no FTIR.

entrar no caminho óptico da luz apenas a parte da purga foi remontada, além do sinal que deve seguir para o *Lock-in* ao invés do FTIR. Estas modificações podem ser vistas na fig. 3.23 através de uma fotografia.

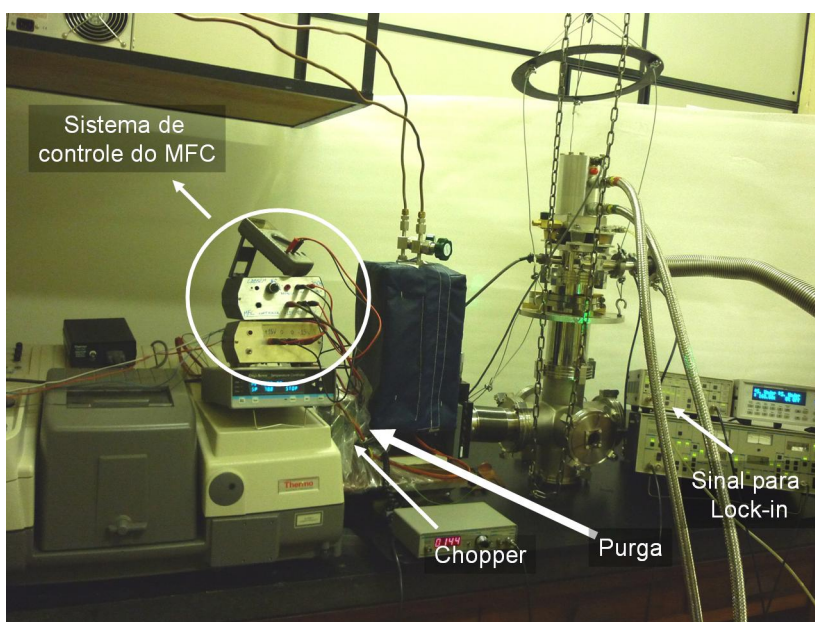


Figura 3.23: Montagem final para obtenção de medida de fotocorrente no Lock-in após interação da luz com o gás.

---

# Capítulo 4

## Resultados

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados de toda a pesquisa realizada para este projeto de mestrado. As conclusões acerca dos resultados experimentais são feitas tentando utilizar a literatura existente. Como os objetivos iniciais eram diversos, o capítulo é dividido em seções que trazem os resultados e conclusões acerca de cada objetivo específico. Na primeira seção o fotodetector é analisado: sua produção e caracterização. Na segunda seção apenas a absorção de radiação pelo gás carbônico é analisada. As medidas feitas para caracterizar o gás foram feitas em uma montagem que utiliza um fotodetector de infravermelho comercial. Na última seção a montagem experimental para medir a absorção do gás é modificada, de forma a fazê-la com o fotodetector produzido por nós. Através desta montagem realizamos a simulação de um dispositivo capaz de identificar o gás carbônico e medir sua concentração em determinado ambiente ou até mesmo na respiração humana.

### 4.1 Fotodetector de infravermelho - Amostra 1141

#### 4.1.1 Produção do fotodetector

O primeiro resultado do trabalho experimental foi a confecção física do fotodetector. Na fig. 4.1 é possível ver os estágios intermediários do processo. A sequência começa com a amostra retirada do reator após o crescimento, passando pelo processamento e a finalização com a soldagem ao suporte. Os resultados individuais de caracterização dos processos de produção: calibração de crescimento e medida da densidade de portadores já foram apresentados no capítulo 3.

---

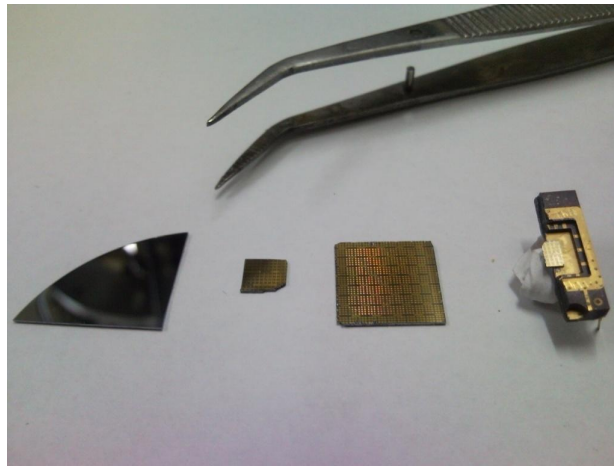


Figura 4.1: Etapas de produção da amostra 1141. Da esquerda para a direita: Amostra após o crescimento; processada com polimento a  $45^\circ$ ; processada com grade de difração; montada e soldada no suporte.

Na fig. 4.1 pode-se ver duas amostras processadas. Em uma foi feito o processamento com polimento a  $45^\circ$  no substrato e na outra uma grade de difração foi definida no topo da amostra. A amostra vista soldada no suporte foi feita do primeiro modo e é fixada de maneira que a face polida fique exposta à radiação. Com a amostra com grade não obtivemos êxito em seu processamento: ocorreu corrosão em locais indesejados, que deveriam estar protegidos. A fig. 4.2 mostra um perfil de alturas da amostra corroída. Percebe-se que mais de  $1,0\mu\text{m}$  de material foi corroído no meio da área do fotodetector (indicado pela seta dupla), indicando que boa parte da amostra foi consumida. Como a definição da grade por meio do processamento descrito em 3.3.3 é um processo altamente demorado e tínhamos apenas um exemplar de amostra, ficamos sem este tipo de amostra para caracterizar e comparar com o outro tipo de acoplamento com a luz.

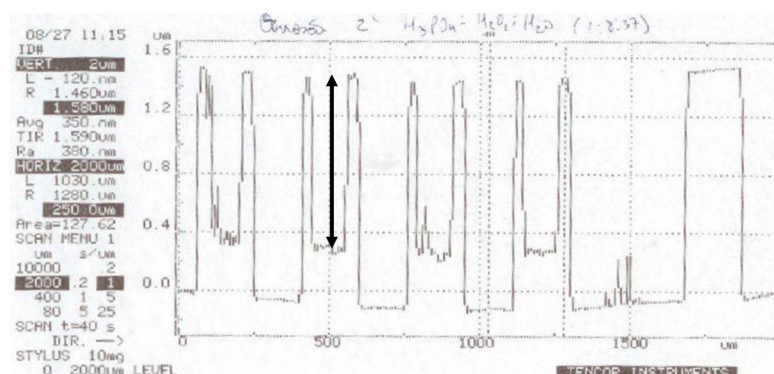


Figura 4.2: Perfil de alturas na amostra 1141 processada com grade mostrando corrosão no interior da amostra (indicada pela seta dupla).

Uma vez produzido, o fotodetector foi devidamente caracterizado a fim de estudarmos seu comportamento em função de parâmetros externos e estudarmos a dinâmica dos elétrons em sua banda de condução. Pelo motivo exposto anteriormente, todas as medidas de caracterização apresentadas nas próximas seções são referentes a amostra processada com polimento a  $45^\circ$ . Como já mencionado no capítulo 3, as medidas experimentais realizadas para tal fim foram as de corrente de escuro e fotocorrente, cujos resultados serão descritos a seguir.

#### 4.1.2 Corrente de escuro

As medidas de corrente de escuro em função da voltagem aplicada foram realizadas conforme descritas em 3.4.1 e são apresentadas na fig. 4.3. As medidas foram feitas no intervalo de voltagens entre -4V e 4V. Com a ajuda de um controlador de temperaturas e um criostato, a temperatura da amostra foi controlada na faixa de 18K a 300K.

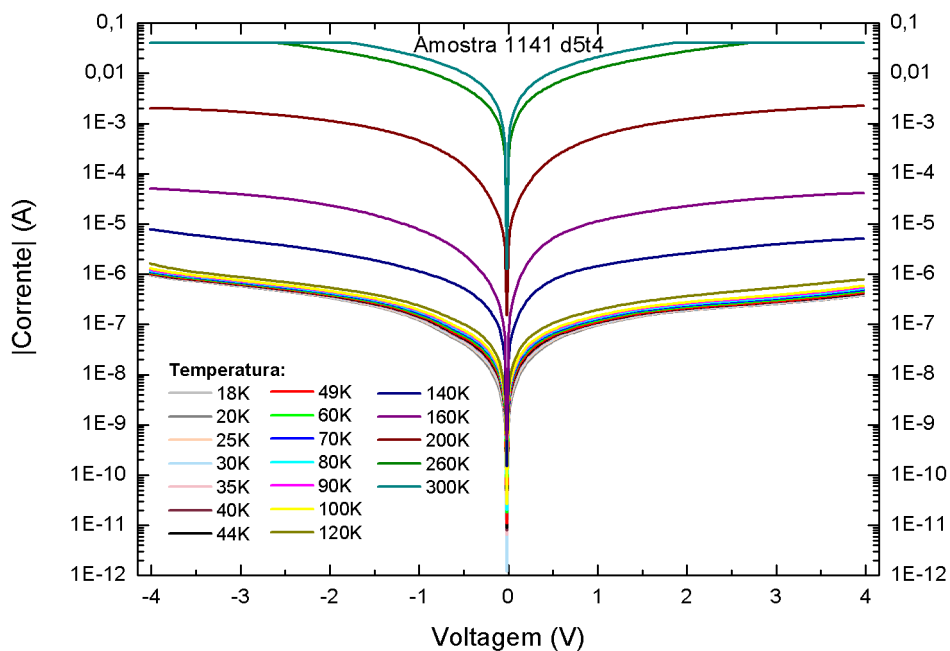


Figura 4.3: Medidas do módulo da corrente em função da voltagem ( $I \times V$ ) no escuro variando a temperatura. As correntes foram limitadas a no máximo 40mA, por isso a aparente saturação nas curvas de 260K e 300K.

Fazendo uma breve análise da medida de corrente em função da voltagem para diversas temperaturas (fig. 4.4), observamos que a curva tem um aumento linear para temperaturas até 100K (inserção na fig.). Neste regime de temperaturas, para qualquer valor de voltagem, a corrente não chega a aumentar nem uma ordem de grandeza. A partir desta

temperatura, percebe-se visivelmente o brusco aumento de corrente. Para temperaturas próximas a 300K, notamos que, com o aumento da voltagem em alguns Volts, a corrente de escuro aumenta 2 ordens de grandeza. Além disso, vemos uma grande simetria da curva em relação ao sinal da voltagem. Ocorre ligeira assimetria para valores de temperatura abaixo de 120K.

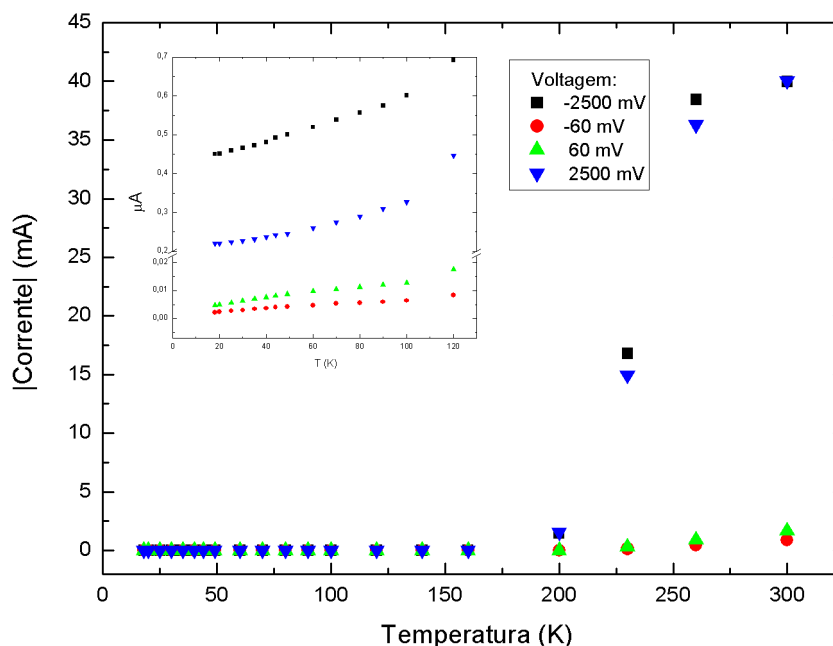


Figura 4.4: Módulo da corrente em função da temperatura para alguns valores de voltagem.

A inserção apenas representa em uma melhor escala a região de temperaturas até 120K.

A assimetria apontada anteriormente é mais bem observada a baixas temperaturas e baixos valores de voltagem. A fig. 4.5 mostra que a menor corrente não é obtida quando a voltagem é zero, mas sim, no valor de  $-20\text{mV}$ , o que equivale a um campo elétrico de  $120\text{V/cm}$ . Geralmente associa-se esta assimetria a formação de um campo elétrico intrínseco dentro da amostra pelo acúmulo indesejado de cargas em alguma camada. Como a magnitude deste campo é baixa comparada aos campos elétricos que iremos aplicar externamente, este não irá interferir radicalmente nas medidas e nem prejudicar o desempenho da amostra.

Existem diversas fontes de elétrons em toda a amostra. Alguns processos devem ocorrer para ativá-las e estes elétrons passarem a contribuir com a corrente. Em toda a estrutura podem existir impurezas doadoras não intencionais que contribuem com elétrons para a corrente. Se houver (sempre há) impurezas nas regiões das barreiras, após o pro-

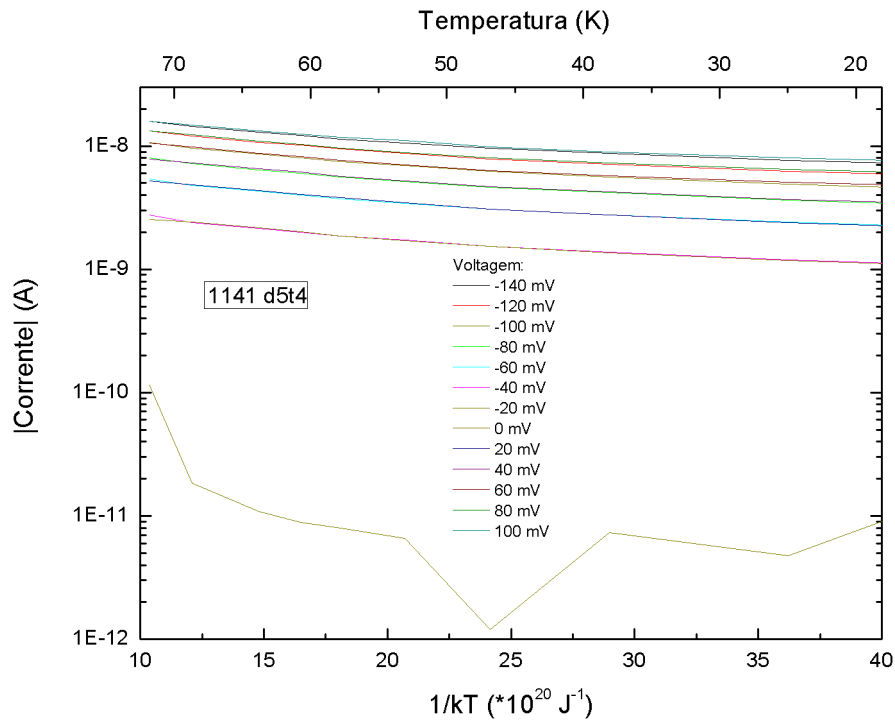


Figura 4.5: Módulo da correntes de escuro em função do inverso da temperatura para algumas voltagem. Parece haver uma barreira de energia de 20meV a ser vencida pelos elétrons em uma das polarizações.

cesso de ionização, estes elétrons se movem em direção aos contatos. Em seu caminho não sentem a influência de nenhuma barreira, somente dos poços, que podem capturá-los. A probabilidade de captura dos elétrons é alta a baixos valores de voltagem e aumenta à medida que os elétrons vão ficando mais quentes (mais energéticos devido ao alto valor de voltagem)[29]. Os elétrons que vem da região dos poços tem os seguintes caminhos para se tornarem livres: tunelando através da barreira de potencial triangular (formada pela aplicação da voltagem) em direção a região da próxima barreira, tunelando sequencialmente entre os poços ou vencendo a barreira de potencial.

Para melhor visualização destes caminhos percorridos pela corrente de escuro em nossa amostra, um esboço de sua banda de condução sem e com a aplicação de uma voltagem é mostrado na fig. 4.6. Como pode ser visto na fig. 4.6, os poços estão separados por uma distância 10 vezes maior que a própria largura, tornando o processo de tunelamento entre os poços (fig. 4.6(b)-i) pouco provável. De acordo com o cálculo teórico da seção 3.1, o nível fundamental dos poços está cerca de 300meV abaixo do topo da barreira, dificultando o processo de tunelamento (fig. 4.6(b)-ii) através delas. Como estes processos dependem fortemente da voltagem, não se pode dizer que eles são impossíveis. O processo que



acreditamos ser dominante na contribuição para a corrente de escuro a altas temperaturas é a emissão termiônica dos elétrons dos poços e posterior escape por cima da barreira (fig. 4.6(b)-iii). Para baixas temperaturas, a corrente deve ser dominada pelos elétrons ionizados de impurezas contidas nas regiões das barreiras (fig. 4.6(b)-iv) e dos próprios contatos elétricos, já que são altamente dopados.

