Universidade de São Paulo
Instituto de Física

NOVAS TECNOLOGIAS PARA DETECÇÃO INFRAVERMELHA DE ALTO DESEMPENHO

MARCEL SANTOS CLARO

Orientador: Prof. Dr. Alain André Quivy

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física para a obtenção do título de Doutor em Ciências

Banca Examinadora:
Prof. Dr. Alain André Quivy (Instituto de Física da Universidade de São Paulo IF-USP)
Prof. Dr. Germano Maioli Penello (Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ)
Prof. Dr. Marcos Henrique Degani (Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP)
Prof. Dr. Alexandre Levine (Instituto de Física da Universidade de São Paulo IF-USP)
Prof. Dr. Valmir Antonio Chitta (Instituto de Física da Universidade de São Paulo IF-USP)

São Paulo
2017

NOVAS TECNOLOGIAS PARA DETECÇÃO INFRAVERMELHA DE ALTO DESEMPENHO

MARCEL SANTOS CLARO

DFMT
2017 – version 1

Marcel Santos Claro: *Novas tecnologias para detecção infravermelha de alto desempenho*, , © 2017

Self-control is the chief element in **self-respect**, and self-respect is the chief element in **courage**.

-Thucydides, History of the Peloponnesian War

RESUMO

Neste trabalho, foi estudado a aplicação de novas heteroestruturas semicondutoras para detecção de radiação na região do infravermelho médio. Pontos quânticos de submonocamada, detectores de cascateamento quântico e pontos quânticos de InAlAs foram testados como opção para corrigir as deficiências em responsividade, corrente de escuro e temperatura de operação, comuns nas heteroestruturas convencionais baseadas em poços quânticos e pontos quânticos de InAs obtidos no regime de crescimento Stranski-Krastanov. Também foi projetado, fabricado e testado um circuito eletrônico de leitura de sinal misto para integração com matrizes de sensores e produção de imagens. Esse tipo de circuito possui uma série de vantagens em relação aos dispositivos convencionais que costumam ser completamente analógicos.

Palavras-chaves: detectores infravermelhos, epitaxia, submonocamada, ponto quântico, detector de cascateamento quântico, circuito de leitura.

ABSTRACT

In this work, we studied the application of new types of semiconductor heterostructures for mid-infrared detection. Submonolayer quantum dots (SML-QDs), quantum-cascade detectors (QCDs) and InAlAs quantum dots were tested as an option to circumvent the common shortcomings of responsivity, dark current and operating temperature of the usual heterestructures based on quantum wells (QWs) and InAs Stranski-Krastanov quantum dots. We also designed, fabricated and tested a mixed-signal read-out circuit aiming the fabrication of focalplane arrays (FPAs) for applications to infrared imaging. This kind of architecture has several advantages over a fully analog design.

keywords: infrared photodetector, epitaxy, submonolayer, quantum dot, quantum-cascade detector, read-out circuit.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer aos meus pais, Vanderlei e Isabel pela dedicação incondicional, apoio emocional e financeiro sem o qual seria impossível ter chegado até onde cheguei. Agradeço também a Eloisa E. Ishikawa pelo companheirismo e por compartilhar as alegrias e tristezas da vida acadêmica.

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Alain A. Quivy pela confiança e todo o tempo dedicado a realização desse projeto. Levarei a amizade e o exemplo para toda a vida.

Aos colegas de laboratório José Geraldo Chagas (Geraldão), Francisco de Paula Oliveira (Paulinho), Geovane Grossi, Breno Suleiman, Ricardo Pereira e todos os outros que estão hoje ou passaram pelo MBE-LNMS durante minha estadia.

Agradecimento especial ao Fernando Massa Fernandes, Álvaro B. Maia (Forró), Antônio Carlos von Zuben (Tótó), Henrique Limborço e Daniel Stroppa por todos conhecimentos transmitidos, horas de trabalho juntos e amizade prazerosa.

À todos os professores e pesquisadores que contribuíram neste projeto: Prof^{a}. Dr^{a}. Euzi C. F. da Silva pelas discussões sobre a parte teórica de heterestruturas e revisão da tese e trabalhos originados, Prof. Dr. Newton Frateschi do Laboratório de Pesquisas em Dispositivos da Unicamp (LPD) e Prof^{a}. Dr^{a}. Patricia Lustoza que disponibilizaram seus laboratórios para o processamento dos dispositivos, Prof. Dr. Félix Hernandez e Prof. Dr. André B. Henriques que compartilharam seu laboratório nas medidas de propriedades óticas, Prof. Dr. Sérgio M. Morelhão pelas medidas de Raios-x, Prof. Dr. Jacobus Swart pelo auxilio na no projeto e fabricação do circuito integrado, Tobias Vanderhenst do IMEC responsável pela validação final do projeto do circuito integrado e Dr. Gustavo Vieira pelas medidas na *probestation* criogênica.

Um agradecimento a todos do International Iberian Nanotechnology Laboratory - INL, em especial ao Dr. João Gaspar, Helder Fonseca, Margaret Costa, Mariam Debs, George Junior, Dr. Sascha Sadewasser e Dr. Pedro Salomé.

E por fim, devo ainda agradecer ao CNPq, CAPES, IMEC-Brasil, Finep e FAPESP pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO: RADIAÇÃO INFRAVERMELHA E DETECTORES 1
- 1.1 Radiação Infravermelha 1
  - 1.1.1 Fontes de radiação 2
  - 1.1.2 Janelas atmosféricas 3
- 1.2 Detectores 3
  - 1.2.1 Tipos de detectores 3
  - 1.2.2 Aplicações 4
  - 1.2.3 Tecnologia atual no mundo e no Brasil 4
- 1.3 Tipos de fotodetectores 5
- 1.4 Objetivos da tese 8

2 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FOTODETECTORES INFRAVERMELHOS 11
- 2.1 Crescimento epitaxial 11
  - 2.1.1 Estrutura cristalina 11
  - 2.1.2 Crescimento epitaxial por epitaxia de feixe molecular - MBE 12
- 2.2 Processamento 14
- 2.3 Caracterização de fotodetectores 16
  - 2.3.1 Criogenia 16
  - 2.3.2 Responsividade 18
  - 2.3.3 Ruído 20
  - 2.3.4 Detectividade e detectividade especifica 21
  - 2.3.5 Corrente de escuro e resistência diferencial 22

3 PROPRIEDADES DE HETEROESTRUTURAS SEMICONDUTORAS DO GRUPO III-V 25
- 3.1 $GaAs$, $AlAs$, $InAs$ e ligas 25
  - 3.1.1 Bandas 25
- 3.2 Heteroestruturas semicondutoras 26
- 3.3 Aproximação da função envelope e massa efetiva 28
- 3.4 Método da matriz de transferência em uma dimensão 29
- 3.5 Cálculo de funções de onda e energia em heteroestruturas tridimensionais 32
  - 3.5.1 Implementação 33
  - 3.5.2 Cálculo de estados ligados 36
- 3.6 Espalhamento eletrônico nas subbandas 37
  - 3.6.1 Absorção e fotocorrente: Fotoespalhamento 37
  - 3.6.2 Nível de Fermi - E_F e $E_F(n)$ 38
  - 3.6.3 Espalhamento por fônons 39

4 PONTOS QUÂNTICOS DE INALAS DE ALTA DENSIDADE 41

5 PONTOS QUÂNTICOS DE SUBMONOCAMADA - SML-QD 51
- 5.1 Crescimento e propriedades óticas 52
- 5.2 Dispositivos fotodetectores 58

6 DETECTORES DE CASCATA QUÂNTICA - QCD 65

6.1 QCD para janela atmosférica de 3-5um 72
6.2 QCD de ultra-alta-resistência 76
7 CIRCUITOS INTEGRADOS DE LEITURA - ROIC 79
7.1 Arquiteturas de circuitos de leitura 79
7.2 Nova arquitetura de circuito de leitura 82
7.2.1 Amplificador operacional e referência de corrente 85
7.2.2 Circuito de entrada amplificada 90
7.2.3 Circuito oscilador e comparador 91
7.2.4 Contador 93
7.3 Amplificador de transimpedância capacitiva - CTIA 94
7.4 Projeto do protótipo 95
7.5 Resultados 100
8 CONCLUSÃO 107
8.1 Congressos 108
8.2 Artigos Publicados 108
8.3 Artigos em preparação 108

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Espectro eletromagnético. 1
Figura 2 Variações do espectro de corpo negro com a temperatura. 2
Figura 3 Transmitância na atmosfera em caminho horizontal de 1km ao nível do mar. 3
Figura 4 Imagens obtidas com câmeras operando no IR para finalidades médicas e militares. 5
Figura 5 Transições nos fotodetectores intrínsecos, extrínsecos e de portadores livres. 6
Figura 6 Transições intrabanda em poços quânticos. 7
Figura 7 11
Figura 8 Evolução do crescimento heteroepitaxial (Θ =número de monocamadas) em cada modo de crescimento: (a) Volmer-Weber, (b) Frank-van der Merwe e (c) Stranski-Krastanow (CC-BY-SA-3.0 wikipedia) 12
Figura 9 Câmara principal de um sistema MBE: 1-Medidor de pressão/fluxo, 2-Porta amostra aquecido, 3-Canhão de elétrons (do RHEED), 4-Aquecimento das células de efusão, 5-Células de efusão, 6-Pirômetro, 7-Tela de fósforo (do RHEED), 8-Painéis criogênicos, 9-Medidor de pressão, 10-Mecanismo de rotação/alinhamento da amostra, 11-Câmaras auxiliares: câmara intermediária e de entrada. 13
Figura 10 Utilização do RHEED na calibração das taxas de crescimento[1]. 13
Figura 11 Mudança no padrão de difração do RHEED de 2D (esquerda) para 3D (direita) após a formação de pontos quânticos de InAs sobre GaAs. 14
Figura 12 I-Crescimento , II-Aplicação do fotorresiste (Após), III-Exposição ao UV (Durante), IV-Revelação (Após), V-Corrosão (Após), VI-Remoção do fotorresiste (Após), VII-Aplicação do segundo fotorresiste (Após), VIII-Exposição ao UV (Durante), IX-Revelação do fotorresiste (Após), X-Metalização (Após), XI-*Lift-off* (Após) e RTA (Durante), XII-*Wirebonding* (Após) 16
Figura 13 Criostatos utilizados. 17
Figura 14 Dedo frio com *chip carrier* 17
Figura 15 Criostato de N_2 líquido, aberto, com amostra e blindagem contra radiação térmica. 18

Figura 16 Aparato experimental para medida de responsividade. I - Corpo negro, II - Chopper, III - Criostato de dedo frio com detector, IV - Amplificador de transimpedância. 19
Figura 17 Ilustração da disposição da fonte e do detector para calcular a potência transmitida. 20
Figura 18 Representação de um espectro FFT de um detector iluminado. 21
Figura 19 Diagrama de bandas para uma heteroestrutura do tipo I (a) e tipo II (b). ΔE_c e ΔE_V são as descontinuidades nas bandas de condução e valência, respectivamente, e E_{g1} e E_{g2} são os *gaps* de energia dos diferentes materiais semicondutores. 26
Figura 20 Diagrama de bandas de energia de uma heteroestrutura. 30
Figura 21 Representação do método implícito da direção alternada - método implícito da direção alternada (*Alternating Direction Implicit method*) (ADI) executado de maneira paralela. 35
Figura 22 Geometria de um ponto quântico de altura de 6 nm e $\text{diâmetro} = 24\text{nm}$ (a), funções de onda do estado fundamental (b), e do primeiro estado excitado (c). 37
Figura 23 Microscopia de força atômica de amostras com os pontos quânticos estudados 42
Figura 24 Representação da estrutura das camadas epitaxiais utilizadas nos QDIPs testados. 43
Figura 25 Espectro de fotocorrente dos QDIPs contendo pontos de InAlAs medidos por FTIR. Os picos mais estreitos ($< 0,2\mu m$) advém de ruídos do sistema de medidas. 44
Figura 26 Responsividade total (com corpo negro a 800K) e detectividade do QDIP contendo apenas pontos quânticos de InAlAs. 45
Figura 27 Potencial da banda de condução estimado e usado no cálculo das energias e funções de onda. 45
Figura 28 Imagem de microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM) de pontos quânticos de InAs e InAlAs acoplados (lamela retirada do QDIP testado). 46
Figura 29 Espectro de fotoluminescência de uma amostra com pontos quânticos de InAlAs a 77, 130 e 180 K. Excitação com 660nm/100mW. 47
Figura 30 Mecânismo de transporte de elétrons na fotocorrente. 48
Figura 31 Responsividade e resistência dos QDIPs em função da temperatura. 48

Figura 32 Ruído medido e ruído térmico calculado (com base na resistência R_0 medida) dos QDIPs em função da temperatura. 49
Figura 33 Detectividade em função da temperatura e comparação com o QDIP fotocondutivo de referência. 50
Figura 34 Ilustração da formação dos SML-QDs. 51
Figura 35 Reconstrução da superfície nas condições de temperatura e pressão normalmente usadas no crescimento epitaxial por MBE ($BEP_{As} = 10^{-7}$-10^{-6} $T = 450 - 650°C$).[1]. 52
Figura 36 Padrão de difração do RHEED conforme a reconstrução da superficie[1]. 53
Figura 37 Diagrama de fases da superfície de GaAs. Pontos em vermelho representam os pontos encontrados em nosso sistema com As_2 quando comparados às condições encontradas na literatura[1]. Pressão de fundo (BEP) estimada pela pressão da câmara de crescimento. 53
Figura 38 Imagens de STM de InAs crescendo sobre GaAs [2]. A figura a) mostra a superfície em crescimento sobre a reconstrução c(4x4). As figuras b) e c) mostram o crescimento sobre a reconstrução (2x4) com taxas de crescimento de 0,015 e 0,068 MC/s, respectivamente. 54
Figura 39 Espectro de fotoluminescência de uma amostra de SML-QDs. 55
Figura 40 Comparação entre o espectro de fotoluminescência de uma amostra de SML-QDs e um poço quântico com composição e largura equivalentes a 180 K. 56
Figura 41 Gráfico da intensidade da PL dos SML-QDs em função da temperatura e ajuste das equações para QW (Equação 45) e amorfos (Equação 46). 58
Figura 42 Espectro de fotocorrente a 10 K medida por FTIR. 60
Figura 43 Espectro de fotocorrente a 10 K medida por FTIR. 60
Figura 44 Fotocorrente da amostra 3691 em função do bias quando exposta à radiação de corpo negro à temperatura de 800° C. 61
Figura 45 Ruído no escuro da amostra 3691 em várias temperaturas. 62
Figura 46 Corrente de escuro da amostra 3691 em várias temperaturas. 63
Figura 47 Mecanismo de fotocorrente em QCDs. 65
Figura 48 Espectro de fotocorrente do QCD (3592) comparado com um QWIP. 67

Figura 49 Responsividade ao corpo negro da amostra 3592 em diferentes temperaturas. 68
Figura 50 Corrente de escuro da amostra 3592 em diversas temperaturas. 68
Figura 51 Resistência diferencial sem tensão da amostra 3592 normalizada pela área em diversas temperaturas. 69
Figura 52 Ruído total medido com escudo térmico (quadrados-preto), com iluminação ambiente (300 K) frontal e traseira (FOV = 2x2π)(triangulos-azul) e ruído Johnson calculado teóricamente a partir da medida de resistência (círculos-vermelho). 69
Figura 53 Funções de onda e energias da amostra 3592 calculadas pelo método da matriz de transfêrencia. 70
Figura 54 Comparação entre funções de onda de um mesmo estado eletrônico em superredes, dependendo do formalismo adotado. 71
Figura 55 Funções de onda da amostra 3620 calculadas utilizando o método da matriz de transferência. 74
Figura 56 Espectro de fotocorrente medido por FTIR da amostra 3620. 75
Figura 57 Comparação da resistência diferencial sem tensão das amostras 3620 e 3592, e resultados obtidos com o modelo teórico (Equação 51). 75
Figura 58 Comparação da resistência diferencial sem tensão das amostras 3638 e 3592. 77
Figura 59 Circuito equivalente de um fotodetector infravermelho contendo uma fonte de corrente, um capacitor e um resistor. 80
Figura 60 Exemplo de circuito de injeção direta. O transistor M1 possibilita o congelamento da tensão do capacitor para a realização da leitura, enquanto que o transistor M2 zera a tensão do capacitor após a leitura para iniciar um novo ciclo de medida. 80
Figura 61 Exemplo de circuito do tipo amplificador de transimpedância capacitiva - CTIA. 81
Figura 62 Nova proposta de circuito de leitura digital para ler o sinal de QWIPs, QDIPs e QCDs desenvolvidos nesta tese. 83
Figura 63 Implementação do circuito de leitura com componentes discretos. 84
Figura 64 Esquemático da implementação do circuito de leitura com componentes discretos. 85

Figura 65 Histograma da resposta à exposição a radiação de corpo negro do circuito de leitura acoplado a um QWIP responsivo em 10 μm.No escuro (preto) o sinal é muito mais baixo que na presença da radiação de um corpo negro (vermelho). 86
Figura 66 Esquemático do op-amp desenvolvido. O comprimento/largura está anotado ao lado dos simbolos dos transistores. 87
Figura 67 Layout do op-amp desenvolvido. As cores amarelo e ciano representam camadas e vias metálicas, a cor azul as portas (SiOx/Poly-Si) e o vermelho os canais de condução. 87
Figura 68 Esquemático da referência de corrente desenvolvida. 89
Figura 69 Simulação da saída da referência de corrente para temperaturas de 15 K até a temperatura ambiente 89
Figura 70 Layout da referência de corrente. 90
Figura 71 Simulação da curva I x V do amplificador operacional. 90
Figura 72 Simulação da referência de corrente levando em conta variações do processo. 91
Figura 73 Esquemático do circuito de entrada amplificada 91
Figura 74 Simulação da resposta do círcuito de entrada (eixo y) à fotocorrente no detector para vários valores da impedância do detector. 92
Figura 75 Esquemático do circuito oscilador e comparador. 92
Figura 76 Layout do circuito oscilador e comparador. 93
Figura 77 Esquemático do contador. 94
Figura 78 Layout da parte digital, circuitos do contador e multiplexador. 94
Figura 79 Layout do CTIA. 95
Figura 80 Esquemático do circuito secundário de proteção contra descargas. 96
Figura 81 Desenho final do chip com todas as camadas do processo fornecido pelo IMEC. 1,5x1,5μm 97
Figura 82 Fotografia de um dos protótipos produzidos na TSMC. 97
Figura 83 Esquema da microsolda em um chip carrier LCC 44 pinos. 99
Figura 84 Corrente de saída da referência de corrente em diferentes *dies*. 100
Figura 85 Montagem com placa de circuito impresso e soquete LCC em um cristato dedo frio de nitrogênio liquido. 101
Figura 86 Curva I x V do amplificador operacional em configuração de inversão a 77 K. 102

Figura 87 Ganho e fase do amplificador operacional a 77 K. 103
Figura 88 Saída do CTIA a 78 K durante a integração com um LED amarelo comum para diferentes intensidades de iluminação (variando a distância entre o LED e uma lanterna comum). 103
Figura 89 Saída do CTIA a 77 K durante a integração com um QWIP fotovoltaico no escuro e iluminado por um corpo negro (T = 800° C, distância = 14 cm, abertura = 1") 104
Figura 90 Saída do circuito de leitura digital durante várias exposições do QWIP à radiação de um corpo negro com abertura entre 0.1"e 1". 105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Subdivisão do espectro infravermelho usado neste trabalho. 1
Tabela 2 Coeficientes da equação de Varshni.[3] 26
Tabela 3 Bowing parameter para ligas ternárias.[3] 26
Tabela 4 ΔE_V nos materiais utilizados.[3] 27
Tabela 5 Parâmetros utilizados para o cálculo das energias das bandas de valência e condução em ligas de $In_xGa_{1-x}As$ sob tensão.[3] 28
Tabela 6 Massas efetivas dos elétrons nos pontos Γ, X e L na direção de crescimento do material semicondutor ([001])[3]. 28
Tabela 7 Parâmetros de Luttinger para GaAs, InAs e AlAs[3]. 29
Tabela 8 Estado fundamental em pontos quânticos de diversas alturas (diâmetro = 24 nm), calculado por diferentes métodos. Energias em relação à banda de condução do GaAs. 37
Tabela 9 Tempo de processamento para um sistema periódico de 128x128x128 voxels nas diferentes arquiteturas. 37
Tabela 10 Comparação entre as propriedades médias de SML-QDs e SK-QDs. 58
Tabela 11 Características das camadas semicondutoras da amostra 3601. 59
Tabela 12 Características das camadas semicondutoras da amostra 3691. 59
Tabela 13 Características das camadas semicondutoras da amostra 3592 - 8μm.[4] 66
Tabela 14 Características das camadas semicondutoras da amostra 3620 - 3 e 4,7μm. 73

Tabela 15 Energia/Largura da minibanda calculadas para as amostras 3592 e 3620. As energias são dadas em função da energia da banda de condução do GaAs. 74
Tabela 16 Características das camadas semicondutoras da amostra 3638 - 8 μm. 76

SIGLAS

ADC conversor analógico-digital (*Analog-Digital Converter*)

ADI método implícito da direção alternada (*Alternating Direction Implicit method*)

AFM microscopia de varredura por força atômica (*Atomic Force Microscopy*)

BEP Pressão equivalente de fundo (*Beam Equivalent Pressure*)

CTIA amplificador de transimpedância capacitiva (*Capacitive Transimpedance Amplifier*)

DWELL ponto quântico dentro de um poço quântico (*Quantum Dot in a Well*)

FIR infravermelho distante (*Far Infrared*)

FPA *Focal Plane Array*

HRTEM microscopia eletrônica de transmissão em alta-resolução (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*)

IR radiação infravermelha ou infravermelho (*Infrared radiation or infrared*)

LWIR infravermelho de ondas longas (*Long-Wavelength Infrared*)

MBE epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy*)

MC monocamada

MCT $Hg_xCd_{1-x}Te$ - *Mercury Cadmium Telluride*

MOCVD deposição química por vapor de organometálicos (*Metallorganic Chemical Vapour Deposition*)

MWIR infravermelho de ondas médias (*Mid-Wavelength Infrared*)

NIR infravermelho próximo (*Near Infrared*)

PL fotoluminescência (*Photoluminescence*)

QCD detector de cascateamento quântico(*Quantum Cascade Detector*)

QCL laser de cascata quântica (*Quantum Cascade Laser*)

QD ponto quântico (*Quantum Dot*)

QDIP fotodetector infravermelho de ponto quântico (*Quantum-dot infrared photodetector*)

QW poço quântico (*Quantum Well*)

QWIP fotodetector infravermelho de poço quântico (*Quantum-well infrared photodetector*)

RHEED reflexão e difração de elétrons de altas energias (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*)

ROIC circuito integrado de leitura (*Read-Out Integrated Circuit*)

SK-QD ponto quântico Stranski-Krastanov (*Stranski-Krastanov Quantum Dot*)

SML-QD ponto quântico de submonocamada (*Submonolayer Quantum Dot*)

STEM microscopia eletrônica de transmissão no modo de varredura (*Scanning Transmission Electron Microscopy*)

STM microscopia de varredura por tunelamento (*Scanning Tunneling Microscopy*)

SWIR infravermelho de ondas curtas (*Short-Wavelength Infrared*)

UHV ultra alto vácuo (*Ultra-High Vacuum*)

UV ultravioleta

VLWIR infravermelho de ondas muito longas (*Very-Long-Wavelength Infrared*)

X-STM microscopia de varredura por tunelamento em seção transversal (*Cross-section Scanning Tunneling Microscopy*)

1

INTRODUÇÃO: RADIAÇÃO INFRAVERMELHA E DETECTORES

1.1 RADIAÇÃO INFRAVERMELHA

A radiação infravermelha (IR, Infrared) é a parte do espectro eletromagnético cujo comprimento de onda vai de 0.75 μm a 1000 μm, portanto, entre o visível e as micro-ondas, Figura 1. Esta região ainda pode ser dividida em sub-regiões de acordo também com o comprimento de onda: infravermelho próximo (NIR, Near Infrared), infravermelho de ondas curtas (SWIR, Short-Wavelength Infrared), infravermelho de ondas médias (MWIR, Mid-Wavelength Infrared), infravermelho de ondas longas (LWIR, Long-Wavelength Infrared), infravermelho de ondas muito longas (VLWIR, Very-Long-Wavelength Infrared) e por fim infravermelho distante (FIR, Far Infrared) às vezes classificado também como THz.

