			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
1. Publicação nº	2. Versão	3. Data	5. Distribuição		
INPE-3045-TDL/157		Mar., 1984	🔲 Interna 🖾 Externa		
4. Origem	Programa		🔲 Restrita		
DRH-DTE	FRH/ECO				
6. Palavras chaves -	selecionadas pe	lo(s) autor(es	.)		
Pb <sub>1_x</sub> Sn <sub>x</sub> Te FOTOCONDUTIVIDADE	Di	ETETORES FOTOC	ONDUTIVOS		
7. C.D.U.: 621.383.4	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
8. Título	INPE-	3045-TDL/157	10. Pāginas: <i>93</i>		
FABRICAÇÃO E CARAC FOTOCONDUTIV	TERIZAÇÃO DE DE: 'OS DE Pb <sub>1-X</sub> Sn <sub>X</sub> Te	IETORES 2	11. Ūltima pāgina: B.6		
			12. Revisada por		
9. Autoria <i>César Bo</i>	schetti	<u> </u>	Bandrine <u>Irajā Newton Bandeira</u> 13. Autorizada por		
Assinatura responsave					
14. Resumo/Notas					
O trabalho relata, em linhas gerais, as propriedades, o pro cesso de crescimento e o recosimento de monocristais de Pb <sub>1-X</sub> Sn <sub>X</sub> Te, a par tir dos quais foram construidos fotocondutores operantes na faixa espec tral de 8 - 14 µm. Foram efetuadas medidas de responsividade, detetivida de e resposta espectral relativa, que formeceram resultados satisfato rios. Um melhor dominio das técnicas de purificação do material e cresci mento do cristal promete melhores resultados em futuro próximo.					
15. UDSErvações Disseração de Mestrado em Eletrônica e Telecomunicações/M <u>a</u> teriais, aprovada em 14 de outubro de 1983.					

Aprovada pela Banca Examinadora em cumprimento a requisito exigido para a obtenção do Título de Mestre em Eletrônica e Telecomunicações

- U Dr.Huberto Closs Presidente Fis.Iraja Newton Bandeira, MSc. Orientador Dr.César Celeste Ghizoni Membro da Banca -convidadoa Dr.Ronald Ranvaud Membro da Banca ann Dr.Eng.Mario Luiz Selingardi Membro da Banca

Candidato: César Boschetti

São José dos Campos, 14 de outubro de 1983

## AGRADECIMENTOS

Meu sincero agradecimento a Irajã Newton Bandeira pela sugestão e orientação deste trabalho.

Agradeço também a todas as pessoas que direta ou indir<u>e</u> tamente participaram da execução deste trabalho.

Agradeço muito ainda a Yolanda, minha esposa, pelo apoio e incentivo prestados. •••

#### ABSTRACT

This work gives a general account of the properties, growing technology and annealing of Lead-Tin-Telluride single crystals. Photoconductors were made for the 8-14 µm spectral range and responsivity, detectivity and spectral response measurements showed satisfactory results. Improvement in the growing and annealing of the single crystals promise good performance in a near future. •••

# SUMÁRIO

# <u>Pāg.</u>

.

LISTA DE FIGURAS	1.00
LISTA DE TABELAS	xi
<u>CAPÍTULO 1</u> - <u>INTRODUÇÃO</u>	1
1.1 - Espectro infravermelho	2
CAPÍTULO 2 - PROPRIEDADES FÍSICAS DO Pb <sub>1-X</sub> Sn <sub>X</sub> Te	7
<ul><li>2.1 - Estrutura de bandas de energia</li><li>2.2 - Diagrama de fase e propriedades do material</li></ul>	7 9
<u>CAPÍTULO 3 - FABRICAÇÃO DE UM FOTOCONDUTOR DE Pb<sub>1-X</sub>Sn<sub>X</sub>Te</u>	13
<ul> <li>3.1 - Crescimento do cristal</li> <li>3.2 - Recozimento das amostras</li> <li>3.3 - Fabricação do fotocondutor</li> </ul>	13 21 30
CAPITULO 4 - CARACTERIZAÇÃO DE UM FOTOCONDUTOR DE Pb0,80Sn0,20Te	33
<ul> <li>4.1 - Introdução</li> <li>4.2 - Geração de sinal em dispositivos fotocondutores</li> <li>4.3 - Ruido em fotocondutores</li> <li>4.4 - Figuras de mérito de detetores</li></ul>	33 33 38 41 42 44 44 45
4.4.5 - Detetividade de pico $(D^*_{\lambda_D})$	48
4.4.6 - Tempo de resposta (τ)	49
<u>CAPÍTULO 5</u> - <u>CARACTERIZAÇÃO DO DISPOSITIVO E CONCLUSÕES</u>	51
<ul> <li>5.1 - Introdução</li> <li>5.2 - Arranjos experimentais e resultados</li> <li>5.3 - Discussão e considerações finais</li> </ul>	51 52 59
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	65

# APÉNDICE A - CIRCUITOS DE POLARIZAÇÃO DE FOTOCONDUTORES APÉNDICE 6 - RUÍDO EM AMPLIFICADORES DO TIPO LOCK-IN

Pāg.

## LISTA DE FIGURAS

1.1 -	Espectro eletromagnético	2
1.2 -	Emitância espectral de corpo negro para várias temperatu	
	ras	4
1.3 -	Transmitância atmosférica para uma camada de ar horizontal de 1830 m ao nível do mar, com 17 mm de vapor de água pre cipitável (corresponde a uma umidade relativa de cerca de 60%, a 20°C)	5
2.1 -	Variação da largura de banda de energias proibidas do Pb <sub>1-X</sub> Sn <sub>X</sub> Te em função de X	7
2.2 -	Representação esquemática da inversão de bandas no $Pb_{1-X}Sn_XTe$ a 12K	8
2.3 -	Diagrama de fase do PbTe	9
2.4 -	Concentração de portadores versus temperatura para várias composições da liga Pb <sub>1-X</sub> Sn <sub>X</sub> Te	10
2.5 -	Diagrama de fase do composto pseudo-binário Pb <sub>1-X</sub> Sn <sub>X</sub> Te	11
3.1 -	Diagrama esquemático do forno de homogeneização de carga, destilação e crescimento do cristal por VMS	15
3.2 -	Ampola de quartzo para o crescimento do cristal	16
3.3 -	Diagrama de fase de uma liga AB e mecanismo VMS de cresci mento	18
3.4 -	Distribuição de Sn ao longo do eixo de crescimento do cri <u>s</u> tal de PbSnTe	19
3.5 -	Distribuição axial de Sn em cristais de PbSnTe	20
3.6 -	Ampola e forno (Marshall, modelo 1027) para crescimento	22
3.7 -	Comportamento de $C_s(T)$ e os valores estimados de difusão D(T) para o $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$	26
3.8 -	Simulação em computador da concentração $C(x,t)$ para uma amostra de $Pb_{0.80}Sn_{0.20}Te$	27
3.9 -	Sîmulação em computador da concentração C(x,t) versus tem po para a amostra da Figura 3.8	28
3.10 -	Perfil de concentração calculado numericamente, para compa ração com os resultados experimentais obtidos no recozime <u>n</u> to de uma amostra de Pb <sub>0,8</sub> Sn <sub>0,2</sub> Te	29
3.11 -	Suporte para evaporação dos contatos de ouro na amostra	31
3.12 -	Criostato para resfriamento e teste do fotocondutor	32
4.1 -	Circuito usual de polarização de fotocondutores	34

4.2	-	Diagrama ilustrativo das fontes de ruído que intervem no processo de deteção de radiação	40
4.3	-	Espectro de ruído em fotocondutores	41
4.4		Responsividade espectral de um fotocondutor de Pb <sub>0,8</sub> Sn <sub>0,2</sub> Te resfriado a 77K	45
4.5	-	Curva de correção $C_{N,\lambda}$ para obtenção da resposta relativa de detetores	47
4.6	••	Fator F para conversão de D* em $D^*_{\lambda p}$ em função de T <sub>BB</sub> e $\lambda p$ .	49
4.7	-	Dependência da responsividade com a frequência de nodulação da radiação	50
5.1	-	Curva de transmissão de KRS-5, com espessura de 2 mm	51
5.2	-	Circuito para polarização de fotocondutores	52
5.3	-	Banco optico e equipamento básico para caracterização de detetores	53
5.4	-	Determinação experimental de $V_B$ ideal para FC-11 cuja re sistência a 100K (temperatura conseguida como criostato) e de 8,4 ohms	54
5.5	-	Resposta espectral relativa de FC-11	56
5.6	-	Limite teórico para a detetividade de detetores fotovoltai cos de PbSnTe, em função do comprimento de onda de pico $\overline{e}$ da temperatura de operação	58
5.7	-	Curva IxV para o dispositivo FC-23	62
5.8	-	Comportamento do sinal do ruído com relação a polarização.	63
5.9	-	Resposta espectral relativa de um fotocondutor de HgCdTe, mostrando o efeito fotovoltaico interno	64
A.1	-	Circuito usual de polarização de fotocondutores	A.1
A.2	-	Circuito de polarização com tensão constante para fotocon dutores	A.2
A.3	-	Circuito empregado para determinação da polarização ideal para fotocondutores	A.3
A.4	-	Circuito resistivo equivalente para o calculo do ruído ter mico total	A.3
B.1	-	Figuras de ruído do PAR 124A e pré-amplificador 116, modo direto	B.4
B.2	-	Figuras de ruído do PAR 124A e pré-amplificador 116, modo transformador	B.5
<b>B.</b> 3	-	Espectro de ruído do detetor FC-11	B.6

## LISTA DE TABELAS

## <u>Pāg.</u>

2.1	-	Propriedades físicas do PbTe, SnTe e Pb <sub>1_X</sub> Sn <sub>x</sub> Te, baseadas em dados fornecidos por Strauss(1968); Grudzien e Rogalski	
		(1981, Apêndice p. 7); An e Bandeira (1983) e Long (1980, Apêndice C, p. 137)	12
5.1	-	Características básicas de FC-11 e FC-23	57

• •

### CAPITULO 1

#### INTRODUÇÃO

O projeto de construção de um detetor de radiação envol ve três aspectos básicos:

- a) a região do espectro eletromagnético na qual se quer operar,
- b) o tipo de efeito físico que determinara o funcionamento do de tetor,
- c) o material no qual o efeito em questão e mais pronunciado <u>na</u> quela região espectral.

Tendo em conta que deteção de radiação é um processo no qual a radiação interage com a matéria, produzindo um determinado efei to, os aspectos b e c estão intrinsecamente embutidos no aspecto a. Além disso, quando se fala em efeito físico, há de se considerar duas situações básicas distintas. Na primeira, a radiação interage direta mente com os portadores de carga do material (efeito quântico), origi nando mudanças em suas propriedades elétricas. Na segunda, a radiação aquece o material (efeito térmico) e a absorção de energia provoca mu danças em suas propriedades elétricas.

Devido ao fato de que o aquecimento e resfriamento de uma amostra macroscópica é um processo relativamente lento, exigindo uma condição de equilíbrio termodinâmico da amostra como um todo, os detetores térmicos, em sua grande maioria, apresentam tempos de respos ta maiores que os detetores quânticos. Por essa razão é usual consid<u>e</u> rar a classe de detetores quânticos como tendo tempos de resposta da ordem de microssegundos, e a classe de detetores térmicos como tendo tempos de resposta da ordem de milissegundos (Kruse, 1980, p. 26). No Capítulo 5 abordar-se-ão, com maiores detalhes, os fatores ligados ao tempo de resposta de detetores fotocondutivos de PbSnTe para a região espectral do infravermelho termal.

## 1.1 - ESPECTRO INFRAVERMELHO

É usual definir a região do infravermelho como aquela compreendida entre a região do visível e a região de microondas, ou seja, a região cujo comprimento de onda da radiação se situa no inter valo de 0,7 a 1000 µm, como mostrado na Figura 1.1.



Fig. 1.1 - Espectro eletromagnético, com base em Hudson (1969), Figura 2.1, p. 21.

Embora a descoberta da existância deste tipo de radiação tenha sido feita em 1800 por Sir William Herschel (Barr, 1961), foi somente em meados deste século, por ocasião da II Guerra Mundial, que o interesse na pesquisa e aplicações do infravermelho se acentuou. A partir de então o desenvolvimento na ārea cresceu rapidamente, com vistas não somente em aplicações militares, mas também em aplicações cientificas e industriais. A lista de exemplos é enorme; como ilustra ção podem-se citar o sensoriamento remoto do planeta, controle de po luição, espectroscopia para separação de isotopos de urânio, medidas de temperatura à distância, controle de atitude de satélites e diag nósticos médicos. Está claro que tudo isto pressupõe a existência de um elemento sensível que atua como transdutor, isto é, tranforma a ra diação eletromagnética em alguma outra forma de energia, na maioria das vezes um sinal elétrico. Por isso, dentre todos os componentes de um sistema de deteção de radiação, cabe ao detetor o papel fundamen tal. Sendo assim, é sobre ele que se concentra a maior parte dos esfor cos de pesquisa e desenvolvimento. O INPE desenvolve jã hã algum tem po diversos projetos de pesquisa no setor, tais como espectrorradiôme tros de infravermelho, imageadores e a fabricação de detetores sensi veis ao infravermelho.

Pretende-se neste trabalho o desenvolvimento de um dete tor fotocondutivo de  $Pb_{1-X}Sn_XTe$ , isto é, um dispositivo no qual a absorção de fotons gera pares de elétrons-buracos (efeito quântico) e consequentemente altera a condutividade do material, já que esta últi ma é função da concentração de portadores. A faixa espectral de int<u>e</u> resse é o infravermelho termal, cujos comprimentos de onde se situam entre 8 e 14 µm.