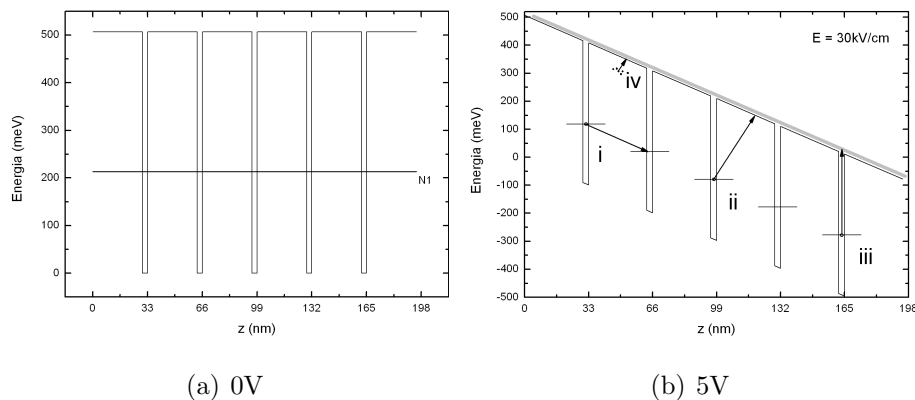


Figura 4.6: Esboços da banda de condução da amostra 1141 (a) sem aplicação de voltagem em seus terminais e (b) com aplicação de 5V em seus terminais, gerando um campo de 30kV/cm. Os eventuais caminhos para a corrente de escuro são representados pictoricamente por i - tunelamento sequencial entre níveis fundamentais, ii - tunelamento através da barreira de potencial, iii - emissão termiônica e iv - ionização das impurezas na região das barreiras.

Em baixos valores de voltagem a captura dos elétrons pelos poços é alta e a probabilidade de tunelamento através das barreiras ínfima. Em baixas temperaturas, os elétrons provenientes das impurezas do poço não têm energia térmica suficiente para vencer a barreira de potencial. A corrente, então, nesta faixa de temperaturas, deve ser majoritariamente composta por elétrons que vêm das impurezas ionizadas nas regiões das barreiras e contatos e não são capturados pelos poços. Na fig. 4.3, percebe-se que até 120K não há um aumento significativo na corrente, sugerindo uma saturação desta fonte de elétrons. A partir dos 120K a corrente começa a sofrer um aumento brusco, sugerindo que, a partir desta temperatura, outras fontes estão sendo ativadas. A temperaturas bastante altas (próximas a 300K), a maioria da corrente deve ser proveniente de emissão termiônica de elétrons dos poços e posterior arraste para fora desta região pelo campo elétrico. Como o nível de energia de destino do elétron já se encontra no contínuo, basta um pequeno campo elétrico para removê-lo desta região. Por este motivo as curvas de corrente na fig.

4.3 para temperaturas elevadas em  $V \sim 0$  tem valores mais altos que as de temperatura mais baixas. Para comprovar esta hipótese, utilizamos um modelo existente na literatura que descreve o comportamento da corrente de emissão termiônica em função do campo elétrico  $E$  e da temperatura  $T$ . A expressão sugerida por [29] é:

$$I_{TH} = \frac{e^2 m^* L_b}{\pi \hbar^2 L_w} A_e \cdot E \cdot v_d(E) \cdot e^{-\frac{V_b - E_F - E_1 - eEL_w}{kT}} \quad (4.1)$$

onde  $A_e$  é a área elétrica e  $v_d$ , a velocidade de arraste, é dada por:

$$v_d = \frac{\mu E}{\sqrt{1 + \left(\frac{\mu E}{v_{sat}}\right)^2}} \quad (4.2)$$

onde  $\mu$  é a mobilidade do elétron e  $v_{sat}$ , a velocidade de saturação.

Através desta equação podemos tentar ajustar as curvas experimentais, tanto em função de  $E$  quanto em função de  $T$ , e verificar se a corrente realmente é composta por elétrons emitidos termiõnicamente.

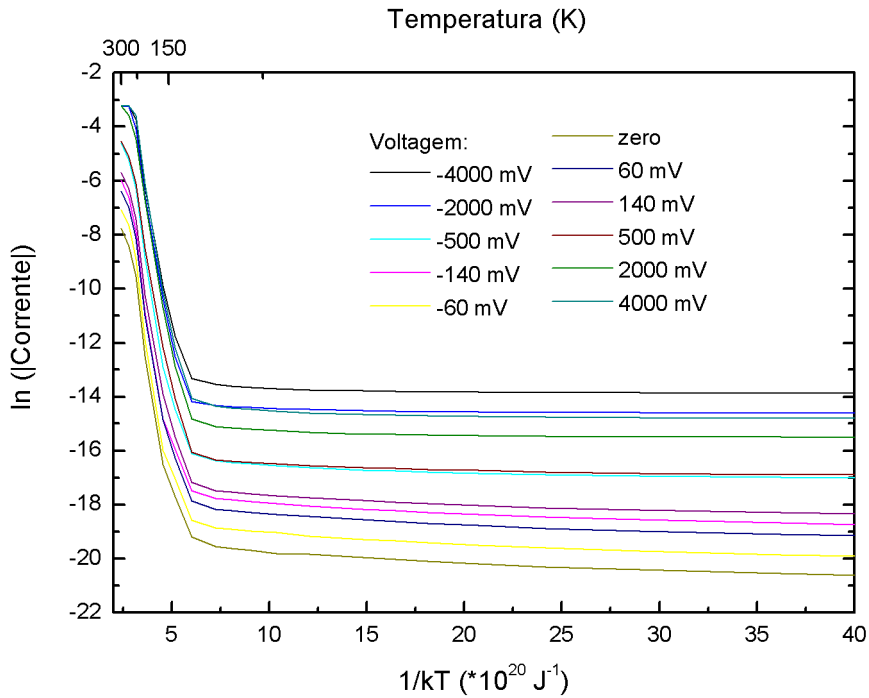


Figura 4.7: Logaritmo da corrente de escuro em função do inverso da temperatura para diversos valores de voltagem.

Como o comportamento com  $T$  é mais simples, comecemos a análise pelas curvas de corrente em função da temperatura. Elas podem ser vistas na fig. 4.7 em uma melhor escala, onde traçamos o logaritmo natural da corrente em função do inverso da temperatura. Nestas curvas, percebemos dois comportamentos bem distintos: de 18K a 120K,

onde a corrente tem um pequeno aumento e a partir dos 120K, onde o aumento é bem mais abrupto. Nestes dois regimes de temperatura, é possível extrair o que denominamos energia de ativação do processo que contribui com a corrente. Como previsto pela eq. 4.1, a corrente de emissão termiônica deve apresentar um comportamento exponencial com a temperatura e o numerador do argumento desta função deve ser a barreira em energia a ser vencida pelos elétrons dos poços para passar a contribuir com a corrente, a energia de ativação. Como os elétrons vindos da ionização das impurezas também devem vencer uma barreira de energia para serem liberados, utilizamos o mesmo método de extração da energia de ativação. O método consiste em ajustarmos retas no gráfico para os dois regimes de temperatura mencionados e através do coeficiente angular destas obter as energias de ativação. As energias de ativação para os dois regimes de temperatura podem ser vistas na fig. 4.8.

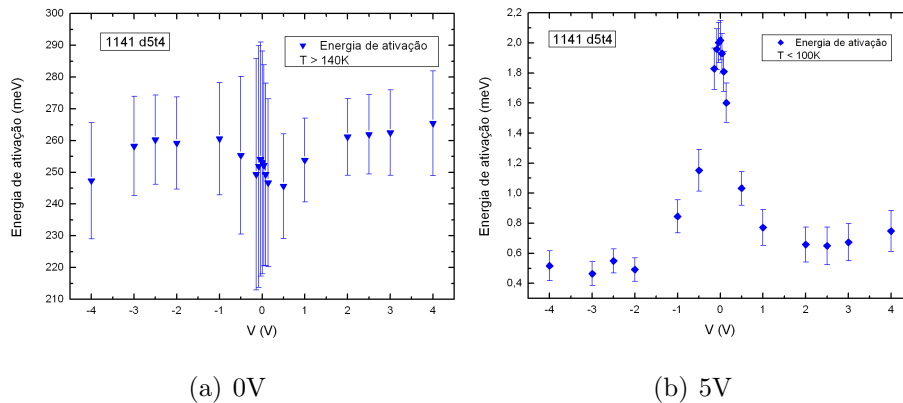


Figura 4.8: Energias de ativação para (a) altas temperaturas e (b) baixas temperaturas em função da voltagem.

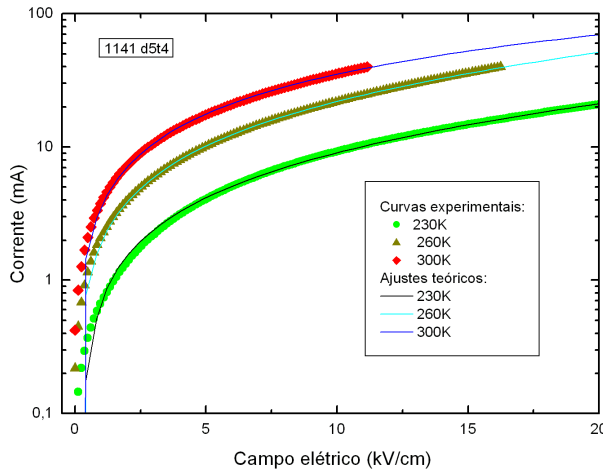
Da fig. 4.8(a) pode-se ver que as faixas de valores obtidas para a energia de ativação no regime de altas temperaturas é coerente com a barreira em energia a ser vencida pelos elétrons para escapar dos poços. Podemos inclusive ter idéia da posição do nível de Fermi na amostra, que dá por volta de 40 meV, como previsto por modelos simples da literatura[23]. Para ter idéia da energia de ativação a baixas temperaturas, utilizamos o modelo do átomo hidrogenóide na rede hospedeira, que descreve a ionização dos elétrons das impurezas doadoras. Para calcular a energia de ligação deste elétron utilizamos:

$$E_{lig} = -\frac{m^*}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} 13,6eV \quad (4.3)$$

onde  $\epsilon_r$  é a constante dielétrica relativa ao vácuo do material hospedeiro. Com os dados

obtidos na literatura[40][23] para InGaAs ( $m^* = 0,041 m_0$  e  $\epsilon_r = 13,9 \epsilon_0$ ) e para InAlAs ( $m^* = 0,075 m_0$  e  $\epsilon_r = 12,7 \epsilon_0$ ), obtemos para a energia de ligação da impureza:  $E_{lig_{InGaAs}} = 2,9$  meV e  $E_{lig_{InAlAs}} = 6,3$  meV. Para baixos valores de voltagem, o dado obtido experimentalmente visto na fig. 4.8(b) nos leva a crer que a ionização das impurezas do contato contribuem mais para a corrente de escuro. Como os contatos são bem mais dopados que as regiões de barreira (apenas dopagem não intencional), esse resultado é coerente.

Tentemos o ajuste da eq. 4.1 às curvas experimentais de corrente em função do campo elétrico aplicado na amostra. O valor de energia de ativação obtido da análise anterior ( $E_{ativ} = 260$ meV) serve como dado de entrada e é mantido fixo no processo de ajuste. Outros valores relativos a estrutura física de nossa amostra, tais como: as larguras da barreira (30 nm) e do poço (3 nm), a área do fotodetector ( $10^{-7} m^2$ ) e a massa efetiva na região do poço ( $0,041 m_0$ ), também foram mantidos fixos. Os únicos valores que deixamos como parâmetros livres na tentativa de ajuste da curva foram a mobilidade do elétron, já que só tínhamos este dado para as camadas de InGaAs dopadas nas amostras de calibração ( $4 \times 10^{-1} m^2 V^{-1} s^{-1}$ ), e a velocidade de saturação. Os resultados dos ajustes para alguns valores de temperatura e seus parâmetros podem ser vistos na fig. 4.9.



| Temperatura (K) | $\mu (\frac{m^2}{Vs})$ | $v_{sat} (\frac{m}{s})$ |
|-----------------|------------------------|-------------------------|
| 230             | 0,098                  | 514,5                   |
| 260             | 0,099                  | 274,5                   |
| 300             | 0,098                  | 97,4                    |

Figura 4.9: Tentativa de ajuste da expressão 4.1 às curvas experimentais em diferentes temperaturas. Tabela: Valores dos parâmetros do ajuste.

As curvas teóricas se ajustam muito bem às experimentais, apontando grande acordo entre os argumentos propostos para a explicação dos diferentes comportamentos da corrente de escuro e os dados experimentais. Os valores de mobilidade ajustados são um pouco menores, mas muito próximos dos valores medidos para as camadas dopadas. O valor mais baixo se justifica pelo fato da estrutura conter outras camadas diferentes, que

geram uma maior inércia na movimentação dos elétrons pela estrutura. A velocidade de saturação decresce com a temperatura, como esperado, uma vez que há uma maior interação dos elétrons com fônons da rede.

Resumindo, a altas temperaturas acreditamos que a maioria da corrente é devida à emissão termiônica dos elétrons dos poços. A baixas temperaturas, enquanto não ocorre a ativação deste processo, acreditamos que a corrente seja composta pelos elétrons vindos de impurezas ionizadas contidas nas regiões das barreiras e dos contatos.

### 4.1.3 Fotocorrente

As medidas de espectro de fotocorrente foram feitas em duas montagens experimentais, como descrito na seção 3.4.2. A montagem com o monocromador não possui sistema de purga e, na época em que foram feitas as medidas, o controle de temperatura da amostra nesta montagem não estava funcionando. Por estes motivos, todas as medidas de fotocorrente que são apresentadas nesta subseção foram feitas na montagem com o *FTIR*.

As medidas de fotocorrente foram feitas no mesmo criostato utilizado nas medidas de corrente de escuro, e o intervalo de temperaturas controlado foi de 45K a 220K. O intervalo de voltagens aplicadas na amostra foi de -5V a 5V. É interessante observar que a temperatura nas medidas de corrente de escuro foram mais baixas. Isto acontece porque o buraco do *heat shield* era tampado com papel metálico laminado, anulando o efeito da transferência de calor do meio externo. O aparelho de *FTIR*, de onde obtivemos as curvas de fotocorrente, não é muito utilizado para estes tipos de medida. Ele é mais utilizado em medidas de espectroscopia onde a informação relevante é sempre uma razão entre as medidas da amostra com uma de referência. Por este motivo, é muito difícil saber em que escala o aparelho apresenta as medidas e por isso todas são apresentadas em escala arbitrária. Apesar de não podermos saber os valores absolutos, podemos comparar as intensidades, uma vez que as medidas foram feitas com um mesmo alinhamento óptico. É possível, porém, obter o valor absoluto da fotocorrente, basta para isto ter um detector calibrado e fazer a medida nas mesmas condições feitas com a amostra. Fatores importantes que devem sempre ser observados em qualquer medida óptica são o espectro da fonte e a resposta do sistema àquele tipo de radiação com a qual se está trabalhando. Se estes detalhes não forem observados, as análises feitas para um resultado experimental óptico podem ser invalidadas caso o espectro da fonte seja deveras irregular ou o sistema

---

pelo qual a luz passa absorva alguma componente desta radiação. Em nossa montagem, estes fatores não influenciam tanto a fotocorrente a ponto de criar picos ou fazer com que uma parte da curva fique muito maior que outra, já que a resposta do sistema nesta faixa de energias é relativamente plana, como pode ser visto na fig. 4.10. Por este motivo, as tratamos da forma como foram obtidas.

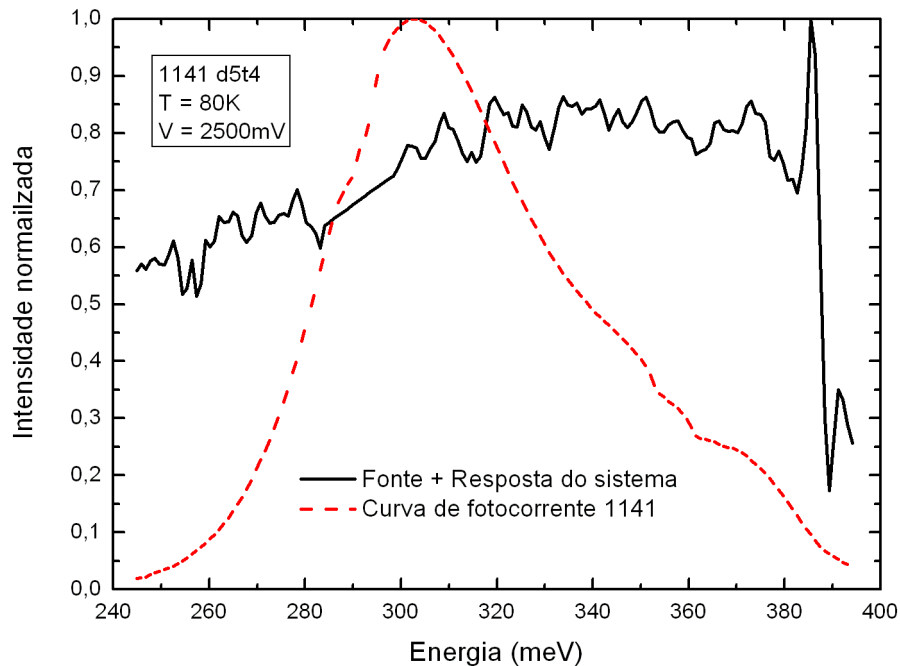


Figura 4.10: Influência do espectro da fonte e da resposta do sistema na curva de fotocorrente.