Tabela 1: Subdivisão do espectro infravermelho usado neste trabalho.

NIR	$0.75 - 1.4\mu m$
SWIR	$1.4 - 3\mu m$
MWIR	$3 - 8\mu m$
LWIR	$8 - 14\mu m$
VLWIR	$14 - 30\mu m$
FIR/THz	$30 - 1000\mu m$

Esta divisão é conveniente pois, geralmente, essas regiões são associadas a detectores e fontes emissoras distintas.

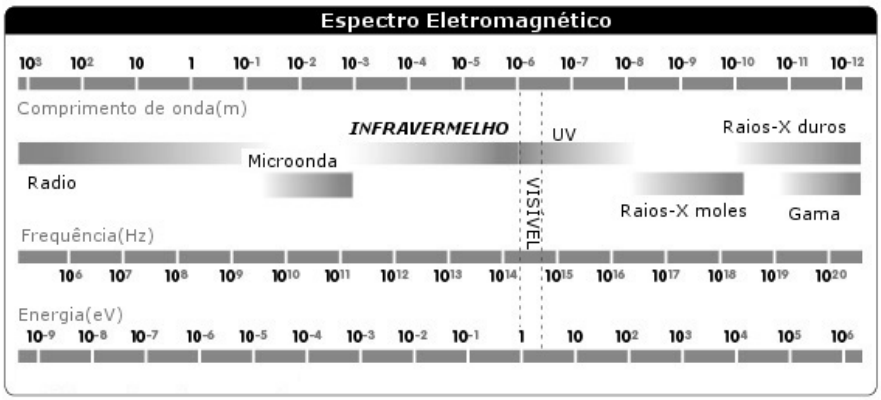


Figura 1: Espectro eletromagnético.

1.1.1 *Fontes de radiação*

Existem dois mecanismos principais de emissão infravermelha: a radiação térmica, proveniente da agitação das cargas elementares que constituem átomos e moléculas em qualquer material com temperatura diferente de zero, e a emissão devido às transições entre os modos vibracionais e rotacionais de moléculas com ligações covalentes.

Um dos meios de caracterizar uma fonte radiativa é através do seu espectro de emissão, ou seja, através da quantidade de energia emitida em cada faixa (infinitesimal) de comprimento de onda por unidade de área, chamada de radiância espectral. Para a radiação térmica, que possui espectro contínuo, a radiância espectral $R(\lambda, T)$ é dependente da temperatura (T) e é relacionada com a radiação de corpo negro (lei de Planck) pela expressão:

$$R(\lambda, T)d\lambda = \epsilon \, \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1} d\lambda \quad (W.m^{-2}) \tag{1}$$

onde λ é o comprimento de onda, ϵ é a emissividade e k_b, c e h são a constante de Boltzmann, a velocidade da luz e a constante de Planck, respectivamente.

A emissividade é um parâmetro da superfície do objeto, com valor entre 0 e 1. Para um corpo negro, onde idealmente toda a radiação incidente é absorvida e existe equilíbrio térmico, a emissividade é máxima ($\epsilon = 1$). Para superfícies reais, ϵ é menor que 1 e é característico de cada material e da rugosidade da superfície. Na temperatura ambiente ($T \approx 300$ K), o pico de emissão de corpo negro está na região LWIR (10 μm). Portanto, a maioria dos corpos na superfície terrestre geralmente emite fortemente nesta região.

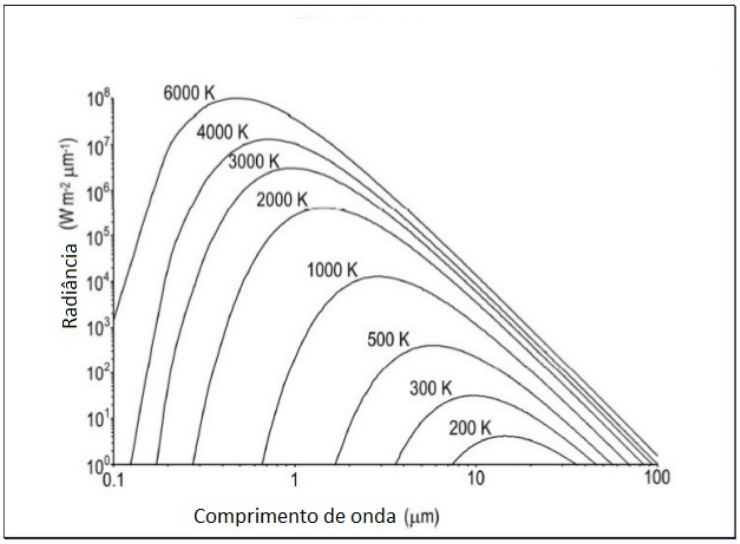


Figura 2: Variações do espectro de corpo negro com a temperatura.

O sol, cuja temperatura da superfície é por volta de 6000 K, tem intensa emissão de radiação térmica, inclusive na região NIR, e durante o dia os corpos na superfície terrestre refletem parte desta radiação, agindo como fontes secundárias.

1.1.2 *Janelas atmosféricas*

As transições moleculares dos compostos covalentes responsáveis por emissões IR também são responsáveis pelas absorção nos mesmos comprimentos de onda. Como a atmosfera terrestre é composta de diversos gases possuindo este tipo de transição (H_2O, CO_2, metano, etc.), a atmosfera se torna difusa ou opaca nas regiões correspondentes aos comprimentos de onda dessas transições, dificultando a maioria das aplicações práticas que envolvam esses comprimentos. Entretanto, em certas faixas de comprimentos de onda, chamadas de janelas atmosféricas, este mecanismo de absorção é menos intenso e permite a transmissão ao longo de grandes distâncias. A Figura 3 mostra a transmitância na atmosfera nos diversos comprimentos de onda[1] IR. Neste trabalho, as regiões de interesse estão nas janelas de 3 a 5 μm e 8 a 14 μm, que são as melhores janelas para produção de imagens térmicas ou de emissão de gases atmosféricos.

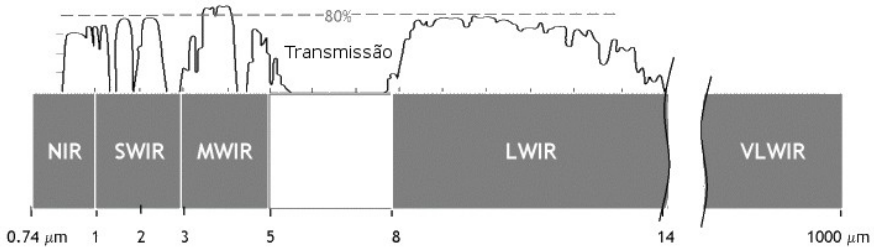


Figura 3: Transmitância na atmosfera em caminho horizontal de 1km ao nível do mar.

1.2 DETECTORES

1.2.1 *Tipos de detectores*

Existem dois tipos bem distintos de detectores IR:

DETECTORES TÉRMICOS: Eles são conhecidos desde o século XIX e identificam mudanças de propriedades físicas no material do detector devido ao aquecimento causado pela incidência de radiação. Os mais comuns, o termopar e o bolômetro, medem mudanças na temperatura através do efeito Seebeck e alteração da resistência elétrica, respectivamente. São sensíveis a todo o espectro, leves e funcionam à temperatura ambiente. Entretanto, são relativamente lentos, pois, as mudanças de temperatura levam por volta de 10ms para acontecerem e serem detectadas, tornando-os inviáveis para aplicações de alto desempenho, como as aplicações militares.

DETECTORES FOTÔNICOS (FOTODETECTORES): Descobertos no inicio do século XX e aprimorados a partir da década de 50, são

1 Adaptado de Canada Research Chair in Multipolar Infrared Vision

geralmente fabricados com materiais semicondutores. Identificam os fótons incidentes através da sua interação direta com os elétrons do material, por meio dos efeitos fotovoltaico ou fotocondutivo. A principal vantagem desses detectores sobre os térmicos é que o processo de detecção é muito rápido e seletivo no comprimento de onda. Entretanto, geralmente necessitam de temperaturas criogênicas para operarem devido à alta corrente de escuro e ruído. Existem diferentes mecanismos de interação entre os fótons e os elétrons de semicondutores, dando origem a vários tipos de fotodetectores. Os diferentes tipos e seus princípios de funcionamento serão explicados a seguir.

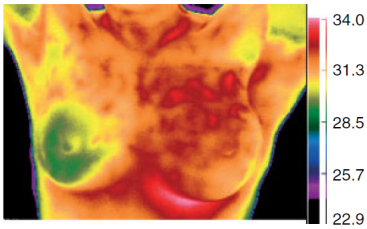
1.2.2 *Aplicações*

A grande maioria das aplicações em detecção IR está relacionada com a obtenção e análise de imagens IR. Para obtenção de uma imagem, entretanto, é necessária uma matriz bidimensional (FPA, *Focal Plane Array*) de detectores acoplados a circuitos eletrônicos de leitura (ROIC, *Read-Out Integrated Circuit*), onde cada par de detector e circuito é responsável por um ponto da imagem (*pixel*). Nas regiões do espectro MWIR e LWIR, a intensidade irradiada é majoritariamente devida à radiação térmica. Portanto, pode ser encontrada uma correspondência entre a intensidade na imagem e a temperatura dos objetos. Quando a imagem IR é convertida em uma imagem de temperaturas, recebe o nome de TERMOGRAFIA. O uso de termografias tem diversas aplicações civis como: detecção de princípios de incêndio, qualidade de isolamentos térmicos, imagens médicas (Figura 4a), análise de superfícies, etc. No entanto, a existência de aplicações militares que exigem detectores de grande desempenho é o grande motivo do contínuo desenvolvimento e aperfeiçoamento desses dispositivos. Os militares utilizam imagens IR e termografias para visão noturna (Figura 4b), identificação e rastreamento de aeronaves (Figura 4c), mísseis e soldados, etc.

O uso de fotodetectores seletivos ao comprimento de onda permite detectar transições moleculares específicas e os compostos correspondentes, possibilitando pesquisas científicas nas áreas de defesa ambiental e aplicações militares. Exemplos podem ser encontrados na Figura 4[5].

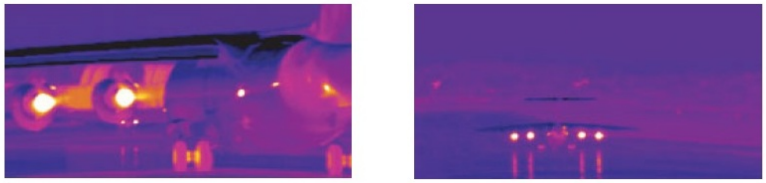
1.2.3 *Tecnologia atual no mundo e no Brasil*

Hoje, a tecnologia dos detectores térmicos é bem dominada. Bolômetros e termopilhas individuais (1 pixel) são facilmente encontrados no mercado em vários produtos de consumo como sensores de presença, termostatos, etc. Entretanto, a evolução destes tipos de detectores já está próxima do seu limite teórico no que concerne velocidade de operação e detectividade, o que significa que detectores térmicos têm algumas limitações para aplicações mais sofisticadas em termografia ou imagens espectrais, como as aplicações militares ou aerospa-



(a) O câncer de mama no seio esquerdo é evidente em uma termografia.

(b) Veiculo militar e soldados detectados por uma câmera IR, mesmo à noite.



(c) O intenso brilho de turbinas a jato em uma imagem IR torna fácil seu rastreamento, mesmo com tempo nublado ou a grandes distâncias.

Figura 4: Imagens obtidas com câmeras operando no IR para finalidades médicas (a) e militares (b,c).

ciais. Os fotodetectores, por outro lado, ainda estão evoluindo, e sua resposta rápida, alta detectividade e seletividade em comprimento de onda permitem aplicações mais avançadas. Apesar de necessitarem de temperaturas criogênicas para operarem, a evolução atual da criogenia permite a confecção de sistemas cada vez mas leves, compactos e baratos. Entretanto, a tecnologia que envolve a fabricação de fotodetectores é muito complexa, e seu possível uso militar acaba restringindo a disseminação dessas tecnologias como ocorre em outras áreas científicas. No Brasil, a tecnologia para a fabricação de fotodetectores IR é quase inexistente. Só recentemente começaram a aparecer pesquisas nesta área em universidades e institutos militares de pesquisa, e a importação de detectores de alta eficiência, passíveis de serem usados para fins militares, sofre sérias restrições. Este trabalho faz parte dos esforços nacionais para a fabricação de fotodetectores brasileiros que preencham esta lacuna tecnológica.

Na Subseção 1.2.1, foi descrito brevemente o que são fotodetectores e quais são suas vantagens e desvantagens sobre os detectores térmicos. Como este trabalho refere-se a alguns tipos de fotodetectores, serão descritos abaixo os tipos básicos, princípios de funcionamento e figuras de mérito destes dispositivos.

1.3 TIPOS DE FOTODETECTORES

Os fótons podem interagir com um material semicondutor por diversos mecanismos, cada um originando um tipo distinto de fotodetector. Os primeiros detectores desenvolvidos eram FOTODETECTORES INTRÍNSECOS (INTERBANDA). Nestes fotodetectores, os fótons induzem

a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução, o que resultará em uma corrente elétrica na presença de uma diferença de potencial (*bias*). Os sais de chumbo (PbS, PbSe e PbSn) foram os primeiros materiais utilizados, seguidos por semicondutores do grupo III-V: InAs e InSb. Entretanto, estes materiais têm *gap* entre $0,4$ e $1,2$ eV [6], ou seja, só absorvem radiação na região SWIR ou MWIR (InSb). Utilizando a liga $Hg_xCd_{1-x}Te$ (MCT, *Mercury Cadmium Telluride*), no entanto, é possível alcançar *gaps* de 0 a $1,47$ eV [6], obtendo assim, fotodetectores para todo espectro IR, com exceção da região do NIR. Fotodetectores intrínsecos de InGaAs e InAs estão entre os melhores detectores individuais e dão origem aos melhores FPAs para a região SWIR. Os detectores de MCT são os melhores detectores individuais existentes para as outras regiões do espectro IR, devido às suas ótimas características óticas e eletrônicas. Entretanto, o crescimento epitaxial deste tipo de material é complicado, pois a ligação $Hg-Te$ é fraca, resultando em defeitos na estrutura e em não uniformidades composicionais ao longo do *wafer*. Estes problemas com o crescimento tornam inviáveis (ou muito caros) os FPAs deste material devido ao baixo aproveitamento na produção. Recentemente, foram iniciados estudos sobre detectores utilizando heteroestruturas do tipo II para transições interbanda nos comprimentos de onda do MWIR e LWIR[7].

Dois outros tipos, menos comuns, os FOTODETECTORES EXTRÍNSECOS e os FOTODETECTORES DE PORTADORES LIVRES, funcionam pela condução dos elétrons advindos das impurezas e elétrons da banda de condução, respectivamente. Estas transições exigem baixa energia, da ordem de alguns meV, cobrindo comprimentos de onda longos (FIR). Entretanto, por necessitarem de temperaturas extremamente baixas para funcionarem ($T < 20$ K), eles são usados apenas em aplicações bem específicas.

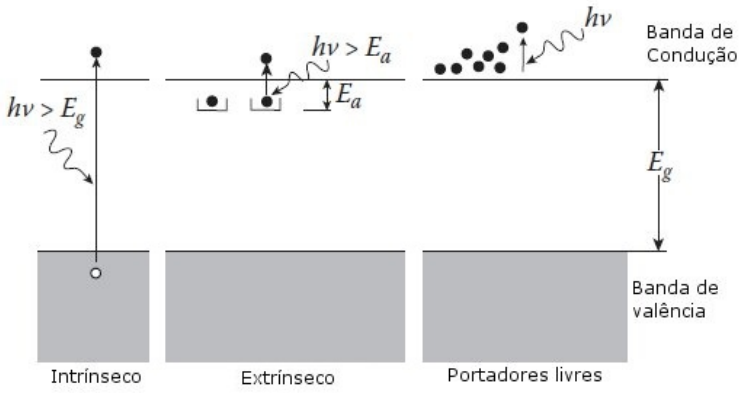


Figura 5: Transições nos fotodetectores intrínsecos, extrínsecos e de portadores livres.

Já há alguns anos, estão sendo estudados FOTODETECTORES DO TIPO INTRABANDA (OU INTERSUBBANDA). Estes detectores são baseados em heteroestruturas onde os elétrons são confinados nos potenciais criados pelas descontinuidades nas bandas de valência ou condução (Seção 3.2). Atualmente, os principais detectores deste tipo se baseiam

em heteroestruturas de poços quânticos, QWIPs, e heteroestruturas de pontos quânticos, QDIPs, que funcionam desde a região NIR até a região dos terahertz (THz).

Os QWIPs são fabricados colocando-se uma camada epitaxial de alguns nanômetros de espessura de um material de *gap* menor, o poço, entre outros dois de *gaps* maiores, as barreiras. Dependendo da largura do poço e da descontinuidade das bandas de energia, ocorre o confinamento dos portadores na direção do crescimento e a discretização da energia (formação de estados ligados). Nos QDIPs, o confinamento ocorre nas 3 direções do espaço, pois, ao invés de uma fina camada continua, são crescidas pequenas ilhas tridimensionais do material com *gap* menor, os pontos quânticos. A detecção da radiação IR nestes dispositivos acontece geralmente pela medida da fotocorrente causada pela excitação dos portadores de um estado confinado para um estado no contínuo, por cima da barreira, ou para um estado confinado com alta probabilidade de tunelamento ou termoexcitação para o contínuo.

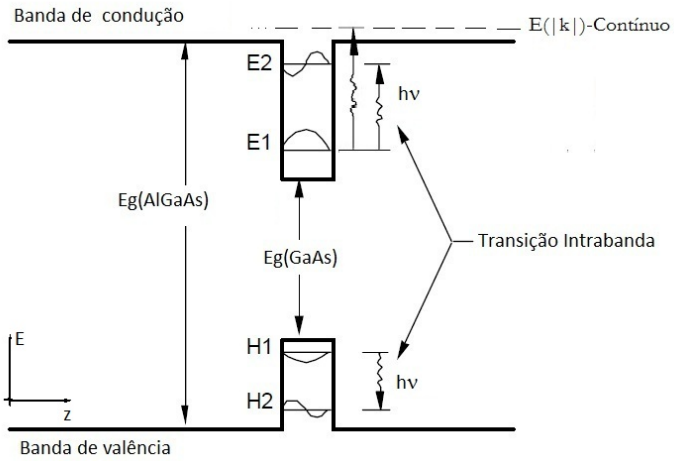


Figura 6: Transições intrabanda em poços quânticos.

Nos QWIPs do tipo n (dopados com elétrons), o confinamento espacial em z (direção de crescimento) e a forma da função de onda resultante levam a uma restrição nas transições eletrônicas possíveis. Somente a radiação com polarização perpendicular ao plano do poço quântico (polarização-s) é capaz de interagir com os elétrons confinados de forma a provocar transições entre diferentes subbandas. Por esse motivo, a eficiência dos QWIPs para incidência normal é nula, e uma grade de difração é necessária para a fabricação dos FPAs. Já nos QDIPs, o confinamento no plano x-y torna estes dispositivos sensíveis também à radiação normal (polarização-p). A falta de resposta à incidência normal é uma das principais causas da pouca eficiência quântica dos QWIPs em relação aos fotodetectores interbanda; por isso, esperava-se que os QDIPs se tornassem mais eficientes e substituíssem os QWIPs na produção de FPAs. Entretanto, devido às limitações na densidade, tamanho e forma dos pontos quânticos auto-formados, os QDIPs ainda não atingiram as propriedades teorizadas[7] e não tiveram o sucesso comercial dos seus concorrentes (QWIPs e MCT).

Os detectores do tipo intrabanda têm, geralmente, eficiência inferior à dos detectores do tipo interbanda(exceto a temperaturas abaixo de 30 K). Entretanto, o processo de fabricação de dispositivos semicondutores das famílias III-V é muito mais maduro que o do MCT, permitindo redução nos custos de produção e dispositivos mais complexos como os FPAs multicores.

1.4 OBJETIVOS DA TESE

Ao considerar a grande importância da utilização da tecnologia de imagens infravermelhas descritas acima e o estado incipiente desta tecnologia em nosso país, esta tese tem como objetivo contribuir para o desenvolvimento de novas tecnologias para a fabricação de câmeras de radiação infravermelha principalmente no âmbito nacional, mas também no âmbito internacional.