De acordo com a lei da radiação de Planck, todo objeto com uma temperatura acima de zero absoluto emite radiação, dependente da temperatura e das características do material. Para um corpo negro, ou seja, um radiador ideal, a radiação emitida depende unicamente da temperatura de corpo, sendo sua distribuição espectral dada por:

$$W_{\lambda} = \frac{2\pi\hbar c^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(ch/\lambda k_{\rm B}T) - 1} , \qquad (1.1)$$

onde:

h é a constante de Planck (6.625 x 
$$10^{-34}W.s^2$$
);  
c é a velocidade da luz (3 x  $10^{10}cm.s^{-1}$ );  
k<sub>B</sub> é a constante de Boltzman (1.38 x  $10^{-23}W.s.K^{-1}$ );  
 $\lambda$  é o comprimento de onda em µm;  
T é a temperatura absoluta;  
W <sub>$\lambda$</sub>  é a emitância espectral em W.cm<sup>-2</sup> µm<sup>-1</sup>.

Diferenciando a Expressão da lei de Planck com relação a λ e resolvendo-a para o valor máximo, obtém-se a lei de Wien, expressa como:

$$\lambda_{\max} T = 2893 \text{ K}_{\mu} m$$
 (1.2)

Esta expressão fornece o comprimento de onda na qual a emitância de um corpo negro à temperatura T é máxima (Figura 1.2). Isto significa que um corpo à temperatura ambiente, ou seja, 300K, tem seu pico de emi<u>s</u> são em aproximadamente 10  $\mu$ m, portanto dentro da faixa de 8 a 14  $\mu$ m, a qual, por esta razão, é chamada de infravermelho termal.



Fig. 1.2 - Emitância espectral de corpo negro para várias temperaturas. A linha tracejada representa a lei de deslocamento de Wien. FONTE: Hudson (1969), Figura 2.5, p. 36.

Por outro lado, a energia do foton está relacionada com o seu comprimento de onda através de:

$$E (eV) = hc/\lambda = 1,24/\lambda(\mu m).$$
 (1.3)

Resulta daí que para ~10 m, tem-se uma energia da ordem de 100 meV, q qual estã dentro da faixa de variação da largura de banda proibida do  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ .

Deve-se ainda notar que o espectro de transmissão da atmo<u>s</u> fera terrestre possui uma janela no intervalo de 8 a 14 m, como mo<u>s</u> tra a Figura 1.3. Isto aliado ao fato supra citado de que corpos a 300K emitem mais neste intervalo espectral, explica o grande interesse em detetores sensíveis a ele.



Fig. 1.3 - Transmitância atmosférica para uma camada de ar horizontal de 1830 mao nível do mar, com 17 mm de vapor de água precipitável (corresponde a uma umidade relativa de cer ca de 60%, a 20°C), baseada em Hudson (1969), Figura 4.1, p. 115.

•••

## CAPITULO 2

## PROPRIEDADES FISICAS DO Pb1-XSnXTe

#### 2.1 - ESTRUTURA DE BANDAS DE ENERGIA

As soluções sõlidas tais como  $Pb_{1-X}Sn_XTe$ ,  $Pb_{1-X}Sn_XSe$  e Hg<sub>1-X</sub>Cd<sub>X</sub>Te são semicondutoras cujas larguras de bandas proibidas de pendem da composição do material. Em termos de comprimentos de onda, as larguras de bandas de energias proibidas do  $Pb_{1-X}Sn_XTe$  variam de<u>s</u> de 6,5 µm até além de 30 µm, abrangendo portanto a faixa do infraver melho termal. Esta variação (Figura 2.1) foi determinada através de me didas de tunelamento, de absorção óptica (detetores fotovoltáicos de  $Pb_{1-X}Sn_XTe$ ) e de emissão expontânea e estimulada de lasers de  $Pb_{1-X}Sn_XTe$  (Dimmock et alii, 1966).



Fig. 2.1 - Variação da largura de banda de energias proibidas do  $Pb_{1-X}Sn_XTe$  em função de X.

FONTE: Melngailis and Harman (1970), Fi gura 3, p. 113.

Os compostos PbTe e SnTe, ambos com estrutura do NaC1 (Strauss, 1968; Dalven 1969), possuem os extremos das bandas de condu (Dimmock et alii, cão e valência em um ponto L da zona de Brillouin 1966). O modelo proposto por Dimmock et alii (1966) para explicaro com portamento do  $Pb_{1-X}Sn_XTe$ , em função da composição, afirma que a medida que se aumenta a fração molar de Sn na liga a largura de banda proibi da diminui, isto é, os estados no topo da banda de valência e no fundo da banda de condução ( $L_6^+$  e  $L_6^-$ , respectivamente) se aproximam um do OU tro. A 12K para X ~ 0,35 a largura da banda se anula, voltando a aumen tar com o posterior incremento em X, porém com os estados  $L_6^+$  e  $L_6^$ in vertidos (ver Figura 2.2).



Fig. 2.2 - Representação esquemática da inversão de bandas no Pb<sub>1\_X</sub>Sn<sub>x</sub>Te a 12K. FONTE: Dimmock et alii (1966), Figura 2, p. 1194.

De acordo com Long (1980, Apêndice C, p. 137), o maior comprimento de onda absorvivel pelo semicondutor, chamado comprimento de onda de corte, para o intervalo de  $0 \le X \le 0,4$ , na temperatura de 77K, e dado pela Relação 2.1, obtida empiricamente<sup>1</sup>:

que é ligeiramente diferente da Relação 2.1.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Grudzian e Rogalski (1981, Apêndice, p. 7) fornecem para a largura de banda proibida a relação:

 $Eg(X,T) = 0,19 - 0,543X + 4,1 \times 10^{-4}T.$ Em termos de comprimento de onda isto resulta a 77K em:  $\lambda_{co}(\mu m) = (0, 179 - 0, 438X)^{-1}$ 

$$\lambda_{co}(\mu m) = (0,175 - 0,406X)^{-1}$$
 (2.1)

### 2.2 - DIAGRAMAS DE FASE E PROPRIEDADES DO MATERIAL

Do ponto de vista termodinâmico, os compostos PbTee Snte existem como uma única fase sólida dentro de um intervalo muito estrei to, em torno dos 50% de porcentagem atômica de Telúrio. Usualmente isto ē representado por uma linha única em 50%, conforme a Figura 2.3.



Fig. 2.3 - Diagrama de fase do PbTe. FONTE: Melngailis and Harman (1970), Figura 4, p. 115.

Pequenos desvios da composição estequiométrica se apr<u>e</u> sentam como defeitos pontuais na rede. Estes defeitos são eletricame<u>n</u> te ativos, embora não se saiba ao certo se são do tipo Schotky (vaca<u>n</u> cias), ou do tipo Frankel (intersticial), ou ainda uma combinação de ambos (Dalven, 1969; Harman, 1973; Silberg e Zemel, 1977; Abryutina et alii, 1981, Allgaier, 1981). Sabe-se, todavia, que excesso de <u>ato</u> mos metálicos (vacancias de Te e/ou <u>a</u>tomos de Pb e Sn intersticiais)

- 9 -

fornecem niveis doadores com energia de ativação nula, e que excesso de Te (vacâncias de metal e/ou Te intersticial) fornecem níveis aceita dores com energia de ativação nula. Portanto pequenos desvios da este quiometria dão ao material um caráter p ou n, dependendo de haver ex cesso de Te ou de metal, respectivamente. A Figura 2.4 mostra, em esca la grandemente ampliada, o pequeno intervalo em torno da estequiometria para o PbTe e para o Pb $_{1-X}$ Sn $_X$ Te. Observa-se na Figura que o ponto de fusão da liga cai do lado de composição rica em Te, dando ao sólido um caráter p. A medida que a fração molar de Sn aumenta, o ponto de fusão diminui e a composição do sólido torna-se mais rica em Te, ou seja, tem seu caráter p acentuado. A Figura 2.5 mostra o diagrama de fase para a liga pseudo-binária PbTe-SnTe, onde se observa a variação da temperatu ra de fusão com a fração molar de Sn. A Tabela 2.1 lista as principais propriedades físicas do PbTe, SnTe e do Pb<sub>1-X</sub>Sn<sub>X</sub>Te.



Fig. 2.4 - Concentração de portadores versus temperatura para várias composições da liga Pb<sub>1\_X</sub>Sn<sub>X</sub>Te.

FONTE: Tomasetta and Fonstad (1974), Figura 3, p. 569.



Fig. 2.5 - Diagrama de fase do composto pseudo-binário PbTe-SnTe.

FONTE: Melngailis and Harman (1970), Figura 7, p. 121.

## TABELA 2.1

PROPRIEDADES FÍSICA DO PbTe, SnTe e Pb<sub>1-X</sub>Sn<sub>X</sub>Te, BASEADAS EM DADOS FOR NECIDOS POR STRAUSS (1968); GRUDZIEN E ROGALSKI (1981, APENDICE p. 7); AN E BANDEIRA (1983) E LONG (1980, APENDICE C, p. 137)

	РҌҬҽ	Pb <sub>1-X</sub> Sn <sub>X</sub> Te	SnTe
PONTO DE FUSÃO (°C)	924	Depende de X	806
ESTRUTURA CRIS TALINA A 300K	(NaCl)	(NaCl)	(NaCl)
LARGURA DE BAN DA PROIBIDA A 300K (eV)	0,32	Eg(X, T) = 0,19 - 0,543X+4,1 × 10 <sup>-+</sup> T	~0,2
TIPO DE PORTA DOR (NÃO DOP <u>A</u> DO)	n,p	n,p	n,p
SO WBILIDADE SOLIDA	Completamente soluvel em SnTe		Completamente soluvel em PbTe
DENSIDADE (g/cm³)	8,16	$\rho(X) = \frac{2,158X - 8,164}{0,073X - 1}$	6,445
CONSTANTE DIE LETRICA ESTATI CA	~ 400	~ 400	
ÍNDICE DE RE FRAÇÃO	~ 6	~ 6	
COEFICIENTE DE ABSORÇÃO ŌPTI CA (cm <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>	~ 5 x 10 <sup>3</sup>	~ 10 <sup>3</sup>	

<sup>2</sup>Para comprimentos de onda próximos àquele correspondente à largura de banda proibida, ver Long (1930), Apêndice C, p. 137.

## CAPITULO 3

## FABRICAÇÃO DE UM FOTOCONDUTOR DE Pb1-XSnxTe

#### 3.1 CRESCIMENTO DO CRISTAL

Monocristais de  $Pb_{1-X}Sn_XTe$  são obtidos principalmente por técnicas de crescimento Bridgman (Melngailis and Harman, 1970; Calawa et alii, 1968); crescimento por transporte através de fase va por (VPT - Vapor Phase Transport) (Butler and Harman, 1968); cresci mento por técnica Czochralski (Wagner e Willardson, 1968) e mais recen temente pelo método VMS (Vapor Melt Solid mechanism) (Kinoshita and Miyazawa, 1982), que consiste no transporte através de fase vapor com a formação de uma interface líquido/sólida.

Neste trabalho utilizar-se-ā uma variante desta ūltima tēcnica. A modificação consiste na adoção de uma geometria vertical p<u>a</u> ra forno e ampola de crescimento, proposta por An e Bandeira (1983), ao invēs da geometria horizontal utilizada por Kinoshita e Miyazawa (1982).

O crescimento é efetuado a partir de uma mistura pol<u>i</u> cristalina de Pb, Sn e Te, que tem sua composição determinada segundo a largura de banda proibida desejável. De acordo com a Figura 2.1 e Equação 2.1 (Seção 2.1), para operação dentro do infravermelho termal pode-se fazer X = 0,20, resultando em um comprimento de onda de corte de 10,7 µm, isto é, numa largura de banda proibida de aproximadamente 0,1 eV. Com o valor de X definido, o cálculo das massas dos três el<u>e</u> mentos resume-se num simples balanceamento estequiométrico do compos to  $(Pb_{1-X}Sn_XTe)_{1-Y}Te_Y$ . Efetuando o cálculo, obtém-se

$$M_{Sn} = 0,5729 \frac{X}{1 - X} M_{Pb} ,$$

$$M_{Te} = 0,6159 \frac{Y}{(1 - X)(1 - Y)} M_{Pb} ,$$
(3.1)

- 13 -

onde Y fornece o carăter metălico ou não metălico, isto  $\tilde{e}$ , o carăter n ou p, respectivamente, da liga policristalina. Adotou-se neste tr<u>a</u> balho Y = 0,49, ou seja, uma mistura rica em metal.

Os elementos Pb, Sn e Te, todos com pureza de 99,9999% (Cominco Electronic Materials), são pesados e colocados em uma ampola de quartzo (G.E. 204). A ampola consiste em um tubo de comprimento ti pico igual a 20 cm por um diâmetro externo de 2 cm. Este tubo é fecha do em uma de suas extremidades e possui 3 reentrâncias no seu ponto mé dio. Nestas reentrâncias apoia-se internamente um segundo tubo, também de quartzo, com comprimento de 8 cm, diâmetro de 1,5 cm e fechado na extremidade inferior. A Figura 3.1 mostra esquematicamente o arranjo experimental utilizado na homogeneização e destilação da carga, bem como no crescimento do cristal, onde apenas o formato da ampola é um pouco modificado. Na mesma Figura acha-se também representado o perfil de temperaturas usado.

A ampola, previamente limpa, com a carga de Pb, Sn e Te é evacuada e selada a uma pressão de cerca de  $10^{-7}$ torr. Em seguida in troduz-se a ampola no forno, de forma que toda a carga fique na região de alta temperatura, cerca de  $950^{\circ}$ C (Figura 3.1), onde ocorre a fusão total dos componentes, obtendo-se uma mistura líquida de PbSnTe. Tem peraturas muito superiores a esta devem ser evitadas, pois o Te, (pon to de ebulição de  $989^{\circ}$ C) ao volatilizar-se, pode criar pressões muito altas dentro da ampola, antes de reagir com o Pb e o Sn. Apõs algum tempo, 5 a 6 horas, a dissolução dos elementos é completa. A dissolu ção é feita por difusão e convecção, ditadas pelo equilíbrio termodi nâmico do sistema para a composição estabelecida. Esta dissolução po deria ser acelerada através de agitação mecânica do sistema. Todavia, devido a dificuldades técnicas neste sentido, prefere-se a dissolução natural por convecção e difusão.