Analisando o espectro de fotocorrente, como o do exemplo mostrado na fig. 4.10, percebe-se claramente que ele não é formado por um único pico lorentziano (formato da curva esperado em uma transição entre estados ligados em  $QWIPs$ [23]). Esse resultado já era esperado, uma vez que só há um nível de energia ligado dentro do poço. Porém, para a região de energias maiores que 295 meV (energias acima da barreira) na fig. 4.10, não esperávamos observar os “ombros” que ali aparecem. Para compreender os resultados devemos avaliar os níveis disponíveis na banda de condução de nossa amostra para ocupação pelos elétrons. Como já demonstrado anteriormente, os poços contém apenas um nível de energia ligado para energias abaixo da energia da barreira. Acima da barreira, existe um contínuo de energias permitidas indicando que as transições de elétrons são do nível de energia ligado dentro do poço para os diversos níveis acima da barreira de energia. As probabilidades de ocorrência das transições são dadas pelo espectro da força de oscilador.

Na subseção 2.4.4, no item que trata dos  $B-C$   $QWIPs$ , apresentou-se o conceito de níveis virtuais. Níveis ou bandas de energia virtuais são aqueles cujo coeficiente de trans-

missão dos elétrons vindo das barreiras e atravessam os poços é ressonante ( $T = 1$ ). Por esse motivo, há, nesses níveis, privilégio no transporte dos elétrons que sofrem fotoexcitações dos níveis dos poços para esses níveis, já que são inteiramente transmitidos ao passar pelos poços subsequentes. Para definir esses níveis de energia privilegiados, realizamos cálculos do coeficiente de transmissão para as diversas energias acima da barreira, utilizando o método de matriz de transferência. Este resultado pode ser visto na fig. 4.11(a). A fig. 4.11(b) mostra, como resumo, um esboço da banda de condução da amostra sem a aplicação de campo elétrico, demonstrando onde estariam o nível ligado e as bandas de energia virtuais.

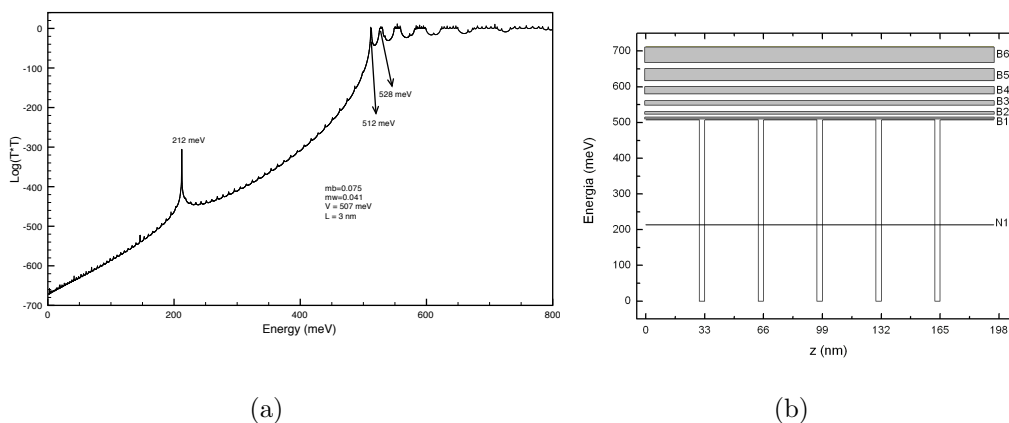


Figura 4.11: (a) Logaritmo do coeficiente de transmissão em função da energia do elétron.  $T = 1$  significa transmissão ressonante, indicando um nível ou banda de energia virtual[31] e (b) esboço da banda de condução da amostra 1141 sem aplicação de voltagem em seus terminais, mostrando a posição das bandas de energia virtuais resultantes do cálculo do coeficiente de transmissão.

Tratando, então, as várias bandas de energias virtuais acima do topo da barreira como estados temporariamente ligados[41] (já que o tempo de “vida” nesses estados é relativamente grande), acreditamos que uma soma de curvas lorentzianas é a função mais apropriada para se tentar um ajuste à nossa curva experimental. Do resultado apresentado na fig. 4.11(a) obtivemos os dados de entrada para o ajuste (energia de pico e largura a meia altura). Na fig. 4.12(a) pode-se ver o resultado de um dos ajustes realizados. Através da realização sistemática destes ajustes para os diversos valores de voltagem aplicados na amostra, foi possível obter o comportamento das diversas características dos pequenos picos ajustados à curva experimental. Os resultados desta análise podem ser vistos em 4.12(b), 4.12(c) e 4.12(d), respectivamente.

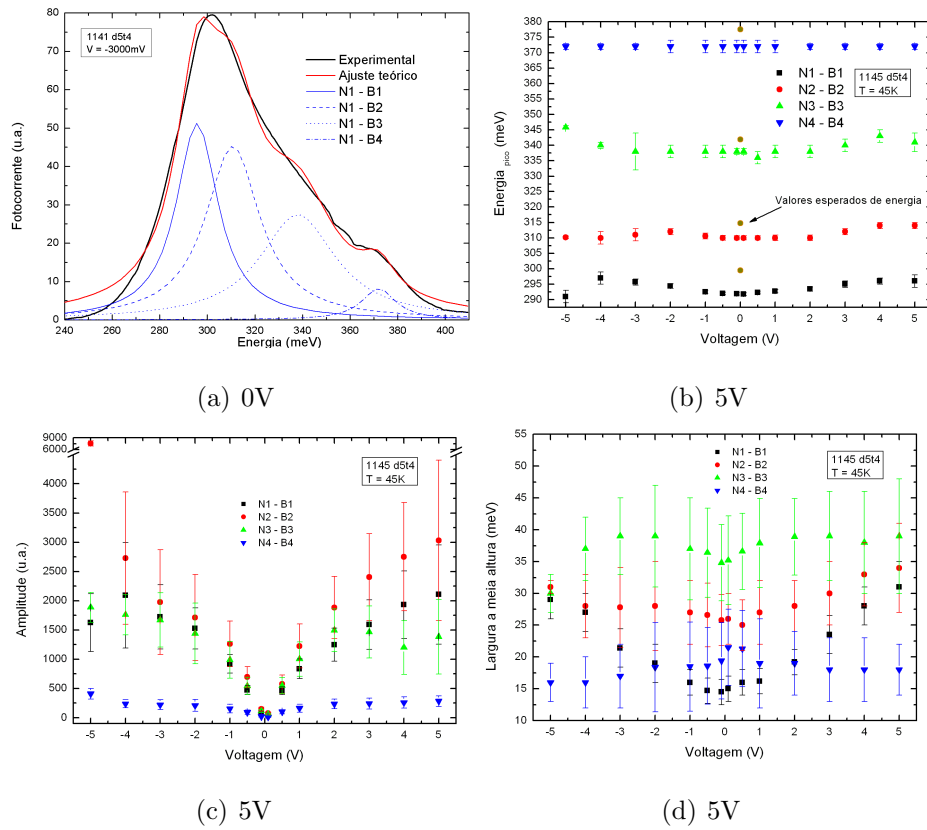


Figura 4.12: (a) Espectro de fotocorrente a  $T = 45\text{K}$  e  $V = -3\text{V}$  e ajuste teórico à curva experimental. O ajuste foi feito com quatro curvas lorentzianas, indicando transições do nível fundamental (N1) para os níveis virtuais acima do poço (B1, B2, B3 e B4). (b) Energia dos picos, (c) amplitudes e (d) larguras a meia altura dos quatro pequenos picos individuais.

A tabela 4.1 mostra os parâmetros esperados para os quatro pequenos picos de fotocorrente obtidos da fig. 4.11(a) e os valores obtidos com os ajustes (sem aplicação de campo elétrico, como o cálculo realizado para obter os níveis virtuais).

Para analisar precisamente os resultados demonstrados deveríamos ter em mãos o cálculo do espectro da força de oscilador para nossa estrutura. A princípio, temos as forças de oscilador das transições descritas, calculadas com o programa QWS (descrito na seção 3.1). Porém, esse programa utiliza condições de contorno fixas para os extremos da estrutura, forçando as funções de onda dos níveis com energia acima da barreira a serem estacionárias. Por este motivo, não tivemos confiança nos resultados da força de oscilador, já que para seu cálculo são necessárias as funções de onda dos níveis inicial e final da transição.

Apesar do problema descrito acima, tentemos explicar os resultados observados na



Tabela 4.1: Valores esperados e valores obtidos para a energia de pico, largura a meia altura e amplitude das transições entre o nível fundamental ligado (N1) e as bandas virtuais no contínuo (B1, B2, B3, B4, ...).

| Transição | Energia esperada(meV) | Energia obtida ajuste(meV) | Largura teórica do nível virtual(meV) | Largura obtida ajuste(meV) | Amplitude obtida ajuste(u.a.) |
|-----------|-----------------------|----------------------------|---------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| N1 - B1   | 299,5                 | 291,9                      | 3,0                                   | 14,5                       | 97,3                          |
| N1 - B2   | 314,7                 | 310,0                      | 5,4                                   | 25,8                       | 147,5                         |
| N1 - B3   | 341,9                 | 338,0                      | 11,8                                  | 34,8                       | 114                           |
| N1 - B4   | 377,5                 | 372,0                      | 19,0                                  | 19,4                       | 21,5                          |
| N1 - B5   | 424,5                 | -                          | 27,0                                  | -                          | -                             |

tab. 4.1, ressaltando que faltaria confirmar toda a discussão com um cálculo adequado das forças de oscilador. Não há sinal de fotocorrente que justifique as transições para bandas de energia virtuais acima da quarta, demonstrando que as forças de oscilador destas transições devem ser nulas. Baseado nisso, podemos tentar entender a pequena largura a meia altura associada ao quarto pico de fotocorrente, que deveria ser o mais largo. Acreditamos que a força de oscilador tem um valor significativo para as três primeiras bandas e que só se estenda até um pouco da quarta, fazendo com que o restante da banda não receba transições. A amplitude pequena desta transição também aponta para a queda da força de oscilador destas transições. Os valores esperados das larguras a meia altura são simplesmente as larguras das bandas virtuais de energia retiradas do resultado do cálculo. Os valores obtidos através dos ajustes nem se aproximam dos valores esperados, mas a relação entre eles é respeitada, isto é, as transições para bandas com menor largura em energia realmente apresentam uma largura a meia altura menor.

As energias em que ocorrem os picos de fotocorrente estão de acordo com os valores calculados. De acordo com a teoria e com a literatura, *QWIPs* geralmente apresentam um baixo efeito Stark, como observado em nossa amostra. Como pode ser visto na fig. 4.12(b), a energia de pico dos pequenos picos individuais tem um desvio de apenas 4 meV para 5V de voltagem aplicada, referente a um abaixamento do nível fundamental, como esperado.

A relação entre as amplitudes é dada pelas relações entre as forças de oscilador das transições, a densidade de estados em cada banda e a quantidade de fótons com energias

iguais a de cada transição específica. Considerando que a densidade de estados no contínuo de energias deva ser semelhante a de um material *bulk*, acreditamos que o número de estados disponíveis por unidade de energia cresça. As forças de oscilador dependem das funções de onda dos níveis do contínuo. Observando a relação entre as amplitudes, percebemos que a maior delas é sempre a da transição N1 - B2, enquanto que as N1 - B1 e N1 - B3 parecem sempre ter amplitudes semelhantes, seguidas por último da transição N1 - B4. Este fato aponta para a concentração da força de oscilador nas duas primeiras transições, decaindo em direção às últimas até zerar por volta do valor central de energia da última banda.

Uma vez discutidos os processos dinâmicos que ocorrem em cada transição individualmente, somos capazes de analisar o comportamento global da curva de fotocorrente.

Os elétrons que sofrem as fotoexcitações e efetivamente contribuem para a fotocorrente são aqueles que inicialmente se encontravam nos níveis fundamentais dos poços e são levados a níveis virtuais no contínuo pela absorção de fótons incidentes. Quanto maior a população de elétrons aprisionados nos poços, maior a fotocorrente observada. Se outros processos contribuírem com a remoção dos elétrons do nível inicial, nos poços, por meios outros que não a fotoexcitação, a fotocorrente irá diminuir. Por este motivo, as análises físicas dos comportamentos globais da fotocorrente em função da temperatura e da voltagem estão intimamente ligadas a análise dos comportamentos da corrente de escuro, que, em algumas situações, também consome elétrons dos poços.

A fig. 4.13(a) mostra o comportamento da fotocorrente em função da voltagem na amostra a 45K. O primeiro fato a se observar é que o pico de fotocorrente ocorre exatamente na faixa de valores de energias que esperávamos, isto é, por volta de 305 meV ( $\lambda = 4,1 \mu m$ ). Com o aumento da voltagem percebe-se um crescimento monotônico da fotocorrente em todos os comprimentos de onda, pronunciando uma saturação. Esta saturação deve ocorrer para valores maiores de voltagem, mas como nosso limite experimental era de 5V, não conseguimos observá-la. Observa-se também que a fotocorrente é sempre maior para os valores de voltagem negativos. O comportamento da intensidade do pico de fotocorrente em função da voltagem pode ser visto na fig. 4.13(b). Na fig. 4.13(c), observamos que ocorre um desvio do pico de fotocorrente para energias maiores com o aumento do módulo do campo elétrico aplicado. Como observado anteriormente na fig. 4.12(b), os picos das transições para as bandas virtuais não variam significativamente com

a voltagem, indicando que a variação observada na fig. 4.13(c) é devida a variação das amplitudes relativas dos picos individuais (fig. 4.12(d)) com a voltagem.

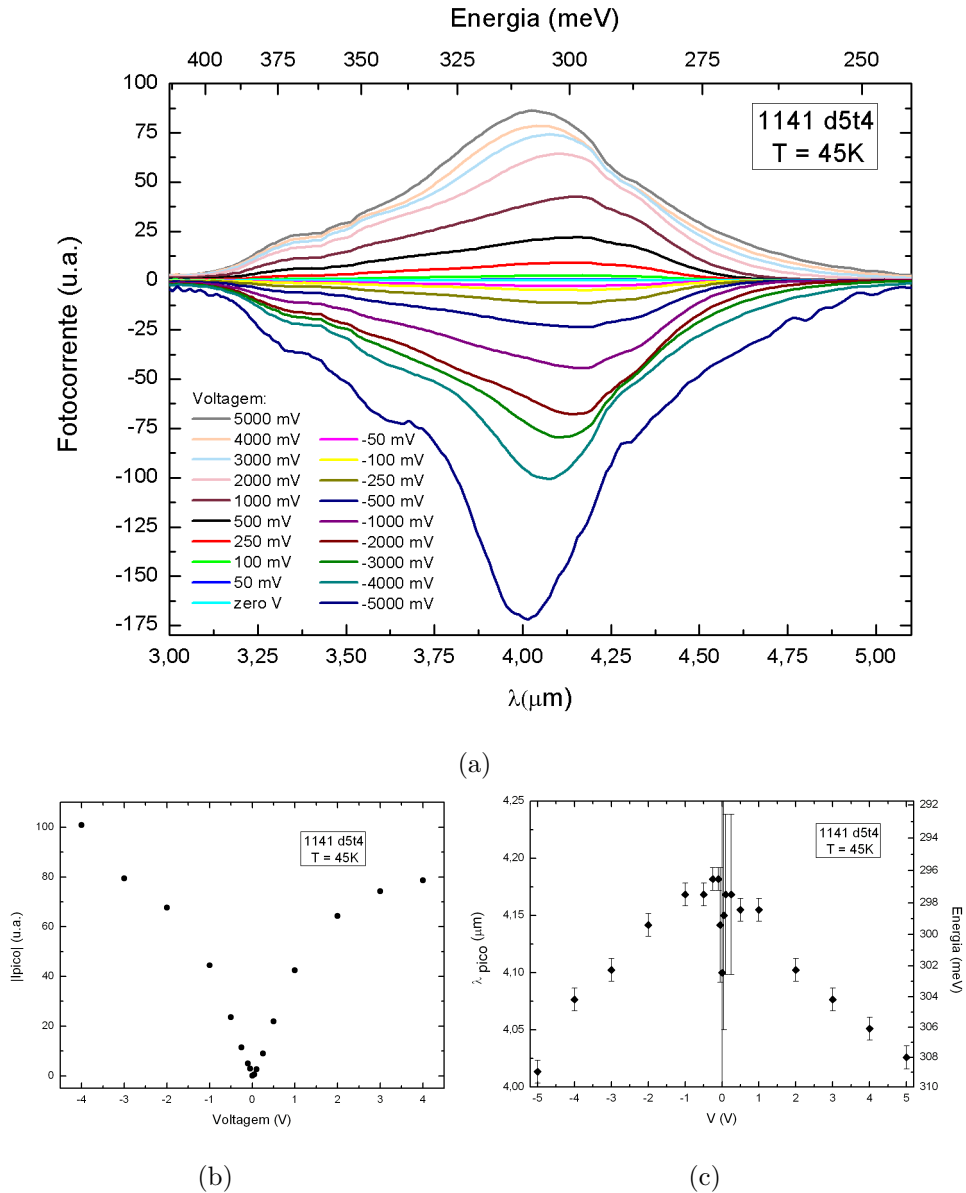


Figura 4.13: (a) Espectro de fotocorrente gerada na amostra em função das várias voltagens. (b) Intensidade e (c) Comprimento de onda do pico de fotocorrente em função da voltagem.