Dispositivos como QWIPs e QDIPs já haviam sido produzidos com sucesso em nosso laboratório; entretanto, estes tipos de dispositivos apresentam uma série de deficiências na temperatura de operação, responsividade, detectividade, etc, que são inerentes às estruturas semicondutoras utilizadas e aos seus métodos de fabricação. Mesmo com intensos esforços de pesquisadores em todo mundo[7], apenas alguns avanços foram feitos para resolver essas deficiências. Nos QWIPs, a eficiência é prejudicada pela falta de detecção da radiação com incidência normal, proveniente das regras de polarização em transições intrabandas num poço quântico, e pela alta corrente de escuro de origem térmica que oculta a fotocorrente acima de 50 K. Nos QDIPs, a corrente de escuro é várias ordens de grandeza menor que nos QWIPs (devido ao confinamento tridimensional dos portadores), mas mesmo assim, ela permanece um sério problema com o aumento da temperatura. Além disso, o controle dos parâmetros de crescimento dos pontos quânticos autoformados no regime Stranski-Krastanov é bastante limitado, e a baixa densidade superficial dessas nanoestruturas assim como a sua alta razão de aspecto (i.e. a razão entre a base e altura) levam a uma eficiência quântica (e portanto a uma absorção) extremamente baixa.

Por esses motivos, no Capítulo 4, Capítulo 5 e Capítulo 6, nos dedicamos a encontrar novas heteroestruturas capazes de servir como alternativa mais viável aos poços e pontos quânticos convencionais na detecção da radiação infravermelha. Investigamos a possibilidade de desenvolver fotodetectores de alto desempenho baseados em pontos quânticos formados a partir de submonocamadas de InAs[8] (SML-QD - *Submonolayer Quantum Dot*) que podem ser crescidos de maneira mais flexível e controlável sem a presença de uma *wetting layer*. Investigamos o uso de estruturas de cascateamento quântico[9, 10], que possuem a grande vantagem de possibilitarem o funcionamento dos dispositivos sem a aplicação de uma voltagem externa, o que diminui drasticamente a corrente de escuro. Por fim, a fim de aumentar a densidade superficial dos pontos quânticos crescidos no modo Stranski-Krastanov (SK-QD - *Stranski-Krastanov Quantum Dot*), estudamos a adi-

ção de alumínio durante o crescimento de pontos quânticos e o efeito desta adição nos dispositivos. Algumas dessas estruturas já haviam sido apontadas como possíveis substitutas[7] dos QWIPs e QDIPs, entretanto, no momento de ínicio deste trabalho, haviam poucos estudos sobre elas, e permaneciam várias questões sobre crescimento, propriedades físicas básicas, e métodos para melhorar a eficiência dos dispositivos. Tentamos resolver essas questões através da fabricação e análise experimental criteriosa de uma série de amostras com essas novas heteroestruturas. Em paralelo ao estudos experimentais, foram desenvolvidos modelos teóricos (Capítulo 3) para prever os níveis de energia e as funções de onda dessas novas estruturas de maneira a entender melhor e eventualmente prever as propriedades dos novos detectores produzidos.

No Capítulo 2 são mostrados os aspectos experimentais da caracterização e da produção destes tipos de fotodetectores.

Apesar da caracterização do detector não depender diretamente do uso dos ROICs, sempre houve interesse em realizar a integração dos detectores produzidos em nosso laboratório com um circuito de leitura, pois o objetivo final do trabalho é prover avanços para a fabricação de FPAs completos e funcionais. Todavia, não existia produção nacional de ROICs, e a utilização das opções comerciais importadas é inviável por motivos práticos e econômicos. Por isso, no Capítulo 7, realizamos o desenvolvimento completo de um circuito de leitura adaptado às nossas necessidades, utilizando a tecnologia de ROIC digital, atualmente uma das mais modernas.

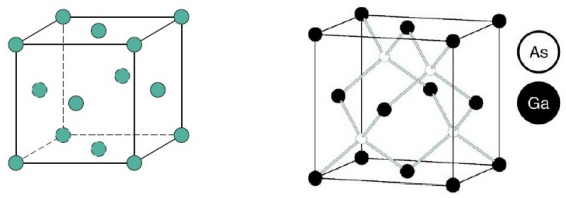
2

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FOTODETECTORES INFRAVERMELHOS

2.1 CRESCIMENTO EPITAXIAL

2.1.1 *Estrutura cristalina*

O Arseneto de Gálio, GaAs, e a maioria dos semicondutores das famílias III-V (exceto os nitretos) têm estrutura cristalina do tipo Blenda de Zinco (*Zincblende*). Nesta estrutura, os átomos de Ga e As formam cada um uma rede cúbica de face centrada (fcc) deslocada uma da outra de 1/4 de parâmetro de rede na diagonal.



(a) Célula unitária de uma rede cúbica de face centrada (fcc).

(b) Célula unitária de uma rede to tipo Blenda de Zinco.

Figura 7

Os parâmetros de rede do GaAs e AlAs são muito semelhantes[11], 5.653Å e 5.661Å respectivamente, o que permite que esses materiais sejam empregados em heteroestruturas, sem que hajam grandes alterações na qualidade cristalina e estrutura de bandas por conta da tensão e deformação da rede. No entanto, o InAs tem parâmetro de rede de 6.058Å[11] o que leva a uma tensão elástica muito grande quando este material é depositado sobre GaAs ou AlGaAs.

Foram desenvolvidas ao longo do tempo diversas técnicas para a sintetização de cristais. Em uma destas técnicas, a epitaxia, é criada uma interface de gás (líquido) e cristal, e ao longo do tempo o material no estado gasoso (líquido) vai se depositando sobre o cristal original. Geralmente, esse é um processo lento, algumas monocamadas atômicas por segundo, e permite que os átomos na interface se organizem na forma cristalina seguindo a rede original da superfície do cristal. Entre as diversas técnicas de crescimento epitaxial, se destacam a epitaxia por feixe molecular, MBE, e a deposição química por vapor de organometálicos, MOCVD ou MOVPE. No LNMS do IFUSP, onde atuamos, as amostras são crescidas por MBE, cujo processo será descrito com mais detalhes a seguir.

O crescimento de heteroestruturas semicondutoras só é possível com técnicas de epitaxia se os materiais têm estruturas cristalinas

compatíveis, energia livre de Gibbs semelhante e parâmetros de rede próximos. Existem 3 modos de crescimento, e a ocorrência de um deles depende principalmente da diferença entre os parâmetros de rede do substrato e da camada a ser crescida. Quando os parâmetros de rede são muito próximos e a energia livre de Gibbs é semelhante, temos o modo Frank-van der Merwe e o crescimento acontece de maneira bidimensional, monocamada por monocamada. Para parâmetros de rede díspares ou energia livre de Gibbs muito diferente, o crescimento se dá nos modos Volmer-Weber e Stranski-Krastanow, com crescimento pela formação de ilhas. Entretanto, neste último, quando a diferença de energia (ou parâmetros de rede) é moderada, existe inicialmente a formação de algumas monocamadas completas antes da formação das ilhas. A autoformação de ilhas é comumente usada na formação espontânea de heteroestruturas com confinamento tridimensional, chamadas pontos quânticos.

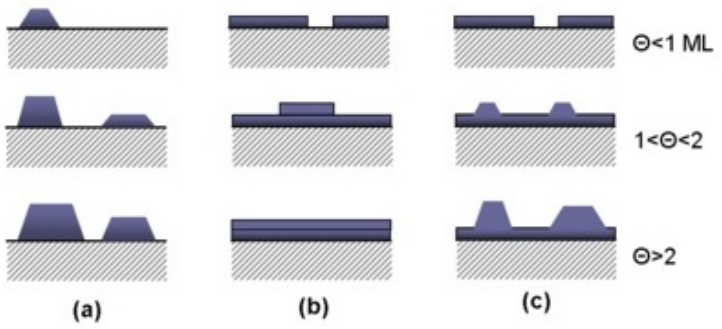


Figura 8: Evolução do crescimento heteroepitaxial (Θ =número de monocamadas) em cada modo de crescimento: (a) Volmer-Weber, (b) Frank-van der Merwe e (c) Stranski-Krastanow (CC-BY-SA-3.0 wikipedia)

2.1.2 *Crescimento epitaxial por epitaxia de feixe molecular - MBE*

O crescimento das amostras foi realizado no LNMS do IFUSP pela técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE) usando um sistema Varian GEN II. Nesta técnica, o substrato é mantido em uma temperatura controlada em uma câmara de ultra alto vácuo (*Ultra-High Vacuum*) (UHV). Nesta câmara, semelhante à da Figura 9, o substrato (**2**) é exposto a feixes atômicos ou moleculares advindos de células de efusão (**5**) (células de *Knudsen*) contendo materiais sólidos que normalmente se tornam líquidos na temperatura de operação. A incidência ou não de cada feixe sobre o substrato é controlada por obturadores, e a quantidade de material depositado é definida pelo tempo de abertura de cada obturador juntamente com a taxa de crescimento, sendo que a composição das ligas é determinada pela razão entre os fluxos de material incidindo sobre o substrato.

As taxas de crescimento, necessárias para a determinação da composição das ligas e da espessura das camadas, são obtidas pela refle-

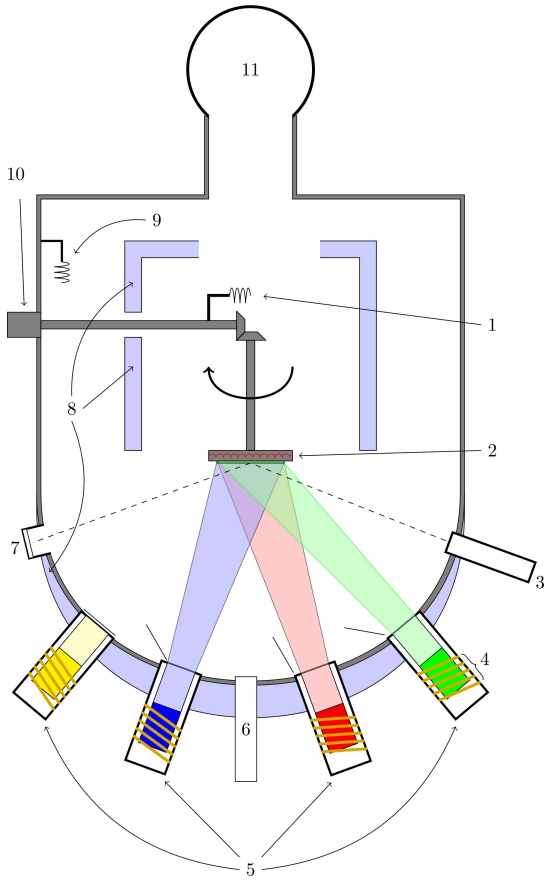


Figura 9: Câmara principal de um sistema MBE: 1-Medidor de pressão/fluxo, 2-Porta amostra aquecido, 3-Canhão de elétrons (do RHEED), 4-Aquecimento das células de efusão, 5-Células de efusão, 6-Pirômetro, 7-Tela de fósforo (do RHEED), 8-Painéis criogênicos, 9-Medidor de pressão, 10-Mecanismo de rotação/alinhamento da amostra, 11-Câmaras auxiliares: câmara intermediária e de entrada.

xão especular de elétrons de alta energia do sistema RHEED (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*) (Figura 9 - **3 e 7**): a frequência em que são completadas as monocamadas atômicas é a mesma frequência de oscilação da intensidade do feixe especular do RHEED.

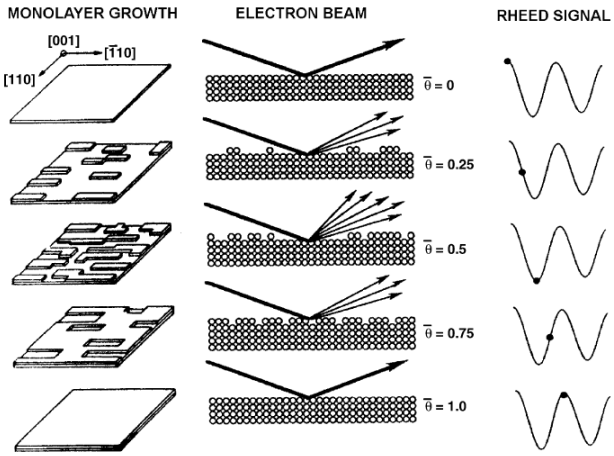


Figura 10: Utilização do RHEED na calibração das taxas de crescimento[1].

No sistema utilizado estão presentes células de 6 elementos de altíssima pureza ($> 99,99995\%$): Arsênio, Gálio, Alumínio, Índio, Silício e Carbono que possibilitam o crescimento dos compostos $GaAs$, $AlAs$, $InAs$ e suas ligas ternárias e quaternárias derivadas, do tipo n (dopados com Si) e tipo p (dopados com C). Como foi mencionado na Subseção 2.1.1, o $GaAs$ e o $AlAs$ têm parâmetros de rede muito parecidos; por isso, o crescimento destes materiais sobre os substratos de $GaAs$ ocorre no modo Frank-van der Merwe e com poucos defeitos, o que faz com que estes materiais possam ser usados na criação dos poços quânticos de alta qualidade. O crescimento epitaxial de InAs e das ligas ternárias, $In_xGa_{1-x}As$, sobre $GaAs$ é um processo muito mais complexo que o crescimento homepitaxial do $GaAs$ pois o parâmetro de rede de compostos com In é maior, originando tensões no filme cristalino da superfície. Por conta desta tensão, para filmes com alta concentração de In o crescimento epitaxial ocorre no modo Stranski-Krastnov, ou seja, são crescidas algumas camadas completas de $InAs$ ou $In_xGa_{1-x}As$ (*wetting layer*) no modo Frank-van der Merwe e após uma certa espessura crítica (1,7 monocamadas para $InAs$) acontece a nucleação de ilhas cristalinas, os pontos quânticos. A nucleação dos pontos pode ser acompanhada no RHEED, pela transformação das fitas de difração características de superfícies lisas pelo padrão em pontos (Figura 11).

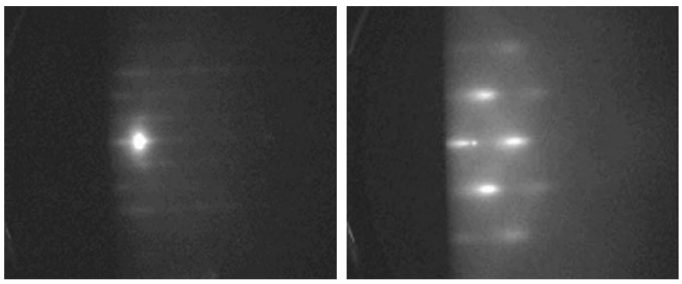


Figura 11: Mudança no padrão de difração do RHEED de 2D (esquerda) para 3D (direita) após a formação de pontos quânticos de InAs sobre GaAs.

Outra particularidade do crescimento de InAs sobre GaAs é que de novo, devido a tensão, a reconstrução da superfície e as condições de crescimento (temperatura, pressão parcial de As_2) têm grande influência na forma como são nucleadas as ilhas bidimensionais da *wetting layer* e dos pontos quânticos.

2.2 PROCESSAMENTO

O processamento tem inicio com o fim do crescimento epitaxial, cujo produto final é o substrato (*wafer*), ou uma parte dele, com apenas a camada do contato superior exposta. Na primeira etapa são definidos a geometria e o tamanho do dispositivo pela corrosão do contorno externo ao dispositivo até a exposição da camada dopada do contato inferior. Isto é feito a partir dos processos de fotolitografia e corrosão química. Uma resina fotossensível, o fotorresiste, é deposi-

tada sobre a amostra em uma centrifuga (*spinner*) capaz de girar entre 200 e 10000 rpm. A velocidade de rotação, o tempo de rotação e viscosidade do fotorresiste resultam em uma distribuição uniforme do fotorresiste com uma espessura constante dependente destes parâmetros. Para nossas amostras foi usado o fotorresiste AZ5214 depositado com velocidade de rotação de 4000 rpm por 30 s, o que propicia uma cobertura de fotorresiste de $1,4$ μm de espessura. Após a aplicação do fotorresiste a amostra é colocada sobre uma chapa aquecida a 90° C por 4 min para a cura inicial da resina (*soft bake*), que tem a função de evaporar o excesso de solvente do material e deixa-lo com a consistência necessária para a etapa seguinte. Uma alinhadora de máscaras é responsável pelo posicionamento e alinhamento preciso da máscara sobre a amostra, que possui o padrão a ser transferido (tamanho e geometria dos dispositivos). A alinhadora possui uma fonte de radiação ultravioleta (UV) que, quando acionada, irá emitir um feixe homogêneo que atravessará as regiões transparentes da máscara e propiciará uma reação química na resina fotossensível não protegida pela máscara. No caso do fotorresiste utilizado (fotorresiste positivo), a exposição torna-o mais solúvel. Deste modo, ao mergulhar a amostra após este procedimento em uma solução reveladora, consistindo no solvente revelador Az400K, apenas as áreas expostas a radiação UV serão dissolvidas, deixando as outras regiões da amostra com a superfície coberta pelo fotorresiste. Após a revelação, uma nova cura é realizada, agora com 120° C durante 20 min, deixando o fotorresiste com o aspecto vítreo (*hard bake*) necessário para resistir à corrosão química.

A amostra é então mergulhada em uma solução química que contém água deionizada, água oxigenada e ácido sulfúrico na proporção 40:8:1, para corroer as regiões da amostra que não estão mais cobertas pelo fotorresiste. A água oxigenada oxida os arsenetos que são então corroídos pelo ácido. Diferentes proporções e outras combinações de oxidante e ácido têm mesmo efeito, mas taxas de corrosão diferentes. A solução utilizada nesta dissertação tem em média a taxa de corrosão de 1 μm/min. Entretanto, a taxa real de corrosão e o monitoramento do processo são realizados com auxílio de um perfilômetro, pois a taxa de corrosão varia com a temperatura e composição da solução e da amostra. A corrosão é finalizada quando a camada de contato inferior é atingida. O fotorresiste é então retirado com acetona. Ao fim desta primeira etapa temos portanto uma amostra contendo mesas separadas por regiões cuja camada de contato inferior é exposta.

Na segunda etapa são formados os contatos ôhmicos; para isso, é necessária a deposição de uma liga metálica sobre a camada de contato superior e inferior, tomando o cuidado para que não se faça um curto-circuito entre os contatos. Isto é realizado utilizando novamente fotolitografia. Agora com uma nova máscara repete-se parte do processo anterior: é depositado fotorresiste, faz-se o *soft bake*, alinhamento da máscara para assegurar o posicionamento dos contatos, exposição à radiação ultravioleta (UV) e a revelação, mas desta vez não é realizado o *hard bake*. Com o fotorresiste agora protegendo borda das

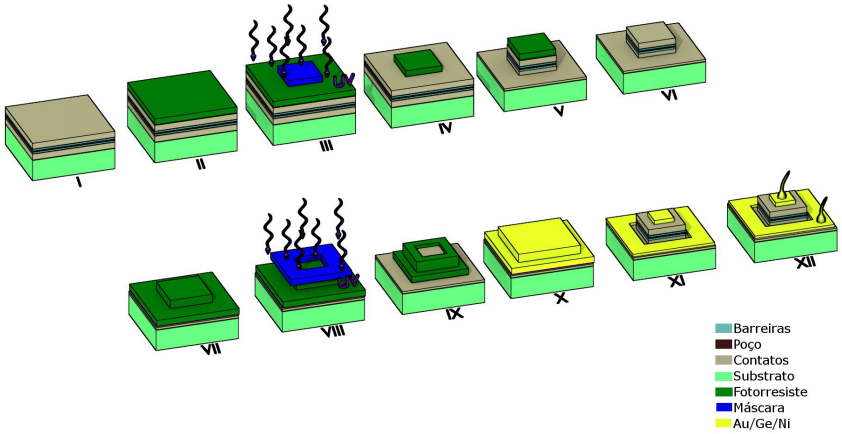


Figura 12: I-Crescimento , II-Aplicação do fotorresiste (Após), III-Exposição ao UV (Durante), IV-Revelação (Após), V-Corrosão (Após), VI-Remoção do fotorresiste (Após), VII-Aplicação do segundo fotorresiste (Após), VIII-Exposição ao UV (Durante), IX-Revelação do fotorresiste (Após), X-Metalização (Após), XI-*Lift-off* (Após) e RTA (Durante), XII-*Wirebonding* (Após)

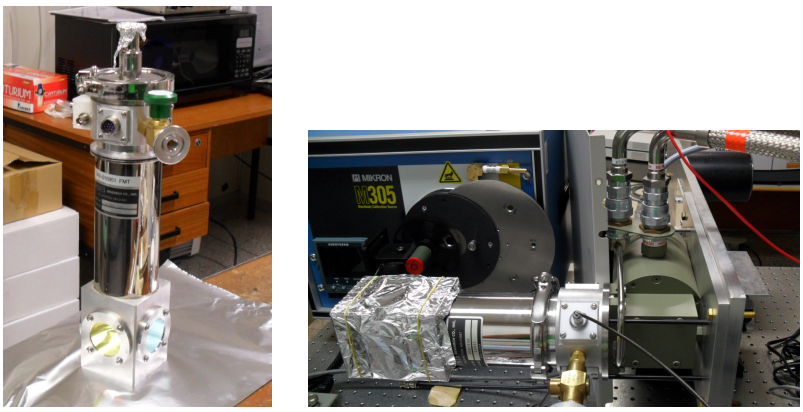
mesas, é depositada uma sequência de filmes metálicos de Ni/Ge/Au sobre toda a superfície utilizando uma evaporadora com feixe de elétrons (*e-beam*). Depositamos 350 Å de Ni 500 Å de Ge e 2000 Å de Au, e todo o material acumulado sobre as regiões protegidas pelo fotorresiste é retirado colocando-se a amostra em acetona, que dissolve o fotorresiste e descola o metal destas áreas. Este processo recebe o nome de *lift-off*. Para finalizar o processamento, é necessário realizar um tratamento térmico rápido dos filmes metálicos (*RTA - Rapid thermal annealing*). Este tratamento difunde Au e Ge dentro da camada epitaxial dos contatos e os torna efetivamente ôhmicos. As conexões elétricas entre o dispositivo e o seu suporte (*chip carrier*) são realizadas com um microssoldadora (*wirebonder*) usando finos fios de ouro de 25 μm de diâmetro.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DE FOTODETECTORES

2.3.1 *Criogenia*

Como foi citado anteriormente, devido à corrente de escuro e ao ruído, os fotodetectores precisam operar em temperaturas muito baixas, normalmente próximas a 70 K. Para atingir as temperaturas necessárias, utilizamos dois criostatos: o primeiro é equipado com um reservatório de N_2 líquido que pode alcançar temperaturas de 77 K a 300 K, enquanto que o segundo, equipado com um sistema com circuito fechado de He líquido, é capaz de controlar a temperatura da amostra entre 8 e 300 K. Estes sistemas são mostrados na Figura 13. Ambos os sistemas utilizam um dedo frio para resfriar a amostra, ou seja, a haste de cobre sobre a qual é colocada a amostra está em contato térmico com a fonte de refrigeração (reservatório de N2 líquido

ou o segundo estágio do circuito fechado de He). A estabilização da temperatura e o eventual aquecimento são realizados com auxílio de uma resistência elétrica acoplada ao dedo frio, cuja corrente (potência dissipada) é determinada pelo sistema PID (proporcional, integral, derivada) de um controlador que mede a temperatura via uma resistência calibrada de carbono. Na Figura 14, é possível ver o porta-amostra de cobre conectado ao dedo frio com o *chip carrier* que tem seu contato térmico feito mecanicamente por pressão e com o auxílio de uma graxa de vácuo (Apiezon N) que é uma boa condutora térmica.