Sendo a temperatura de solidificação da solução de PbSn Te aproximadamente 900ºC, a destilação é feita abaixando a ampola a uma velocidade típica de 1,7 cm/dia, de modo que o vapor presente na ampola vā se condensando na sua parte inferior, que se encontra em uma zona de temperaturas mais baixa (Figura 3.1). Assim, no espaço de 6 ou 7 dias consegue-se destilar toda a carga de PbSnTe. Em seguida a ampo la é novamente posicionada na região de alta temperatura, durante mais algumas horas, para completa homogeneização da liga, sendo então brus camente resfriada, de modo a evitar a formação de inomogeneidades. A seguir a ampola é quebrada e o material é fragmentado em um pó grosso. Parte deste material é reservado para o processo de recozimento (Seção 3.2) e parte é recarregado em uma ampola adequada para o crescimento (Figura 3.2), que é evacuada e selada a aproximadamente 10<sup>-7</sup>Torr.



Fig. 3.1 - Diagrama esquemático do forno utilizado na homogeneização da carga, destilação e crescimento do cristal por VMS.

Ao lado  $\tilde{e}$  mostrado o perfil de temperaturas utilizado, do forno de 3 zonas de aquecimento independentes (Marshall, mo del 1129). Estas zonas são controladas separadamente por con troladores de temperatura (Eurotherm, model 093), que amar ram esta última em ±0,5°C em torno do valor fixado.



Fig. 3.2 - Ampola de quartzo para o crescimento do cristal.

O crescimento é feito dentro da mesma sistemática segui da na etapa de homogeneização, isto é, no mesmo forno e com os mesmos parâmetros de temperatura e velocidade de abaixamento da ampola. Vale notar que não há diferenças fundamentais entre o processo de destilação e o processo de crescimento. A distinção aparece no formato da extremi dade inferior da ampola, que, no caso do crescimento, possui uma forma cônica para facilitar o processo de nucleação do cristal.

A ampola de crescimento e posicionada no forno de modo que toda a carga fique na região de alta temperatura, onde é fundida. O vapor formado é constituido primariamente de moléculas de PbTeeSnTe (Kinoshita and Miyazawa, 1982) e se condensa congruentemente na extre midade inferior da ampola, a medida que esta é baixada (Figura 3.3). Se o resfriamento do liquido na parte inferior da ampola é suficientemen te lento de forma a manter o sistema em equilibrio, a formação do cri<u>s</u> tal se processa do seguinte modo:

Seja AB uma liga cujo diagrama de fase (Figura 3.3) é qualitativamente análogo ao da liga pseudo-binária PbTe-SnTe (Ver Fi gura 2.5), isto é, A representa o PbTe e B representa o SnTe. No di<u>a</u> grama (Figura 3.3), X representa a fração molar de B em Aeos indices inferiores L e S significam liquido e solido, respectivamente.

A medida que a ampola é baixada, o líquido na sua extre midade inferior atinge em certo momento a temperatura T. Nesta tempe ratura tem início a solidificação do material, e o solido inicialmente formado possui concentração X<sub>s</sub> menor que a concentração X<sub>i</sub> do liquido, isto ē, no processo de solidificação ocorre a rejeição de B do solido para o líquido. Isto ocorre porque quando duas fases estão em equilí brio e com o mesmo componente presente em ambas, este componente ocor re com concentração diferente em cada fase. A razão entre essas duas concentrações é chamada coeficiente de segregação  $K=K_S/X_L$  (Tuck, 1974). No caso em questão, K<1, ou seja X<sub>S</sub><X<sub>L</sub>. A medida que a ampola é baix<u>a</u> da, a temperatura eventualmente atinge o valor T", na quala camada lí quida atinge a concentração  $X_L^*$ , tal que  $X_S^*=X_L^*$ . Isto significa que ago ra a concentração de B no sólido é igual à concentração de B no líqui do no início do processo, isto é o sistema entra em regime, havendo uma equalização das taxas de rejeição de B do sólido para o líquido e de B do l'iquido para o solido.

Se o processo prosseguir com a frente de cristalização avançando com a mesma velocidade com que a ampola esta sendo baixada, ter-se-ã uma cristalização com concentração uniforme, ao longo do eixo de crescimento. Em outras palavras, para chegar a um crescimento em equilíbrio, o soluto B que é segregado para o líquido deve atingir ra pidamente no líquido a concentração crítica (concentração na qual as taxas de rejeição de B do solido para o líquido e vice-versa se igua lem) que deve ser mantida por uma velocidade de abaixamento adequada. Isto é muito facilitado no mecanismo VMS, devido à pequena espessura da camada líquida, que torna os processos convectivos irrelevantes. Ca so contrário, o soluto segregado pelo sólido se misturaria, por conve<u>c</u> ção com o líquido, o que resultaria numa contínua mudança de compos<u>i</u> ção ao longo do eixo de crescimento. Isto é o que geralmente ocorre com o crescimento Bridgman, no qual deve-se tentar evitar processos convectivos para obter cristais com elevado grau de homogeneidade. Uma

das maneiras de obter isso seria com a supressão da gravidade e, co<u>n</u> seguentemente, da convecção.



Fig. 3.3 - Diagrama de fase de uma liga AB e mecanismo VMS de crescimento.

> Ao lado mostra-se um esquema do mecanismo VMS de crescimento, no qual se tem um siste ma de cristal solido, camada líquida fina e vapor.

No final do processo, a camada líquida altamente rica em soluto B fará com que a concentração do sólido cresça rapidamente. A Figura 3.4 ilustra os processos acima descritos para o PbSnTe.



Fig. 3.4 - Distribuição de Sn ao longo do eixo de crescimento do cristal de PbSnTe.

a) Crescimento VMS com gradiente de temperatura igual a  $60^{\circ}$ C/cm e velocidade de deslocamento da ampola de 0,5 mm/hora. b) Crescimento VMS com gradiente de tem peratura igual a  $30^{\circ}$ C/cm e velocidade de deslocamen to da ampola de 0,3 mm/hora. c) Crescimento Bridgman com gradiente de temperatura de  $35^{\circ}$ C/cm e velocidade de deslocamento de ampola de 0,5 mm/hora.

FONTE: Kinoshita and Miyzawa, 1982.

A Figura 3.5 mostra a fração molar Sn, ao longo do eixo de crescimento, para os cristais de PbSnTe utilizados neste trabalho.

Deve ser enfatizado que os valores de velocidade de aba<u>i</u> xamento da ampola e do gradiente de temperatura do forno são fundame<u>n</u> tais. Para uma velocidade demasiado rápida e um gradiente não acentu<u>a</u> do o bastante, a camada líquida ficaria abaixo do seu ponto de solid<u>i</u> ficação, acarretando o que se denomina super-resfriamento constituci<u>o</u> nal. Isto causaria nucleação espúria do cristal na forma de inclusões metálicas (Melngailis and Harman, 1970), jã que Y = 0,49 e o ponto de solidificação do PbSnTe cai do lado rico em Te do diagrama de fase (ver Figura 2.4), isto ẽ, na interface sólido/líquido o líquido possui concentração de metal maior que o sólido.



Fig. 3.5 - Distribuição axial de Sn em cristais de PbSnTe.

Ambos os métodos de crescimento foram realiza dos com um gradiente de  $20^{\circ}C/cm$  e com uma ve locidade de abaixamento da ampola de 1,7 cm/dia.

FONTE: An e Bandeira (1983), Figura 2, p.3.

Findo o processo, o forno é desligado e o cristal é gr<u>a</u> dualmente resfriado. O ideal seria um resfriamento brusco, de forma a não permitir difusões posteriores. Isto todavia poderia introduzir f<u>a</u> lhas ou rupturas devido à contração.

Utilizando cargas de cerca de 50 g de material, obtem-se com a técnica acima tarugos de monocristal com cerca de 5 cm de compri mento por 1,2 cm de diâmetro. Este tarugo, de acordo com a Figura 3.5, é aproveitável em cerca de 50% a 60% de sua extensão, já que as extre midades apresentam uma grande variação de composição. Uma das extremi dades é cortada transversalmente em serra de fio e a face do cristal restante é polida, para orientação, através de raios-X, na direção (100). É escolhida essa direção porque apresenta superficies mais uni formes após polimento; além disso revela mais facilmente deslocações. Em seguida o cristal é cortado em fatias de aproximadamente 1mm de es pessura, perpendicularmente à direção (100), as quais são polidas até uma espessura típica de 300 a 500  $\mu$ m. O polimento é efetuado com uma mistura pouco viscosa de água e po abrasivo (Alumina), sobre pl<u>a</u> cas de vidro. As granulações de po são de 9, 5 e 2  $\mu$ m. Inicia-se com o po de 9  $\mu$ m é sucessivamente baixa-se até o po de 2  $\mu$ m. Em segui da é feito um polimento final sobre flanela embebida numa solução de Iodo-Metanol (1g de iodo para 50 ml de Metanol).

Com o intuito de revelar deslocações, é feito um ataque eletrolítico em algumas amostras. O ataque é feito com uma solução de 10g de KOH, 22ml de H<sub>2</sub>O deionizada, 18ml de Glicerol e 13ml de Etanol (Norr etch). A amostra faz o papel do anodo, enquanto o catodo é fei to de uma tela de platina. A revelação é feita com uma densidade de corrente de 0,05 A/cm<sup>2</sup>. Mediu-se com microscópio uma densidade típica de 5 x 10<sup>4</sup> desloações/cm<sup>2</sup>

#### 3.2 RECOZIMENTO DAS AMOSTRAS

O monocristal de  $Pb_{0,80}Sn_{0,20}$ Te otido é do tipo p, com concentração da ordem de  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> (mediu-se à 77K - efeito Hall, méto do de Van der Pauw - p = 2,5 x  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>). Para a fabricação de deteto res fotocondutivos, é necessário baixar essa concentração em pelo me nos duas ordens de grandeza, ou então transformar o material todo de tipo p para tipo n (n~ $10^{16}$  cm<sup>-3</sup>). Isto se consegue recozendo o cristal isotermicamente na presença de vapor proveniente de um material rico em metal, no caso o PbSnTe, que foi reservado após a homogeneização. As amostras de PbSnTe do tipo p e o PbSnTe policristalino rico em me tal (chamado fonte) são colocados em uma ampola de quartzo (Figura 3.6) que é evacuada e selada a  $10^{-7}$ Torr. Para recozimentos a temperaturas superiores a 600°C, a ampola é preenchida com 300 Torr de Argônio, o que evita ataque térmico das amostras (Calawa et alii, 1968). Esta am pola é colocada em um forno horizontal, com perfil de temperatura pl<u>a</u> no ao longo da extensão da ampola (Figura 3.6), de modo que tanto a amostra como a fonte fiquem à mesma temperatura. O vapor formado na am pola, em grande parte proveniente da fonte (a qual está na forma de po e, portanto, proporciona uma superficie muito maior que a da amostra) é rico em átomos de Pb e Sn. A dissolução deste excesso de metal na su perficie da amostra estabelece nesta um gradiente de concentração que acarreta a difusão de átomos de Pb e Sn para o seu interior. Do mesmo modo, sendo a amostra rica em Te, hã uma perda preferencial deste, sen do por isso mais correto falar em um processo de interdifusão.

Na realidade o fator responsável pelo mecanismo de dif<u>u</u> são não é, em geral, o gradiente de concentração, mas sim um gradiente no potencial químico. Todavia, na maioria dos casos práticos o gradie<u>n</u> te de potencial químico é causado apenas pelo gradiente de concentração (Tuck, 1974).



Fig. 3.6 - Ampola e forno (Marshall, modelo 1027) para recozimento. O patamar de temperatura é conseguido com a adição de "shunts" externos à resistência do forno.

A base matemática para o estudo da difusão foi desenvo<u>l</u> vida por Fick, cuja primeira lei estabelece que a taxa de transferê<u>n</u> cia de partículas que se difundem através de uma área unitária é pr<u>o</u> porcional ao gradiente de concentração na direção do fluxo e é expre<u>s</u> sa por (Tuck, 1974, eq. 1.1, p. 1):

$$J_{x} = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x}, \qquad (3.2)$$

onde  $J_x \in o$  fluxo de partículas, em cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, da região de alta con centração para a região de baixa concentração; D  $\in$  o coeficiente de di fusão em cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>; C(x,t)  $\in$  a concentração em cm<sup>-3</sup>, na posição x, da amostra e num tempo t.

A segunda lei de Fick é obtida aplicando uma condição de continuidade à equação 3.2 e é expressa por (Tuck, 1974, eq, 2.5, p. 9):

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}, \qquad (3.3)$$

para um material isotrópico, com D independente da concentração, como é o caso do PbSnTe.