Na fig. 4.14 pode-se ver o comportamento do espectro de fotocorrente em função da temperatura para alguns valores de voltagem.

O comportamento da fotocorrente em função da temperatura não é tão simples quanto àquele demonstrado em função da voltagem. O comprimento de onda do pico de fotocorrente não tem uma variação significativa (5% em 170K) para nenhuma voltagem. Os

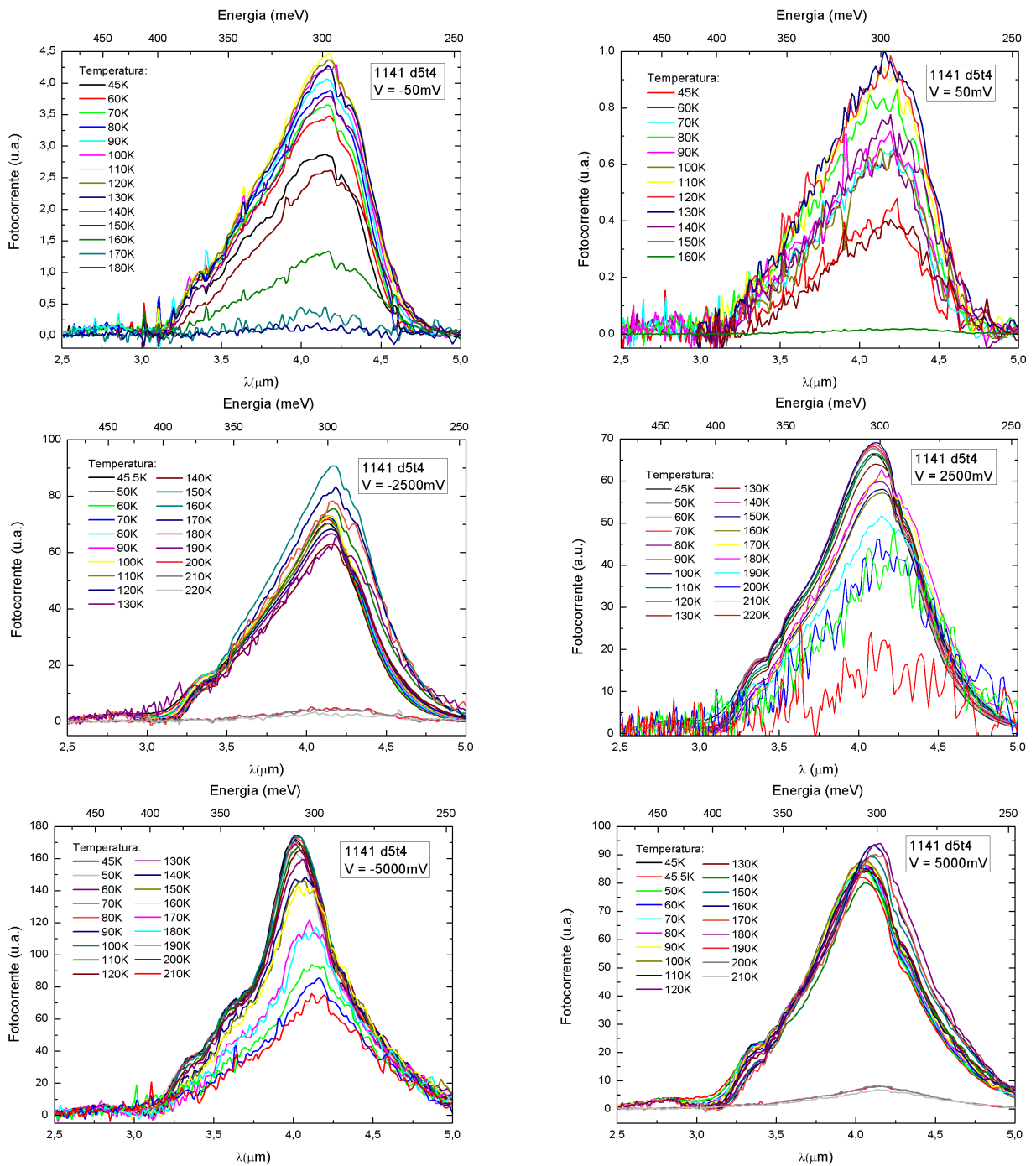


Figura 4.14: Comportamento do espectro de fotocorrente em função da temperatura para diferentes valores de voltagem:  $-50\text{mV}$ ,  $50\text{mV}$ ,  $-2,5\text{V}$ ,  $2,5\text{V}$ ,  $-5,0\text{V}$  e  $5,0\text{V}$ .

comportamentos da intensidade e do comprimento de onda de pico de fotocorrente podem ser vistos na fig. 4.15. Como os formatos das curvas não mudam com a temperatura para todos os valores de voltagem aplicados acreditamos que a relação entre as amplitudes relativas e larguras a meia altura das transições para as diversas bandas de energia virtuais também são as mesmas.

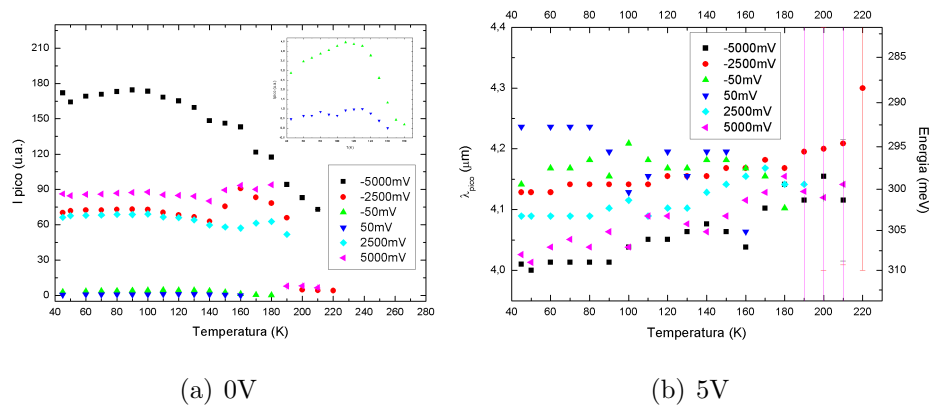


Figura 4.15: (a) Intensidade e (b) Comprimento de onda do pico de fotocorrente em função da temperatura.

Na fig. 4.15(a) pode-se acompanhar o comportamento do pico de fotocorrente em função da temperatura. Para analisá-lo, faz-se necessário observarmos novamente a fig. 4.4 e lembrarmos dos argumentos dados em sua análise. Observa-se um aumento na fotocorrente na medida em que a temperatura aumenta até 120K para todos os valores de voltagem. Como discutido na subseção 4.1.2, as fontes de elétrons neste regime de temperaturas são as impurezas contidas em toda a estrutura. Nas regiões de poço, a ionização das impurezas resulta num aumento direto da fotocorrente observada, sem nenhuma alteração na corrente de escuro. Nas regiões de barreira, a ionização das impurezas faz com que a estrutura conte com mais elétrons, porém nem todos contribuem necessariamente com a corrente de escuro. Como já mencionado, a probabilidade de captura de elétrons pelos poços é maior a pequenos valores de voltagem. O aumento significativo (o dobro para 50mV e quase o dobro para -50mV) observado na fotocorrente para os menores valores de voltagem (inset da fig. 4.15(a)) se deve a contribuições destas duas fontes de elétrons. Para valores maiores de voltagem, a captura dos elétrons vindos das regiões de barreira pelos poços passa a ser mais baixa, fazendo com que apenas os elétrons de impurezas ionizadas dentro dos próprios poços contribuam com a fotocorrente. Por isso o aumento menor (no máximo 10%) na fotocorrente.

Partindo para o extremo oposto, a altas temperaturas, a queda do pico de fotocorrente está intrinsecamente ligada ao fato de os elétrons estarem sendo emitidos termiônicamente pelo mesmo caminho da fotocorrente, mas sem a necessidade de absorver fótons. A queda é bem brusca em 190K, valor em que a corrente de escuro passa a ter um comportamento mais abrupto (fig. 4.4).

## 4.2 Gás carbônico

O procedimento de caracterização do gás carbônico é a obtenção de seu coeficiente de absorção. Esta medida é feita sem e com o gás dentro da célula em condições de temperatura, pressão e concentração controladas. Na seção 3.5 é descrito o processo de tomada das medidas experimentais que resultam nesta grandeza. As medidas experimentais são da intensidade de radiação transmitida (após interagir com o gás) pela célula gasosa de 10 metros de caminho óptico tomada pelo fotodetector. Estas medidas são realizadas com o fotodetector interno do aparelho de *FTIR*, que não é tão seletivo em energia. Por este motivo, conseguimos resposta em boa parte do espectro.

Na fig. 4.16 pode-se ver o espectro da luz que sai da fonte e passa pelo gás em função de sua concentração. As inserções e as setas detalham as regiões dos espectros onde há uma maior absorção de radiação, indicando ressonância entre a energia do fóton incidente e a diferença entre os níveis de energia para algum tipo de excitação das moléculas do gás.

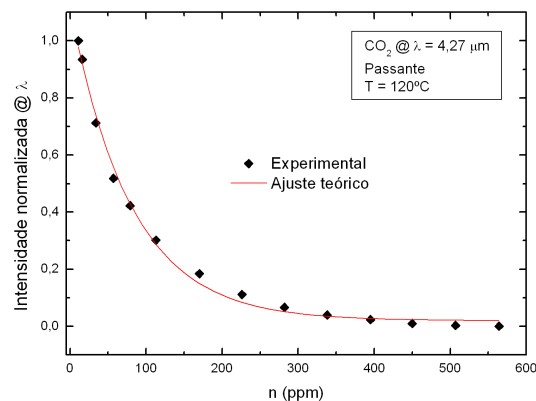
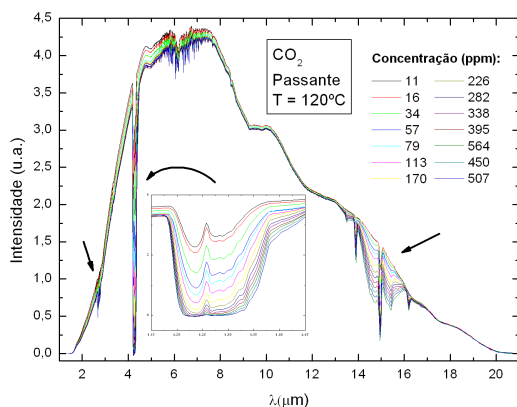


Figura 4.16: Espectro de intensidades da radiação incidente que passa pelo gás ao variar sua concentração. As inserções e as setas indicam as regiões onde há maior absorção.

Figura 4.17: Intensidade de radiação em  $\lambda = 4,27 \mu\text{m}$  em função da concentração do gás, demonstrando forte absorção neste comprimento de onda.

Através destas curvas, ao fixar um comprimento de onda, é possível estudar o comportamento da absorção da radiação em função de sua concentração. Acreditamos que este comportamento deve ser dado pela lei de Beer-Lambert (A.26). Na fig. 4.17 pode-se ver

os dados experimentais da absorção da radiação pelo gás em função de sua concentração e os ajustes de curvas exponenciais, como esperado pela teoria, demonstrando grande acordo.

O argumento da função exponencial em A.26 contém a grandeza que desejamos obter para todo o espectro. Tomando o logaritmo natural da razão entre a medida experimental e a medida de referência, obtemos facilmente o coeficiente de absorção do gás carbônico. Este resultado pode ser visto na fig. 4.18.

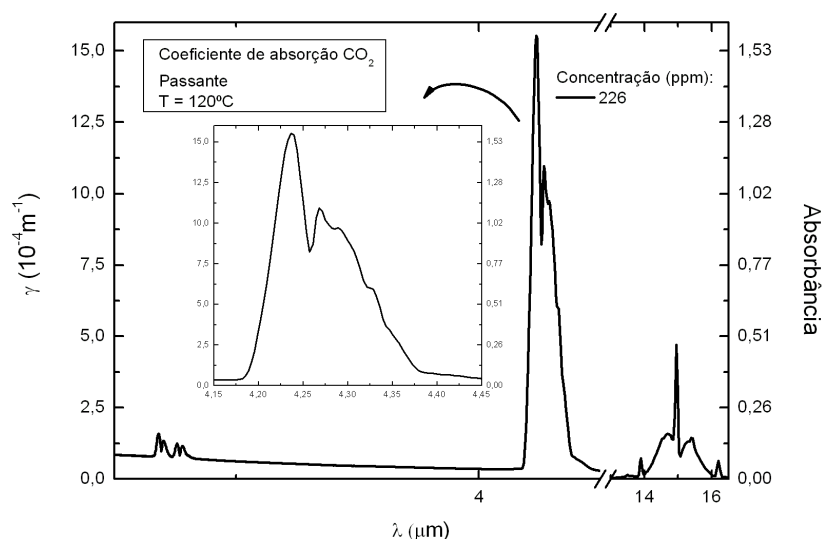


Figura 4.18: Espectro do coeficiente de absorção do gás carbônico.

Comparando estes resultados experimentais com os da literatura (fig. A.4), observa-se grande acordo. As bandas de absorção que aparecem em torno de  $4,27 \mu\text{m}$  e  $15 \mu\text{m}$  são devido a sobreposição das transições entre níveis rotacionais nos níveis vibracionais, já que possuem valores de energia muito menores. Como o dióxido de carbono é uma molécula linear que contém 3 átomos, seu espectro de vibração é composto por  $3 \times 3 - 5 = 4$  linhas vibracionais, que são elas:  $4,27 \mu\text{m}$  (290 meV) - associada ao estiramento assimétrico dos átomos de oxigênio em torno do átomo de carbono,  $6,5 \mu\text{m}$  (191 meV) - associada ao estiramento simétrico dos átomos de O em torno do de C (não observada no espectro por não ser ativa no infravermelho) e  $15,0 \mu\text{m}$  (83 meV) (2 x degenerada) - associada a torções da molécula. A banda que aparece em  $2,7 \mu\text{m}$  (459 meV) é devido a efeitos mais complexos como a combinação/overtone[42]. Estes valores obtidos experimentalmente para as energias de vibração estão de acordo com o modelo de oscilador harmônico apresentado na subseção A.1.4. A transição de 290 meV é a realizada do nível fundamental (000) para o nível excitado (001), a de 191 meV (não observada) é do (000) para o (100) e a de 83

meV do (000) para o (010).

### 4.3 Simulação do dispositivo sensor de gás

Como dito no início do capítulo, a diferença entre as medidas aqui apresentadas e as da seção 4.2 é o fotodetector de infravermelho utilizado. Nesta seção apresentaremos as medidas feitas com o fotodetector por nós produzido.

No decorrer do processo, provavelmente devido ao manuseio inadequado, o fotodetector 1141 perdeu suas características de funcionamento, respondendo de maneira diferente aos estímulos externos. Com isso, não conseguimos mais utilizá-lo. Como no laboratório existia um outro fotodetector produzido com a mesma estrutura, mas que serviu a outro tipo de aplicação, e como não tínhamos muito tempo disponível para produzir outro, . Apesar de apresentarem a mesma estrutura, sabemos que entre dois fotodetectores crescidos em épocas distintas e processados por pessoas diferentes sempre haverá diferenças. No intuito de continuar o trabalho, prosseguimos com a nova amostra - a 897. A fim de comparar os espectros destas duas amostras, fizemos medidas de fotocorrente na montagem com o monocromador com as duas amostras a 20K e voltagem de 3V. O resultado pode ser visto na fig. 4.19.