(a) Criostato de N_2 líquido.

(b) Criostato de He.

Figura 13: Criostatos utilizados.

Figura 14: Dedo frio com *chip carrier*

Nos dois sistemas, dedo frio e amostra devem ser mantidos em alto vácuo pois, caso contrário, ocorre condensação de água, CO_2 e outros vapores da atmosfera que aceleram a deterioração da amostra e causam curto-circuito nos fios e contatos. O vácuo nos criostatos é realizado por uma dupla de bombas sem óleo: bomba de diafragma e bomba turbo-molecular, que em conjunto são capazes de atingir uma pressão na faixa de 10^{-6} Torr após cerca de uma hora.

Apesar da amostra estar resfriada, todo o seu entorno (janelas óticas, criostato, ambiente da sala) não está e emite uma radiação infravermelha de fundo semelhante à de um corpo negro a 300 K. Por esse motivo, nas medidas de corrente de escuro e ruído, é utilizada

uma blindagem contra esta radiação térmica utilizando uma peça de cobre cercando toda a amostra e em contato térmico com o dedo frio (Figura 15).

Figura 15: Criostato de N_2 líquido, aberto, com amostra e blindagem contra radiação térmica.

2.3.2 *Responsividade*

A RESPONSIVIDADE ESPECTRAL, R_λ, é um parâmetro que quantifica a intensidade do sinal produzido pelo detector em função da intensidade da radiação incidindo na sua superfície. Esta responsividade é dada pela razão entre a resposta do detector ao comprimento de onda λ, isto é, a fotocorrente I_s, e a potência luminosa incidente neste comprimento, P_λ:

$$R_\lambda = I_s/P_\lambda \tag{2}$$

A medida experimental desta grandeza é complexa, pois envolve a medida de um sinal elétrico muito pequeno devido à baixa intensidade de radiação incidente: apenas a potência do comprimento de onda de interesse é incidente, o que corresponde a uma pequena parcela do total emitido pela fonte de radiação. Além disso, a determinação absoluta desta potência, que normalmente é feita a partir de um detector calibrado (normalmente do tipo MCT) não é totalmente direta devido aos efeitos de absorção e dispersão no caminho óptico, desde a fonte, passando pelo monocromador e sua grade de difração até a superfície do detector. Em virtude destas dificuldades, o aparato experimental para o cálculo desta grandeza ainda está sendo desenvolvido no laboratório.

Uma alternativa prática para se estimar a responsividade espectral é conhecendo o espectro de fotocorrente do dispositivo, mas de forma relativa. Isto pode ser realizado substituindo o detector padrão de um equipamento de espectroscopia por infravermelho (FTIR) pelo detector a ser testado. A resposta espectral do detector padrão é quase independente do comprimento de onda, deste modo, o espectro obtido pelo detector padrão como caminho ótico livre representa o espectro da fonte. O espectro obtido ao substituirmos o detector padrão pelo nosso dispositivo é então, após a normalização pelo espectro da fonte,

a respectiva resposta do dispositivo de interesse em comprimento de onda. Uma grande vantagem deste tipo de montagem experimental é que, no FTIR, a espectroscopia é realizada por interferometria e não por filtragem do comprimento de onda, e desta forma a potência incidente e o sinal adquirido são muito maiores. Entretanto, como já foi dito, esta é uma medida relativa.

A RESPONSIVIDADE TOTAL, R, é definida como a responsividade ao considerar todas as frequências incidentes, que é estimada pela Equação 3:

$$R = \frac{I_s}{\int_{\lambda_{max}}^{\lambda_{min}} P_\lambda d\lambda} \tag{3}$$

onde λ_{min} e λ_{max} são os cromprimentos de onda mínimo e máximo absorvidos pelo detector, escolhidos de forma que $R_\lambda = R_\lambda^{MAX}/2$.

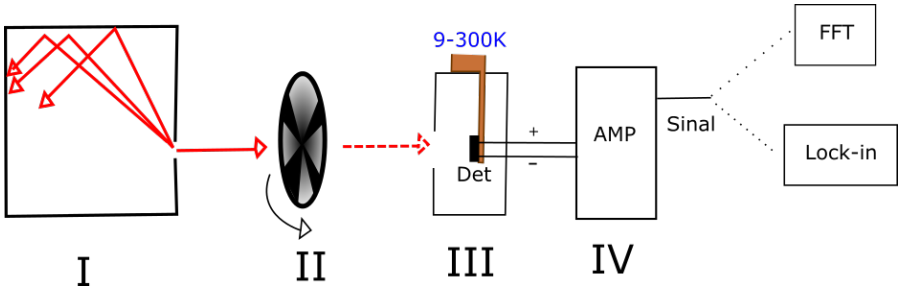


Figura 16: Aparato experimental para medida de responsividade. I - Corpo negro, II - Chopper, III - Criostato de dedo frio com detector, IV - Amplificador de transimpedância.

A medida de responsividade total é realizada utilizando o aparato experimental esquematizado na Figura 16. Além do criostato já descrito acima, utilizamos um simulador de corpo negro, uma cavidade metálica aquecida, que está calibrada para emitir por um orifício a radiação de espectro e intensidade semelhante a de um corpo negro ideal. O desvio dessa idealidade é determinado pelo valor da emissividade na Equação 1 que varia entre 0 e 1 e, em nosso corpo negro, $\epsilon = 0.995$. Deste modo, sabendo a distância do corpo negro ao detector, a abertura do orifício do corpo negro e a transmitância das janelas de Ge do criostato, podemos calcular a potência da radiação incidente a partir da lei fundamental da radiometria[5, 12]:

$$P_\lambda = Mod \cdot Tran \cdot \frac{Rad_\lambda \times A_{emi}\cos(\theta_{emi}) \times A_{det}\cos(\theta_{det})}{\pi r^2} \tag{4}$$

onde A_{emi} e A_{det} são as áreas do emissor e detector, respectivamente, Mod é a atenuação do sinal por modulação temporal, que para o chopper utilizado tem valor de 0,438[12], $Tran$ é a atenuação pela(s) janela(s) no caminho ótico, aproximadamente 0,9 para uma faixa grande de comprimentos de onda: $3 - 12$ μm para as janelas de Ge utilizadas. Rad_λ é radiância da fonte, descrita pela Equação 1 no caso do corpo negro, e os ângulos θ da fonte emissora e do detector

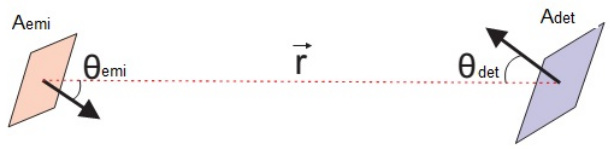


Figura 17: Ilustração da disposição da fonte e do detector para calcular a potência transmitida.

são os ângulos em relação à direção que une os dois objetos, e por fim, r é a distância entre eles.

Para a captação do sinal I_s no detector, é utilizado um amplificador de transimpedância, ou seja, que transforma uma corrente de entrada em uma tensão de saída, com ganho variável de 10^3 a 10^9 V/A. Este equipamento também tem a função de aplicar uma tensão de polarização no dispositivo e oferece a possibilidade de subtrair uma corrente DC (eventual offset) antes da amplificação para poder usar ganhos mais altos. Devido à baixa relação sinal-ruído normalmente encontrada nos detectores testados, utilizamos modulação da radiação incidente através da colocação de um chopper no orifício de saída do corpo negro. A fotocorrente é então recuperada na frequência do chopper através de um lock-in ou de um equipamento de transformada de Fourier.

A responsividade, apesar de ser o principal parâmetro associado a um fotodetector, não é o melhor parâmetro quando se deseja comparar fotodetectores distintos, pois fatores geométricos, além do ruído e da corrente de escuro, influenciam consideravelmente o desempenho final dos dispositivos.

2.3.3 *Ruído*

O ruído presente nos sinais dos fotodetectores é associado a diversos processos estocásticos: incidência dos fótons, geração e recombinação de portadores (ruído G-R), coleta de elétrons pelos contatos (*shot noise*) e termalização das cargas (ruído Johnson-Nyquist), além do ruído 1/f, cuja origem ainda é discutida[13]. Como todo processo estocástico o ruído pode ser descrito por apenas poucos parâmetros estatísticos. Usamos frequentemente a média quadrática da corrente $\overline{i_n^2}$ ou simplesmente sua raiz ($i_n = \sqrt{\overline{i_n^2}} = i_{n,rms}$), esse parâmetro é intimamente ligado a energia do processo físico envolvido. Como todos os processos de geração de ruídos citados são fisicamente independentes, a soma destes ruídos é dada pela soma quadrática mostrada a seguir. Desta maneira é comum que uma fonte de ruído mais intensa seja considerada "dominante".

$$i_{n-total} = \sqrt{i_{n-G-R}^2 + i_{n-shot}^2 + i_{n-Johnson-Nyquist}^2 \cdots} \quad (5)$$

A medida experimental do ruído total em nossos dispositivos é realizada utilizando um aparato experimental semelhante ao da res-

ponsividade (Figura 16) com um equipamento de transformada de Fourier (FFT) (SRS SR785). Neste caso, o valor da corrente associada ao ruído branco, medido fora da região de baixas frequências onde o ruído $1/f$ é dominante, é estimado pelo valor do platô da corrente no espectro de frequência, normalmente a uma alta frequência (>1 KHz). A razão deste procedimento é que, para certas frequências, o ruído externo (rede elétrica, sistema de resfriamento, radio-comunicação, etc) é quase nulo, da mesma maneira que o $1/f$ já está extinto. O sistema todo é aferido pela medida do ruído Johnson de uma resistência conhecida. O ruído da fotocorrente proveniente da radiação de fundo também pode ser reduzido utilizando a blindagem térmica em volta do detector (copo de cobre) como descrito na Subseção 2.3.1.

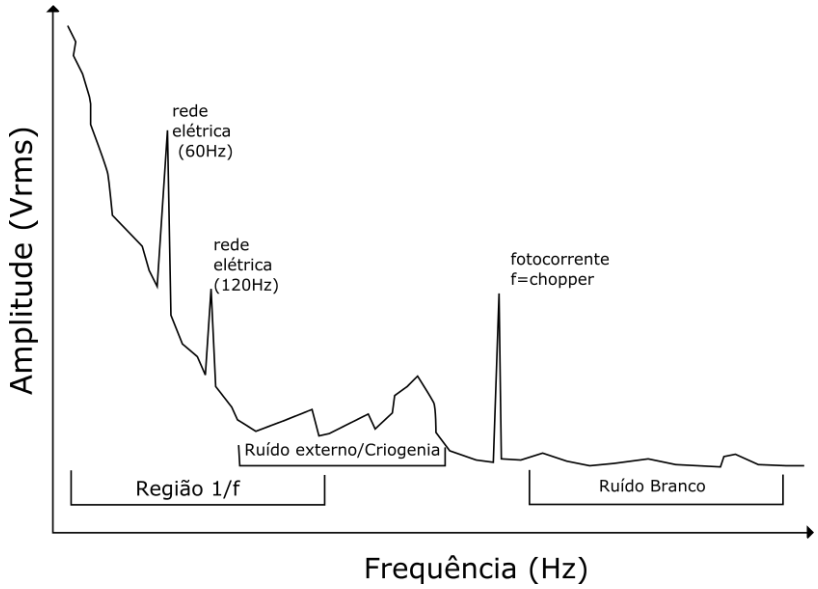


Figura 18: Representação de um espectro FFT de um detector iluminado.

Em um fotodetector, o mais importante é que o sinal obtido seja superior ao ruído para que a detecção seja eficiente. Deste modo, é conveniente definir uma nova figura de mérito na caracterização do dispositivo: a POTÊNCIA EQUIVALENTE DE RUÍDO, NEP. Este parâmetro determina a potência mínima necessária de radiação incidente para que a potência do sinal e do ruído sejam equivalentes, determinando assim o menor sinal identificável eficientemente pelo detector.

A NEP pode ser encontrada igualando as potências envolvidas nesta relação:

$$\overline{i_n^2} = (R \cdot NEP)^2 \tag{6}$$

de modo a termos

$$NEP = i_n/R \tag{7}$$

2.3.4 *Detectividade e detectividade especifica*

A DETECTIVIDADE, D, definida como inverso da NEP, ou a DETECTIVIDADE ESPECIFICA, D^*, que é independente da área do detector e da

largura de banda do ruído Δf, são os melhores parâmetros empregados na comparação entre fotodetectores de diferentes tipos. Este parâmetro leva em consideração responsividade e ruído, e quanto maior a detectividade, menor será o fluxo de fótons ou potência mínimos que poderão ser detectados.

$$D = \frac{1}{NEP} = \frac{R}{i_n} \tag{8a}$$

$$D^* = D\sqrt{A\,\Delta f} \tag{8b}$$

2.3.5 *Corrente de escuro e resistência diferencial*

Nos fotodetectores do tipo fotocondutivo, devido à aplicação de polarização (BIAS), aparece uma corrente contínua, que por não ser associada à corrente de interesse, a fotocorrente, é chamada de corrente de escuro. Nestes dispositivos, à medida que a temperatura aumenta, a corrente de escuro também aumenta e o ruído dominante se torna o ruído associado a ela, I_{dk}. Este é o principal fator limitante da temperatura de operação dos fotodetectores do tipo intrabanda. A potência espectral deste tipo de ruído é independente da frequência e a potência total é dada pela Equação 9[14]:

$$\overline{i^2_{n,dk}} = 2\,\overline{I_{dk}}\,e\,\Delta f \tag{9}$$

onde Δf é a largura de banda de leitura, dada pelo circuito de leitura do fotodetector ou equipamento de medida utilizado.

Nos dispositivos fotovoltaicos, onde não é aplicada nenhuma polarização intencional, a corrente de escuro é quase inexistente e apenas uma corrente residual é constante devido à fotocorrente de fundo e a alguma polarização não intencional (imperfeição no sistema eletrônico, por exemplo). Desta forma a principal componente do ruído é o ruído térmico ou Johnson-Nyquist. Considerando que os fotodetectores podem ser modelados como uma fonte de corrente, um capacitor e uma resistência em paralelo, o ruído térmico é dado pela Equação 10[14] onde a resistência R é equivalente à resistência diferencial sem aplicação de tensão R_0 (Equação 11) que pode ser mensurada em curvas ixV.

$$i_n = \sqrt{\frac{4k_BT\Delta f}{R}} \tag{10}$$

$$R_0 = \frac{dV}{di}_{V=0} \tag{11}$$

Experimentalmente, a corrente de escuro é medida em várias temperaturas utilizando os criostatos descritos na Subseção 2.3.1 com um femto-amperímetro (Modelo 6430) da Keithley que é capaz de extrair

curvas IxV com alta resolução. Novamente, essas medidas são realizadas utilizando a blindagem térmica para diminuir a influência da fotocorrente de fundo.

Para dispositivos fotovoltaicos, R_0 é obtida a partir da corrente de escuro ao redor de 0 V, normalmente entre -100 mV e 100 mV, onde a corrente de escuro é linear e podemos extrair a derivada/coeficiente angular através da regressão linear.

3

PROPRIEDADES DE HETEROESTRUTURAS SEMICONDUTORAS DO GRUPO III-V

3.1 GaAs, AlAs, InAs e ligas

Neste trabalho serão investigadas heteroestruturas contendo GaAs, AlAs e InAs e as ligas ternárias derivadas. Nesta seção serão mostradas diversas propriedades importantes desses materiais a fim de compreender o funcionamento dos dispositivos.

3.1.1 *Bandas*

Nos sólidos, devido à interação com o potencial da rede cristalina do material, o espectro de energia dos elétrons deixa de ser contínuo, como no caso dos elétrons livres, para se limitar a bandas de energia. Uma das bandas de energia, chamada BANDA DE VALÊNCIA, é totalmente preenchida pelos elétrons do material, enquanto a outra banda, a BANDA DE CONDUÇÃO, é completamente vazia nos isolantes ou semicondutores a 0 K. A faixa de energia proibida que separa estas duas bandas é chamada *bandgap* ou simplesmente *gap*.

No diagrama de bandas do GaAs, AlAs e InAs, podem ser encontrados 3 mínimos (vales) na banda de condução, localizados nos pontos Γ, X e L do espaço recíproco. A presença dos vales nestes pontos é comum à maioria dos semicondutores. Quando o mínimo mais próximo ao topo da banda de valência é o ponto Γ, o semicondutor é chamado SEMICONDUTOR DE GAP DIRETO, pois a transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução pode ser diretamente induzida pela absorção de um fóton. Nos outros casos, os chamados SEMICONDUTORES DE GAP INDIRETO, além dos fótons, são necessários fônons para que ocorra a transição, garantindo a conservação do momento. A liga ternária $Al_xGa_{1-x}As$ tem *gap* indireto acima de $x = 0,39$ a 300 K. Os *gaps* para os diferentes vales, E_g^{Γ},E_g^{X} e E_g^{L}, variam com a temperatura, e os respectivos valores podem geralmente ser aproximados (erro < 0,3%) pela equação empírica de Varshni:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \tag{12}$$

onde $E_g(0)$ é o *gap* de energia em $T = 0$ K e α e β são parâmetros empíricos tabelados.

Para ligas ternárias, compostas pelas ligas binárias **A**As e **B**As, o *gap* é dado pela interpolação quadrática:

$$E_g[\mathbf{A}_{1-x}\mathbf{B}_x As] = (1-x)E_g[\mathbf{A}As] + xE_g[\mathbf{B}As] - x(1-x)b \tag{13}$$

Tabela 2: Coeficientes da equação de Varshni.[3]

Material	Vale	$E_g(T=0)$ (eV)	α (meV/K)	β (K)
GaAs	Γ	1,519	0,5405	204
	X	1,981	0,460	204
	L	1,815	0,605	204
AlAs	Γ	3,099	0,885	530
	X	2,24	0,7	530
	L	2,46	0,605	204
InAs	Γ	0,417	0,276	93
	X	1,433	0,276	93
	L	1,133	0,276	93

onde b é o *bowing parameter*, parâmetro que descreve o desvio da linearidade da composição.

Tabela 3: Bowing parameter para ligas ternárias.[3]

Liga	E_g^{Γ}	E_g^{X}	E_g^{L}
AlGaAs	-0,127+1,310x	0,055	0
InGaAs	0,477	1,4	0,33

3.2 HETEROESTRUTURAS SEMICONDUTORAS

Uma heteroestrutura é formada quando dois semicondutores diferentes estão presentes na mesma estrutura, e neste caso a estrutura de bandas passa a ser dependente da posição. Para o elétron, isso significa sofrer influência de um novo potencial causado pela diferença de alinhamento entre as bandas e diferentes *gaps* de energia.

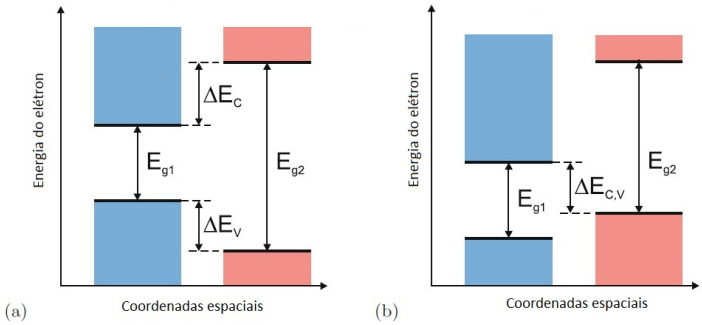


Figura 19: Diagrama de bandas para uma heteroestrutura do tipo I (a) e tipo II (b). ΔE_c e ΔE_V são as descontinuidades nas bandas de condução e valência, respectivamente, e E_{g1} e E_{g2} são os *gaps* de energia dos diferentes materiais semicondutores.

As heteroestruturas com ΔE_c e ΔE_V com sinais opostos são chamadas HETEROESTRUTURAS DO TIPO I e as com os mesmos sinais HETE-

ROESTRUTURAS DO TIPO II[15]. Nas estruturas do tipo I, os elétrons e os buracos têm a mesma localização espacial, enquanto que nas de tipo II, os elétrons e buracos são confinados em diferentes regiões do espaço. Heteroestruturas com apenas com arsenetos são do tipo I.

Considerando o topo da banda de valência do $GaAs$ como referência, as expressões para ΔE_V em função da concentração x das ligas ternárias $\mathbf{A}_{1-x}\mathbf{B}_x As$ utilizadas neste trabalho são dados na Tabela 4.

Material	ΔE_V (eV)
$Al_xGa_{1-x}As$	0,53 x
$In_xGa_{1-x}As$	0,21 x

Tabela 4: ΔE_V nos materiais utilizados.[3]

Entretanto, no caso de ligas de $InAs$, crescidas coerentemente em substratos e regiões ativas de $Al_xGa_{1-x}As$, deve-se adicionar o efeito da tensão induzida pelo diferente parâmetro de rede entre esses materiais. O $InAs$ tem célula unitária com parâmetro de rede aproximadamente 7% maior que o parâmetro do $GaAs$ e $Al_xGa_{1-x}As$. Considerando a ausência de tensão de cisalhamento e a simetria da rede cristalina na direção [001], o tensor de tensão se reduz às componentes ϵ_{xx}, ϵ_{yy}, e ϵ_{zz} calculadas como:

$$e_{||} = \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \frac{a_{GaAs}}{a_{InGaAs}} - 1 \quad e_{\perp} = \epsilon_{zz} = -2e_{||}\frac{C_{12}}{C_{11}} \tag{14}$$

onde a_{GaAs} e a_{InGaAs} são, respectivamente, os parâmetros de rede do substrato e da nova camada epitaxial de $InGaAs$ e C_{11}, C_{12}... são as constantes elásticas do material tensionado ($InGaAs$).