As soluções da Equação 3.3 dependem naturalmente das con dições de contorno do problema. No caso do PbSnTe, supondo ser  $C_0$  a concentração inicial da amostra e  $C_s$  o limite de solubilidade de <u>ato</u> mos met<u>a</u>licos na amostra, para uma dada temperatura, h<del>a</del> três situações típicas a considerar:

 a) A espessura B da amostra, em cm, é tal que se pode consider<u>á</u> -la um meio semi-infinito. Em outras palavras, apos a difusão a concentração no meio da amostra permanece essencialmente igual a C<sub>o</sub>. Isto ocorre quando Dt/B<sup>2</sup>≤0,015. Neste caso a sol<u>u</u> ção da Equação 3.3 para a concentração C(x,t) é dada por (Calawa et alii, 1968, eq. 3, p. 381):

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2(Dt)^{1/2}}\right)$$
 (3.4)

b) Como os tempos de recozimento são proporcionais ao quadrado da espessura da amostra, é conveniente o uso de amostras finas. Por outro lado, o coeficiente de difusão pode ser suficiente mente grande, de forma que para amostras finas (0,02<B<0,1cm) a hipótese anterior não seja valida. Se a espessura da amostra é tal que 0,015<Dt/B<sup>2</sup>≤0,045, a solução da Equação 3.3 para C(x, t) é dada por (Calawa et alii, 1968, eq. 4, p. 381):

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{2j+1} \exp[-(2j+1)^2 \pi^2 Dt/B^2].$$

$$.sen[(2j+1)\pi x/B]. \qquad (3.5)$$

c) Se ocorrer a situação em que Dt/B<sup>2</sup>>0,045, apenas o primeiro termo da série anterior (Equação 3.5) fornece a concentração C(x,t) com um erro inferior a 1% (Calawa et alii, 1968, eq. 5, p. 381), o que resulta em:

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \exp(-\pi^2 Dt/B^2) \operatorname{sen}(\pi x/B) .$$
(3.6)

As Equações 3.4, 3.5 e 3.6 devem ser resolvidas numer<u>i</u> camente, para que a partir dos resultados se tenha uma indicação dos tempos e temperaturas de difusão. Para este fim, desenvolveu-se um pr<u>o</u> grama que simula o perfil de concentração da amostra a partir dos v<u>a</u> lores das variãveis que figuram nas equações acima.

Os valores de C<sub>o</sub> e C<sub>s</sub> são conhecidos através de medidas de efeito Hall e efeito Seebeck; entretanto, o valor de D não é enco<u>n</u> trado na literatura. Todavia é possível uma estimativa de D a partir
dos valores de B,t,C<sub>0</sub> e C<sub>s</sub> fornecidos por Calawa et alii (1968) e Melngailis e Harman (1970), através das Equações 3.4, 3.5 e 3.6. A Fi gura 3.7 mostra o comportamento de C<sub>s</sub> para o Pb<sub>0.8</sub>Sn<sub>0,2</sub>Te, onde se n<u>o</u> ta que à temperatura de aproximadamente 525°C ocorre a mudança do si nal dos portadores de carga, isto é, o semicondutor passa de tipo p pa ra tipo n. Ainda na mesma Figura acham-se representados os valores es timados do coeficiente D, notando-se que até a temperatura de 500°C há uma razão entre D e C<sub>s</sub>, cujo valor encontrado é de D = 1,54 x  $10^{-27}$ C<sub>s</sub>. Para as difusões até 500°C, utilizam-se estes valores de D; entreta<u>n</u> to para difusão a 450°C, a relação entre D e C<sub>s</sub> não é mais válida, pois não se adaptam aos valores experimentais conhecidos.

Para 450<sup>o</sup>C, o valor estimado numericamente de D foi de  $4 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>; portanto, bem maior que o esperado pela relação = 1,54 x  $10^{-27}C_s$ . Isto indica que o mecanismo de difusão é diferente еm substrato do tipo n. A diferença resulta provavelmente do tipo de de feitos encontrados em material do tipo n e material do tipo p. Viu-se na Seção 2.2 que o caráter n está associado a um excesso de átomos de Pb e Sn na amostra (vacâncias de Te e/ou Pb e Sn intersticiais), en quanto o caráter p está associado a um excesso de Te (vacâncias de Pb e Sn e/ou Te intersticiais). Contudo os resultados obtidos são coeren tes com os encontrados por Calawa et alii (1968) e Melngailis e Harman (1970) para difusão em PbSe, PbSnSe e PbSnTe.

A Figura 3.8 mostra uma simulação em computador das Equa cões 3.4, 3.5 e 3.6 para tempos e temperaturas de recozimento diferen tes de uma amostra de PbSnTe, a partir dos valores conhecidos de C<sub>s</sub> e C<sub>o</sub> e dos valores estimados de D. Nota-se que para tempos de difusão curtos (10 a 20 dias) tem-se a formação de junções p-n, ao passo que para tempos de difusão maiores (30 dias) todo o cristal muda para ti po n. Para que haja completa homogeneização do cristal, deve-se manter a difusão até cerca de 50 dias. Na Figura 3.9 é mostrada para a mesma amostra da Figura 3.8 a simulação da variação da concentração com o tempo, para a temperatura de 650°C, em duas posições da amostra x=B/4e x=B/2.



Fig. 3.7 - Comportamento de  $C_s(T)$  e os valores estimados do coeficien te de difusão D(T) para o  $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ .



Fig. 3.8 - Simulação em computador da concentração C(x,t) para uma amostra de Pb<sub>0,80</sub>Sn<sub>0,20</sub>Te.

Para a simulação considera-se uma amostra com espessura B = 280 µm, recozida inicialmente a  $650^{\circ}C$  (3 curvas superio res) e a seguir a  $450^{\circ}C$  (4 curvas inferiores). Os valores de C<sub>s</sub> e D são os da Figura 3.7. O valor de C<sub>0</sub> utilizado na etapa inicial foi de 2,5 x  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> (tipo p), enquanto o valor utilizado na etapa final corresponde a concentração atingida na etapa inicial.



Fig. 3.9 - Simulação em computador da concentração C(x,t) versus tempo para a amostra da Figura 3.8.

Na Figura 3.10 é comparado um resultado experimental com as simulações descritas. Primeiramente o substrato do tipo o com con centração de 2,5 x  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> (medido por efeito Hall a 77K) foi recozido a 565<sup>o</sup>C durante 13 dias. A seguir a temperatura foi baixada para 450<sup>o</sup>C e o cristal foi recozido durante 24 horas nessa temperatura. Ob serva-se que houve a formação de uma junção p-n a 3 µm da superficie. Em virtude disso o cristal foi polido em aproximadamente 10 µm. O v<u>a</u> lor medido por efeito Hall a 77K (método de Van der Pauw) da concentr<u>a</u> ção superficial foi de 4,7 x  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup> e, portanto, coerente com a sim<u>u</u> lação



Fig. 3.10 - Perfil de concentração calculado numericamente, para com paração com os resultados experimentais obtidos no recozimento de uma amostra de  $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ .

A curva a representa o recozimento a  $565^{\circ}$ C durante 13 dias e a curva b representa o recozimento a  $450^{\circ}$ C, durante 24 horas. A espessura da amostra era de 275 µm, dos quais cer ca de 10 µm foram removidos por polimento após o recozimen to a  $450^{\circ}$ C.

# 3.3 FABRICAÇÃO DO FOTOCONDUTOR

As amostras recozidas são novamente polidas, segundo o critério já descrito, tanto para redução da espessura como para remo ção de defeitos superficiais que tendem a aumentar a velocidade de r<u>e</u> combinação superficial e, por conseguinte, a diminuir a eficiência do dispositivo. As amostras polidas, agora com espessura típica de 100  $\mu$ m, são cortadas em serra de fio, em retângulos de 1mm de largura por 4mm de comprimento.

Utilizando um suporte e máscara convenientes (Figura 3.11), faz-se evaporação de ouro sobre as extremidades da amostra, de<u>i</u> xando um intervalo de 1 a 2mm entre os contatos de ouro.

Em seguida é colado com cola de prata (Emerson and Cuming) um fio fino de cobre ( $\phi \sim 0$ , Imm) sobre cada contato de ouro da amostra. Este conjunto é afixado em um suporte de cobre (Figura 3.12) que, por sua vez, é montado em um criostato para nitrogênio líquido (Figura 3.12), com o qual se faz a caracterização final do dispositivo (Capí tulo 4 e 5). Isto porque, à temperatura ambiente, a geração térmica de portadores mascara o efeito fotocondutivo, já que o PbSnTe possui lar gura de banda proibida muito estreita.



L'cm

Fig. 3.11 - Suporte para evaporação dos contatos de ouro na amostra.



Fig. 3.12 - Criostato para resfriamento e teste do fotocondutor.

Do lado esquerdo da Figura vê-se o detelhe do supor te de cobre com o detetor.

# CAPITULO 4

# CARACTERIZAÇÃO DE UM FOTOCONDUTOR DE Pb0.80Sn0.20Te

4.1 - INTRODUÇÃO

A caracterização completa de um detetor, independent<u>e</u> mente do mecanismo de deteção envolvido, é um processo complexo que envolve um número muito grande de figuras de mérito a ser determin<u>a</u> das. Este trabalho irá se restringir a uma caracterização básica que permita a comparação entre o desempenho do dispositivo ora desenvolvi do com o de dispositivos semelhantes, disponíveis no mercado intern<u>a</u> cional.

Partindo desta premissa, são propostos arranjos experimentais que permitem o levantamento da resposta espectral, da detetividade, da responsividade e eventualmente do tempo de resposta do dispositivo em questão. Antes, porém, torna-se necessária uma breve análise do mecanismo fotocondutivo, dos problemos experimentais envolvidos na caracterização do dispositivo, bem como das várias fontes de ruído que afetam o seu desempenho.

## 4.2 - GERAÇÃO DE SINAL EM DISPOSITIVOS FOTOCONDUTORES

Como visto no Capitulo 1, a fotocondutividade é o aumen to na condutividade elétrica de um material, devido à geração de por tadores de corrente pela radiação absorvida. Quanto a radiação inci dente é tal que a energia do foton é igual ou maior que o intervalo de energias proibidas do material, o foton é absorvido, gerando um par elétron-buraco. Isto consequentemente aumenta a concentração de porta dores livres nas bandas de condução e valência, respectivamente. Natu ralmente a absorção de energia também pode ocorrer, em termos mais <u>ge</u> rais, entre níveis doadores e a banda de condução ou entre a banda de valência e níveis aceitadores. Todavia, como visto na Seção 2.2 no PbSnTe os níveis doadores ou, aceitadores possuem energia de ativação nula. Isto significa que a absorção de energia se da atravês de transi ção banda a banda, isto é, o material é intrinseco.

Para um semicondutor a condutividade elétrica é dada por:

$$\sigma = e(n\mu_{e} + p\mu_{h}) , \qquad (4.1)$$

onde e é a carga eletrônica; n(p) é a concentração de elétrons (bur<u>a</u> cos);  $\mu_{e}(\mu_{h})$  é a mobilidade de elétrons (buracos).

O aumento na condutividade elétrica é usualmente observado, inserindo o fotocondutor em um circuito de polarização como o da Figura 4.1 (Kruse et alii, 1963; Hudson, 1969), no qual o fotocondutor com resistência  $R_D$ , na ausência de radiação, é posto em série com um resistor de carga  $R_L$  e com uma bateria com fem  $V_B$ . O apêndice A apresenta algumas considerações sobre outras possibilidades de polarização.



Fig. 4.1 - Circuito usual de polariza cão de fotocondutores, ba seado em Kruse et alii (1963) e Hudson (1969).

Quando a radiação é absorvida pelo detetor, háum decré<u>s</u> cimo em sua resistência, o que faz com que a corrente que flui no ci<u>r</u> cuito aumente e que uma fração maior de V<sub>B</sub> apareça em R<sub>L</sub>. Na ausência de radiação, a tensão em R<sub>L</sub> é dada por:

$$V_{R_{L}} = \frac{V_{B}}{R_{D} + R_{L}} R_{L}$$
 (4.2)

A tensão de sinal  $\upsilon_s$  é a variação  $\Delta V_{R_L}$ , devido ao decrescimo  $\Delta R_D$  na resistência do fotocondutor, quanto a radiação é absorvida e é dada por:

$$\Delta V_{R_{L}} = \frac{\partial V_{R_{L}}}{\partial R_{D}} \Delta R_{D} . \qquad (4.3)$$

Considerando a operação sob condições de tensão de polarização constante, isto  $\tilde{e}$ ,  $\partial V_B / \partial R_D = 0$ , obtém-se:

$$v_{s} = \frac{V_{B}}{(R_{D} + R_{L})^{2}} R_{L}(-\Delta R_{D})$$
 (4.4)

Por outro lado, a resistência  $R_D$  do fotocondutor na a<u>u</u> sência de radiação é dada por (Figura 4.1):

$$R_{\rm D} = \frac{1}{\sigma} \frac{\imath}{wd} \,. \tag{4.5}$$

Substituindo a Equação 4.1 na Equação 4.5 e fazendo b =  $\mu_e/\mu_h$ , tem-se:

$$R_{\rm D} = \frac{1}{e_{\mu}(nb + p)} \frac{\ell}{wd} . \qquad (4.6)$$

Quando o detetor absorve radiação, sua resistência varia de acordo com:

$$\Delta R_{D} = \frac{\partial R_{D}}{\partial n} + \frac{\partial R_{D}}{\partial p} \Delta p . \qquad (4.7)$$

Efetuando o cálculo e comparando o seu resultado com a Equação 4.6, obtém-se:

$$\Delta R_{\rm D} = -R_{\rm D} \frac{b\Delta n + \Delta p}{(nb + p)} .$$
(4.8)

Como visto, no caso do PbSnTe, embora o material seja do tipo p ou do tipo n, o fotocondutor é intrinseco; por conseguinte  $\Delta n = \Delta p$ . Por outro lado, sabe-se que o excesso de portadores fotogera dos é igual à taxa de geração vezes o tempo de vida dos portadores (Kruse et alii, 1963), isto é, se A = wL é a área do detetor, n sua efi ciência quântica externa (número de portaroes gerados por foton inci dente (Melngailis and Harman, 1970))  $J_{\lambda}$  o fluxo de fotons incidentes com  $\lambda \leq \lambda_{CO}$ , por unidade de área e de tempo, o número total de portado res em excesso no detetor é dado por:

$$\Delta N = \Delta P = A \eta J_{\lambda} \tau , \qquad (4.9)$$

onde  $\Delta N = lwd\Delta n$ ,  $\Delta P = lwd\Delta p = \tau \ \overline{e}$  o tempo de vida dos portadores. Usan do as Equações 4.9 e 4.8 na Equação 4.4, tem-se:

$$v_{s} = \frac{V_{B}R_{L}R_{D}}{(R_{D} + R_{L})^{2}} \left(\frac{b+1}{nb+p}\right) \frac{nJ_{\lambda}\tau}{d}$$
 (4.10)

Considerando que a radiação incidente  $J_{\lambda}$  é modulada senoidalmente na frequência f =  $\omega/2\pi$  e sabendo que a densidade de potência é  $H_{\lambda} = J_{\lambda}hc/\lambda$ , tem-se que a tensão RMS de sinal fica:

$$V_{s} = (\overline{\upsilon_{s}^{2}})^{1/2} = \frac{V_{B}R_{L}R_{D}}{(R_{L} + R_{D})^{2}} \left(\frac{b+1}{nb+p}\right) \frac{\eta\lambda H_{\lambda}\tau}{hcd(1+4\pi^{2}f^{2}\tau^{2})^{1/2}} \cdot (4.11)$$

A Equação 4.11 mostra que o sinal do fotocondutor pode ser maximizado, tanto com relação a parâmetros intrinsecos e geométri cos, como com relação a parâmetros de circuito, tais como  $V_B \in R_L$ .