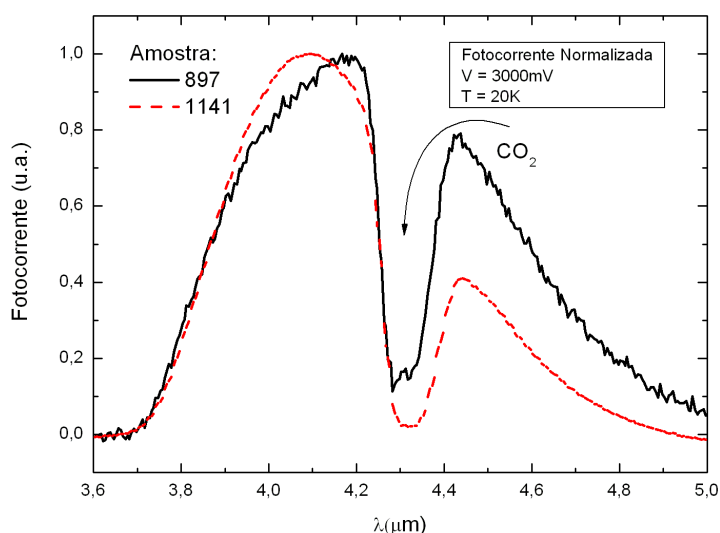


Figura 4.19: Comparação entre as medidas de fotocorrente das amostras 897 e 1141 feitas na montagem com o monocromador. O grande vale observado no meio das curvas é devido a absorção da radiação pelo gás carbônico contido no ambiente, já que a montagem com o monocromador não dispõe de sistema de purga.



Como podemos observar, apesar das pequenas diferenças em intensidade, o espectro das duas curvas têm aproximadamente a mesma largura e estão centradas no mesmo comprimento de onda. O mais importante a se observar é que absorvem radiação na faixa de comprimentos de onda desejada, isto é, centrada por volta de  $4,1 \mu m$ . Percebe-se também que, para o caminho óptico percorrido pela luz no experimento ( $\sim 1m$ ), o fotodetector é sensível à presença do gás carbônico ambiente ( $\sim 400ppm$ ).

O procedimento adotado para realizar as medidas de simulação do dispositivo sensor de gás é análogo ao apresentado na seção anterior. A luz que sai da fonte segue para a célula gasosa, onde interage com o gás em condições controladas, e depois atinge o fotodetector. Porém, fizemo-a de duas formas: obtendo o espectro de fotocorrente do fotodetector e obtendo a fotocorrente total gerada no fotodetector ao ser atingido pela luz, sem analisá-la espectralmente. Isto se deve ao fato de que o dispositivo sensor trabalharia diretamente com a corrente total que é gerada no fotodetector e não com a análise dos espectros.

Uma medida feita com a análise espectral pode ser vista na fig. 4.20(a). Analisamos estas curvas da mesma forma que as da seção 4.2, isto é, tomando o valor de intensidade para um comprimento de onda específico para cada concentração do gás. Além da intensidade em apenas um comprimento de onda, tomamos também a integral da curva de fotocorrente, acreditando que esta daria uma noção da corrente total gerada no fotodetector dentro do dispositivo sensor de gás. Estes resultados podem ser vistos nas figs. 4.20(b) e 4.20(c), respectivamente.

Os resultados mostrados nas figs. 4.20 serviram para confirmar a sensibilidade do fotodetector à variação da radiação causada pela interação com o gás. Ao extrair o espectro da lâmpada combinado com a resposta do fotodetector naquela faixa, mostrado em 4.20(a), tivemos a certeza de que o fotodetector produzido poderia fazer parte da montagem de simulação do dispositivo sensor de gás.

A medida de simulação final é, então, feita da seguinte maneira: Sem o gás na célula anota-se o valor de fotocorrente gerada no fotodetector tomada com um dispositivo *Lock-in*. A medida que o gás vai sendo inserido dentro da câmara à determinada concentração, o valor de corrente total é medido. Com estes dados em mãos é possível então estabelecer a sensibilidade do dispositivo sensor de gás. Cabe ressaltar que o valor de voltagem aplicada ao fotodetector ( $V = -5V$ ) foi escolhido de maneira a obter sua melhor performance. Este valor foi extraído da análise feita na subseção 4.1.3. Testamos alguns valores de

---

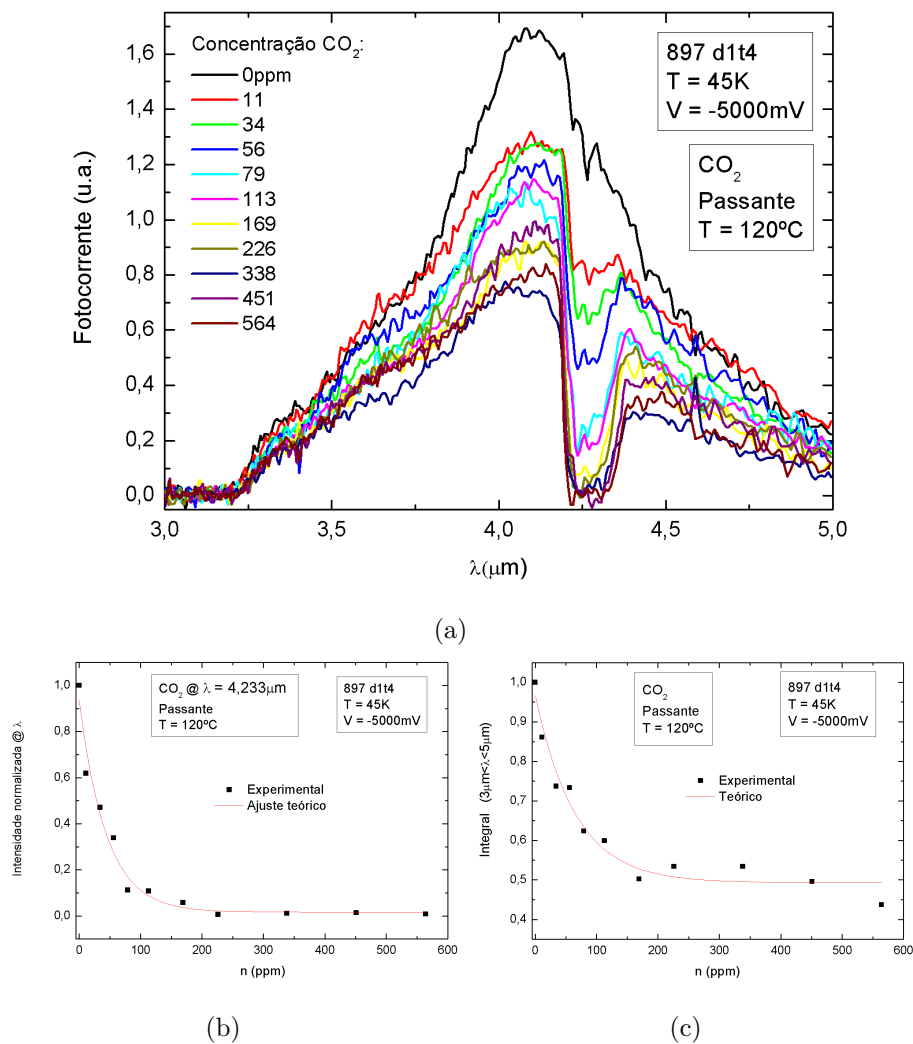


Figura 4.20: (a) Espectro de fotocorrente gerada no fotodetector pela incidência da radiação com marcas da absorção do gás em diversas concentrações. (b) Intensidade do pico de absorção em função da concentração do gás. (c) Integral das fotocorrentes mostradas em (a) em função da concentração do gás.

temperatura a fim de saber até qual seria possível obter sensibilidade suficiente para o funcionamento do dispositivo sensor de gás. Estes dados podem ser visualizados na fig. 4.21.

Nas figs. 4.21(a), 4.21(b) e 4.21(c) percebe-se que o dispositivo é bastante sensível a variações de concentração até 300 ppm. A partir deste valor, o dispositivo sensor de gás apenas seria capaz de identificar a existência de concentrações maiores que este valor, sem conseguir distingui-las. Uma boa constatação é que o dispositivo funciona para valores de temperatura próximos a 150 K, com quase a mesma sensibilidade de temperaturas próximas às do nitrogênio líquido, tornando possível, assim, sua utilização com sistemas

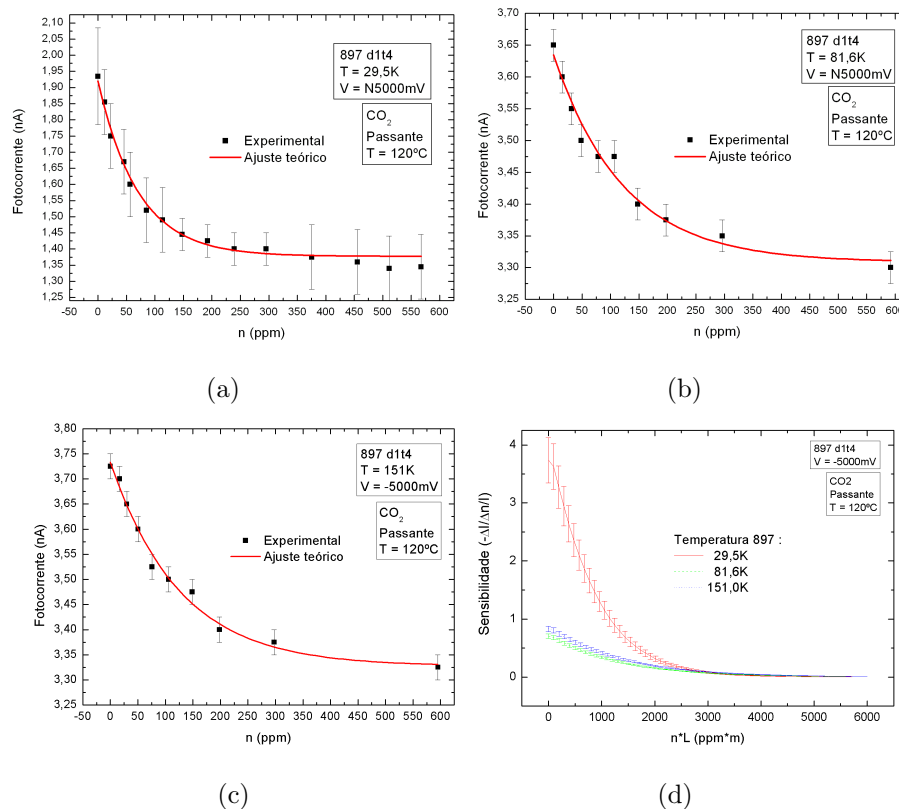


Figura 4.21: Fotocorrente gerada no fotodetector 897 gerada em função da concentração do gás (a) em 29,5K, (b) em 81,6K e (c) em 151K. (d) Sensibilidade do dispositivo sensor de gás em função da concentração generalizada do gás.

de refrigeração mais simples, como os de múltiplo estágio de Peltier. Outros fatos a serem notados são as variações percentuais dos sinais e os valores nos quais as curvas saturam. Para  $T = 29,5\text{K}$ , a variação percentual do sinal é bem maior (50%) do que as de mais alta temperatura (12%). Os valores de saturação das curvas também são bem diferentes: 1,3 nA para  $T = 29,5\text{K}$  e 3,3 nA para as de mais alta temperatura. Como a medida é feita sem nenhum filtro, todo o espectro emitido pela lâmpada chega na amostra. Em toda a nossa análise da estrutura do fotodetector, desconsideramos a fotocorrente interbanda, já que só estávamos interessados nas transições intrabanda. Este pode ser um valor de *background* de fotocorrente em nossa amostra, já que a presença do gás no caminho óptico do feixe não interfere nos fótons com energias ressonantes com as transições interbanda. Uma sugestão para diminuir o valor de *background* de fotocorrente é utilizar um filtro de InAs (o nosso quebrou na época das medidas) em algum ponto do caminho óptico do feixe, já que este material absorve radiação com energia superior a 350 meV (a 300 K), cortando parte da fotocorrente intrabanda que não nos interessa e a parte do espectro

que origina as transições interbanda. Outra solução é tentar produzir um fotodetector com o espectro menos largo em torno do valor de absorção do gás carbônico, seguindo a sugestão dada na tabela 3.2. Isto faria com que a sensibilidade do dispositivo sensor de gás fosse bem maior.

A fig. 4.21(d) mostra um gráfico de uma grandeza análoga ao que seria a sensibilidade do dispositivo sensor de gás em função de outra grandeza que definimos, denominada concentração generalizada, que é simplesmente o produto  $n.L$ . A sensibilidade é, na verdade, a razão entre a taxa de variação do sinal em relação a variação da concentração e o próprio sinal. O conceito de concentração generalizada serve para eliminar a influência do comprimento do caminho óptico ( $L$ ) nas medidas de concentração ( $n$ ). De acordo com a lei de Beer-Lambert (eq. A.26), a intensidade de radiação transmitida por um gás depende da intensidade da radiação inicial, do coeficiente de absorção do gás e do produto  $n.L$  (no argumento da exponencial). Portanto, se variarmos a concentração do gás e o comprimento do caminho óptico de forma a manter constante o produto  $n.L$ , a intensidade das radiações transmitida e absorvida não se alteram. Por este motivo, a definição desta nova grandeza é bastante útil, pois ajuda a projetar o tamanho da célula gasosa de acordo com o intervalo de concentrações desejadas. Para isto, basta que se divida o valor da concentração generalizada pelo valor de concentração desejada, obtendo assim o comprimento do caminho óptico a ser instalado na célula gasosa.

De acordo com os dados apresentados em 4.21(d), para se trabalhar com uma boa escala de sensibilidades no dispositivo, a escolha do valor  $n.L = 1000$  ppm.m possibilita variações tanto para menores quanto para maiores valores de concentração generalizada. Tendo em vista as aplicações práticas que descrevemos no cap. 1, seguem algumas sugestões para a montagem dos dispositivos. A primeira sugestão é em relação a sua configuração estrutural. Um desenho de uma proposta para o dispositivo pode ser vista na fig. 4.22. O comprimento do caminho óptico no interior da célula gasosa não necessariamente deve ser igual ao comprimento da mesma ( $L$ ). Pode-se alterar o caminho óptico do feixe inserindo-se espelhos no interior do dispositivo, fazendo-o percorrer uma distância maior.

Para a área de monitoramento ambiental, onde a concentração típica do gás carbônico a ser detectada é da ordem de 400 ppm, uma boa sugestão para o comprimento do caminho óptico dentro da célula gasosa é 2,5 m, o que daria uma boa sensibilidade entre 0 e 1000

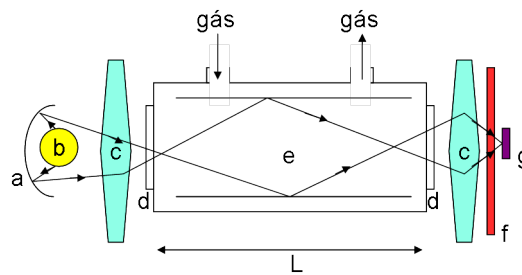


Figura 4.22: Opção de montagem do dispositivo sensor de gás. (a) Espelho; (b) Fonte de infravermelho: LED ou fonte térmica; (c) Lentes de focalização; (d) Janelas ópticas; (e) Célula gasosa de comprimento L; (f) Filtro óptico e (g) fotodetector.

ppm. Já na área de prevenção a saúde, a toxicidade do gás carbônico ao corpo humano ocorre na faixa entre 0,5 e 5% (5.000 a 50.000 ppm), dependendo do tempo de exposição (8 horas e 5 minutos, respectivamente), de acordo com órgãos internacionais como o *U.S. National Institute for Occupational Safety and Health* e *American Conference of Government Industrial Hygienists*. Uma célula gasosa com um comprimento de caminho óptico de 5 cm, viabilizaria a medição desta faixa de concentrações. O dispositivo sensor de gás carbônico a ser implementado na área de diagnóstico médico deve ser capaz de medir concentrações próximas a 4% (40.000 ppm) a fim de monitorar o metabolismo humano e apontar suas disfunções. Para isso, a célula gasosa utilizada deveria ter um comprimento de caminho óptico de 2,5 cm, conferindo ao dispositivo uma boa sensibilidade para concentrações de até 10% (100.000 ppm). Tendo em vista as faixas de concentrações das aplicações mencionadas, é possível desenhar um dispositivo para cada uma delas, tornando-o adequado e bem sensível.

---

# Capítulo 5

## Conclusões e perspectivas

O principal objetivo deste projeto de mestrado era o desenvolvimento de fotodetectores de infravermelho baseados em poços quânticos (*QWIPs*) para detecção de gases. Após o desenvolvimento e posterior compreensão de seu funcionamento, o fotodetector serviria como uma das peças fundamentais em um dispositivo capaz de identificar e quantificar gases através da análise da radiação por eles transmitida.