As descontinuidades na banda de condução ΔE_c^{Γ}, ΔE_c^{X} e ΔE_c^{L} nos pontos Γ, X, e L, respectivamente, e nas bandas de valência dos buracos pesados (ΔE_{hh}) e dos buracos leves (ΔE_{lh}) podem ser calculadas pelo conjunto de equações 15:

$$\Delta E_c^{\Gamma} = \Delta E_c^{L} = \Delta E_c^{X} = a_c(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) \tag{15a}$$

$$\Delta E_{lh} = -P - Q \tag{15b}$$

$$\Delta E_{hh} = -P + Q \tag{15c}$$

onde $P = a_v(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})$ e $Q = b/2(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} - 2\epsilon_{zz})$. Para $In_xGa_{1-x}As$ os parâmetros utilizados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros utilizados para o cálculo das energias das bandas de valência e condução em ligas de $In_xGa_{1-x}As$ sob tensão.[3]

Parâmetro	Valor
$a_c(eV)$	$-7,17(1-x)+(-5,08)x$
$a_v(eV)$	$-1,16(1-x)+(-1,00)x$
$b(eV)$	$-2,0(1-x)+(-1,8)x$
$C_{11}(10^9 Pa)$	$1221(1-x)+832,9x$
$C_{12}(10^9 Pa)$	$566(1-x)+452,6x$

3.3 APROXIMAÇÃO DA FUNÇÃO ENVELOPE E MASSA EFETIVA

Para o cálculo dos níveis de energia e outras propriedades derivadas da função de onda, foi utilizada a aproximação da função envelope e massa efetiva[16]. Nesta aproximação, a equação de Schrödinger a ser resolvida passa a ser específica para cada banda de energia, e tem implícito o potencial periódico da rede cristalina através da substituição da massa do elétron livre por uma massa efetiva, tornando-se assim muito parecida com a equação de função de onda clássica (partículas no vácuo):

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 + V_{het}(\vec{r})\right) F(\vec{r}) = E'F(\vec{r}) \tag{16}$$

onde m^* é a massa efetiva, $F(\vec{r})$ é a função envelope e $V_{het}(\vec{r})$ é o potencial devido à heteroestrutura.

A massa efetiva para elétrons na banda de condução para cada camada epitaxial é dada na Tabela 6, e quando a camada é uma liga ternária de um desses materiais, o valor da massa efetiva pode ser calculado por interpolação linear entre os valores das ligas binárias envolvidas na composição.

Material	Massa efetiva - elétron	Valor (m_e)
GaAs	m^*_Γ	0.067
	m^*_X	0.23
	m^*_L	0.0754
AlAs	m^*_Γ	0.150
	m^*_X	0.15
	m^*_L	0.22
InAs	m^*_Γ	0.026
	m^*_X	0.16
	m^*_L	0.05

Tabela 6: Massas efetivas dos elétrons nos pontos Γ, X e L na direção de crescimento do material semicondutor ([001])[3].

A massa efetiva dos buracos na banda de valência desses materiais pode ser calculada pela relação entre os parâmetros de Luttinger γ_1, γ_2 e γ_3 e por interpolação linear no caso das ligas ternárias[3]:

$$\frac{m_e}{m^*_{hh}} = \gamma_1 - 2\gamma_2 \qquad \frac{m_e}{m^*_{lh}} = \gamma_1 + 2\gamma_2 \tag{17}$$

Material	Parâmetro de Luttinger	Valor
GaAs	γ_1	6.98
	γ_2	2.06
AlAs	γ_1	3.76
	γ_2	0.82
InAs	γ_1	20.0
	γ_2	8.5

Tabela 7: Parâmetros de Luttinger para GaAs, InAs e AlAs[3].

É importante salientar que nessa aproximação, com massa efetiva constante, não são consideradas as não-parabolicidades das bandas de condução e valência [17]. Nos materiais GaAs, AlAs, ligas ternárias derivadas e nas energias estudadas, o desvio da parabolicidade é pouco significativo, ao contrário das ligas com In e Sb onde esse desvio pode ser significativo para alguns estados de energia excitados. Considerando que a inclusão da não-parabolicidade envolve cálculos auto-consistentes que são custosos computacionalmente e que outras formas de aproximação e erros, por exemplo, a inexatidão experimental da massa efetiva, têm influência igual ou superior à não-parabolicidade, esta não foi incluída nos cálculos mencionados neste trabalho.

O potencial V_{het} de cada camada epitaxial e banda de energia é definido considerando a banda de valência do GaAs como energia de referência ($E' = 0$). Portanto, V_{het} é calculado a partir da soma entre a descontinuidade na banda de valência (ΔE_V ou VBO (valence band offset)), o *gap* (quando na banda de condução), e os efeitos da tensão. A energia foi esquematizada na Figura 20.

3.4 MÉTODO DA MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA EM UMA DIMENSÃO

O método da matriz de transferência tem como ponto de partida a divisão da estrutura em n camadas dentro das quais, individualmente, a composição é constante e, portanto, o potencial e a massa efetiva também são constantes. Nestas condições, a solução da Equação 16 pode ser escrita como $F(\vec{r}) = \varphi(z)\theta(x,y)$, onde $\theta(x,y)$ é a função de onda de um elétron livre no plano xy e $\varphi(z)$ é a função envelope na direção do crescimento z.

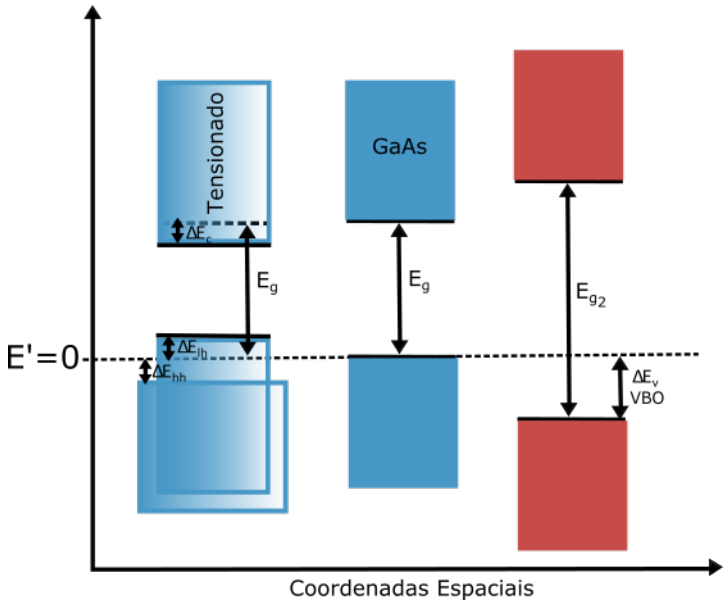


Figura 20: Diagrama de bandas de energia de uma heteroestrutura.

A solução geral de $\varphi_i(z)$ na i-ésima camada semicondutora é dada pela combinação linear,

$$\varphi_i(z) = Ae^{k_i z} + Be^{-k_i z}, \;\; k_i = \left(\frac{2m_i^*}{\hbar^2}(V_i - E)\right)^{1/2} \tag{18}$$

e pelas condições de contorno nas interfaces, que podem ser escritas na forma de matrizes:

$$T_i \cdot \begin{bmatrix} A_i \\ B_i \end{bmatrix} = T_{i+1} \cdot \begin{bmatrix} A_{i+1} \\ B_{i+1} \end{bmatrix} \tag{19}$$

onde,

$$T_i = \begin{bmatrix} e^{kz} & e^{-kz} \\ \frac{ke^{kz}}{m_i^*} & -\frac{ke^{-kz}}{m_i^*} \end{bmatrix} \tag{20}$$

A_i e B_i são os coeficientes a serem determinados, e m_i^* é a massa efetiva do portador na i-ésima camada.

Na prática, o sistema de todas as condições de contorno é calculado utilizando matrizes inversas e a multiplicação de todas as condições de contorno nas interfaces:

$$\begin{bmatrix} A_i \\ B_i \end{bmatrix} = T_i^{-1} \cdot T_{i+1} \cdot \begin{bmatrix} A_{i+1} \\ B_{i+1} \end{bmatrix} \tag{21}$$

ou

$$\begin{bmatrix} A_i \\ B_i \end{bmatrix} = T_i^{-1} \cdot T_{i+1} \cdot T_{i+1}^{-1} \cdot T_{i+2} \cdot \ldots T_{n-1}^{-1} \cdot T_n \cdot \begin{bmatrix} A_n \\ B_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A_n \\ B_n \end{bmatrix}$$

(22)

Nas estruturas utilizadas neste trabalho, onde são crescidas diversas repetições de uma sequência de camadas epitaxiais, formando uma superrede, devemos tomar condições de contorno periódicas, ou seja, aplicar também a condição de Bloch para a supercélula de tamanho D:

$$e^{iKD} \cdot \begin{bmatrix} A_i \\ B_i \end{bmatrix} = T_i^{-1} \cdot T_{i+1} \cdot T_{i+1}^{-1} \cdot T_{i+2} \cdot \ldots T_n^{-1} \cdot T_{n+1} \cdot \begin{bmatrix} A_{n+1} \\ B_{n+1} \end{bmatrix} \quad (23)$$

Como $T_{n+1} = T_i$, temos que:

$$(S - e^{iKD} I) \begin{bmatrix} A_i \\ B_i \end{bmatrix} = 0 \quad (24a)$$

onde I é a matriz identidade e

$$S = T_i^{-1} \cdot \underbrace{T_{i+1} \cdot T_{i+1}^{-1}}_{\Delta_{i+1}} \cdot \underbrace{T_{i+2} \cdot T_{i+2}^{-1}}_{\Delta_{i+2}} \cdot \ldots \Delta_n \cdot T_i \cdot \quad (24b)$$

$$\Delta_n = \begin{bmatrix} \cosh(-k_i \delta z_i) & \frac{m_i^*}{k_i} \sinh(-k_i \delta z_i) \\ \frac{k_i}{m_i^*} \sinh(-k_i \delta z_i) & \cosh(-k_i \delta z_i) \end{bmatrix} \quad (24c)$$

A Equação 24a tem solução válida se

$$|S - e^{iKD} I| = 0 \quad (25)$$

ou, equivalentemente

$$\cos(KD) = \frac{1}{2}(F_{11} + F_{22}) \qquad F = \Delta_i \Delta_{i+1} \Delta_{i+2} \ldots \Delta_n \quad (26)$$

, a matriz F é o produto das matrizes Δ_i, os elementos F11 e F22 são seus elementos diagonais, e F_{ij} são os elementos da matriz F.

Na Equação 26 podemos identificar um contínuo de soluções definidas pelo vetor de Bloch da superrede K. As energias nos extremos $\cos(KD) = \pm 1$ definem a largura da minibanda de energia δE_n. A energia central da minibanda E_n, é definida quando $\cos(KD) = 0$.

As funções de onda de cada segmento, $\varphi_{i,n}$, são encontradas a partir dos coeficientes da matriz de transferência $e^{iKz}([A_i B_i], [A_{i+1} B_{i+1}], \ldots)$. Entretanto, mesmo em estruturas nas quais as supercélulas têm grandes dimensões e são pouco acopladas entre si, estas funções são funções delocalizadas, ou seja, devido à periodicidade, a densidade de probabilidade é igual em toda a superrede. Estas funções são chamadas funções de Bloch.

3.5 CÁLCULO DE FUNÇÕES DE ONDA E ENERGIA EM HETEROESTRUTURAS TRIDIMENSIONAIS

Os métodos numéricos, como o método da matriz de transferência, para o cálculo das energias de ligação e funções de onda em heteroestruturas confinadas em apenas uma dimensão (poços quânticos) são muito precisos e computacionalmente eficientes. Entretanto, para estruturas confinadas em duas (fios quânticos) ou três dimensões (pontos quânticos) a extensão destes não é trivial. Entre os problemas adicionados pelas dimensões extras estão a limitação de memória e tempo de processamento, além dos acúmulos de erros numéricos.

Alguns métodos de cálculo tridimensionais foram desenvolvidos utilizando-se o ajuste de condições de contorno. O método de elementos finitos, por exemplo, ajusta a continuidade das funções de onda ao subdividir o espaço em pequenos cubos ou prismas triangulares. Outro método, especialmente desenvolvido para pontos quânticos, explora a simetria cilíndrinca do problema, divide o espaço em discos e ajusta a condição de contorno usando funções de Bessel.

Como existia o interesse em estudar pontos quânticos de qualquer formato, ou seja, SK-QDs piramidais e em forma de lentes e SML-QDs, optamos por utilizar um outro método de cálculo. Neste método, chamado de Split-Operator Method[18, 19], ao invés de encontrarmos as auto-funções e auto-energias, uma função de onda evolve no tempo, e, se esse tempo for complexo, a função de onda acaba por decair em estados estacionários, que são as auto-funções. Esse método se destaca em vários pontos. Além de calcular a evolução temporal da função de onda e não só os estados estacionários, é possível variar todas as propriedades da heteroestrutura (massa efetiva, band offset, gap, etc.) e é possível usar algoritmos paralelos eficientes para fazer estes cálculos de maneira muito mais rápida.

A base física do método é utilizar o operador de evolução temporal (Equação 27) para calcular a evolução de qualquer função de onda de portador no potencial da heteroestrutura[18, 19].

$$\Psi(r, t + \Delta t) = e^{-iH\Delta t/\hbar}\, \Psi(r, t) \tag{27}$$

O operador $e^{iH\Delta t/\hbar}$ pode ainda ser aproximado pelas Equação 28 e Equação 29, quando os passos de tempo (Δt) são pequenos (menor que femtosegundo).

$$e^{iH\Delta t/\hbar}\, \Psi(r, t) = e^{-i(U(r)+P^2/2m^*)\Delta t/\hbar} \tag{28}$$

$$e^{-i(U(r)+P^2/2m^*)\Delta t/\hbar} = e^{-iU(r)\Delta t/\hbar}\, e^{-i\Delta t P^2/2m^*\hbar}\, e^{-iU(r)\Delta t/\hbar} + O(\Delta t^3) \tag{29}$$

Deste modo, o operador da energia potencial $e^{iU(r)\Delta t/\hbar}$ é uma operação muito simples (multiplicação por um escalar) e o operador da

energia cinética $e^{i\Delta t P^2/2m^*\hbar}$ pode ser aplicado de maneira eficiente de duas formas, dependendo da periodicidade espacial do problema ou das condições de contorno. Para sistemas periódicos, ou que possam se comportar como periódicos (por exemplo, sistemas com domínio extensos e funções de onda localizadas longe das bordas), pode-se usar a transformada de Fourier para realizar o cálculo no espaço recíproco, onde o operador da energia cinética (Equação 30) é tão simples como o operador da energia potencial no espaço real.

$$e^{-i\Delta t P^2/2m^*\hbar}\,\Psi(r,t) = e^{-ik^2\Delta t/2m^*\hbar}\,\widehat{\Psi}(r,t) \tag{30}$$

Em sistemas não periódicos, como quando é aplicado campo elétrico externo, podemos utilizar uma linearização desse operador:

$$e^{-i\Delta t P^2/2m^*\hbar} = (1 + iP^2\Delta t/4m^*\hbar)^{-1}(1 - iP^2\Delta t/4m^*\hbar) \tag{31}$$

onde

$$P^2/2m^* = \sum_{n=x,y,z} \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial}{2m^*(n)\partial i}\right) \tag{32}$$

garante a hermiticidade do operador e o efeito da variação da massa efetiva no espaço.

3.5.1 *Implementação*

Apesar da matemática envolvida nesse método ser simples, utilizá-lo no cálculo numérico em heteroestruturas envolve a tomada de diversas decisões que podem influenciar drasticamente na precisão, no tempo de cálculo (de segundos a anos) e na escolha da plataforma (desktop, workstation, cluster...) devido às exigências de memória e número de operações a serem realizadas. A primeira decisão importante é como representar a geometria do problema. Devido à necessidade de poder calcular a função de onda para qualquer geometria, com ou sem a presença de simetrias, optou-se por representar o espaço (ou domínio) de maneira discreta, usando um grade regular. Deste modo, cada pequeno volume cúbico do espaço tem sua própria composição química (GaAs, InAs, AlAs, GaP, GaN..) e portanto diferentes valores de massa efetiva e potencial, ou seja, *gap* e *band offset*. Esta é uma forma de representar o espaço tridimensional que é semelhante ao conceito de *voxel*[20].

Entretanto esta representação do espaço também significa uma enorme quantidade de dados e processamento. Por exemplo, um domínio cúbico de 100 nm de lado com resolução de 1 Å significa 10^9 pontos, ou seja, seriam necessários $3,72$ GB de dados só para armazenar o potencial em cada ponto da heteroestrutura com precisão de ponto flutuante (32 bits). Desta maneira, apenas algumas linguagens de programação são capazes de lidar com esse volume de dados de maneira eficiente.

Dentre as linguagens disponíveis decidimos usar C++11 em ambiente Linux pelos seguintes motivos: compatível com arquitetura desktop x86/x64, alta eficiência, orientação a objetos, reusabilidade do código, gerenciamento e operações diretas em memória (através do uso de ponteiros), grande disponibilidade de bibliotecas livres ou de código aberto para aplicações multiprocessadas/paralelismo, confecção de gráficos, leitura e escrita de arquivos, etc. O paralelismo da execução é muito importante, pois grande parte do custo computacional é devido à manipulação e ao cálculo de matrizes multidimensionais muito grandes. Dessa forma, a execução em multiprocessos foi implementado utilizando a biblioteca OpenMP. Nessa biblioteca de uso livre, variáveis compartilhadas podem ser criadas e tarefas podem ser divididas entre os processadores do sistema adicionando apenas diretivas ao compilador (#PRAGMA) antes de laços, o que torna a paralelização muito simples.

A geometria do problema pode ser definida em um pequeno programa personalizado ou com a ajuda de programa CAD, como o Blender (opensource), e exportada para arquivos do tipo ".stl". A conversão do sólido geométrico para o domínio tridimensional é realizada com auxílio de outra biblioteca gratuita VTK. Cada ponto do espaço (voxel) irá receber um valor de massa efetiva, gap, bandoffset com base na geometria do sólido e o material definido em um arquivo de texto descritivo. A vantagem dessa abordagem é a facilidade em criar e modificar as geometrias como as dos pontos quânticos piramidais, em forma de lente, etc.

Para o cálculo da evolução temporal em sistemas periódicos, é necessário calcular a transformada de Fourier e sua inversa em cada passo de tempo. Apesar da transformada discreta ser uma operação matemática complexa, existem diversas implementações muito eficientes. Optamos por utilizar a biblioteca de código aberto *fftw* (*fast fourier transform of west*) que, além de ser uma das implementações mais rápidas, também é multidimensional e multiprocessada.

No caso dos sistemas não periódicos, foi necessário a implementação de uma solução própria usando o algoritmo de Thomas [21] para a solução de sistemas lineares, pois a aplicação do operador em uma dimensão origina o sistema linear mostrado na Equação 33,

$$\eta' = (1 + iP^2\Delta t/4m^*\hbar)^{-1}(1 - iP^2\Delta t/4m^*\hbar)\eta \tag{33}$$

com a representação matricial mostrada na Equação 34

$$\begin{pmatrix} 1+2\beta & -\beta' & 0 & 0 & 0(-\beta') \\ -\beta' & 1+2\beta & -\beta' & 0 & 0 \\ 0 & -\beta' & 1+2\beta & -\beta' & 0 \\ 0 & 0 & -\beta' & 1+2\beta & -\beta' \\ 0(-\beta') & 0 & 0 & -\beta' & 1+2\beta \end{pmatrix} \eta' = \\ = \begin{pmatrix} 1-2\beta & \beta' & 0 & 0 & 0(\beta') \\ \beta' & 1-2\beta & \beta' & 0 & 0 \\ 0 & \beta' & 1-2\beta & \beta' & 0 \\ 0 & 0 & \beta' & 1-2\beta & \beta' \\ 0(\beta') & 0 & 0 & \beta' & 1-2\beta' \end{pmatrix} \eta \tag{34}$$

onde $\beta = \frac{i\Delta t}{4\hbar\Delta n^2 m^*}$ e $\beta' = \frac{i\Delta t}{4\hbar\Delta n^2}(m^{*-1} + (\Delta n/2)(\partial m^{*-1}(n)/\partial n))$.

Como a solução desse sistema no algoritmo de Thomas é unidimensional, no caso tridimensional é necessário resolver uma dimensão por vez no método conhecido como método implícito da direção alternada ou ADI. Neste método, o passo de tempo é re-dividido e, em cada nova divisão, o sistema da Equação 34 é resolvido em uma direção ao longo de uma linha de pontos. Como mostrado na Figura 21, esse é um processo também altamente paralelizável.

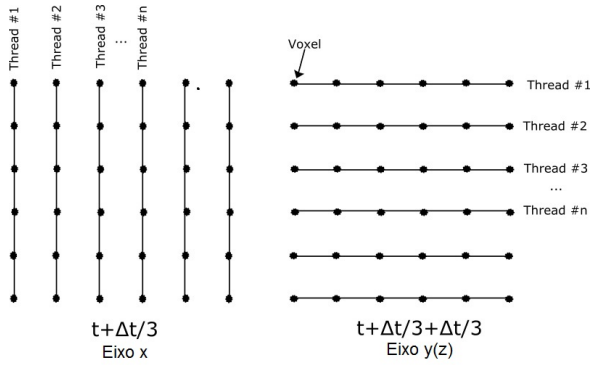


Figura 21: Representação do método implícito da direção alternada - ADI executado de maneira paralela.

É bem conhecido[22] que sistemas x86/x64 (CPU) são muito eficientes para operações gerais, mas não têm a melhor arquitetura para realizar operações em grandes matrizes e vetores. Por esse motivo, nos últimos anos, tem crescido o uso das placas de processamento gráfico (GPU) para este tipo de tarefa, pois estas têm, ao invés de alguns processadores complexos, centenas ou milhares de processadores mais simples apresentando, portanto, a a arquitetura ideal para essas operações repetitivas em grandes vetores e matrizes. Por esse motivo transcrevemos algumas partes críticas do algoritmo para a linguagem CUDA da placas gráficas da nVidia. As aplicações CUDA exigem um compilador separado, mas são facilmente integráveis a aplicações C/C++.

O caso de sistemas periódicos foi o primeiro a ser implementado na placa gráfica. Além das operações básicas com matrizes, a transformada de Fourier também acontece na GPU com a ajuda da biblioteca cuFFT que realiza a transformada de Fourier e sua inversa.