A tensão de polarização  $V_B$  não pode ser aumentada arbi trariamente, pois seu aumento implicaria o aquecimento Joule do fotocon dutor e, consequentemente, o ruído térmico. Por outro lado, diferen ciando a Equação 4.11 em relação a R<sub>L</sub> e resolvendo-a para o valor máx<u>i</u> . mo, vê-se que o sinal é máximo quando a resistência de carga e a do d<u>e</u> tetor estão casadas, isto é, quando R<sub>L</sub> = R<sub>D</sub>. Com isto a equação 4.11 fica:

$$V_{S} = \frac{V_{B}}{4hc} \left( \frac{b+1}{nb+p} \right) \frac{\eta \lambda H_{\lambda} \tau}{d(1 + 4\pi^{2} f^{2} \tau^{2})^{1/2}} .$$
 (4.12)

Com relação aos parâmetros do detetor, vê-se que o sinal será tanto maior quanto maiores forem a eficiência quântica n e o tempo de vida dos portadores, e quanto menores forem a espessura do detetor e a concentração de portadores nele. Na prática é desejável um detetor rápido, de modo que o aumento em  $\tau$  não é recomendável. Além do mais,  $\tau$ é determinado pelos processos de colisões internas no material, sendo portanto de difícil acesso.

A eficiência quântica externa e a espessura num fotocon dutor estão relacionadas por (Putley, 1969):

$$\eta = \frac{(1 - r_{\lambda})(1 - \exp(-\alpha d))}{1 - r_{\lambda} \exp(-\alpha d)} , \qquad (4.13)$$

onde  $r_{\lambda} \in o$  coeficiente de reflexão na superfície do material e  $\alpha \in o$  coeficiente de absorção. Para radiação não polarizada e incidência no<u>r</u> mal, o coeficiente de reflexão é dado aproximadamente por (Ambroziak, 1968):

$$r_{\lambda} = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 , \qquad (4.14)$$

sendo n o indice de refração.

Usando as Equações 4.13 e 4.14, com os dados da Tabela 2.1, obtêm-se para amostras com espessura típica de 100 µm,  $\alpha$ d >> 1. Co<u>n</u> sequentemente, n = 1 - r<sub> $\lambda$ </sub> = 0,49 para r<sub> $\lambda$ </sub> = 0,51.

A redução da espessura d pode ser efetuada em beneficio de V<sub>S</sub> (Equação 4.12), mas sem melhoria significativa de n. Todavia es ta redução, além de dificil execução experimental, não deve ultrapassar valores minimos citados pela condição de absorver o máximo possível da radiação incidente. Em termos quantitativos a espessura ideal seria aquela na qual d  $\approx 1/\alpha$ , que resulta em d  $\approx 2 \mu$ m, o que é bastante difi cil na prática. Portanto, a solução usual é utilizar amostras tão finas quanto possível e aplicar camadas antirefletoras na superficie do foto condutor para diminuíção de  $r_{\lambda}$  e consequente aumento de n.

#### 4.3 - RUÍDO EM FOTOCONDUTORES

Em termos gerais, hã quatro fontes básicas de ruído, que limitam a sensibilidade de um sistema de deteção de radiação. O diagra ma da Figura 4.2 ilustra estas quatro fontes de ruído.

A fonte de radiação, ou a radiação propriamente dita é discreta, estando portanto sujeita a flutuações estatísticas, ou seja, hã uma flutuação na taxa de fotons que atinge o detetor e gera ruído quântido. Argumento semelhante se aplica à radiação de fundo, que além do mais entra como sinal espúrio no detetor. O circuito eletrônico é constituído de elementos dissipativos e, portanto, geradores de ruído térmico sobre o sinal processado (algumas considerações sobre o assunto são dadas no Apêndice B). Por último hã o ruído gerado internamente no detetor, que em fotocondutores são principalmente de três tipos (Kruse et alii, 1963): a) Ruido Johnson

O ruido Johnson ou térmico é encontrado em todo material ou elemento resistivo. É devido ao movimento aleatório dos portadores de carga causado por flutuações térmicas no material. É independente da frequência e existe mesmo na ausência de corrente de polarização através do fotocondutor. A tensão RMS de circuito aberto de ruido Johnson é dada por:

$$V_{N_{J}} = (4k_{B}TR_{D}\Delta f)^{1/2}$$
, (4.15)

onde  $k_B \in a$  constante de Boltzman; T  $\in a$  temperatura absoluta;  $\Delta f \in a$  banda passante do circuito eletrônico de medida.

# b) Ruido de geração-recombinação

Ocorre somente em semicondutores. É devido à flutuação na taxa em que os portadores são gerados e recombinados termicamente. A tensão RMS de circuito aberto de ruído de geração-recombinação em fo tocondutores intrínsecos é dada por (Kruse, 1980):

$$V_{N_{G,R}} = \left(\frac{4V_{B}^{2}\tau\Delta f}{1 + 4\pi^{2}f^{2}\tau^{2}} \frac{b+1}{bN + P} \frac{NP}{N + P}\right)^{1/2}, \qquad (4.16)$$

onde N e P são os totais de portadores do tipo elétrons e buracos, res pectivamente, no fotocondutor.

Nota-se que o ruido de geração-recombinação em fotocon dutores so existe na presença de corrente de polarização. A dependência com a frequência e praticamente inexistente em baixas frequências (f <<  $1/2\pi\tau$ ).

#### c) Ruido 1/f ou de modulação

Não hã, até onde se sabe, um modelo geral que forneça o comportamento  $1/f^{\beta}$  deste tipo de ruído (Kruse, 1980; Van Vliet, 1958). Acredita-se que surja devido a barreiras de potencial existentes nos contatos elétricos, na superfície e no interior da amostra. A tensão RMS de circuito aberto de ruído 1/f é dada por:

$$V_{N_{1/f}} = R_{D} \left( \frac{K_{1} I_{B}^{\alpha} \Delta f}{f^{\beta}} \right)^{1/2}, \qquad (4.17)$$

onde K  $\tilde{e}$  um fator de proporcionalidade e I<sub>B</sub>  $\tilde{e}$  a corrente de polariz<u>a</u> ção. Na maioria das vezes  $\alpha \approx 2$  e  $\beta \approx 1$ .



Fig. 4.2 - Diagrama ilustrativo das fontes de ruído que intervém no processo de deteção de radiação.

A Figura 4.3 mostra o espectro de ruido de um fotocondu tor devido às várias contribuições. Vê-se que em baixas frequências do mina o ruido 1/f; em frequências intermediárias, o ruido de geração-r<u>e</u> combinação; em altas frequências, o ruido Johnson. As transições entre os ruidos dependem do material e do processo de fabricação do fotocond<u>u</u> tor. Em geral o ruido 1/f cai abaixo do ruido de geração-recombinação em algumas centenas de Hertz. O ruido de geração-recombinação cai inver samente com a frequência para frequências maiores que  $1/2\pi\tau$ .



Fig. 4.3 - Espectro de ruido em fotocondutores, baseado em Kruse (1980).

# 4.4 - FIGURAS DE MERITO DE DETETORES

A caracterização de um detetor envolve, primeiramente, a avaliação de três aspectos básicos: intervalo espectral no qual o det<u>e</u> tor responde; potência mínima detetável e velocidade de resposta.

Obviamente esta avaliação exige a medida de parâmetros que podem ou não ser quantidades absolutas, no sentido de ser indepen dentes ou não das condições de medida. Dá-se o nome de figuras de méri to de um detetor ã medida desses parâmetros, efetuados dentro de crité rios padronizados internacionalmente.

Hā um numero relativamente grande de figuras de mērito que, por razões práticas, são agrupadas em quatro categorias, de acor do com os seguintes critérios (Kruse et alii, 1963):

- a) potência minima incidente no detetor que origina um sinal de tensão igual ao sinal de tensão produzido pelo ruido (NEP e detetividade);
- b) o sinal de tensão por unidade de potência incidente no detetor (responsividade);
- c) variação do sinal do detetor com o comprimento de onda de ra diação incidente (resposta espectral);
- d) variação do sinal do detetor com a frequência de modulação da radiação incidente (tempo de resposta).

Vê-se que os critérios acima englobam de modo mais esp<u>e</u> cífico os três aspectos mencionados no início da secção. Estes crit<u>é</u> rios são preenchidos pelas definições que se seguem:

#### 4.4.1 - POTENCIA EQUIVALENTE DE RUÍDO (NEP)

Por definição é a raiz quadrática média da potência r<u>a</u> diante incidente, ou simplesmente a potência RMS, que gera um sinal de tensão RMS igual ao sinal de tensão RMS gerado pelo ruído. Obviamente é necessário um certo cuidado na interpretação desta definição, pois na prática não é possível distinguir o sinal do ruído, se o primeiro é igual ao segundo. Na realidade o valor de relação sinal/ruído é extr<u>a</u> polado linearmente de modo a resultar numa relação sinal/ruído unit<u>á</u> ria.

O NEP envolve a medida do sinal do detetor quando expo<u>s</u> to a radiação, e a do sinal sem radiação incidente, isto e, do ruído. Para a medida e importante o conhecimento das seguintes condições exp<u>e</u> rimentais:

 Como a distribuição espectral da radiação da fonte depende da sua temperatura (ver Equação 1.1 e Figura 1.2), ela deve ser especificada. Dependendo da temperatura da fonte, maior ou m<u>e</u> nor será a potência irradiada dentro de um determinado inte<u>r</u> valo de comprimentos de onda. Este intervalo deve ser coerente com o intervalo espectral de resposta do detetor. Para detet<u>o</u> res que respondem além de 2 µm é usual empregar uma fonte do tipo corpo negro, aquecida a 500K, cujo pico de emitância <u>es</u> tá em cerca de 5,8 µm (ver Figura 1.2).

- A largura de faixa, ∆f, do circuito eletrônico de medida deve ser conhecida, pois, como visto na secção anterior, influi na tensão de ruído do detetor.
- 3) A frequência de modulação da radiação incidente também deve ser especificada, já que influi tanto no sinal quanto no ruído.
   0 valor mais usual é de f = 900 Hz.
- 4) A temperatura de operação do detetor desempenha papel funda mental tanto no sinal quanto no ruido, devendo portanto ser especificada.
- 5) A ārea sensīvel do detetor deve ser conhecida, pois tanto o sinal quanto o ruīdo dependem dela.
- A densidade de potência incidente sobre o detetor obviamente deve ser especificada.
- 7) Finalmente o campo de visão do detetor (FOV) e a temperatura ambiente são parâmetros importantes, pois estão relacionados com o ruido quântico da radiação de fundo.

A potência equivalente de ruído ou NEP é dada por (Kruse et alii, 1963; Hudson, 1969):

NEP 
$$(T_{BB}, f_{\Delta}f) = H A (V_N/V_S)$$
, (4.18)

onde H  $\in$  a densidade de potência de corpo negro incidente em W.cm<sup>-2</sup>; A  $\in$  a área do detetor em cm<sup>2</sup>; V<sub>N</sub> e V<sub>S</sub> são as tensões de ruïdo e de sinal, respectivamente, em V. O NEP  $\in$  medido em W, e as quantidades entre pa râmetros representam a temperatura de corpo negro da fonte, a frequên cia de modulação da radiação incidente e a largura de faixa do circuito eletrônico de medida, respectivamente.

## 4.4.2 - DETETIVIDADE (D\*)

É uma figura de mérito independente da área do detetor, obtida através da relação (Kruse et alii, 1963; Hudson, 1969):

$$D^{*}(T_{BB}, f, \Delta f) = \frac{(A \Delta f)^{1/2}}{NEP}$$
, (4.19a)

ou usando a Equação 4.18:

$$D^{*}(T_{BB}, f, \Delta f) = (\Delta f/A)^{1/2} \frac{V_{S}}{V_{N}} \frac{1}{H}$$
 (4.19b)

As unidades de D\* são cm.Hz<sup>1/2</sup>.W<sup>-1</sup> e as condições de m<u>e</u> dida são as mesmas estabelecidas para o NEP, com exceção da área do d<u>e</u> tetor, que não precisa mais ser especificada.