Através de simulações computacionais onde é possível a combinação de diferentes materiais, simulamos o funcionamento de *QWIPs* que detectam radiação infravermelha entre 3,5 e 12  $\mu\text{m}$ , isto é, nas regiões *MWIR* e *LWIR* do espectro eletromagnético. Estes *QWIPs* são formados pela junção dos materiais  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_y\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x-y}\text{As}$  ( $0.52 \leq y \leq 0.53$ ) crescidos sobre InP. Um mapeamento de diversas combinações de espessura do material do poço ( $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ ) e concentrações relativas de Ga e Al no material  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x-y}\text{As}$  foi feita, indicando, para cada combinação, o comprimento de onda da radiação a ser fotodetectada. Este estudo servirá como referência para o desenvolvimento de fotodetectores alternativos aos desenvolvidos com a combinação de materiais GaAs/AlGaAs, dominante no mercado e no uso em pesquisas científicas.

Ao buscar os dados na literatura ou realizar a própria análise espectroscópica, as faixas de absorção de cada gás (como uma “impressão digital”) são conhecidas, tornando possível a escolha da combinação apropriada de materiais do fotodetector que servirá para detectar aquela espécie gasosa. Tendo em vista o gás escolhido para nossos estudos iniciais, o gás carbônico, utilizamos a combinação de materiais  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ , com espessuras de 3 e 30 nm, respectivamente, para a produção do fotodetector, visto que a faixa de comprimentos de onda de fotodetecção desta combinação de materiais continha

---

---

uma das faixas de absorção deste gás.

Após o crescimento dos materiais, tentamos produzir dois tipos de amostra com diferentes modos de acoplamento da luz. Na tentativa de produzir uma amostra com o polimento do substrato a  $45^\circ$  obtivemos sucesso e o fotodetector funcionou sem problemas. Com a amostra com grade de difração houve um problema durante seu processamento e não tivemos a possibilidade de concluí-la. Por este motivo, ficamos sem subsídios para comparar qual das duas técnicas de acoplamento apresenta uma maior eficiência.

Em relação à caracterização da amostra, o resultado mais importante veio da análise espectral da fotocorrente. Através desta análise, constatamos que o fotodetector realmente absorvia radiação na faixa de comprimentos de onda apropriada para a detecção do gás carbônico. Como planejamos um *QWIP* de estado ligado para contínuo (*B-C QWIP*), o espectro de fotocorrente era relativamente largo. Uma sugestão para estreitamento do espectro em torno do comprimento de onda desejado é a tentativa de produzir um *QWIP* de estado ligado para “quase-ligado” (*B-QB QWIP*). De acordo com o estudo de materiais realizado, a melhor combinação para esta finalidade é um poço de  $In_{0.53}Ga_{0.47}As$  de 4,5 nm de espessura e barreiras de  $In_{0.53}Ga_{0.055}Al_{0.415}$  de espessura suficiente para manter os poços desacoplados.

Ao variar a temperatura do fotodetector, chegamos na conclusão que funcionaria até 180K, temperatura bem mais alta na qual os fotodetectores comerciais, como o MCT (HgCdTe), funcionam. Este fato traz nítida vantagem, pois proporciona a utilização de sistemas de refrigeração mais simples e baratos como o de múltiplo estágio de Peltier. O fato do fotodetector não funcionar a temperaturas mais altas é devido ao grande aumento da corrente de escuro a partir dos 120K. A partir desta temperatura, há uma maior contribuição dos elétrons contidos nos poços para a corrente de escuro, deixando de contribuir diretamente com a fotocorrente, o que faz reduzir drasticamente o sinal fotografado.

Como a corrente de escuro interfere diretamente no sinal de fotocorrente, exploramos seus mecanismos de ativação, acreditando ter encontrado as origens da corrente em diversos regimes de temperatura e voltagem aplicada. Para temperaturas baixas, até 120K, a principal fonte de elétrons para a corrente de escuro é a ionização de impurezas contidas nas barreiras e nos contatos elétricos. Os elétrons dos poços não contribuem significativamente nesta faixa de temperaturas, pois não teriam como ganhar energia suficiente para vencer a barreira. O número de elétrons contidos nos poços é maior quando a voltagem

---

aplicada na amostra é menor, devido à captura dos elétrons neste regime de voltagens ser consideravelmente maior. Este fato parece ser comprovado pelo aumento da fotocorrente e a aparente estagnação da corrente de escuro para baixos valores de voltagem. Já a temperaturas mais altas, a partir de 140K, começa a haver energia térmica suficiente para que os elétrons dos poços escapem por emissão termiônica, passando a contribuir com a corrente de escuro. Como a fotocorrente é diretamente proporcional ao número de elétrons dentro dos poços, o aumento da temperatura contribui para a redução de seu módulo, sacrificando o funcionamento do fotodetector a partir destas temperaturas.

Ao variar a voltagem aplicada na amostra, notamos discretas mudanças no formato das curvas de fotocorrente. A intensidade cresce, enquanto o pico se desloca para energias maiores na medida em que aumentamos o módulo da voltagem aplicada. Para entender estes comportamentos mais a fundo, utilizamos a descrição das transições eletrônicas para bandas de energia virtuais acima do topo da banda de condução. O desvio para maiores energias não vem do fato de os pequenos picos individuais sofrerem desvios (efeito Stark), mas sim das amplitudes relativas mudarem com o aumento da voltagem.

Através da análise conjunta das medidas experimentais de corrente de escuro e fotocorrente e da análise da fotocorrente em termos das transições para bandas de energia virtuais, acreditamos ter entendido a dinâmica dos portadores na amostra e todos os processos que ocorrem na geração e/ou extinção de cada tipo de corrente.

Após termos caracterizado o fotodetector, montamos um sistema onde simulamos o funcionamento do dispositivo sensor de gás carbônico. Um dos objetivos futuros é tentar fabricar um dispositivo portátil, porém seguindo as recomendações feitas para melhorias de desempenho, como a utilização de filtros ópticos, produção de novo fotodetector, etc. No sistema de simulação fizemos medidas com e sem a presença do gás carbônico, obtendo um ótimo resultado na identificação deste gás. A quantificação da concentração de um gás depende muito de sua interação com a radiação, e por isso, do caminho óptico percorrido por ela no interior da célula gasosa. Para a célula que tínhamos (10 m de caminho óptico), conseguimos obter uma boa sensibilidade, isto é, 50% de variação de sinal para  $T = 29,5\text{K}$  e 12% para  $T = 81,5\text{K}$  e  $151\text{K}$ , na região de concentrações entre 0 e 300 ppm.

A definição de uma nova grandeza, a concentração generalizada, facilita a projeção da célula gasosa a ser utilizada em um dispositivo sensor de gás. De acordo com as aplicações que sugerimos para estes dispositivos, elaboramos a tabela 5.1 resumindo a

---



Tabela 5.1: Sugestões para a construção de células gasosas apropriadas às faixas de concentração das aplicações propostas.

| Aplicação                | Faixa de concentrações (ppm) | Comprimento do caminho óptico (cm) |
|--------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| Monitoramento ambiental  | 0-1.000                      | 250                                |
| Prevenção a saúde humana | 5.000-50.000                 | 5                                  |
| Diagnóstico médico       | 20.000-100.000               | 2,5                                |

faixa de concentrações apropriada para cada uma delas e as sugestões de comprimento do caminho óptico a ser percorrido pelo feixe de radiação no interior da célula gasosa.

Após ter realizado a montagem do sistema de detecção de gás carbônico, um dos próximos objetivos é realizar a extensão para outros gases. Para tal fim, teremos que produzir outros fotodetectores e calibrar o sistema misturador de gases.

---

# Apêndice A

## Absorção de radiação por gases

Neste apêndice o problema da absorção de radiação por um gás é abordado. Os processos físicos pelos quais as absorções se dão são discutidos. As absorções ocorrem quando a radiação ativa os graus de liberdade (GL) internos das moléculas. A grandeza macroscópica que representa estas variações é o coeficiente de absorção. Para realizar os cálculos que permitem a obtenção desta grandeza, utilizou-se a descrição clássica para a formulação da Hamiltoniana, fez-se as mudanças necessárias para a obtenção de sua forma quântica e depois resolveu-se a equação de Schrödinger. Os espectros de absorção dos gases de nosso interesse (cap. 1) são apresentados no fim do capítulo. Eles foram obtidos na base de dados do NIST (*National Institute for Standard and Technology*).

### A.1 Descrição do problema

Um gás é composto por moléculas. Estas, por sua vez, são compostas por átomos, que tem sua estrutura eletrônica particular. Para descrever a dinâmica de apenas uma molécula, faz-se necessária uma discussão e avaliação de seus GL internos. Uma molécula poliatômica dentro de um gás tem a possibilidade de transladar (movimento relativo entre seu centro de massa e o do gás), girar e vibrar em torno de sua posição de equilíbrio (movimentos relativos entre o centro de massa de cada átomo e o da molécula). Todas estas modificações têm energias de “ativação” associadas e como cada molécula tem uma configuração de disposição espacial (refletida na geometria molecular da molécula), apresentarão espectros de absorção de energia únicos, tornando possível identificá-las espectralmente. Existem também outros GL que, se excitados, geram linhas espectrais, são

---

a estrutura eletrônica e os estados de spins das moléculas. Eles não serão levados em consideração nesta análise, uma vez que as faixas de energia associadas a essas transições estão fora da região de interesse (IV), como pode ser visto no exemplo da molécula de  $O_2$  na tab. A.1.

Tabela A.1: *Tabela comparativa das energias associadas a cada tipo de transição em uma molécula de  $O_2$ . Obs.: valores aproximados*

| Tipo de excitação                                       | Energia(eV)                               | $\lambda$          |
|---|---|--------------------|
| Rotação   | $1, 2 \cdot 10^{-5} - 1, 2 \cdot 10^{-3}$ | 0,1 - 10 cm        |
| Vibração  | 1,6                                       | 0,75 $\mu\text{m}$ |
| Excitação eletrônica (níveis externos)                  | 1,8 - 3,1                                 | 700 - 400 nm       |
| Excitação eletrônica (níveis externos - intermediários) | 3,1 - 124                                 | 400 - 10 nm        |
| Excitação eletrônica (níveis internos)                  | $124 - 62 \cdot 10^3$                     | 10 - 0,02 nm       |

Assim como na molécula de oxigênio, a faixa de energias dos fótons absorvidos por mudanças em níveis vibracionais da maioria das moléculas está no infravermelho. Ao serem excitadas, as moléculas ficam em estados de equilíbrio instável (ou metaestável) e decaem após um determinado tempo (relaxação), geralmente emitindo fótons na mesma faixa de energias em que absorvem. O efeito estufa é uma consequência deste processo. A radiação solar tem 55% de sua intensidade luminosa na porção infravermelha do espectro eletromagnético (*NIR e SWIR*). Como apresentado na fig. 1.4 os gases atmosféricos apresentam absorções exatamente nesta faixa de energias. Após atingirem a Terra, parte da energia luminosa é refletida de volta em direção ao espaço. Neste caminho, interagem com os gases atmosféricos, gerando excitações nas moléculas. Ao relaxarem, elas emitem radiação novamente, mas agora isotropicamente, reenviando os raios infravermelhos de volta a Terra. Este efeito é que possibilita a vida animal na Terra, pois faz com que a temperatura média da Terra se mantenha em torno de  $25^\circ\text{C}$ , senão a Terra seria fria como a Lua ( $T_m = -18^\circ\text{C}$ ). O grande problema atribuído, hoje, ao efeito estufa é o desequilíbrio na quantidade de gases atmosféricos que contribuem para este efeito, tal como o gás carbônico. Atribui-se este desequilíbrio às atividades humanas, pois a partir da revolução industrial intensificou-se a produção deste tipo de gás.

As atuais medições da concentração média de  $CO_2$  na atmosfera terrestre apontam para valores recordes na história do planeta (valores medidos nos últimos 10.000 anos)

- cerca de 379 ppm, valor 40% mais alto que os valores de concentração da época da revolução industrial - cerca de 270 ppm[43], como pode ser visto na fig. A.1(a). As consequências do aquecimento global no planeta podem ser vistos na fig. A.1(b).

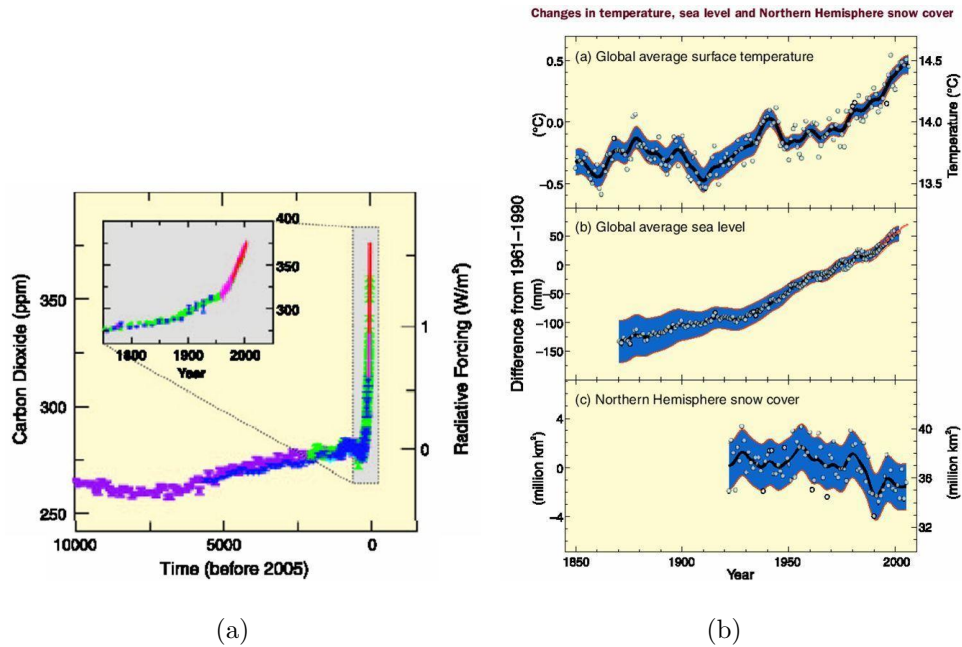


Figura A.1: (a) Nível de  $CO_2$  na atmosfera terrestre nos últimos 10.000 anos. (b) Consequências do aquecimento global[43].

### A.1.1 Os graus de liberdade de uma molécula: análise clássica

Consideremos um gás como o esquematizado na fig. A.2. Em equilíbrio, o centro de massa (CM)  $O$  do gás não se movimenta, o que não quer dizer que todas as moléculas estejam paradas, mas sim, que seus movimentos relativos devem ser tais que façam com que o CM fique estático. O movimento de translação de uma dada molécula neste gás (destacada na fig. A.2) pode ser descrito pelo seu vetor posição relativo ao CM do gás  $\vec{R}$  e seu momento conjugado  $\vec{P}$ . As coordenadas internas de posição de cada átomo relativas ao centro de massa  $O'$  da molécula são os vetores  $\vec{r}_i$ 's. O movimento de vibração dos átomos é descrito através da variação destas coordenadas em torno de suas posições de equilíbrio  $\vec{a}_i$ 's. O movimento de rotação desta molécula pode ser descrito pela variação temporal dos ângulos  $\theta_1, \theta_2$  e  $\theta_3$ <sup>1</sup> em relação ao sistema de coordenadas  $O'$ . As coordenadas

<sup>1</sup>É comum a descrição de rotações através da definição dos ângulos de Euler  $\alpha, \beta$  e  $\gamma$ [44].

internas e as do CM podem ser relacionadas por

$$X_{\alpha_i} = \sum_{\alpha'=1}^3 \Phi_{X_{\alpha}x'_{\alpha}} x_i \quad (\text{A.1})$$

onde o índice  $\alpha$  denota as três coordenadas cartesianas e  $X_{\alpha_i}$  é a componente  $\alpha$  do vetor  $\vec{R}$ .

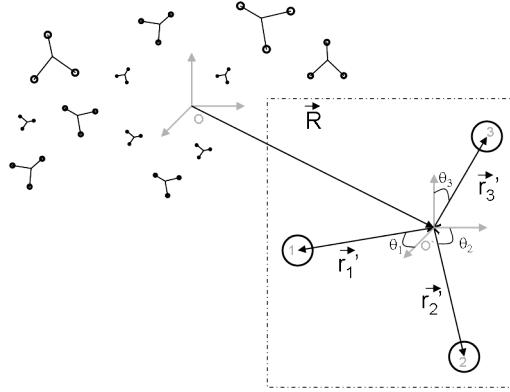


Figura A.2: Disposição espacial de átomos em uma molécula e os respectivos vetores posição de cada átomo ( $r'_i$ ) em relação ao centro de massa  $O'$  da molécula. O centro de massa do gás é representado por  $O$ .