3.5.2 *Cálculo de estados ligados*

Podemos calcular os estados ligados e suas energias também utilizando a evolução temporal da função de onda pelo método descrito. Como já foi demonstrado por Feit[18], Degani[19] e diversos outros autores, a evolução no tempo complexo de qualquer função de onda inicial tende ao estado fundamental do sistema, $\varphi_0(r,t)$, para tempos suficientemente grandes (Equação 35):

$$\lim_{t\to-\infty i} |\Psi(r,t)\rangle = |\varphi_0(r,t)\rangle \tag{35}$$

E pelo processo de ortogonalização de Gram-Schmidt em cada passo temporal, tende-se aos outros estados de maior energia, $\varphi_1(r,t)$, $\varphi_2(r,t)$, $\varphi_n(r,t)$....

$$\lim_{t\to-\infty i} \frac{|\Psi(r,t)\rangle - \sum_{m<n} \langle\Psi(r,t)|\varphi_m(r,t)\rangle\,|\varphi_m(r,t)\rangle}{\sqrt{\langle\Psi(r,t)|\Psi(r,t)\rangle - \sum_{m<n} |\langle\varphi_m(r,t)|\varphi_m(r,t)\rangle|^2}} = |\varphi_n(r,t)\rangle \tag{36}$$

A energia do n-ésimo estado, E_n, é calculada a partir das funções de onda utilizando o operador Hamiltoniano, H:

$$\langle\varphi_n(r,t)|H(r,t)\varphi_n(r,t)\rangle = E_n\,\langle\varphi_n(r,t)|\varphi_n(r,t)\rangle \tag{37}$$

Todos esses algoritmos foram validados através de comparações com outros métodos de cálculo para pontos quânticos de $InAs$ com formato de calotas esféricas ("lens shape"). A Tabela 8 mostra os valores de energia para o primeiro estado ligado para várias alturas de pontos quânticos obtidos por diferentes métodos, onde podemos observar que todos os resultados são compatíveis considerando as pequenas variações decorrentes das imprecisões numéricas advindas da geometria, como a discretização do espaço, e das pequenas variações nos parâmetros físicos dos materiais (massa efetiva e band offset).

A Figura 22 mostra a geometria do QD após a discretização do espaço e as funções de onda calculadas, cuja forma também é equivalente à encontrada na literatura.

Realizamos uma comparação deste método nas suas duas implementações: para CPU e GPU. O tempo de execução de um cálculo de pontos quânticos é mostrado na Tabela 9. Importante salientar que a GPU utilizada é algumas gerações anterior às mais novas GPUs (1/5 da performance média) e a pequena memória da placa gráfica, apenas 1 GB, limitou o problema para a resolução de 128^3 pontos.

Tabela 8: Estado fundamental em pontos quânticos de diversas alturas ($diâmetro = 24\ nm$), calculado por diferentes métodos. Energias em relação à banda de condução do $GaAs$.

Altura do QD	Este método	Ondas ortogonais[23]	Elementos finitos[24]
4 nm	-154 meV	-179 meV	-158 meV
6 nm	-208 meV	-238 meV	-204meV
8 nm	-295 meV	-296 meV	-268 meV

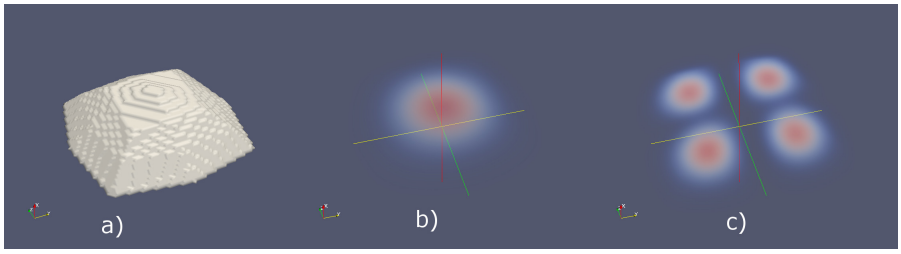


Figura 22: Geometria de um ponto quântico de altura de 6 nm e $diâmetro = 24nm$ (a), funções de onda do estado fundamental (b), e do primeiro estado excitado (c).

Tabela 9: Tempo de processamento para um sistema periódico de 128x128x128 voxels nas diferentes arquiteturas.

Intel i7-2600 16G	nVidia GTS 450 1G
35 s	61 s

3.6 ESPALHAMENTO ELETRÔNICO NAS SUBBANDAS

Algumas das propriedades mais importantes dos fotodetectores podem ser calculadas a partir das funções de onda adquiridas com os métodos descritos anteriormente. Propriedades como responsividade, corrente de escuro e resistência são associadas à taxa de espalhamento dos elétrons de uma subbanda n para outra subbanda m, $W_{n\to m} = \frac{1}{\tau_{n\to m}}$, que é dada pela regra de ouro de Fermi:

$$W_{n\to m} = \frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} \left|< \psi_m|H'|\psi_n >\right|^2 \delta(E_m - E_n \mp \hbar\omega) \tag{38}$$

onde H' é o Hamiltoniano da perturbação considerada. Neste trabalho serão considerados principalmente os Hamiltonianos da interação com fônons e fótons, que tem maior influência na performance dos dispositivos estudados.

3.6.1 *Absorção e fotocorrente: Fotoespalhamento*

O fenômeno de absorção e fotocorrente nas heteroestruturas estudadas ocorre devido ao espalhamento por fótons dos elétrons das subbandas preenchidas para subbandas de energias mais altas. Con-

siderando apenas os efeitos de primeira ordem, o Hamiltoniano da interação com uma onda plana é

$$H' = \frac{e}{m^*}\vec{A}\cdot\vec{p} \tag{39}$$

onde $\vec{A}$ é o potencial vetor da radiação e $\vec{p}$ é o momento eletrônico.

Todavia, para poder calcular as taxas de transição intersubbandas nas estruturas bidimensionais (poços quânticos) são necessárias diversas aproximações e considerações: a aproximação de função envelope

$$\Psi_n = F(\vec{r})_n u_{n0} = \varphi(z)e^{i\vec{k}_{x,y}\vec{r}_{x,y}}u_{n0},$$

a separação da integral[25]

$$< \Psi_m|H|\Psi_n >=< u_{n0}|u_{m0} >< F_m|H|F_n >,$$

e a ortogonalidade das funções de Bloch[26]

$$< u_{m0}|u_{n0} >= \delta_{mn}.$$

Consideramos também a aproximação de que o campo elétrico é constante ao longo da estrutura[27], pois, o comprimento de onda da radiação de interesse é por volta de 1 μm enquanto os poços têm tamanho da ordem de 100 Å. Aplicando todas essas aproximações a taxa de espalhamento será descrita como:

$$W_{n\to m} = \frac{\pi e^2 I_z}{2m^*\omega\epsilon_0 c\sqrt{\epsilon_r}}O_{nm}\int_{E_0}^{\infty}\frac{m^*}{\pi\hbar^2}f(E,E_F(n))(1-f(E+\hbar\omega,E_F(m)))dE \tag{40a}$$

onde $f(E,E_F(n))$ é a função distribuição de Fermi-Dirac

$$f(E,E_F(n)) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F(n)}{k_BT}}+1} \tag{40b}$$

e

$$O_{nm} = \frac{2\hbar}{m^*\omega}\left|\left\langle\varphi_m(z)|\frac{\partial\varphi_n(z)}{\partial z}\right|\right\rangle^2 \tag{40c}$$

I_z é a intensidade de radiação incidente com campo elétrico com componente paralela ao eixo de crescimento, em W/m^2, ω é a frequência angular desta radiação e O_{nm} é um parâmetro adimensional, chamado de força de oscilador. Note que devido à forma de onda livre da função envelope nas direções x e y, apenas a componente z do campo elétrico pode gerar transições entre as subbandas.

3.6.2 *Nível de Fermi* - E_F *e* $E_F(n)$

Nas estruturas bidimensionais estudadas, uma boa aproximação para o cálculo do nível de Fermi, E_F, utiliza a densidade de cargas 2D

dentro do poço, implantadas pela dopagem durante o crescimento, n_{2D}:

$$n_{2d} = \int_{E_0}^{E_\infty} \sum_n \frac{m^*}{\pi\hbar^2} \Theta(E - E_n) \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}} dE \tag{41a}$$

$$n_{2d} = \sum_n \frac{m^* k_B T}{\pi\hbar^2} \left(\frac{E_\infty - E_n}{k_B T} - \ln(1 + e^{\frac{E_\infty - E_F}{k_B T}}) + \ln(1 + e^{\frac{E_n - E_F}{k_B T}}) \right) \tag{41b}$$

onde usamos como energia máxima na integração: $E_\infty \approx E_F + 10 k_B T$, que é uma ótima aproximação. Utilizando as energias calculadas dos estados ligados, a dopagem do poço estipulada durante o crescimento, e sabendo que se trata de um semicondutor degenerado, o único parâmetro desconhecido na equação acima é a energia de Fermi que pode ser obtida numericamente. Entretanto, o valor obtido é válido para apenas situações de equilíbrio.

Quando é considerado o espalhamento de portadores entre as subbandas, seja por fotoespalhamento ou espalhamento por fônons, o número de portadores em cada subbanda é dependente destas taxas de transição. Sabendo que o tempo de espalhamento dentro de cada subbanda é muito menor que o tempo de espalhamento entre elas, podemos então aproximar a distribuição de portadores em cada subbanda por distribuições independentes de Fermi-Dirac com uma energia de Fermi associada a cada subbanda n: $E_F(n)$.

3.6.3 *Espalhamento por fônons*

O espalhamento de portadores pelos fônons da rede cristalina é responsável por diversos efeitos negativos nos dispositivos de interesse, entre eles o aumento da corrente de escuro e a diminuição da resistência diferencial sem tensão. No entanto, também é responsável pelo decaimento não radiativo nos dispositivos de cascata quântica. Nos materiais semicondutores do grupo III-V, que possuem fônons ópticos devido ao caracter iônico da ligação entre os elementos do grupo III e do grupo V, os fônons ópticos longitudinais (LO) são os mais influentes nos fenômenos de interesse no intervalo de temperaturas de operação usual dos fotodetectores.

Da mesma maneira que a interação com os fótons, a taxa de espalhamento por fônons é calculada utilizando a regra áurea de Fermi (Equação 38). O Hamiltoniano para interação com os fônons ópticos longitudinais (com número de onda $\vec{K}$) é dado pela equação [25]:

$$H' = e \sum_{\vec{K}} \left(\frac{\hbar\omega P}{2|\vec{K}|^2} \right)^2 \frac{e^{-i\vec{K}\vec{r}}}{V^{\frac{1}{2}}} \tag{42a}$$

$$P = \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s} \tag{42b}$$

onde ϵ_s e ϵ_∞ são, respectivamente, a permissividade em baixa- e alta-frequência e V é o volume da interação. Usando o formalismo descrito por Harrison[25] para integração em todos os números de onda de fônons LO, a taxa de espalhamento é dada pelo conjunto de equações:

$$\Upsilon = \frac{2m^* e^2 w_{LO} P}{(2\pi)^2 \hbar^2}(N_0 + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2}) \tag{43a}$$

$$N_0 = \frac{1}{e^{\frac{\hbar w_{LO}}{k_B T}} - 1} \tag{43b}$$

$$W_{n\to m} = \frac{\Upsilon}{2}\Theta\left(|\vec{k}_i|^2 - \frac{2m^*\Delta}{\hbar^2}\right)\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\pi|G_{nm}(K_z)|^2}{\sqrt{K_z^4 + 2K_z^2\left(2|\vec{k}_i|^2 - \frac{2m^*\Delta}{\hbar^2}\right) + \left(\frac{2m^*\Delta}{\hbar^2}\right)^2}} dK_z \tag{43c}$$

$$\Delta = E_m - E_n \mp \hbar w_{LO} \tag{43d}$$

No sinal $\mp$, o sinal superior (-) corresponde à absorção de fônons e o inferior (+) à emissão. A função Θ corresponde à função degrau de Heaviside, que tem a função de garantir a conservação de energia do processo (a energia inicial é igual a $E_n + \hbar^2|\vec{k}_i|^2/2m^*$), onde $\vec{k}_i$ é o momento eletrônico na direção xy, w_{LO} a frequência angular característica dos fônons longitudinais óticos do material. $G_{nm}(K_z)$ é comumente referido como fator de forma:

$$G_{nm}(K_z) = \int \varphi_f^* e^{izK_z} \varphi_i dz \tag{44}$$

onde φ_i e φ_f são as funções envelope inicial e final, respectivamente.

4

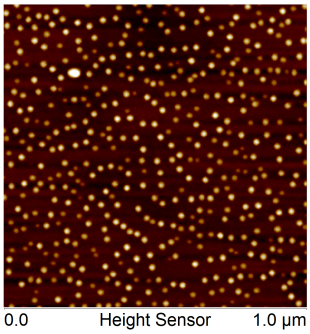
PONTOS QUÂNTICOS DE InAlAs DE ALTA DENSIDADE

Apesar dos grandes esforços para o desenvolvimento de fotodetectores baseados em pontos quânticos, QDIPs, a performance desses dispositivos encontra-se distante da eficiência e da detectividade teorizada. Uma das razões deste déficit é a limitação imposta pelo processo de auto-formação dos pontos quânticos gerados pela tensão na rede cristalina. O modo de crescimento Stranski-Krastanov, onde há uma relação pouco flexível entre densidade e tamanho dos pontos, leva a pontos quânticos de $InAs$ cuja densidade raramente ultrapassa $10^{11} cm^{-2}$. Com essa densidade, a cobertura da superfície pelos pontos quânticos é baixa (ver Figura 23), o que leva a uma baixa absorção e consequentemente a uma detectividade menor que a idealizada[7].

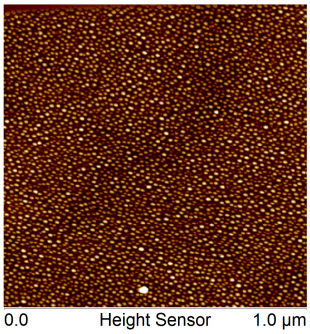
A baixa densidade é também um dos maiores entraves na performance de muitos outros dispositivos baseados em pontos quânticos, como lasers e células solares, o que levou a muitos esforços para a melhoria desta propriedade. Uma das melhores técnicas para aumentar a densidade foi desenvolvida por Maximov et al [28] e consiste no crescimento de pontos quânticos da liga ternária $In_xAl_{1-x}As$, onde se espera que a baixa mobilidade superficial dos átomos de Al e a dimuição da tensão na rede cristalina aumente a densidade dos pontos auto-formados. Estes pontos podem ser usados como percusores de outros pontos quânticos em outras composições através da propagação da tensão e defeitos, inclusive na formação de pontos de $InAs$. Maximov usou esta técnica na produção de QDs de $InAs$ de alta densidade e melhorou algumas propriedades de lasers para o comprimento de onda de $1,2\ \mu m$. Entretanto, até onde sabemos, esta técnica ainda não foi aplicada em fotodetectores de radiação infravermelha.

Usando as condições usuais para o crescimento de pontos de $InAs$ de alta densidade, isto é, pressão equivalente de As_2 de $1,0 \cdot 10^{-6}$ Torr e taxa de crescimento entre $0,1$ e $0,16$ MC/s, foram crescidas diversas amostras de pontos quânticos: monocamadas de pontos quânticos de $InAs$, de $In_{0,7}Al_{0,3}As$ assim como bicamadas de QDs, com uma camada de pontos de $InAs$ acoplados a uma camada de pontos de $In_{0,7}Al_{0,3}As$ (localizados abaixo deles). A espessura da camada de separação ($GaAs$) foi variada entre 40 e 200 Å, para estudar a influência da sua espessura sobre a densidade e qualidade dos pontos. Durante o crescimento, foi observado no padrão de difração RHEED que os pontos de $InAlAs$ começavam a ser formados a partir da deposição de $2,7$ monocamadas de material enquanto que os pontos de $InAs$ acoplados eram formados um pouco antes das habituais $1,7$ monocamadas. Deste modo, no crescimento dos pontos quânticos com 30% de Al, foram empregadas $3,2$ MC daquele material enquanto que para os pontos de $InAs$ foram usadas $2,0$ MC. Os QDs de $InAs$ usados como referência foram obtidos pela deposição de $2,4$ MC.

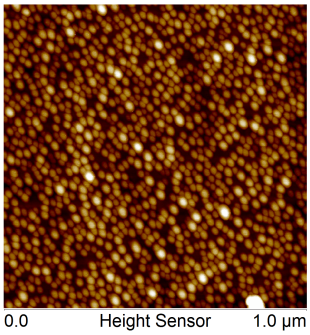
A análise da densidade e do tamanho dos pontos quânticos, assim como do número de centros relaxados foi então realizada utilizando a técnica de microscopia de força atômica (AFM) no modo de contato intermitente. Nestas imagens, foram encontradas densidades entre 2 e $3 \times 10^{11} cm^{-2}$ para os pontos de $In_{0,7}Al_{0,3}As$, que apresentavam alturas entre 1,5 e 3 nm, e $1,3 \times 10^{11} cm^{-2}$ para os pontos de $InAs$ acoplados a camada de $In_{0,7}Al_{0,3}As$ com separação de 40 Å, com média de 4 nm de altura. Os pontos de $InAs$ nas camadas acopladas por uma maior distância e a amostra de referência ($InAs$ puro) mostraram densidades similares à comumente encontrada: $5-7 \times 10^{10} cm^{-2}$. Ou seja, os pontos quânticos de $InAlAs$ tem densidades de 3 a 4 vezes maiores que os QDs de $InAs$ convencionais e foram capazes de dobrar a densidade dos pontos de $InAs$ fortemente acoplados. Não foi observado aumento do número de pontos relaxados.



(a) QDs de $InAs$, densidade de $5 \times 10^{10} cm^{-2}$.



(b) QDs de $InAlAs$, densidade de $2,5 \times 10^{11} cm^{-2}$.



(c) QDs de $InAs/InAlAs$, densidade de $1,3 \times 10^{11} cm^{-2}$.

Figura 23: Microscopia de força atômica de amostras com os pontos quânticos estudados

Procurando investigar o ganho na performance dos QDIPs usando os pontos quânticos descritos, produzimos dispositivos baseados em uma estrutura contendo 30 camadas ativas de pontos quânticos de $In_{0,7}Al_{0,3}As$ ou 30 bicamadas ($InAs/In_{0,7}Al_{0,3}As$) acopladas. A dopagem em cada camada foi escolhida de forma a ter 4 impurezas doadoras (Si) para cada ponto quântico que irá absorver radiação, ou seja, $1,0 \times 10^{12} cm^{-2}$ e $5,2 \times 10^{11} cm^{-2}$ para os pontos de $InAlAs$ e $InAs/InAlAs$, respectivamente. Para esta estimativa usamos as densidades obtidas nas imagens de AFM, e consideramos que no sistema

de pontos de InAs/InAlAs apenas os pontos de InAs, que têm o potencial mais profundo, são ocupados e portanto irão absorver radiação. O número de 4 elétrons por ponto quântico foi escolhido com base na comparação entre detectividades de amostras anteriores com estruturas parecidas, uma vez que as amostras com 4 impurezas tinham melhor detectividade que amostras sem dopagem ou com 2 impurezas por ponto. Também levou-se em conta a disponibilidade de amostras antigas com mesma dopagem para comparação. Apesar de se considerar que o ideal é manter a ocupação de 2 elétrons por ponto quântico[29] (no nível fundamental), não existe um consenso na literatura[30] sobre a dopagem nominal, visto que nem todas as impurezas são incorporadas e/ou ionizadas, transferindo assim apenas parte dos elétrons para os QDs. O restante da estrutura é composta de contatos de n+ GaAs (valores de dopagem acima da transição de Mott tornando o GaAs metálico) com 1 μm de espessura e separados da região ativas por barreiras de 400 Åde $Al_{0,20}Ga_{0,80}As$ para redução da corrente de escuro.

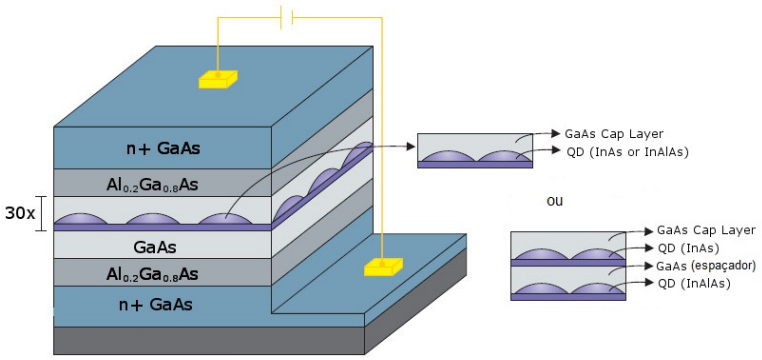


Figura 24: Representação da estrutura das camadas epitaxiais utilizadas nos QDIPs testados.

Estruturas semelhantes de fotodetectores de pontos quânticos já haviam sido utilizadas em nosso laboratório. Desta forma, selecionamos uma dessas contendo apenas pontos convencionais de InAs para ser usada como referência. Usualmente, nesta estrutura, o pico principal de absorção é associado à absorção de radiação pelos elétrons confinados no estado fundamental dos pontos quânticos e transição deles para o contínuo da banda de condução com energia superior a da barreira de AlGaAs situada ao lado dos contatos.