#### 4.4.3 - RESPONSIVIDADE (R)

E definida como a tensão de sinal por unidade de potên cia incidente sobre o detetor. E medida em V/W e é dada pela relação (Kruse et alii, 1963; Hudson, 1969):

$$R = \frac{V_{\rm S}}{HA} \,. \tag{4.20}$$

Neste caso o ruído não é importante e, portanto, a largu ra de faixa  $\Delta$ f não precisa ser especificad. A frequência de modulação da radiação incidente, sendo menor que  $1/2\pi\tau$ , não precisa ser especif<u>i</u> cada. Entretanto é necessário conhecer a temperatura de corpo negro, a área do detetor e sua temperatura de operação.

4.4.4 - RESPOSTA ESPECTRAL

O intervalo de comprimentos de onda no qual o detetor  $\tilde{e}$  sensivel e o comprimento de onda máximo ao qual o detetor responde po dem ser obtidos levantando a curva D\* versus  $\lambda$  ou R versus  $\lambda$ , suplemen tadas pelo comprimento de onda de corte ( $\lambda_{co}$ ) do detetor. Teoricamente o comprimento de onda de corte do detetor seria o correspondente ao in tervalo de energias proibidas do material, a partir do qual a resposta do detetor cairia bruscamente a zero. Devido à resolução limitada do mo nocromador e a possíveis efeitos de densidade de estados imergentes na região de energias proibidas, isso não ocorre, o que faz com que a resposta do detetor caia a zero, dentro de um intervalo de 1 µm ou mais. A Figura 4.4 ilustra esse fato, msotrando a resposta de um fotocondutor real de Pb<sub>0,8</sub>Sn<sub>0.2</sub>Te e a resposta teoricamente esperada.



Fig. 4.4 - Responsividade espectral de um fotocondutor de Pb<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>Te resfriado a 77K, baseada em Melngailís and Harman (1968).

A linha tracejada representa a resposta teoricamente esperada.

A resposta espectral também pode ser dada em termos de resposta relativa, método aliãs aqui utilizado.

O critério adotado para definição de  $\lambda_{co}$  é aquele no qual o sinal do detetor cai a 50% do valor de pico, havendo contudo diver gências com relação a este valor (Kruse et alii, 1963).

Finalmente vale observar que ao levantar a resposta es pectral, deve-se manter a densidade de potência incidente constante. Co mo  $J_{\lambda} = H_{\lambda}\lambda/hc$ , o fluxo de fotons  $(J_{\lambda})$  aumenta conforme  $\lambda$  aumenta. Isto ex plica a forma característica da curva de resposta de um detetor quântico.

Com relação à curva de resposta relativa, adotou-se o se guinte procedimento. Seja, para um determinado comprimento de onda  $\lambda$ :

Com isso, obtem-se:

$$V_{S,\lambda}^{P} = H_{\lambda}T_{\lambda}R_{\lambda}^{P}. \qquad (4.21)$$

Como  $V_{S,\lambda}^{P}$  é medido e  $R_{\lambda}^{P}$  é uma curva conhecida, obtém-se um fator de correção para a emitância da fonte e para a transmitância do monocromador, o qual é dado por:

$$C_{N_s\lambda} = \frac{V_{S_s\lambda}^P}{R_\lambda^P} .$$
 (4.22)

Logo, para um detetor cuja resposta espectral ē desconhe cida, esta ē dada por:

$$R = \frac{V_{S,\lambda}}{C_{N,\lambda}}, \qquad (4.23)$$

onde R<sub> $\lambda$ </sub>  $\tilde{e}$  a resposta relativa do detetor e V<sub>S, $\lambda$ </sub>  $\tilde{e}$  o sinal medido com o detetor. Para obtenção da curva C<sub>N, $\lambda$ </sub>, mostrada na Figura 4.5, foram ut<u>i</u> lizados 2 dispositivos fotovoltaicos de PbSnTe (Barnes).



Fig. 4.5 - Curva de correção  $\mathsf{C}_{N,\lambda}$  para obtenção da resposta relativa de detetores.

A descontinuidade na curva representa a mudança de rede do monocromador. As redes utilizadas estão centradas em 4 e 8  $\mu m$ .

4.4.5 - DETETIVIDADE DE PICO  $(D_{\lambda p}^{\star})$ 

É o valor máximo da detetividade espectral e pode ser obtido a partir da detetividade de corpo negro através da relação ·(Kruse et alii, 1963):

$$D^{\star}(T_{BB}, f, \Delta f) = F D^{\star}_{\lambda_{p}}(\lambda_{p}, f, \Delta f) , \qquad (4.24)$$

onde F  $\tilde{e}$  a razão entre a potência utilizada pelo detetor em  $\lambda_p$  e a p<u>o</u> tência total de corpo negro incidente:

$$F = \int_{0}^{\infty} \frac{R_{\lambda}}{R_{\lambda_{p}}} \frac{H_{\lambda}(T_{BB})}{H(T_{BB})} d\lambda \quad .$$
 (4.25)

Na Equação 4.25  $R_{\lambda}/R_{\lambda p}$  representa a razão entre a respos ta relativa em  $\lambda e a$  resposta relativa em  $\lambda_p$ ; $H_{\lambda}(T_{BB})$  é a densidade de po tência espectral;  $H(T_{BB})$  é a densidade de potência de corpo negro.

A Figura 4.6 mostra o fator f em função de  $\lambda_p$  e de T<sub>BB</sub> para detetores limitados por ruido quântico e com campo de visão (FOV) de 180°. O campo de visão FOV define a cena vista pelo detetor e, por tanto, a quantidade de radiação de fundo que o atinge. Analogamente  $\tilde{a}$  detetividade, a responsividade de pico ( $R_{\lambda p}$ ) pode ser relacionada com a responsividade de corpo negro (R).



Fig. 4.6 - Fator F para conversão de D\* em  $D^*_{\lambda p}$  em função de T<sub>BB</sub> e  $\lambda p$ . FONTE: Kruse et alii (1963), Figura 9.11, p. 363.

4.4.6 - TEMPO DE RESPOSTA  $(\tau)$ 

Em fotocondutores, o tempo de resposta do dispositivo estã associado ao tempo de vida de portadores majoritários. Um meio r<u>e</u> lativamente simples de determiná-lo é através de medidas de responsiv<u>i</u> dade, em altas frequências de modulação da radiação incidente. A depen dência da responsividade com a frequência de modulação é dada por (Hudson, 1969):

$$R(f) = \frac{R_0}{(1 + 4\pi^2 f^2 \tau^2)^{1/2}}, \qquad (4.26)$$

onde  $R_0$  é a responsividade em baixas frequências (f << 1/2 $\pi\tau$ ), onde a d<u>e</u> pendência com esta última praticamente inexiste; f é a frequência de modulação da radiação;  $\tau$  é o tempo de resposta do fotocondutor. A Fig<u>u</u> ra 4.7 mostra essa dependência e a maneira convencional de definir  $\tau$ .



Fig. 4.7 - Dependência da responsividade com a frequência de modulação da radiação.

FONTE: Kruse et alii (1963), Figura 8.2, p. 274.

O método descrito requer, no caso de tempos de resposta muito curtos (1  $\mu$ s ou menos), frequências da ordem de 1 MHz, as quais são praticamente impossíveis de ser obtidas com moduladores mecânicos. Neste caso são frequentemente utilizados lasers modulados em altas fr<u>e</u> quências.

# CAPITULO 5

#### CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVO E CONCLUSÕES

#### 5.1 - INTRODUÇÃO

Foram construidos várias séries de dispositivos, das quais duas séries, chamadas FC-1 e FC-2, são aqui analisadas. Ambas correspo<u>n</u> dem a um mesmo cristal, mas possuem parametros de recozimento difere<u>n</u> tes. A série FC-1 corresponde ao recozimento relatado no Capitulo 3, ou seja, 13 dias a 565<sup>o</sup>C e 24 horas a 450<sup>o</sup>C. A série FC-2 corresponde a um recozimento de 5 dias a 580<sup>o</sup>C e de 36 dias a 446<sup>o</sup>C.

Foram levantadas medidas de resposta espectral relativa, detetividade e responsividade. Todas as medidas foram efetuadas com o criostato descrito no Capítulo 3, com o qual se conseguiu uma temperat<u>u</u> ra de operação de cerca de 100K. As medidas de detetividade e respons<u>i</u> vidade levam em conta a atenuação do sinal pela janela de KRS-5, cuja cruva de transmissão é mostrada na Figura 5.1.



Fig. 5.1 - Curva de transmissão de KRS-5, com espessura de 2mm. FONTE: Hudson (1969), Figura 5.26, p. 218.

# 5.2 - ARRANJOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS

Viu-se no capitulo anterior que tanto o sinal (Equação 4.12) quando o ruido (Equações 4.16 e 4.17) dependem da tensão de pol<u>a</u> rização aplicada ao dispositivo. Isto significa que deve haver um valor ideal de V<sub>B</sub> para o qual a relação sinal/ruido seja máxima. Este valor deve ser determinado experimentalmente; para este fim desenvolveu-se o circuito ilustrado na Figura 5.2



Fig. 5.2 - Circuito para polarização de fotocondutores.

A alimentação é feita por uma bateria alcali na de 1,5 V. A bateria e o potenciometro (Helipot de O a 200 ohms) estão acondiciona dos para voltimetro DC (V<sub>B</sub>) e amplificador (V<sub>S</sub>) e entradas para R<sub>L</sub> e R<sub>D</sub>. Veja ainda Apên dice A.

A montagem experimental para esta medida está ilustrada na Figura 5.3, onde a fonte de sinal consiste em um "Glow Bar" cuja tem peratura é da ordem de 1500K e cuja emissividade é de 0,8 entre 2 e 15 µm. Variando a tensão de polarização, mede-se a tensão de sinal e a tensão de ruido, obtendo-se o gráfico da Figura 5.4 para o dispositivo FC-11. Os quatro dispositivos restantes da série, isto é, FC-12, FC-13, FC-44 e FC-15, apresentaram comportamento semelhante, tendo-se escolh<u>i</u> do FC-11 como exemplo típico.



# Fig. 5.3 - Banco óptico e equipamento básico para caracterização de de tetores.

A fonte de sinal e do tipo "Glow Bar" para medidas de pola rização ideal e resposta relativa, e do tipo corpo negro (500K - Infrared Industries Inc., model 414) para medidas de detetividade e responsividade. O amplificador e do tipo "Lock-in Amplifier" (Princenton Applied Research, model 124A e pre-amplificador PAR 116), sincronizado com o modulador (PAR, model 192). O banco óptico possui suportes suportes do tipo X-Y-Z para alinhamento dos componentes.



Fig. 5.4 - Determinação experimental de V $_{\rm B}$  ideal para FC-11, cuja re sistência a 100K (Temperatura conseguida com o criostato) e de 8,4 ohms.

A medida foi feita em 900 Hz, com uma largura de faixa  $\Delta f$ igual a 14 Hz.

Nota-se na Figura 5.4 que o sinal, de inicio, varia 1<u>i</u> nearmente com V<sub>B</sub>. A partir de certo ponto começa a haver saturação d<u>e</u> vido ao limite de dissipação do dispositivo. O ruído, por outro lado, inicialmente cresce a uma taxa menor que o sinal, mas a medida que a corrente de polarização aumenta, aumenta a dissipação de calor do di<u>s</u> positivo, o que faz com que o ruído cresça rapidamente. Isto resulta em uma curva de relação sinal/ruido bastante espalhada, como mostra a Figura 5.4. O valor ideal obtido é mantido fixo durante o processo de · caracterização do dispositivo.

As medidas de detetividade e responsividade utilizam b<u>a</u> sicamente o mesmo arranjo esquematizado na Figura 5.3. Porém a fonte "Glow Bar" é substituída por uma fonte do tipo corpo negro a 500 K (Infrared Ind., model 413). A potência incidente no detetor é medida substituíndo-o por um radiômetro calibrado (Laser Precision Corporation, model Rs 3940).

A resposta espectral relativa é obtida utilizando a fon te do tipo "Glow Bar" e inserindo entre o modulador e o detetor um mo nocromador (Oriel, model 7240, com redes centradas em 4 e 8  $\mu$ m). A Fi gura 5.3 ilustra o arranjo a menos do monocromador.

Os resultados obtidos são mostrados na Figura 5.5. A T<u>a</u> bela 5.1 mostra também as características do detetor FC-23 e, a tít<u>u</u> lo de comparação, as características de um fotocondutor de PbSnTe r<u>e</u> latadas por Kruse (1980); Melngailis e Harman (1968). A resposta e<u>s</u> pectral deste último é mostrada na Figura 4.4.

A Figura 5.6 mostra o limite teórico da detetividade p<u>a</u> ra detetores de PbSnTe, limitados por ruído interno (Térmico), com ef<u>i</u> ciência quântica unitária, em função da temperatura de operação e do comprimento de onda de corte.





O comprimento de onda de corte  $(\lambda_{CO})$ é igual a 11,4 µm, de acordo com o critério estabelecido no Capitulo an terior.