A velocidade do átomo  $i$  relativa ao sistema de coordenadas global  $O$  pode ser definida através destas coordenadas:

$$\vec{V}_i = \vec{R} + \vec{\omega} \times \dot{r}'_i + \dot{r}'_i \quad (\text{A.2})$$

onde  $\vec{\omega}$  é a velocidade angular do sistema de coordenadas que gira junto com a molécula e o ponto em cima dos vetores posição denota derivação em relação ao tempo. A energia cinética  $T$  da molécula é a soma das energias cinéticas de todos os átomos que a compoem:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i V_i^2 \quad (\text{A.3})$$

que manipulando dá:

$$2T = \dot{R}^2 \sum_{i=1}^N m_i + \sum_{i=1}^N m_i (\vec{\omega} \times \dot{r}'_i) \cdot (\vec{\omega} \times \dot{r}'_i) + \sum_{i=1}^N m_i \dot{v}_i'^2 + 2\vec{\omega} \cdot \sum_{i=1}^N m_i (\vec{\rho}_i \times \dot{v}'_i) \quad (\text{A.4})$$

onde  $\vec{\rho}_i = \dot{r}'_i - \dot{a}_i$  é o desvio da posição de equilíbrio do átomo  $i$ .

O primeiro termo desta equação é a energia de translação, que não gera linhas espectrais e por isso será desprezado daqui em diante, o segundo é a energia de rotação e o terceiro é a energia de vibração da molécula, claramente identificáveis devido aos sistemas

de coordenadas utilizados. O quarto termo desta equação refere-se ao acoplamento entre a rotação e a vibração da molécula, é a chamada energia de *Coriolis*.

A energia potencial  $V$  da molécula recebe dois tipos de contribuição: interações internas  $V^i$  e externas  $V^e$ . As interações internas são entre os pares: átomo-átomo, átomo-elétrons e elétron-elétron. Como não há interesse na estrutura eletrônica da molécula, apenas a interação átomo-átomo será considerada. As interações externas, do gás com o ambiente, podem ser várias: com campos elétricos e/ou magnéticos, com radiação (que é nosso interesse final), com fontes de calor, etc..

$$V = V^i + V^e \quad (\text{A.5})$$

A energia potencial interna da molécula é a soma das interações entre todos os pares de átomos ligados. A interação entre os átomos é regida por forças restauradoras, como se existissem molas ligando-os. Estas molas, na verdade, são os elétrons da ligação química tentando manter uma configuração de equilíbrio entre os átomos. Antes de definir a energia potencial de interação entre os átomos, é necessário definir as coordenadas normais  $Q_k$ :

$$\begin{aligned} \Delta x_i &= \sum_{k=1}^{3N-6} l'_{ik} Q_k \\ \Delta y_i &= \sum_{k=1}^{3N-6} m'_{ik} Q_k \\ \Delta z_i &= \sum_{k=1}^{3N-6} n'_{ik} Q_k \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

onde  $\Delta x_i, \Delta y_i$  e  $\Delta z_i$  são as componentes do vetor  $\vec{\rho}_i$  e as constantes  $l'_{ik}, m'_{ik}$  e  $n'_{ik}$  são determinadas através da relação:

$$\sum_{i=1}^N m_i v_i'^2 = \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2 \quad (\text{A.7})$$

onde o limite superior da soma é devido ao número dos GL de vibração:  $3N - 3$  (translação) -  $3$  (rotação) =  $3N - 6$ . Para moléculas lineares um dos modos de rotação é desprezível, o que faz com que a soma vá até  $3N - 5$ .

A interação átomo-átomo pode ser expandida em torno da posição de equilíbrio  $Q_k=0$ :

$$V^i(Q_k) = V(Q_k = 0) + \left[ \frac{dV}{dQ_k} \right]_{Q_k=0} Q_k + \frac{1}{2!} \left[ \frac{d^2V}{dQ_k^2} \right]_{Q_k=0} Q_k^2 + \frac{1}{3!} \left[ \frac{d^3V}{dQ_k^3} \right]_{Q_k=0} Q_k^3 + \dots \quad (\text{A.8})$$

### A.1.2 Energias cinética e potencial - a Hamiltoniana

A Hamiltoniana  $\mathcal{H}$  do sistema pode ser escrita como:

$$\mathcal{H} = T + V \quad (\text{A.9})$$

A energia cinética é dada pela expressão A.4 e a potencial pela A.8. É útil e comum escrevermos as energias cinética  $T$  e potencial  $V$  como função das coordenadas normais  $Q_k$ 's, seus momentos conjugados  $P_k$ 's e os momentos angulares da molécula. Fazendo estas modificações[45], a energia cinética fica:

$$\begin{aligned} T = & \frac{1}{2}[\mu_{xx}(\mathcal{L}_x - L_x)^2 + \mu_{yy}(\mathcal{L}_y - L_y)^2 + \mu_{zz}(\mathcal{L}_z - L_z)^2 \\ & + 2\mu_{xy}(\mathcal{L}_x - L_x)(\mathcal{L}_y - L_y) + 2\mu_{yz}(\mathcal{L}_y - L_y)(\mathcal{L}_z - L_z) \\ & + 2\mu_{zx}(\mathcal{L}_z - L_z)(\mathcal{L}_x - L_x) + \sum_k P_k^2] \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

onde  $\mu_{ij}$ 's são as componentes da matriz de inércia inversa e dependem das coordenadas normais,  $\mathcal{L}_i$  é a componente  $i$  do momento angular total da molécula e  $L_j$  é a componente  $j$  do seu momento angular vibracional.

A equação A.10 é a forma clássica da energia cinética. Para escrevê-la na forma quântica, deve-se substituir coordenadas e momentos em A.10 por seus operadores associados, lembrando que alguns deles não comutam entre si. Redefinindo alguns termos[45] e fazendo as modificações necessárias, obtemos:

$$\begin{aligned} T = & \frac{1}{2}\mu^{\frac{1}{4}} \sum_{\gamma,\delta} (\mathcal{L}_\gamma - L_\gamma)\mu_\gamma\mu^{-\frac{1}{2}}(\mathcal{L}_\delta - L_\delta)\mu^{\frac{1}{4}} \\ & + \frac{1}{2}\mu^{\frac{1}{4}} \sum_k P_k\mu^{-\frac{1}{2}}P_k\mu^{\frac{1}{4}} \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

onde  $\gamma$  e  $\delta$  denotam as componentes x, y e z dos operadores e  $\mu$  é o determinante dos coeficientes  $\mu_{\gamma\delta}$  já definidos em A.10.

É importante notar que as eqs. A.11 e A.8 são as formas exatas das energias cinética e potencial, sem aproximações<sup>2</sup> ou considerações acerca da amplitude de vibração dos átomos. Na prática faz-se necessárias algumas aproximações.

### A.1.3 Aproximações - Forma final da Hamiltoniana

A primeira aproximação a ser feita na energia cinética diz respeito aos coeficientes  $\mu$  e  $\mu_{\gamma\delta}$  que dependem das coordenadas normais e operam sobre  $\mathcal{L}_\gamma$  e  $P_k$ . Iremos desprezar

---

<sup>2</sup>Exceto pelo fato de termos ignorado a energia associada as transições eletrônicas

esta dependência. Outra modificação que pode ser feita nestes coeficientes é tornar os eixos das coordenadas  $O'$  coincidentes com os eixos principais de inércia da molécula na configuração de equilíbrio, com isso os termos fora da diagonal principal da matriz de inércia são anulados. Podemos ainda desprezar termos de segunda ordem no desvio da posição de equilíbrio. Com isso  $\mu_{xx} = 1/I_x^0$ ,  $\mu_{yy} = 1/I_y^0$ ,  $\mu_{zz} = 1/I_z^0$  e todos os outros se anulam. O superscrito zero denota valores de equilíbrio. Em muitos casos, alguns ou todos os momentos vibracionais  $L$ 's podem ser ignorados.

Na energia potencial, deve-se lembrar que em sua posição de equilíbrio nenhuma força restauradora é feita sobre um átomo, fazendo com que o segundo termo da eq. A.8 se anule. Se considerarmos apenas pequenas amplitudes em torno da posição de equilíbrio, podemos truncar a série na eq. A.8 no termo referente ao oscilador harmônico, isto é, no terceiro termo.

Levando em consideração todas estas aproximações e redefinições, a Hamiltoniana final fica:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \left( \frac{\mathcal{L}_x^2}{I_x^0} + \frac{\mathcal{L}_y^2}{I_y^0} + \frac{\mathcal{L}_z^2}{I_z^0} \right) + \frac{1}{2} \sum P_k^2 + \frac{1}{2} \sum \lambda_k Q_k^2 \quad (\text{A.12})$$

onde os  $\lambda_k$ 's estão associados a segunda derivada do potencial na coordenada  $Q_k$ , sendo as frequências normais de vibração do sistema. É importante notar que A.12 consiste na energia de um corpo rígido girando mais a energia de vibração de uma molécula não-girante.

Uma vez separados os termos de rotação e vibração das moléculas, podemos lidar com eles isoladamente, já que as coordenadas referentes às quais cada termo da Hamiltoniana depende são independentes e por isso comutam entre si. Com isso, pode-se expressar o estado de uma molécula através de suas funções de onda vibracionais e rotacionais da seguinte forma:

$$\psi = \psi_V \psi_R \quad (\text{A.13})$$

e as energias como a soma das diversas energias do sistema:

$$E = E_V + E_R \quad (\text{A.14})$$

#### A.1.4 Espectro de vibração

A equação de Schrödinger vibracional fica:

$$\frac{-\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 \psi_V}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 \psi_V = E_V \psi_V \quad (\text{A.15})$$



A vantagem de usar coordenadas normais é que A.15 pode agora ser separada em 3N-6 equações desacopladas. Fazendo:

$$E_V = E(1) + E(2) + E(3) + \dots + E(3N - 6) \quad (\text{A.16})$$

e

$$\psi_V = \psi(Q_1)\psi(Q_2)\dots\psi(Q_{3N-6}) \quad (\text{A.17})$$

chega-se a:

$$\frac{-\hbar^2}{2} \frac{d^2\psi(Q_k)}{dQ_k^2} + \frac{1}{2}\lambda_k Q_k^2 \psi(Q_k) = E_V \psi(Q_k) \quad (\text{A.18})$$

que é a equação de Schrödinger para o oscilador harmônico simples na variável  $Q_k$ .

A solução do oscilador harmônico é conhecida:

$$E_{n_k}(k) = \left(n_k + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_k \quad (\text{A.19})$$

$$\psi_{n_k}(Q_k) = \left[\left(\frac{\gamma_k}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2^{n_k}(n_k!)}\right]^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\gamma_k Q_k^2} H_{n_k}\left(\sqrt{\gamma_k} Q_k\right) \quad (\text{A.20})$$

onde  $\omega = \frac{2\pi}{\lambda}$ ,  $\gamma = \frac{2\pi\omega}{\hbar}$ ,  $n_k$  é um número inteiro positivo associado a coordenada  $Q_k$  e os  $H'_{n_k}$  são os polinômios de Hermite de ordem  $n_k$ .

Na fig. A.3 pode-se ver o exemplo dos níveis de energia vibracionais da água calculados assumindo modelo de oscilador harmônico

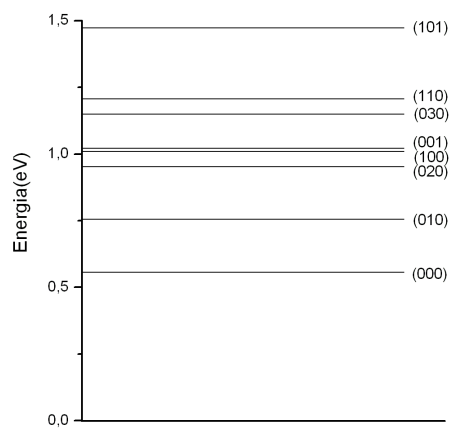


Figura A.3: Níveis de energia vibracionais da água calculados com modelo de oscilador harmônico.

### A.1.5 Espectro de rotação

A equação a ser resolvida para se obter os níveis de energia rotacionais é

$$\frac{1}{\hbar^2}(aL_x^2 + bL_y^2 + cL_z^2)\psi_R = E_R\psi_R \quad (\text{A.21})$$

onde a, b e c são parâmetros que contem os momentos de inércia principais da molécula.

As autoenergias e autofunções dos operadores de momento angular orbital são

$$L^2 | Jm \rangle = \hbar^2 J(J+1) | Jm \rangle, \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad -J \leq m \leq J \quad (\text{A.22})$$

$$L_z | Jm \rangle = m\hbar | Jm \rangle, \quad -J \leq m \leq J, m \in \mathbb{Z} \quad (\text{A.23})$$

onde J e m são números quânticos associados ao momento angular total da molécula e a componente z do momento angular da molécula, respectivamente.

As energias envolvidas no espectro de rotação das moléculas de um gás geralmente encontram-se no FIR como pode ser visto no exemplo dado para o  $O_2$  na tabela A.1, onde as transições rotacionais já se encontram no limite dessa região. Este fato se deve aos momentos de inércia principais das moléculas serem muito pequenos. Para discutir o espectro de rotação de determinada espécie molecular, faz-se necessário uma análise do conjunto de momentos de inércia da mesma. A tabela A.2 contém uma análise acerca destas grandezas como função da simetria encontrada em determinada espécie molecular e as soluções da equação A.21 como função dos parâmetros a, b e c.

Na tabela A.2 a função  $E_\tau^J(k)$  é definida uma vez que a energia de um rotor assimétrico não pode ser escrita de forma fechada apenas como função dos parâmetros definidos anteriormente. O índice  $\tau$  é definido da mesma forma que m em A.23 e  $k = \frac{2b-a-c}{a-c}$ .

Como dito anteriormente as energias associadas a rotações moleculares puras estão na região do infravermelho distante. Porém as transições associadas a esses níveis de energia podem ser vistas ao entorno das absorções vibracionais, pois o espaçamento entre os níveis de energia rotacionais são muito menores que os vibracionais, o que provoca a formação de uma banda e não uma linha fina de absorção.

### A.1.6 Regras de seleção

A interação entre a radiação e a molécula pode ser descrita assim como foi feito no caso da interação da luz com os elétrons contidos em níveis eletrônicos nos *QWIPs*. A

Tabela A.2: Solução da eq. de Schrodinger rotacional e a relação entre os momentos de inércia das diferentes espécies moleculares de acordo com suas simetrias.

| Espécie molecular<br>(tipo de simetria) | Relação entre<br>os momentos de inércia  | Energia  | Degenerescência                              |
|---|--|--|--|
| Linear                                  | $I_x^0 = I_y^0 = \frac{\hbar^2}{2a}$<br>$I_z^0 = 0$  | $aJ(J+1)$  | $2J+1$                                       |
| Esférica                                | $I_x^0 = I_y^0 = I_z^0$<br>$= \frac{\hbar^2}{2a}$  | $aJ(J+1)$  | $(2J+1)^2$                                   |
| Simétrica                               | $I_x^0 = I_y^0 = \frac{\hbar^2}{2a}$<br>$\neq I_z^0 = \frac{\hbar^2}{2c}$                              | $aJ(J+1) + (c-a)m^2$                             | $2J+1$ se $m=0$<br>$2(2J+1)$ se $ m  \geq 1$ |
| Assimétrica                             | $I_x^0 = \frac{\hbar^2}{2a} \leq$<br>$I_y^0 = \frac{\hbar^2}{2b} \leq$<br>$I_z^0 = \frac{\hbar^2}{2c}$ | $\frac{a+c}{2}J(J+1) + \frac{a-c}{2}E_\tau^J(k)$ | $2J+1$                                       |

probabilidade de absorção da radiação pela molécula pode ser escrita de maneira análoga

$$\Gamma_{i \rightarrow f} \propto |f \langle \psi_V \psi_R | \vec{\mu} | \psi_V \psi_R \rangle_i|^2 \quad (\text{A.24})$$

onde a aproximação de dipolo elétrico foi utilizada.  $\vec{\mu} = e\vec{R}$  é o vetor de dipolo elétrico. Lembrando que as funções de onda de rotação só dependem das coordenadas do CM e as de vibração das coordenadas internas, e lembrando também a relação expressa na equação A.1, podemos separar em  $\Gamma$  as contribuições de cada tipo de movimento da molécula:

$$\begin{aligned} \Gamma_{X_{i \rightarrow f}} &\propto \int \psi_{V_f}^* \psi_{R_f}^* \mu_X \psi_{V_i} \psi_{R_i} dV_{RV} \\ &= \sum_{\alpha} \int \psi_{R_f}^* \Phi_{X_{\alpha}} \psi_{R_i} dV_R \int \psi_{V_f}^* \mu_{x_{\alpha}} \psi_{V_i} dV_V \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

Os resultados destas integrações são as regras de seleção para as absorções de radiação pela molécula. Pode-se mostrar[46] que a integral envolvendo  $\Phi_{X_{\alpha z}}$  se anula, exceto para  $\Delta J = \pm 1$ , enquanto as integrais envolvendo  $\Phi_{X_{\alpha x}}$  ou  $\Phi_{X_{\alpha y}}$  só são não-nulas se  $\Delta J = 0, \pm 1$ . As linhas correspondentes a  $\Delta J = -1$  são chamadas de ramo P (P-branch),  $\Delta J = +1$  de ramo R (R-branch) e  $\Delta J = 0$  de ramo Q (Q-branch).