O espectro da fotocorrente para os dispositivos fabricados pode ser visto na Figura 25, onde o pico de fotocorrente observado é semelhante ao do QDIP usado como referência, em torno de 4 μm. Isso corresponde à energia entre os estados ligados do ponto quântico e o topo da barreira de $Al_{0.2}Ga_{0.8}As$ próxima dos contatos. No dispositivo com bicamadas, observa-se apenas um pico com comprimento de onda intermediário entre o dispositivo de referência com QDs de InAs e o dispositivo com somente QDs de InAlAs. Isso indica que os fenômenos de absorção acontecem preferencialmente nos pontos quânticos de InAs, que têm potencial mais profundo e portanto ar-

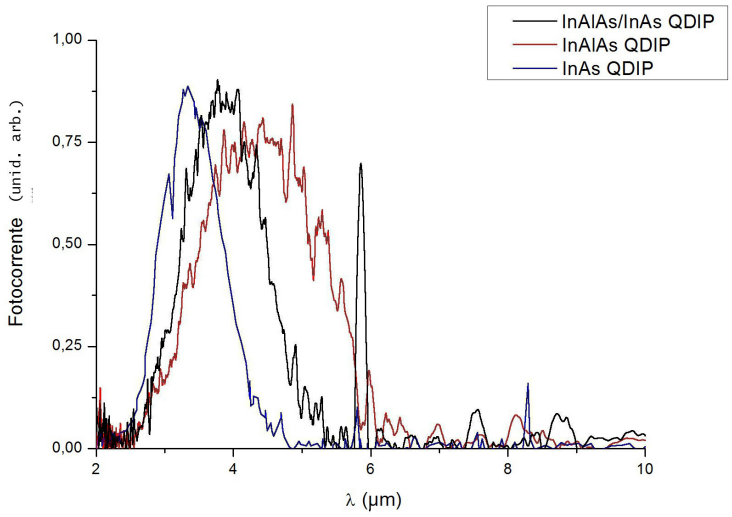


Figura 25: Espectro de fotocorrente dos QDIPs contendo pontos de InAlAs medidos por FTIR. Os picos mais estreitos ($< 0,2\mu m$) advém de ruídos do sistema de medidas.

mazenam a maioria dos portadores em equilíbrio, e não nos pontos de InAlAs (um processo semelhante ao que ocorreu com os dispositivos laser desenvolvidos por Maximov). Além do menor comprimento de onda, na comparação entre o dispositivo com bicamada e o de InAlAs, também observa-se menor largura a meia altura do pico de fotocorrente no caso da bicamada. Isso acontece pois, os pontos quânticos de InAs são maiores e mais homogêneos em tamanho, e a variação de tamanho tem mais influência na variação dos níveis de energia quando os pontos são menores.

Na análise da intensidade da fotocorrente em função da tensão aplicada (BIAS), Figura 26, foi observado um intenso sinal fotovoltaico (sem aplicação de tensão), o que é incomum nos QDIPs de InAs, onde o sinal fotovoltaico é geralmente muito pequeno e pouco útil. A grande vantagem do modo fotovoltaico é que, sem a aplicação de tensão, a maior fonte de ruído, que normalmente provém da corrente de escuro, não contribui de maneira significativa. Deste modo, observamos na mesma Figura 26 que, além da presença do sinal fotovoltaico intenso, a melhor detectividade do dispositivo acontece também sem a aplicação de tensão.

Para entender as razões desse novo efeito fotovoltaico, que normalmente é associado a assimetrias na heteroestrutura, foram realizadas medidas complementares da geometria destes pontos utilizando microscopia eletrônica de transmissão no modo de varredura (STEM) em espalhamento de alto ângulo (high-angle annular dark-field imaging - HAADF). Em uma das imagens obtidas, é possível obter com resolução atômica o tamanho dos QDs e obter uma estimativa do perfil de composição pelo contraste de peso atômico observado: enquanto o tom médio é característico do GaAs, tons mais claros indicam presença de In, e tons mais escuros a presença de Al. No entanto, para interpretar corretamente a escala de cinza da imagem, devemos levar

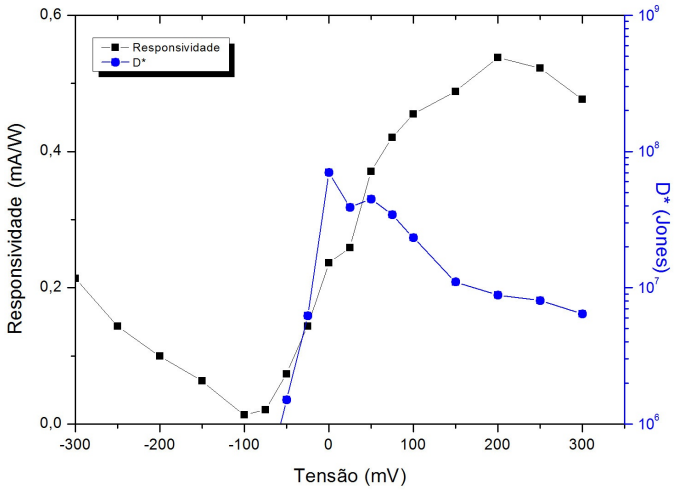


Figura 26: Responsividade total (com corpo negro a 800K) e detectividade do QDIP contendo apenas pontos quânticos de InAlAs.

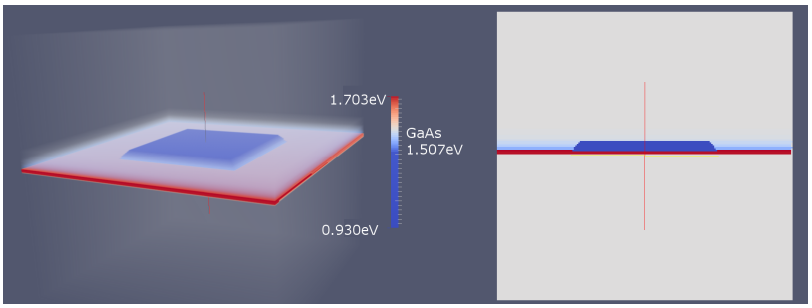


Figura 27: Potencial da banda de condução estimado e usado no cálculo das energias e funções de onda.

em consideração alguns fatos conhecidos sobre o crescimento epitaxial desses materiais. Devido à alta mobilidade superficial dos átomos de In e devido à diferença entre o parâmetro de rede do InAs e o do substrato de GaAs, os átomos de In apresentam forte segregação superficial, e levam a camadas epitaxiais com composições alteradas e bem documentadas na literatura[31, 32]. De maneira oposta, o AlAs tem rede cristalina com mesmo parâmetro de rede do GaAs, e os átomos de Al tem baixa mobilidade superficial. Deste modo, apresenta taxas de segregação muito menores, que podem ser desprezadas.

Considerando essas informações, fizemos algumas hipóteses para estimar o perfil composicional e a estrutura de bandas dos QDs de InAlAs: 1) O Al , nominalmente depositado em concentração de 30%, é restrito à wetting layer inicial, que foi estimada em 2 MC de espessura, com base na imagem de STEM e na espessura crítica medida pelo RHEED (2,7 MC). 2) Graças à diferença entre as mobilidades superficiais dos átomos de In e Al, apenas o In participa da formação dos pontos quânticos. Deste modo, após a segregação durante a sua cobertura, o ponto quântico é formado principalmente pela liga $In_xGa_{1-x}As$, com x a ser determinado. 3) A wetting layer (já com segregação) de $In_yGa_{1-y}As$ tem o perfil composicional de In

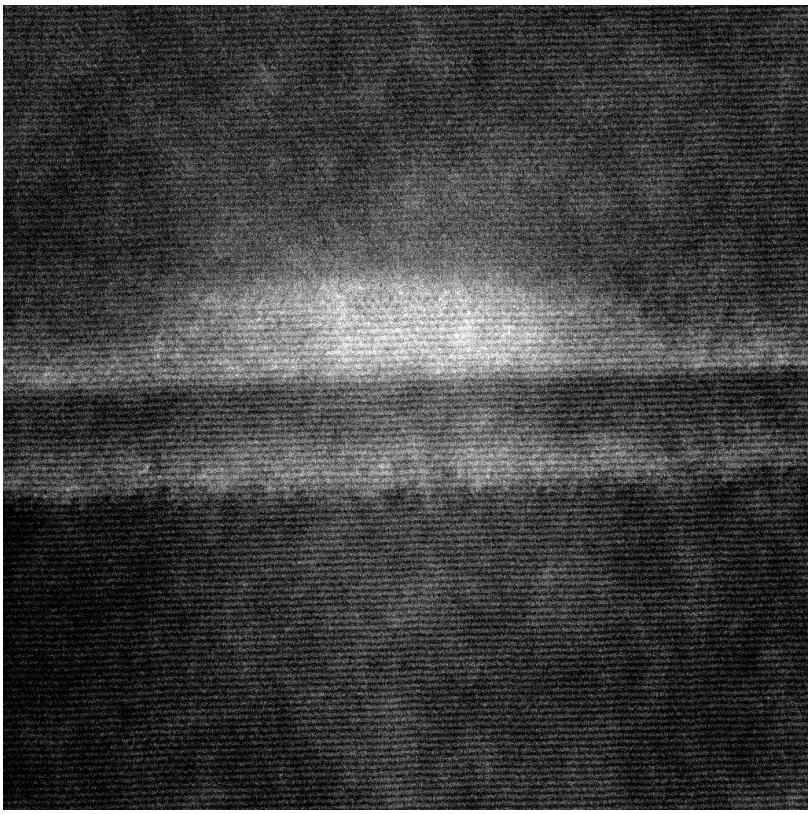


Figura 28: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM) de pontos quânticos de $InAs$ e $InAlAs$ acoplados (lamela retirada do QDIP testado).

semelhante ao medido por Koenraad[33, 31] em pontos quânticos de $In_{0,7}Ga_{0,3}As$, com $y = 20, 19, 16, 10, 8, 6, 4, 2, 2, 1\%$ de In. As dimensões encontradas para o ponto de $InAlAs$ (1,8 nm de altura e 20 nm de base) e para o ponto de $InAs$ acoplado (4,2 nm de altura e 24,3 nm de base) nas imagens de STEM são coerentes com as dimensões médias encontradas pelo AFM, levando em consideração a evolução da geometria durante a cobertura do ponto quântico e a convolução entre a ponta do instrumento e o ponto quântico na determinação da base.

O potencial referente à banda de condução do ponto quântico de $InAlAs$, estimado conforme as considerações acima, pode ser visto na Figura 27. Nele, a wetting layer, ao contrário do usual, atua como uma barreira de potencial de 200 meV. Esta sequência de barreiras restringe os elétrons aos níveis de energia do contínuo no período em que foram gerados, reduzindo a eficiência como dispositivo fotocondutivo, mas possibilitando os mecanismos fotovoltaicos.

Utilizando o método de dinâmica quântica em 3D (Capítulo 3), simulamos os estados de elétrons e buracos desta estrutura para comparação com medidas de fotoluminescência. Nesse processo, podemos ainda simular a geometria e composição que mais se adequam aos dados experimentais. Devido ao pequeno tamanho dos pontos de $InAlAs$, verificamos que os elétrons encontram-se ligados ao ponto por energias menores que 10 meV, para a maioria das composições de QDs testadas. Como essa energia é da ordem da precisão do cálculo,

restringiremos nossa análise à constatação de que o elétron encontra-se em um estado quase ligado, com função de onda estendida. Deve-se ressaltar que neste cálculo, uma série de efeitos físicos de menor importância (tensão no $GaAs$, potencial piezoelétrico, potencial coulombiano etc.) são relevados, além das imprecisões teóricas e experimentais dos gaps, massas efetivas, etc. Graças à maior massa efetiva, o buraco pesado tem um estado ligado mais profundo. Usando a medida de fotoluminescência a 77 K como referência (Figura 29), encontramos que a composição que melhor reproduz a energia encontrada é $In_{0,5}Ga_{0,5}As$ com a energia do buraco pesado de 165 meV (77 K). Na literatura foi possível encontrar QDs com composição e tamanho semelhantes, cuja fotoluminescência tem a mesma energia [34]. Entretanto, não foi possível encontrar muitas referências sobre o comportamento da emissão interbanda em função da temperatura em casos onde o elétron é fracamente ligado ao ponto[35], principalmente sobre as tendências da intensidade e largura a meia altura do pico de fotoluminescência.

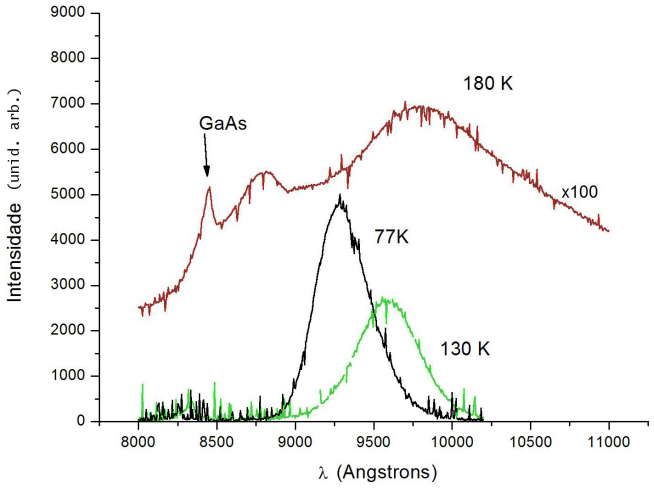


Figura 29: Espectro de fotoluminescência de uma amostra com pontos quânticos de $InAlAs$ a 77, 130 e 180 K. Excitação com 660nm/100mW.

Com base na geometria e composição estimadas, propomos o mecanismo de fotocorrente em modo fotovoltaico para nossas estruturas contendo pontos de $InAlAs$ esquematizado na Figura 30. Neste mecanismo, a wetting layer funciona como uma barreira para os elétrons no contínuo, enquanto que os pontos quânticos, devido ao estado quase ligado que se estende por parte do próprio período e parte do anterior, funcionam como extratores dos elétrons do período em que foram excitados para o período seguinte da estrutura. A adição da camada de pontos quânticos de $InAs$ teria apenas a função de modificar o comprimento de onda e a energia de ativação ao fornecer um nível ligado mais profundo em cada período. A excitação para o contínuo ocorre do nível fundamental do ponto quântico de $InAlAs$ ou do nível fundamental mais profundo ($InAs$) no sistema de bicamadas (Figura 30). As recombinações possíveis nesse sistema são dos níveis

mais energéticos para os menos energéticos dos pontos quânticos em um mesmo período ou do período seguinte (Figura 30) resultando na fotocorrente.

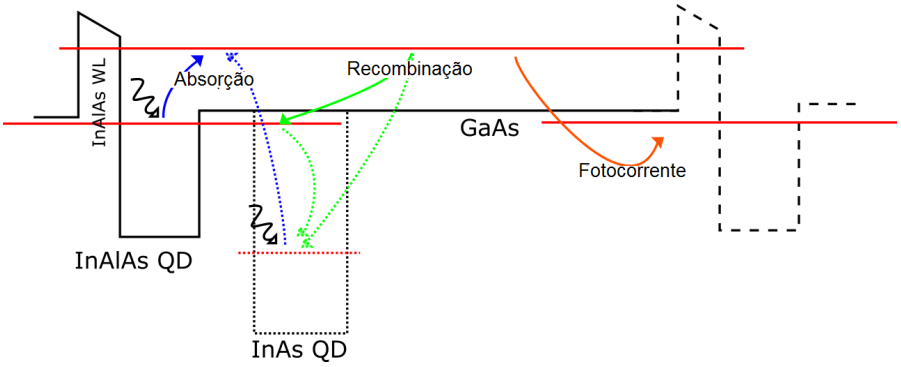


Figura 30: Mecânismo de transporte de elétrons na fotocorrente.

Analisando agora o dispositivo como fotodetector fotovoltaico, os parâmetros mais importantes passam a ser a responsividade e a resistência sem tensão. Nas duas amostras, com e sem a camada de $InAs$, a responsividade é muito similar, tornando-se iguais a 77 K. Entretanto, a resistência da amostra com apenas pontos de $InAlAs$ tem uma abrupta queda próximo a esta temperatura (Figura 31), devido à baixa energia do seu estado ligado, e portanto menor energia de ativação. Deste modo, os dispositivos com QDs de $InAs + InAlAs$, mantêm menor ruído e consequentemente melhor detectividade acima de 77 K.

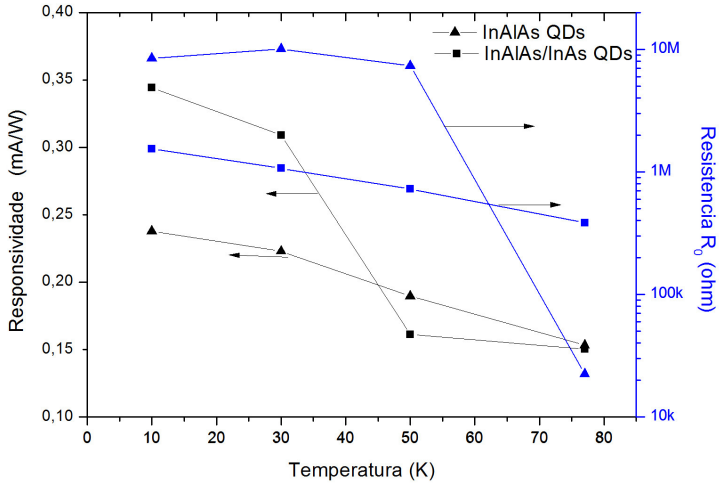


Figura 31: Responsividade e resistência dos QDIPs em função da temperatura.

Ambos os dispositivos têm o ruído atribuído a dois principais mecanismos: ruído térmico (ou Johnson) e ruído de geração-recombinação de portadores (G-R), pois, sem a aplicação de tensão, não há corrente de escuro e o ruído *shot* associado. Na Figura 32, é possível observar uma comparação entre o ruído medido e o ruído térmico equivalente

as resistências medidas. Nota-se que o ruído G-R é dominante (devido à média geométrica do ruído) até a temperatura de 77 K quando a queda abrupta de resistência causa a inversão. Durante as medidas de ruído, também foi observado que o ruído 1/f, quando é feita aplicação de tensão, é muito intenso até mesmo em frequências da ordem de 1 KHz, o que não é usual em dispositivos convencionais baseados em QDs de InAs. Este ruído é ainda mais proeminente nos dispositivos com bicamadas, indicando que a inclusão da camada de pontos quânticos acoplados pode ter induzido um número maior de defeitos e centros de recombinação[13], principal causa desse tipo de ruído.

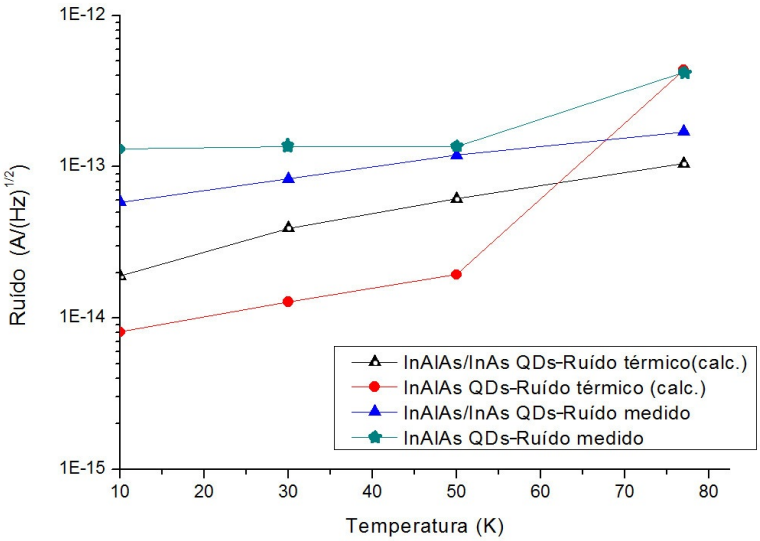


Figura 32: Ruído medido e ruído térmico calculado (com base na resistência R_0 medida) dos QDIPs em função da temperatura.

As detectividades dos dispositivos fotovoltaicos desenvolvidos podem ser observadas em diversas temperaturas na Figura 33, em conjunto com a detectividade do QDIP de InAs usado como referência.

Apesar das menores detectividades obtidas pelos novos dispositivos, deve-se considerar que estes ainda não tiveram crescimento, dopagem e estrutura de bandas otimizados como os QDIPs convencionais. Além disso, a diferença observada tende a diminuir para temperaturas mais altas. É usual que dispositivos fotovoltaicos operem a temperaturas mais altas que seus análogos fotocondutivos. Algumas propostas de melhoramento para aproveitar o novo modo de operação incluem: aumento na dopagem, pois espera-se que isso leve a um aumento da fotocorrente sem grande aumento na resistência ou ruído; ou ainda melhoria na estrutura de bandas da região extratora para aumentar a responsividade. Entre as modificações possíveis na região extratora está a inclusão de novos poços de potencial no final da região extratora, usando a própria dopagem[36] ou poços quânticos de InGaAs[37] com o objetivo de aumentar a interação dos elétrons fotoexcitados com o período seguinte e evitar que esses recombinem no mesmo período da excitação.

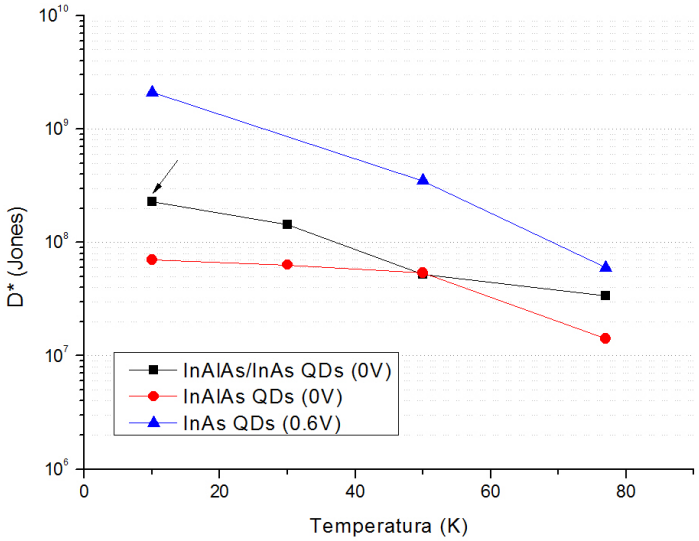


Figura 33: Detectividade em função da temperatura e comparação com o QDIP fotocondutivo de referência.

5

PONTOS QUÂNTICOS DE SUBMONOCAMADA - SML-QD

Na introdução do Capítulo 4, já discutimos os problemas causados pelas limitações na densidade dos pontos quânticos de InAs auto-formados pelo processo de Stranski-Krastanov. Além da proposta de uso dos pontos quânticos de InAlAs apresentada no Capítulo 4, encontramos outra proposta na literatura ao problema da densidade. Zhukov *et al.*[38] sugeriram que, usando a deposição de frações de monocamadas (submonocamadas) de InAs sobre GaAs, seriam formadas ilhas de InAs com alta densidade, e que essas ilhas poderiam ser empilhadas naturalmente, devido à tensão, se separadas por poucas camadas de GaAs (Figura 34). Esse empilhamento seria capaz de gerar pontos quânticos com densidade muito alta e com a altura determinada pelo número de empilhamentos, o ponto quântico de submonocamada (*Submonolayer Quantum Dot*) - SML-QD.