# TABELA 5.1

# CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DE FC-11 E FC-23

	FC-11	FC-23	MELNGAILIS E HARMAN, 1968; KRUSE, 1980
FRAÇÃO MOLAR DE Sn	0,20	0,20	0,20
RECOZIMENTO: 1ª FASE $T(^{O}C)$ 1ª FASE $t(dias)$ 2ª FASE $T(^{O}C)$ t(dias)	565 13 450 1	580 5 446 36	600 8 450 56
CONCENTRAÇÃO HALL A 77K (cm <sup>-3</sup> ) MOBILIDADE HALL A	$p = 4,7 \times 10^{16}$	$p = 2,3 \times 10^{17}$	n = 7,5 x 10 <sup>15</sup>
$77K (cm^2 V^{-1}.s^{-1})$	2 x 10 <sup>4</sup>	1 x 10*	3,2 x 104
DETETOR: AREA (cm <sup>2</sup> ) COMPRIMENTO (cm) ESPESSURA (cm)	0,04 0,4 0,013	0,013 0,19 0,007	0,015 0,15 0,005
TEMPERATURA DE OPERAÇÃO (K) DESISTÊNCIA (chero)	100	100	77
POLARIZAÇÃO $V_B$ (V) I <sub>B</sub> (mA)	8,4 0,5 29,6	35,5 0,3 4,2	13  30
DENSIDADE DE POTÊNCIA INCIDENTE (W.cm <sup>-2</sup> )	Corpo Negro 2 x 10 <sup>-4</sup>	Pico 75 x 10 <sup>-6</sup>	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
SINAL (V) RUIDO (V) <sup>3</sup>	11 x 10 <sup>-6</sup>   4 x 10 <sup>-9</sup>	0,38 x 10~° 7 x 10~°	
RESPONSIVIDADE (V.W <sup>-1</sup> )	1,4	0,16	
RESPONSIVIDADE DE PICO (V.W <sup>-1</sup> )	3,4	0,4	0,6
COMPRIMENTO DE ONDA DE PICO (µm)	9,6	8	14
DETETIVIDADE $\left(\frac{\text{Cm.Hz}^{1/2}}{\text{W}}\right)$	7 x 10 <sup>8</sup>	3 x 10 <sup>7</sup>	Christians.
DETETIVIDADE DE PICO (cm.Hz <sup>1/2</sup> .W <sup>-1</sup> )	1,7 x 10 <sup>9</sup>	7 x 10 <sup>7</sup>	1 x 10 <sup>8</sup>
FREQUENCIA DE MODULA	900 Hz	900 Hz	
LARGURA DE FAIXA FOV	115 Hz 60 <sup>0</sup>	115 Hz 600	

<sup>3</sup>Ver Apêndice B.



Fig. 5.6 - Limite teórico para a detetividade de pico de detetores fo tovoltaicos de PbSnTe, em função do comprimento de onda de pico e da temperatura de operação.

FONTE: Melngailis and Harman (1970), Figura 30, p. 162.

### 5.3 - DISCUSSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como visto anteriormente no Capítulo 4, a determinação experimental do tempo de resposta do fotocondutor é impraticavel com moduladores mecânicos. Deve-se notar ainda que não foi feita nenhuma distinção entre tempo de resposta do dispositivo e tempo de vida de portadores. Em geral ha uma diferença, ja que o tempo de vida dos por tadores varia ao longo do cristal, sendo menor na superfície, onde de feitos atuam como centros de recombinação. O tempo de resposta do fo tocondutor corresponde a uma média entre os tempos de vida dos portado res na superfície e no interior do cristal. Desde que o sinal (Equa ção 4.12)— e, portanto, a responsividade (Equação 4.20) — é diretamen te proporcional ao tempo de resposta do dispositivo para baixas fre quências (f <<  $1/2\pi\tau$ ), é possível uma estimativa do tempo de resposta do fotocondutor.

Das Equações 4.12 e 4.20, com a aproximação de  $4\pi^2 f^2 \tau^2 <<1$ (Por exemplo, supondo que  $\tau = 10^{-6}$ s, basta fazer f << 160 KHz), obt<u>ém</u>-se:

$$\mathcal{R}_{\lambda} = \frac{V_{B}}{4hc} \left(\frac{b+1}{nb+p}\right) \frac{\eta \lambda_{p} \tau}{\iota wd} , \qquad (5.1)$$

Para o PbSnTe,  $\mu_e \cong \mu_h$ ; portanto b = 1 (Long, 1980, Apëndice C, p. 137). Para o dispositivo FC-11 vale a aproximação p >> n; logo:

$$R_{\lambda} = \frac{V_{B}}{2hc} \frac{1}{p} \frac{\eta \lambda_{p} \tau}{\ell w d} , \qquad (5.2)$$

Da Equação 4.6, obtém-se com as aproximações acima:

$$R_{\rm D} = \frac{1}{e_{\rm H}p} \frac{\ell}{\rm wd} . \tag{5.3}$$

Substituindo a Equação 5.3 na Equação 5.2, obtem-se:

$$\tau = \frac{2hc\ell^2 R_{\lambda}}{\lambda e_{\mu \eta} V_B R_D} .$$
 (5.4)

Para o detetor FC-11, o comprimento £ é de 0,4 cm e a efi ciência quântica estimada é de 0,49. Usando os valores da Tabela 5.1 para  $\lambda_n$ , obtem-se um tempo de resposta  $\tau = 3,4 \times 10^{-6}$ s. O tempo de res posta para o fotocondutor descrito por Melngailis e Harman (1968) e Kruse (1980) (3ª coluna da Tabela 5.1) é de 1,5 x 10<sup>-8</sup>s e o valor calcu lado pela Equação 5.4 e de 4,1 x 10<sup>-8</sup>. Por outro lado, segundo Melngailis e Harman (1968), o tempo de vida de portadores calculado para recombi nação radioativa é da ordem de 10<sup>-5</sup>s, o que indica que para o detetor re ferenciado acima o tempo de resposta medido (1,5 x 10<sup>-8</sup>s) é fortemente determinado por imperfeições cristalinas. Neste trabalho o tempo de res posta calculado pela Equação 5.4 é coerente com o previsto para recom binação radioativa. Isto indica um cristal mais perfeito, no . sentido de possuir menos defeitos que possam atuar como centros de recombina ção. Vale ainda notar que o ganho fotocondutivo (número de elétrons que passa através do circuito externo para cada foton absorvido) dado por  $g = \tau/T_{p}$  (onde  $\tau \in o$  tempo de vida dos majoritários e  $T_{p} \in o$  tempo de transito dos portadores entre os eletrodos) requer  $\tau$  grande ou  ${\rm T}_{\rm p}$ pe queno. Como  $\tau$  grande não é desejãvel na maioria das vezes, deve-se mi nimizar o tempo de trânsito T<sub>r</sub>. O tempo de trânsito T<sub>r</sub> é dado por T<sub>r</sub> =  $\ell^2/\mu V_A,$  onde  $\ell$   $\bar{e}$  a distancia entre os eletrodos no fotocondutor,  $\mu$   $\bar{\bar{e}}$  a mobilidade dos majoritários; V<sub>A</sub> é a tensão aplicada ao fotocondutor. Isto significa que a minimização de  $T_{p}$  é feita diminuindo o comprimen to ¿ do fotocondutor, ou usando material com altas mobilidades de ma joritārios. Esta ē uma desvantagem intrīnseca entre fotocondutores de PbSnTe e HgCdTe, porque nestes ultimos a razão b =  $\mu_p/\mu_h$  é da ordem de 50, o que torna o material do tipo n ideal para detetores fotoconduti vos (Long, 1980).

Na Figura 5.4, onde  $\tilde{e}$  mostrada a variação da tensão de sinal V\_S com a tensão de polarização, nota-se que o sinal V\_S não vai
a zero quando  $V_B$  vai a zero, como previsto pela Equação 4.12. Este com portamento é típico em ligas ternárias tais como HgCdTe e PbSnTe (Kruse, 1965). Gradientes na concentração (fração molar de Sn) podem determi nar a separação dos portadores fotogerados. Este efeito é chamado efei to fotovoltaico interno.

Para eliminar a hipótese de barreira de potencial nos con tatos elétricos, cobriram-se os contatos de um dos dispositivos (FC-15) com araldite (Foi levantado um espectro de transmissão de uma película de araldite, entre 2 e 16 µm, obtendo-se transmitância nula no interva lo). O sinal do dispositivo, sem polarização, foi reduzido apenas pelo fator correspondente à redução da sua área sensível. Além disso foram levantadas curvas IxV para os dispositivos da série FC-2, não se en contrando nenhuma retificação. A Figura 5.7 mostra a curva IxV para o dispositivo FC-23, onde se nota apenas uma pequena diferença da resis tência, dependendo da polarização. A Figura 5.8 mostra o comportamento do sinal, do ruído e da relação sinal/ruído com a polarização. Nota-se nesta Figura que o sinal fotovoltaico interno tanto se adiciona ao si nal fotocondutivo como se subtrai dele. As principais características do dispositivo FC-23 são mostradas na Tabela 5.1. A Figura 5.9 mostra o comportamento acima descrito para fotocondutores de HgCdTe, onde se nota que a diferença entre a resposta do dispositivo polarizado e não polarizado não é maior que um fator de 10.

Também é digno de nota o fato de que os contatos elétri cos, embora ôhmicos, não são satisfatórios. Parte do problema é devida ãs condições não ideais para deposição de ouro em vácuo e parte é devi da ã cola de prata utilizada, não recomendada pelo fabricante para bai xas temperaturas. Isto provavelmente acarreta "stress" mecânico, que torna não reprodutíveis as medidas.

Finalmente deve-se dizer que não foi feita nenhuma cor reção nas medidas, devido ao fato de que a fonte de polarização não é ideal. Isto poderia introduzir fatores de correção nas características dos dispositivos, o que todavia não comprometeria a avaliação feita. Apesar dos problemas levantados, os resultados são pro missores, prevendo-se a obtenção de fotocondutores com maiores deteti vidades a médio prazo. Novas técnicas de purificação do material, me lhor dominio sobre as técnicas de crescimento e recozimento e uma me lhoria na infraestrutura existente, para colocação de contatos (Acha-se em fase de otimização a colocação de contatos com In puro), prometem bons resultados em futuro próximo.



Fig. 5.7 - Curva I x V para o dispositivo FC-23.

R<sub>C</sub> representa uma resistência de cali bração do circuito de medida, forne cendo aproximadamente 1,26 mA por cm para a escala de I.



Fig. 5.8 - Comportamento do sinal e do ruído com relação à polarização.

As curvas cheias e tracejadas representam polarização  $(V_B)$  com sinal trocado. Nota-se que o sinal fotovoltaico interno tanto se adiciona ao sinal fotocondutivo como dele se sub trai.



Fig. 5.9 - Resposta espectral relativa de um fotocondutor de HgCdTe, mostrando o efeito fotovoltaico interno.

A curva inferior representa a resposta do dispositivo sem polarização.

FONTE: Kruse (1965).

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ABRYUTINA, T.P.; GEIMAN, K.I.; GIRICH, B.G.; GUREEV, D.M.; ZASAVITSKII, I.I.; MATVEENKO, A.V.; MATSONASHVILI, B.N.; NIKOLAEV, M.I.; PELEVIN, O.V. and SHOTOV, A.P. Influence of impurities on photoluminescence of epitaxial Pb<sub>1-X</sub>Sn<sub>X</sub>Te (X ~ 0,2) films. Soviet Physics Semiconductors, 15(5):543-547, May. 1981.
- ALLGAYER, R.S. Envolving perspectives and unifying characteristics of the IV-VI semiconductor. In: Society for Optical Engineering. *Infrared Detector Materials*. Washington, D.C., 1981. p. 2-25 (SPIE Proceedings, 285).
- AMBROZIAK, A. The interaction of electromagnetic radiation with a semiconductor. In: Semiconductor photoelectric devices; an introduction to design. Translated by E. Lepa. London, London Iliff Book, 1968. cap. 5, p. 60-92.
- AN, C.Y.; BANDEIRA, I.N. Crescimento de monocristais de  $Pb_{1-X}Sn_XTe$ por transporte de fase vapor, com formação de uma interface de cre<u>s</u> cimento líquido/sólido. São Josẽ dos Campos, INPE, 1983. (INPE-2811-PRE/369).
- BARR, E.S. The infrared pioneers I Sir William Herschel. Infrared Physics, 1(1):1-4, Mar. 1961.
- BUTLER, J.F.; HARMAN, T.C. Long wavelenght infrared Pb<sub>1-X</sub>Sn<sub>X</sub>Te diode lasers. *Applied Physics Letters*, 12(10):347-349, May. 1968.
- CALAWA, A.R.; HARMAN, T.C.; FINN, M.; YOUTZ, P. Crystal growth, annealing and diffusion of leat-tin-chalcogenides. *Transactions of the Metalurgical Society of AIME*, 242(3):374-383, Mar. 1969.
- DALVEN, R. A review of the semiconductors properties of PbTe, PbSe, PbS and PbO. Infrared Physics, 9(4):141-184, Dec. 1969.
- DIMMOCK, J.O.; MELNGAILIS, I.; STRAUSS, A.J. Band structure and laser action in Pb<sub>1-X</sub>Sn<sub>X</sub>Te. *Physical Review Letters*, <u>16</u>(26):1193-1196, June 1966.

- EG & G PRINCETON APPLIED RESEARCH (PAR). Model 124A lock-in amplifier; Operating and service manual. Princeton, NY, 1980. 122 p.
- GOPAL, V. Relative performance of a photoconductive detector in constant current and constant voltage bias mode. *Infrared Physics*, 21(1):31-36, 1981.
- GRUDZIEN, M.; ROGALSKI, A. Photovoltaic detectors  $Pb_{1-X}Sn_XTe$ (0 < x > 0,25). Minority carrier lifetimes. Resistance area product. *Infrared Physics*, 21(1):1-8; 1981.
- HARMAN, T.C. Control of imperfections in crystals of Pb<sub>1-X</sub>Sn<sub>X</sub>Te, Pb<sub>1-X</sub>Sn<sub>X</sub>Se and PbS<sub>1-X</sub>Se<sub>X</sub>. *Journal of Nonmetals*, <u>1</u>(Sf):183-194, 1973.
- HUDSON, Jr., R.D. Infrared System Engineering. New York, John Wiley, 1969.
- JARRATT, T.O. Biasing and amplifying techniques for photoconductive detectors. In: SOWAN, F.A. Applications of Infrared detectors. London, Mullard, 1971. p. 26-44.
- KINOSHITA, K.; MIYAZAWA, S. Large homogeneous Pb<sub>1-X</sub>Sn<sub>X</sub>Te single crystals growth by Vapor-Melt-Solid mechanism. *Journal of Crystal* Growth, 57(1):141-144, Mar. 1982.
- KRUSE, P.W. Photon effects in Hg<sub>1-X</sub>Cd<sub>X</sub>Te. Applied Optics. <u>4</u>(6):687-692, June 1965.
- The photon detection process. In: KEYES, R.J. Optical and infrared detectors. 2. ed. Berlin, Springer Verlag, 1980. cap. 2, p. 5-69. (Topics in Applied Physics, 19).
- KRUSE, P.W.; McGLAUCHLIN, L.D.; McQUISTAN, R.D. Elements of infrared technology generation, transmission and detection. 2. ed. New York, John Wiley, 1983.
- LONG, D. Photovoltaic and photoconductors infrared detectors. In: KEYES, R.J. *Optical and infrared detectors*. 2. ed. Berlin, Springer Verlag, 1980. cap. 4, p. 101-147. (Topics in Applied Physics, 19).