### A.1.7 Absorção de luz por um gás - o coeficiente de absorção

Se um feixe de luz com intensidade  $I_0$  atravessa uma amostra gasosa, sua intensidade, após viajar por uma certa espessura  $L$  de gás contendo uma concentração  $n$  a uma pressão  $P$  e temperatura  $T$ , diminui. A relação que explicita essa queda de intensidade devido a absorção da luz pelas moléculas do gás é a lei de Beer-Lambert:

$$I(\lambda, L) = I(\lambda, 0)e^{-\gamma(\lambda)nL} \quad (\text{A.26})$$

onde  $\gamma$  é o coeficiente de absorção do gás, que depende do comprimento de onda da luz incidente. Manipulando[45] os termos obtém-se:

$$\gamma(\lambda) = \frac{4\pi^2}{3h\lambda}(N_i - N_f)|\vec{\mu}_{if}|^2 \quad (\text{A.27})$$

onde  $N_i$  e  $N_f$  são as quantidades de moléculas nos estados  $i$  e  $f$ , respectivamente.

### A.1.8 Espectros de gases

Uma vez explicados os processos de absorção de radiação por amostras gasosas, os espectros dos gases com os quais nos comprometemos a trabalhar foram obtidos através na base de dados do NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>) e podem ser vistos nas figs. A.4.

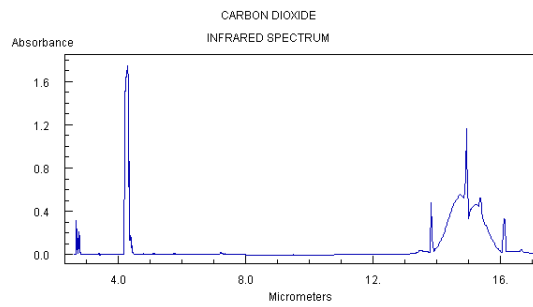
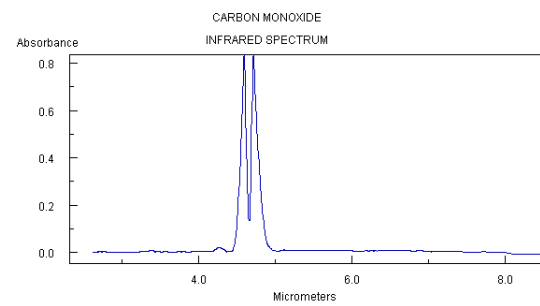
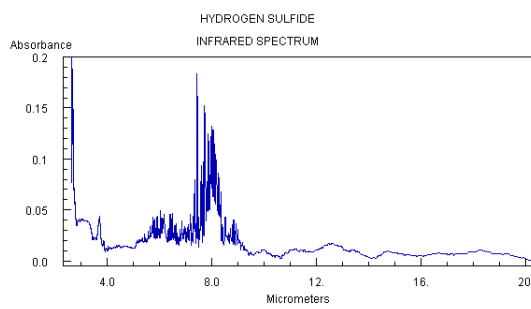
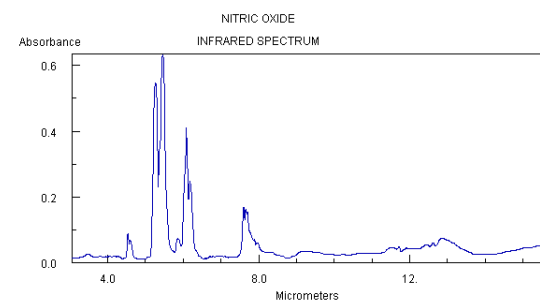
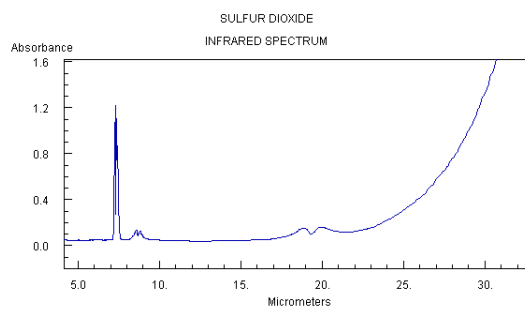
(a)  $CO_2$ (b)  $CO$ (c)  $H_2S$ (d)  $NO$ (e)  $SO_2$ 

Figura A.4: Absorbância de gases em função do comprimento de onda da luz incidente.

---

## Apêndice B

# Sistema misturador e controlador de gás carbônico em ar sintético

Para controlar a concentração de gás carbônico na mistura com ar sintético, montamos um sistema misturador e controlador de fluxos. Este sistema é de fácil expansão ou substituição por outros gases. O ar sintético, uma mistura de gases oxigênio ( $O_2$ ) e nitrogênio ( $N_2$ ), foi utilizado como gás de base da mistura por não conter nenhuma absorção na mesma faixa de comprimentos de onda de absorções do gás carbônico e não reagir com ele.

### B.1 Descrição da montagem experimental

Um esquema da montagem experimental realizada pode ser visto na fig. B.1. Uma fotografia deste sistema de mistura pode ser vista em 3.20.

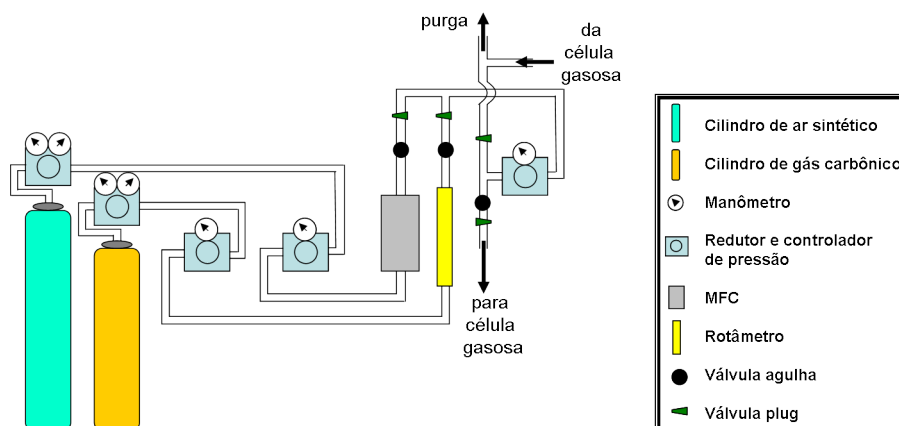


Figura B.1: Esquema da montagem experimental do sistema misturador e controlador de fluxos.

---

Os cilindros de gás carbonico e ar sintético, quando cheios, tem pressões de aproximadamente 230 bar e 50 bar. Ao entrarem nas linhas, passam por um primeiro estágio redutor de pressão, onde selecionamos a pressão de 4 bar nas duas linhas. No segundo estágio de redução, a pressão selecionada é de 2 bar nas duas linhas. Nesta pressão, bem mais baixa que as originais, os gases seguem para medidores e controladores de fluxo. O gás carbônico segue para um *Mass Flow Controller* (MFC) e o ar sintético para um rotâmetro. A diferença entre estes dois aparelhos é o fluxo máximo atingido: o rotâmetro atinge cerca de 10 l/min, enquanto o MFC atinge 10 ml/min (de  $H_2$ ). Inicialmente, tínhamos rotômetros nas duas linhas, porém ao misturar os gases, a concentração de gás carbônico mais baixa obtida era de aproximadamente 2%, valor em que a absorção de gás carbônico em  $4,27 \mu m$  já havia saturado (a saturação ocorre para valores de aproximadamente 300 ppm em nossa célula gasosa de 10 metros de caminho óptico). O rotâmetro apenas mede o fluxo do gás, por isso a necessidade de uma válvula agulha em sua saída, já que ela permite controlar deste fluxo. Já o MFC mede e controla o fluxo, ficando a válvula agulha acima dele obsoleta na montagem. Após o sistema de controle dos fluxos, os gases são misturados e seguem para o último redutor de pressão, configurado para 1 bar. Após este redutor, a mistura pode seguir para dois caminhos: para purga ou para a célula gasosa, tendo a admissão em um dos caminhos controlada pelas válvulas plug. Após passar pela célula gasosa, a mistura sai pelo mesmo caminho de purga mencionado anteriormente.

## B.2 Controle do fluxo de $CO_2$ : o MFC

O controle do fluxo do gás carbônico foi feito com um MFC. O MFC é um controlador e medidor de fluxo de massa eletrônico que consegue vazões bem pequenas. Para alimentá-lo, medir o sinal de saída e ajustar o valor do fluxo desejado fizemos um circuito eletrônico simples, indicado pelo fabricante. Um esquema deste circuito pode ser visto na fig. B.2.

Com uma fonte de  $\pm 15V_{cc}$ , alimentamos o MFC. Ao controlar a queda de tensão entre as portas 1 e 8, através de um potenciômetro, selecionamos o fluxo desejado. Este valor é lido no voltímetro V2. O fluxo, então, vai variando, até atingir o valor selecionado. O valor do fluxo de saída pode ser acompanhado pelo voltímetro V1. O valor de voltagem lido é convertido em fluxo através da expressão B.1.

---

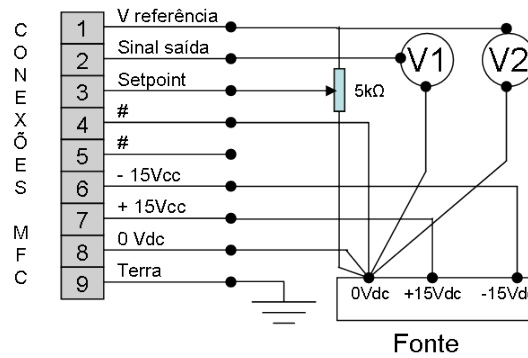


Figura B.2: Esquema do circuito de controle e medição de fluxo e alimentação do MFC.

$$Fluxo_{CO_2}(ml/min) = 1,466.V(Volts) \quad (B.1)$$

De acordo com o fabricante, o fluxo no MFC varia linearmente com a voltagem de saída. O valor de voltagem máximo de saída é 5V. Como o valor máximo de fluxo é 10 ml/min para  $H_2$  e o fator de conversão entre os fluxos de  $H_2$  e  $CO_2$  é 0,73, o valor de calibração 1,466 ml/min/V foi obtido dividindo-se o valor máximo do fluxo (7,3 ml/min) pelo valor máximo de voltagem.



---

# Referências Bibliográficas

- [1] Duan Y. Cao, W. Breath analysis: potential for clinical diagnosis and exposure assessment. *Clinical Chemistry*, 52(5):800, 2006.
  - [2] A. Rogalski. Infrared detectors: status and trends. *Progress in quantum Electronics*, 27(2-3):59–210, 2003.
  - [3] W. Herschel. Experiments on the Refrangibility of the Invisible Rays of the Sun. By William Herschel, LL. DFRS. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, pages 284–292, 1800.
  - [4] TW Case. Notes on the Change of Resistance of Certain Substances in Light. *Physical Review*, 9(4):305–310, 1917.
  - [5] Smith G.E. Boyle, W.S. Charge-coupled semiconductor devices. *Bell Syst. Tech. J.*, 49:587—593, 1970.
  - [6] Yang AC Shepherd Jr, FD. Silicon Schottky retinas for infrared imaging. In *Electron Devices Meeting, 1973 International*, volume 19, 1973.
  - [7] DW Peters. An infrared detector utilizing internal photoemission. *Proceedings of the IEEE*, 55(5):704–705, 1967.
  - [8] WD *et al.* Lawson. Preparation and properties of HgTe and mixed crystals of HgTe-CdTe. *J. Phys. Chem. Solids*, 9(3-4):325–329, 1959.
  - [9] Piotrowski J. Rogalski, A. Intrinsic infrared detectors. *Progress in Quantum Electronics*, 12:87—289, 1988.
  - [10] MELNGAILIS I. Harman, TC. Narrow Gap Semiconductors. *Applied Solid State Science: Advances in Materials and Device Research*, page 1, 1974.
-

- [11] I. Parma. Lead Telluride and Its Alloys. *CRC handbook of thermoelectrics*, page 257, 1995.
- [12] Bradley RR Joyce, BA. A study of nucleation in chemically grown epitaxial silicon films using molecular beam techniques I.—experimental methods. *Philosophical Magazine*, 14(128):289–299, 1966.
- [13] Panish M.B. Hayashi I. Cho, A.Y. *Proceedings of the Symposium on GaAs and Related Compounds, Inst. of Physics, Aachen, Germany, 2*, 1970.
- [14] A.Y. Cho. Film deposition by molecular-beam techniques. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 8:S31, 1971.
- [15] Arthur JR. Interaction of Ga and As Molecular Beams with GaAs Surfaces. *Journal of Applied Physics*, 39:4032, 1968.
- [16] PL Richards. Bolometers for infrared and millimeter waves. *Journal of Applied Physics*, 76:1, 1994.
- [17] AW *et al.* Van Herwaarden. Integrated thermopile sensors. *Sensors and Actuators*, pages 621–630, 1989.
- [18] Gawron W. Piotrowski, J. Ultimate performance of infrared photodetectors and figure of merit of detector material. *Infrared Physics and Technology*, 38(2):63–68, 1997.
- [19] J.B. Johnson. Thermal agitation of electricity in conductors. *Physical Review*, 32(1):97–109, 1928.
- [20] M.A. Parker. *Physics of optoelectronics*. CRC, 2005.
- [21] V.P. *et al.* Kunets. Deep traps in GaAs/InGaAs quantum wells and quantum dots, studied by noise spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 104:103709, 2008.
- [22] Mermin N.D. Ashcroft, N.W. Solid State Physics. *Saunders College, Philadelphia*, page 363, 1976.
- [23] S.L. Chuang. *Physics of optoelectronic devices*. Wiley New York, 1995.
- [24] Diu B. Laloe F. Cohen-Tannoudji, C. *Quantum mechanics. vol. 1-2*. New York, 1977.
-

- [25] S. Gasiorowicz. *Quantum physics*. Wiley, 1974.
- [26] Goldberg HS Wheeler, RG. A novel voltage tuneable infrared spectrometer-detector. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 22(11):1001–1009, 1975.
- [27] HC Liu. Dependence of absorption spectrum and responsivity on the upper state position in quantum well intersubband photodetectors. *Journal of Applied Physics*, 73:3062, 1993.
- [28] BF *et al.* Levine. New 10  $\mu\text{m}$  infrared detector using intersubband absorption in resonant tunneling GaAlAs superlattices. *Applied Physics Letters*, 50:1092, 1987.
- [29] BF Levine. Quantum-well infrared photodetectors. *Journal of applied physics*, 74:R1, 1993.
- [30] Karunasiri RPG Coon, DD. New mode of IR detection using quantum wells. *Applied Physics Letters*, 45:649, 1984.
- [31] G. Bastard. Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures. *New York*, 1988.
- [32] BF *et al.* Levine. Bound-to-extended state absorption GaAs superlattice transport infrared detectors. *Journal of Applied Physics*, 64:1591, 1988.
- [33] SD *et al.* Gunapala. 15- $\mu\text{m}$  128 $\times$  128 GaAs/Al x Ga As quantum well infrared photodetector focal plane array camera. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 44(1):45–50, 1997.
- [34] Márcio Scarpim de Souza. Desenvolvimento de fotodetectores de infravermelho distante utilizando transições intrabanda em poços quânticos múltiplos de GaAs/AlGaAs, 2006.
- [35] R. Y. Tanaka *et al.* Software Tools for the Design and Analysis of Quantum Well, QuantumWire and Quantum Dot Devices. In *2007 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC 2007)*, pages 914–918, 2007.
-

- [36] G. *et al.* Hasnain. Mid-infrared detectors in the 3–5  $\mu\text{m}$  band using bound to continuum state absorption in InGaAs/InAlAs multiquantum well structures. *Applied Physics Letters*, 56:770, 1990.
- [37] LJ Van der Pauw. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Technical Review*, 20(8):220–224, 1958.
- [38] Capasso F. Liu, HC. *Intersubband Transitions in Quantum Wells: Physics and Device Applications II*. Academic Press, 1999.
- [39] G. *et al.* Sarusi. Improved performance of quantum well infrared photodetectors using random scattering optical coupling. *Applied Physics Letters*, 64:960, 1994.
- [40] Shmidt NM Goldberg, YA. Handbook Series on Semiconductor Parameters, vol. 2: Ternary and Quaternary A 3 B 5 Semiconductors, 1999.
- [41] D. Bohm. *Quantum theory*. Dover Pubns, 1989.
- [42] Niinai S. Kunitomo, T. Narrow Band Model Parameters in Carbon Dioxide 2.7 Micron Band. *Japanese Journal of Applied Physics*, 11:503, 1972.
- [43] I.P.O.N.C. CHANGE. climate change 2007: Synthesis Report. Geneva [http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4\\_syr.pdf](http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr.pdf), 2007.
- [44] K.R. Symon. *Mechanics*, 1960.
- [45] Delcius J.C. Cross P.C. Wilson Jr., E.B. *Molecular Vibrations: The theory of infrared and raman vibrational spectra*. Dover Publications, Inc. New York, 1995.
- [46] Hainer R.M. King G.W. Cross, P.C. *Journal of Chemistry Ohysics*, (12):210, 1944.
-

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)