MELNGAILIS, I.; HARMAN, T.C. Single crystals lead-tin-chalcogenides. In: WILLARDSON, R.K.; BEER, A.C. Semiconductors and Semimetals. London, Academic, 1970. V. 5, cap. 4, p. 111-174.

Photoconductivity in single crystals Pb<sub>1-X</sub>Sn<sub>X</sub>Te. Applied Physics Letters, <u>13</u>(5):180-183, Sept. 1968.

- PALMER, J.M. Attaining optimum bias of Hg<sub>1-X</sub>Cd<sub>X</sub>Te photoconductive infrared detector. *Infrared Physical*, 19(2):243-244, Mar. 1979.
- PUTLEY, E.H. Infrared photoconductivity. In: NUDELMAN, S.; MITRA, S.S. Optical properties of solids. New York, Plenum, 1969. cap. 8, p. 175-195.
- SYLBERG, E.; ZEMEL, A. A study of Cd diffusion into PbTe and Pb<sub>1-X</sub>Sn<sub>X</sub>Te crystals using Hall-effect conductivity and Cd solubility measurements. *Applied Physics Letters*, 31(12):807-809, 1977.
- STRAUSS, A.J. Metallurgical and Electronic properties of Pb<sub>1-X</sub>Sn<sub>X</sub>Te and other IV-VI alloys. *Transactions of the Metallurgical Society* of AIME, 242(3):354-365, Mar. 1968.
- TOMASETTA, L.R.; FONSTAD, C.G. Liquid phase epitaxial growth of laser heterostructures in Pb<sub>1-X</sub>Sn<sub>X</sub>Te. *Applied Physics Letters*, 24(11): 567-570, June 1974.
- TUCK, B. Introduction to diffusion in semiconductors. England, Peter Peregrinus, 1974. (IEE Monograph series, 16).
- VAN VLIET, K.M. Noise in semiconductors and photoconductors. Proceedings of the IRE, 46(6):1004-1018, 1958.
- WAGNER, J.W.; WILLARDSON, R.K. Growth and characterization of single crystals of PbTe-SnTe. *Transaction of the Metallurgical Society* of AIME, 242(3):366-371, Mar. 1968.

•.•

# APENDICE A

#### CIRCUITO DE POLARIZAÇÃO DE FOTOCONDUTORES

O circuito usual de polarização de um fotocondutor (Fig<u>u</u> ra A.1) permite 2 modos de polarização (Hudson, 1969; Gopal, 1981):

- a) polarização com corrente constante,
- b) polarização com tensão constante.



Fig. A.1 - Circuito usual de polarização de fotocondutores.

A polarização com corrente constante é obtida fazendo  $R_L >> R_D$ . Neste caso a variação em  $R_D$  é muito menor que  $R_L + R_D$ , o que permite que a corrente no circuito se mantenha aproximadamente constan te. De acordo com Gopal (1981), o circuito é bastante conveniente para detetores de HgCdTe, que possuem baixa impedância ( $R_D < 100$  ohms) e re querem baixas correntes de polarização ( $I_R < 100$  mA), tal qual fotocon dutores de PbSnTe. Todavia, segundo o mesmo autor, sendo  $R_L << R_D$ , a constante de tempo do circuito pode ser grande, havendo risco de limi tação na resposta do detetor. Para detetores com alta frequência, que requerem altas correntes de polarização, o método poderá apresentar ainda a desvantagem de exigir uma fonte DC de alta tensão.

O método de polarização com tensão constante é obtido f<u>a</u> zendo R<sub>L</sub> = R<sub>D</sub> (Hudson, 1969; Gopal, 1981; Palmer, 1979). Deve-se notar que a tensão que é mantida constante é a tensão aplicada ao conjunto R<sub>L</sub> + R<sub>D</sub>. Isto torna a nomenclatura um tanto quanto inadequada, jã que no caso anterior a tensão aplicada ao conjunto carga mais detetor tam bém é constante. Neste sentido parece mais adequada a nomenclatura es tabelecida por Jarratt (1971), que denomina o mode  $R_L \approx R_D$  polarização a potência constante. Isto porque a tensão entre os teminais do dete tor diminui aproximadamente na mesma proporção em que a corrente aumen ta, mantendo a potência V x I, aplicada ao detetor aproximadamente cons tante (Jarratt, 1971). O autor propõe ainda um terceiro método de pola rização, que é apropriadamente denominado polarização com tensão cons tante. A tensão entre os terminais do detetor é mantido constante atra vês de um diodo zener e de um transistor, como mostra a Figura A.2.



Fig. A.2 - Circuito de polarização com tensão constante para fotocondures.

FONTE: Jarratt (1971), Figura 2.1c, p. 29.

O método, entretanto, possui a desvantagem de que a cor rente de polarização do detetor é também a corrente de emissor do tran sistor, o que torna a condição de polarização ideal um tanto quanto di ficil de ser conseguida (Jarratt, 1971).

No presente trabalho optou-se pelo método de polarização com potência constante (classificação de Jarratt, 1971), ou tensão cons tante (segundo o critério de Hudson, 1969; Gopal, 1981; Palmer, 1979), basicamente por questões de simplicidade e menor risco de um circuito com constante de tempo alta. A capacitância de entrada do Lock-in (PAR 124A) é de 30 pF e, portanto, com  $R_D \approx 10$  ohms; fazendo  $R_L \approx 100 R_D$ , co mo é usual no caso de polarização com corrente constante, obtém-se um RC da ordem de 3 x  $10^{-8}$ s. No caso de polarização à potência constante ( $R_1 \approx R_{f1} \approx 10$  ohms), obtém-se um RC de apenas 3 x  $10^{-10}$ s.

O circuito utilizado na caracterização dos dispositivos, mostrado na Figura 5.2, é reproduzido na Figura A.3.



Fig. A.3 - Circuito empregado para determinação da polarização ideal para fotocondutores.

Desprezando a resistência interna da bateria, a associ<u>a</u> ção de resistores em relação ao amplificador está ilustrado na Figura A.4, onde R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> representam duas seções do potenciômetro.



Fig. A.4 - Circuito resistivo equivalente para o calculo do ruído termico total.

Com base neste circuito resistivo equivalente, calcular -se-ã a tensão de ruído total gerada pelo detetor mais o circuito de polarização.

Para R<sub>D</sub>  $\tilde{a}$  temperatura T<sub>D</sub> (100K) e R<sub>1</sub>//R<sub>2</sub>  $\tilde{a}$  temperatura T (300K), tem-se para  $\Delta f = 1$  Hz (Kruse et alii, 1963):

$$V_{N} = (4k_{B}(R_{D}T_{D} + \bar{R}T))^{1/2}$$
, (A.1)

onde

$$\tilde{\tilde{R}} = R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$$
.

A relação acima pode ser expressa em termos de uma temp<u>e</u> ratura equivalente de ruído, através de (Kruse et alií, 1963):

$$V_{N} = (4k_{B}T_{NE}(R_{D} + \tilde{R}))^{1/2}$$
 (A.2)

Comparando a Equação A.1 e a Equação A.2, tem-se:

$$T_{\rm NE} = \frac{T_{\rm D}R_{\rm D} + T\bar{\bar{R}}}{R_{\rm D} + \bar{\bar{R}}}$$
 (A.3)

Fazendo R =  $R_D + \tilde{R}$ , tem-se finalmente que a tensão de ruído total é dada por:

$$V_{N_{T}} = I_{N_{T}} \frac{RR_{L}}{R + R_{L}}, \qquad (A.4)$$

onde  $\mathbf{I}_{N_{T}}$   $\tilde{\mathbf{e}}$  dado por (Kruse et alii, 1963):

$$I_{N_T} = (4k_B(T_{NE}/R + T/R_L))^{1/2}$$
 (A.5)

Substituindo a Equação A.5 na Equação A.4, obtém-se:

$$V_{N_{T}} = (4k_{B}(T_{NE}/R + T/R_{L}))^{1/2} RR_{L}/(R + R_{L}) . \qquad (A.6)$$

Para o detetor FC-11 tem-se  $R_L = R_D = 8,4\Omega$ . Com  $V_B = 0,5 V$ , obtém-se  $R_1 = 170$  ohms e  $R_2 = 30$  ohms. Efetuando os cálculos para  $T_D = 100 K$ , obtém-se uma tensão de ruído total  $V_{NT}$  igual a 3,3 x  $10^{-10}V.Hz^{-1/2}$ . Is to é ligeiramente maior que o ruído térmico gerado apenas no detetor. que é de  $V_{ND} = 2,2 \times 10^{-10}V.Hz^{-1/2}$ .

Em termos práticos este ruído não pode ser medido exper<u>i</u> mentalmente, pois o ruído interno do amplificador PAR 124A ébem maior, como se mostrará a seguir.

• ٠

### APENDICE B

# RUIDO EM APLIFICADORES DO TIPO LOCK-IN

A figura do ruído de um amplificador é função da frequên cia e da carga aplicada à sua entrada e representa a quantidade de ruí do que o amplificador adiciona ao ruído gerado pela carga. A figura de ruído (NF) é expressa em decibéis e definida como (EG & G Princenton Applied Research, 1980):

 $NF(dB) = 20Log \frac{Tensão RMS total de ruído na saída do amplificador}{Ganho x Tensão RMS de ruído térmico da carga} (B.1)$ 

A tensão RMS total de ruído na saída do amplificador, d<u>i</u> vidida pelo ganho, representa a tensão RMS de ruído equivalente na e<u>n</u> trada do amplificador. Com isso a figura de ruído pode ser expressa c<u>o</u> mo:

NF (dB) = 20Log Tensão RMS de ruído equivalente na entrada do amplificador Tensão RMS de ruído térmico da carga

(B.2)

onde a tensão RMS de ruído térmico ou Johnson da carga é dado pela Ex pressão 4.15 (Capítulo 4).

Cada amplificador possui suas próprias figuras de ruído, que devem ser determinadas experimentalmente. As Figuras B.1 e B.2 mos tramas figuras de ruído para o PAR 124 A com pré-amplificador 116, no qual é possível acoplamento direto é acoplamento através de um transfor mador com razão de transformação de 1:100 (A ampliação proporcionada por este transformador depende também da frequência e da carga; no pre sente caso, esta ampliação é de aproximadamente 100).

Das Equações B.1 e 4.15 vê-se que o ruído equivalente to tal na entrada do amplificador é dado por:

- B.1 -

$$V_{N_{ET}} = (4k_B T R \Delta f)^{1/2} 10^{NF/20}$$
 (B.3)

Isto mostra que quanto maior a figura de ruído de um amplificador, pior será seu desempenho. Em outras palavras, deve-se procurar operar o am plificador em condições tais que propiciem a menor figura de ruído po<u>s</u> sível.

Viu-se na seção anterior que o ruido teoricamente espera do para o circuito de polarização usado com o detetor FC-11 era de  $3,3 \times 10^{-10}$  V.Hz<sup>-1/2</sup>. Isto é equivalente a uma carga de aproximadamente 7 ohms para temperatura ambiente. Para operação a 900 Hz, com transfor mador, vê-se na Figura B.2 que NF é da ordem de 2 dB, o que resulta em um ruido total de

$$V_{N_{ET}} = 3,3 \times 10^{-10} \times 10^{2/20} \times 100$$
 (razão de transformação)

ou seja,

$$V_{N_{ET}} = 4,2 \times 10^{-8} V.Hz^{-1/2}$$
 para  $\Delta f = 1 Hz.$ 

Se o amplificador fosse sem ruído (NF = 0), o ruído total seria de  $3,3 \times 10^{-8}$  V.Hz<sup>-1/2</sup>. Isto mostra a impossibilidade de medir experimen talmente o ruído nos presentes detetores, conduzindo a um problema para o cálculo das detetividades. Entretanto, baseado na Equação B.3 o ruído do detetor, ou melhor, do conjunto detetor mais circuito de polariza ção, pode ser inferido a partir do conhecimento da carga aplicada ao am plificador e de suas figuras de ruído. Da Expressão B.3, obtém-se:

$$V_{N_{D}} = \frac{V_{N_{ET}}}{10^{NF/20}}$$
, (B.4)

onde  $V_{N_{\hbox{\scriptsize D}}}$  é o ruído da carga e  $V_{\hbox{\scriptsize NET}}$  é o ruído total medido experimental mente.

Adotando este procedimento, obtén-se para o detetor FC-11 um ruído de aproximadamente  $4 \times 10^{-10}$  V.Hz<sup>-1/2</sup>, que é basicamente o ruído do térmico calculado teoricamente. Do mesmo modo obteve-se o espectro de ruído do detetor FC-11 mostrado na Figura B.3 (no modo direto do pré-amplificador).



Fig. B.1 - Figuras de ruido do PAR 124A e pre-amplificador 116, modo direto.



Fig. B.2 - Figuras de ruído do PAR 124A e pré-amplificador 116, modo transformador.



Fig. B.3 - Espectro de ruído do detetor FC-11.