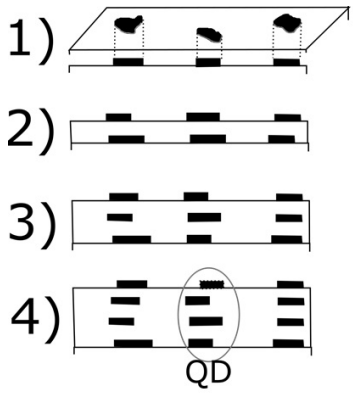


Figura 34: Ilustração da formação dos SML-QDs.

O sucesso desta técnica foi comprovado em dispositivos laser[38, 8, 39] que tiveram várias características superiores ao lasers convencionais de QDs de InAs (Stranski-Krastanov QDs, SK-QDs). A partir destes resultados, Ting *et al* [40, 41] aplicaram a mesma técnica de crescimento de SML-QDs em fotodetectores de radiação infravermelha. Além da maior responsividade[41], devido à alta densidade superficial dos SML-QDs, esses fotodetectores mostraram também maior sensibilidade à radiação de incidência normal, pois os SML-QDs têm maior razão de aspecto (altura/largura). Entretanto, até a data de inicio deste trabalho poucas informações haviam sido compiladas sobre o crescimento e as propriedades básicas deste tipo de estrutura fora dos dispositivos.

5.1 CRESCIMENTO E PROPRIEDADES ÓTICAS

O primeiro passo foi determinar em quais condições de crescimento são formadas as pequenas ilhas bidimensionais de InAs. Na superfície do substrato, onde ocorre o crescimento e onde há uma interface entre o material cristalino tridimensional e a fase gasosa (Arsênio molecular em excesso), a superfície é reorganizada de forma a reduzir a energia livre da superfície. Este é um processo dinâmico, com diversas mudanças ao longo do tempo no número (e distribuição) de ligações pendentes, de degraus e nas densidades de ilhas. Deste modo, a maneira como a superfície do cristal absorve o As ambiente e o incorpora, tornando-se assim uma superfície mais estável, depende principalmente da pressão parcial de As_2 ou As_4 e da temperatura da superfície. A Figura 35 mostra as células unitárias de superfície das reconstruções de superfície mais comuns durante o crescimento epitaxial do GaAs e de alguns outros arsenetos.

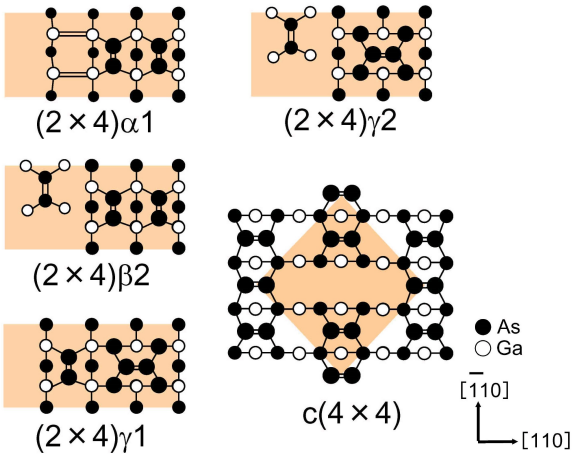


Figura 35: Reconstrução da superfície nas condições de temperatura e pressão normalmente usadas no crescimento epitaxial por MBE ($BEP_{As} = 10^{-7}$-10^{-6} $T = 450 - 650°C$).[1].

Como a incorporação do Ga, In e outros elementos durante o crescimento depende de uma intrincada sequência de quebras e restruturações de ligações químicas, a reconstrução da superfície pode influenciar drasticamente a qualidade do crescimento epitaxial: número de defeitos, incorporação de impurezas anfotéricas, etc. Deste modo, é importante ter mecanismos para conhecer a situação das superfícies durante o crescimento. Além de fornecer as taxas de crescimento, o RHEED pode também fornecer informações a respeito da estrutura cristalina da superfície e sua qualidade através das características do padrão de difração produzido pelo espalhamento eletrônico da superfície. Quando suficientemente lisa, uma superfície com as células unitárias esquematizadas na Figura 35 apresenta padrão de difração na forma de tiras, com número e intensidade dependentes da periodicidade da célula unitária de superfície em relação à célula unitária tridimensional. A Figura 36 demonstra como o RHEED foi utilizado na identificação destas reconstruções.

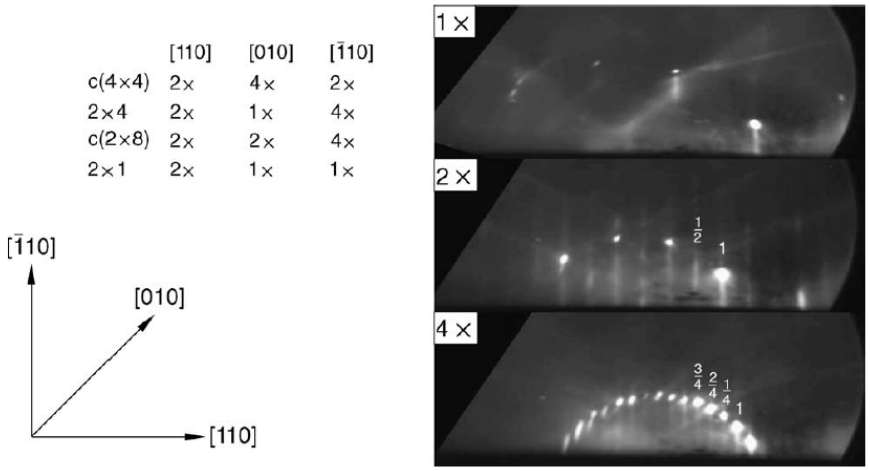


Figura 36: Padrão de difração do RHEED conforme a reconstrução da superficie[1].

É possivel encontrar na literatura alguns diagramas de fase para a reconstrução de superfície de diversos materiais do grupo III-V. Entretanto, esses diagramas variam de acordo com as condições experimentais: fonte de As_2 ou As_4, método de medição de temperatura e pressão parcial. Em nosso sistema encontramos as condições em que a transição da reconstrução (2x4) para a c(4x4) é observada. Essas condições, representadas na Figura 37, se mantiveram estáveis em vários crescimentos durante vários meses e foram próximas da descrita na literatura, mesmo usando As_2 como fonte.

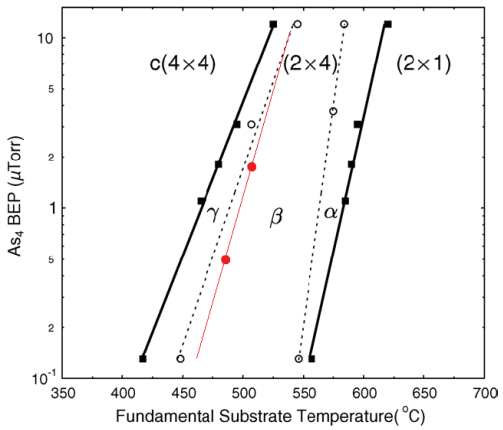


Figura 37: Diagrama de fases da superfície de GaAs. Pontos em vermelho representam os pontos encontrados em nosso sistema com As_2 quando comparados às condições encontradas na literatura[1]. Pressão de fundo (BEP) estimada pela pressão da câmara de crescimento.

Analisando a literatura, encontramos os estudos realizados por Joyce *et al*[42] sobre superfícies de InAs e GaAs usando a técnica STM *in situ*. Neste estudos determinaram que existem dois mecanismos bem distintos de adsorção de átomos de In sobre GaAs durante a formação da primeira monocamada. Quando a superfície se encontra na reconstrução c(4x4), os átomos de In são incorporados na primeira camada

de $GaAs$ assim que encontram a superfície, substituindo os átomos de Ga e compondo uma liga de $InGaAs$. Portanto, neste caso, os átomos de In têm distribuição aleatória na superfície e nenhuma ilha é criada[2]. Quando na reconstrução (2x4), os átomos de In são incorporados na superfície, ligando-se aos dimeros de As sobre a primeira camada de $GaAs$, desta vez nucleando ilhas[2] de In. A Figura 38 mostra como ocorre o inicio da formação da primeira monocamada na reconstrução c(4x4) e (2x4).

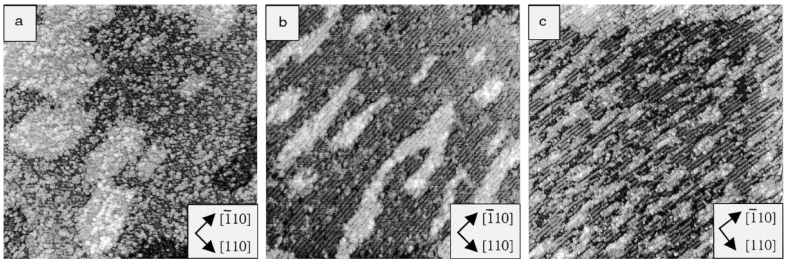


Figura 38: Imagens de STM de InAs crescendo sobre GaAs [2]. A figura a) mostra a superfície em crescimento sobre a reconstrução c(4x4). As figuras b) e c) mostram o crescimento sobre a reconstrução (2x4) com taxas de crescimento de 0,015 e 0,068 MC/s, respectivamente.

Portanto, para o crescimento de SML-QDs são necessárias pressões de As_2/As_4 muito menores que aquelas usadas geralmente(BEP cerca de uma ordem de grandeza menor) e temperaturas mais baixas afim de recuperar a reconstrução (2x4). No caso do crescimento por MBE, as pressões e temperaturas necessárias para as reconstruções desejadas podem ser obtidas com a ajuda do RHEED, como foi mostrado na Figura 36 e Figura 37.

Lendentsov e colegas[8] estudaram a influência da temperatura no processo e o tempo necessário para o equilíbrio do tamanho e da forma das ilhas. Eles estimaram que após interromper o crescimento, 10 s é o tempo necessário para a estabilização do tamanho das ilhas e que a 480° C as ilhas têm em torno de 30 Å de diâmetro enquanto que a 350° C as ilhas têm em torno de 70 Å. Bell *et al*[43] estabeleceram uma relação entre tamanho e densidade em função da fração de monocamada de In depositada, mostrando que o tamanho das ilhas é preservado na direção [110] com um pequeno aumento na direção [$\bar{1}$10]. Portanto, até que a densidade de ilhas cresça a ponto de começar a unir as ilhas vizinhas (>0,6 monocamadas) o aumento da fração de monocamada de In depositada resulta no aumento da densidade de ilhas mas um pequeno aumento no tamanho delas.

Usando o conhecimento prévio descrito anteriormente, crescemos diversas amostras, para realizar um estudo sobre as condições de crescimento e propriedades ópticas dessas estruturas. As propriedades ópticas são fundamentais no estudo de crescimento de novos materiais pois estudos com microscopia (microscopia de varredura por tunelamento em seção transversal (*Cross-section Scanning Tunneling Microscopy*) (X-STM) e microscopia eletrônica de transmissão em alta-

resolução (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) (HRTEM)) são complicados, custosos e levam muito tempo.

Todas as amostras para esses estudos continham 10 períodos com 0,5 ou 0,35 monocamadas de InAs separadas por 2,65 monocamadas de GaAs. Usamos 30 s de intervalo antes da deposição de GaAs e 20 s de intervalo antes do InAs para aguardar o equilíbrio no tamanho das ilhas e rugosidade da superfície de GaAs. Uma amostra com um poço quântico de InGaAs (Célula de In e Ga abertas simultaneamente), com largura e composição média de In semelhantes, foi crescida para comparação. O poço quântico foi crescido nas condições usuais de crescimento de QWs e SK-QDs: reconstrução de superfície c4x4 rica em arsênio, substrato a 500° C e taxas de crescimento de 0,9 MC/s para GaAs e 0,15 MC/s para InAs. As amostras de SML-QDs foram crescidas entre 480° C e 500° C com taxas de crescimento de 0,1 MC/s para GaAs e 0,016 ML/s para InAs; reconstrução (2x4) e pressão de As_2 um pouco abaixo do limite de transição da reconstrução (2x4) para c(4x4) mas ainda com crescimento rico em arsênio.

O espectro de fotoluminescência (PL) medido com laser de 535nm de uma das amostras de SML-QDs pode ser observado na Figura 39 e é similar em comprimento de onda e largura para todas as mostras, inclusive a amostra com poço quântico homogêneo.

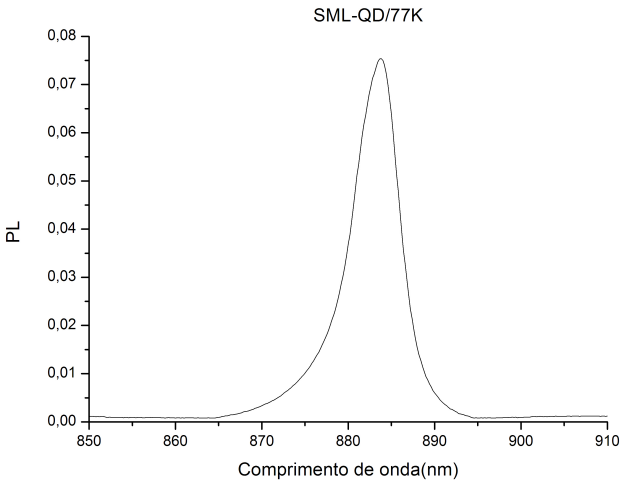


Figura 39: Espectro de fotoluminescência de uma amostra de SML-QDs.

A razão apontada para a semelhança entre os espectros é que o raio do éxciton (aproximadamente 100 Å em GaAs) é maior que o tamanho dos pontos e o espaço entre eles, ou seja, para o éxciton, o potencial médio é o mesmo de um poço homogêneo, portanto, não confinado como no SK-QD. Um éxciton ligado (com elétron e/ou buraco em um estado ligado) também não é esperado devido à baixa massa efetiva deste material (em oposição a sistemas semelhantes em semicondutores do grupo II-V). Desta forma, em geral, esperamos um espectro de fotoluminescência muito semelhante a um poço ordinário, como foi medido por diversos grupos [41, 44], sendo necessário encontrar outra característica para definir as qualidades dos SML-QDs.

Deste modo tentamos analisar outras propriedades relacionadas à PL, além da forma do espectro convencional.

A primeira particularidade dos SML-QDs é a forte intensidade da luminescência, mesmo em altas temperaturas. É possível observar que a intensidade integrada dos SML-QDs é 2 ordens de grandeza maior que a de um QW com mesma largura e composição (todas amostras de SML-QDs tem intensidades semelhantes). Apesar da intensidade variar com a qualidade da superfície e o alinhamento d do sistema de medida de PL, essa diferença encontrada não poderia ser explicada por esses fatores, considerando que as amostras eram muito semelhantes (crescimentos próximos e com a mesma qualidade), e que foi usado uma montagem experimental com fibras ópticas onde o alinhamento se mantém durante a troca de amostras.

Também foi observado que o pico principal de luminescência continua estreito e intenso, e mais intenso que o pico associado ao *gap* do GaAs, mesmo à temperaturas altas como 180 K, como pode ser observado na Figura 40

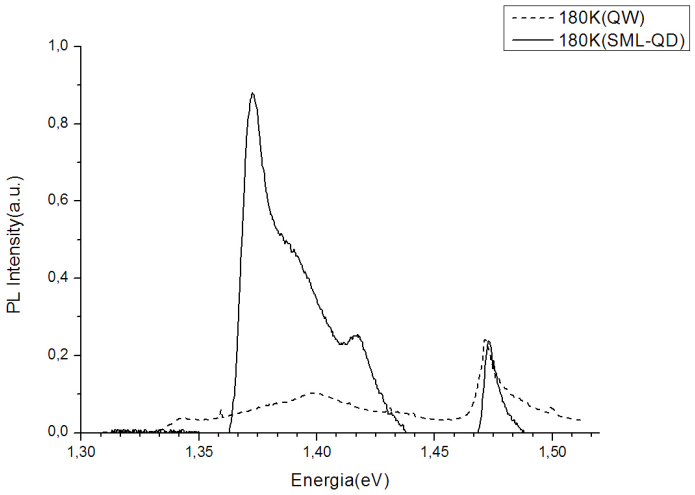


Figura 40: Comparação entre o espectro de fotoluminescência de uma amostra de SML-QDs e um poço quântico com composição e largura equivalentes a 180 K.

A partir das diferenças de intensidade e comportamento em temperatura fica evidente que as amostras com SML-QDs têm maior eficiência em fotoluminescência. Isso pode ser atribuído a dois fenômenos físicos: menor presença de defeitos (recombinações não radiativas) e a presença de estados ligados ou localizados. Apesar das condições de crescimento serem muitos diferentes, o esperado era justamente o oposto do observado, caso a diferença fosse atribuída aos defeitos. Os poços quânticos tem muito menos defeitos e interfaces mais homogêneas que pontos quânticos em geral. Deste modo, chegamos à conclusão que as amostras com SML-QDs apresentam estados ligados ou localizados.

É importante salientar a diferença entre estados ligados e localizados. Quando um poço de potencial (variação na composição ou defeito) é muito raso, não existe energia suficiente para confinar espa-

cialmente o portador; portanto, ao invés de um estado ligado, temos um estado localizado, onde as funções de onda dos portadores livres estão concentradas (moduladas) próximo ao poço de potencial, mas se estendem por toda a estrutura. Estados localizados são comuns em semicondutores com ligas desordenadas ou inomogêneas, ou seja, variação grande de concentração ao longo do material devido à aglutinação ou segregação, como as ligas de $Al_xGa_{1-x}As$, $CdS_{1-x}Se_x$, $Ga_xIn_{1-x}N$, etc. Essa diferença entre estados ligados e localizados é muito bem esclarecida e referenciada em [45].

Ao estudar o comportamento do decaimento da intensidade da PL (*quenching*) com a temperatura, encontramos outra diferença significativa entre as amostras de SML-QDs e QWs. No poço quântico, o principal processo para inibir a fotoluminescência é a excitação térmica dos portadores confinados para fora do poço quântico, estados não ligados e com energia do *gap* do $GaAs$ tendem a decair pra estados não radiativos com maior frequência. Deste modo, a intensidade da PL é descrita por uma equação baseada na energia de ativação (E_a) do poço[46] dada pela Equação 45.

$$I(T) = I(0)\left(1 + e^{-E_a/K_bT}\right) \tag{45}$$

A tentativa do ajuste dos dados experimentais a esta equação encontra-se na Figura 41, onde vemos que não existe energia de ativação que permita o ajuste adequado. Entretanto, ao considerar a possibilidade do sistema ser desordenado, conseguimos ajustar outra equação típica de sistemas amorfos[47] ou desordenados [48] (Equação 46).

$$I(T) = I(0)\left(1 + Ce^{T/T_0}\right) \tag{46}$$

onde C (eficiência quântica) e T_0 são os parâmetros de ajuste.

Portanto, a partir do comportamento da PL em função da temperatura, conseguimos determinar que a técnica de crescimento utilizada cria uma heteroestrutura com propriedades diferentes de poços simples de $InGaAs$, indicando a formação de aglomerações com maior concentração de $InGaAs$: os SML-QDs. No entanto, devido ao grande raio dos éxcitons neste material, não é possível extrair mais informações sobre esses pontos. Persiste ainda a dúvida sobre a natureza dos estados eletrônicos: se são estados ligados ou localizados. Esta dúvida é pertinente principalmente ao considerar o pequeno tamanho dos pontos quânticos, proximidade entre eles e a diluição dos átomos de In ao longo da estrutura, como demonstram as imagens de microscopia X-STM[44]. Nas nossas tentativas de observar os SML-QDs por HRTEM ficou evidente que as variações de composição são tênues, como propõe Lenz[44], pois as variações em espessura da amostra, preparada com feixe focalizado de íons (FIB), provocavam diferenças de contraste da mesma ordem ou maior que a diferença de composição.

Um dos métodos que poderia ser aplicado para definir se o potencial criado nestas estruturas é fundo o suficiente para criar estados

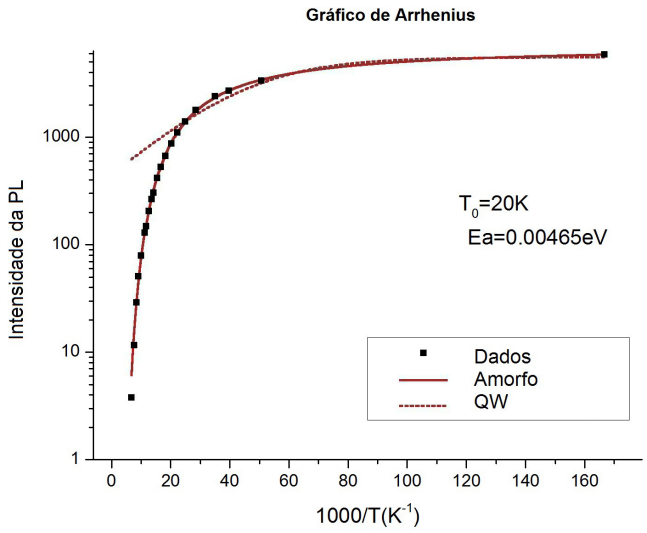


Figura 41: Gráfico da intensidade da PL dos SML-QDs em função da temperatura e ajuste das equações para QW (Equação 45) e amorfos (Equação 46).

ligados seria a espectroscopia por capacitância[49] (C x V). Na ocorrência de estados ligados, o primeiro deles, que originalmente seria um estado degenerado de spins opostos, aparece no espectro como dois estados separados devido à energia de interação Coulombiana, semelhantemente ao que ocorre com os *estados s* em SK-QDs[50, 51]. Entretanto, devido a problema com o processamento (aderência dos contatos de Pt) não obtivemos resultados reprodutíveis até o fim deste trabalho.

5.2 DISPOSITIVOS FOTODETECTORES

Em uma comparação direta com as propriedades dos SK-QDs, os SML-QDs teoricamente têm diversas vantagens ao serem aplicados em fotodetectores. A Tabela 10 mostra a comparação entre algumas dessas propriedades mais importantes. Espera-se maior responsividade, devido à alta densidade superficial dos SML-QDs, e maior sensibilidade à radiação de incidência normal, visto que os SML-QDs têm maior razão de aspecto (altura/largura).

Tabela 10: Comparação entre as propriedades médias de SML-QDs e SK-QDs.

	SML-QD	SK-QD
Densidade (cm^{-2})	10^{12}	10^{10}
Raio (nm)	5	20
Altura (Å)	$3-\infty$	40
Forma	Pilar	Calota/Pirâmide

Para estudar a influência dos SML-QDs em fotodetectores, produzimos dois dispositivos. O primeiro dispositivo tem estrutura representada na Tabela 11 semelhante ao dispositivo com SK-QDs de $InAs$ descrita no Capítulo 4, para comparação direta. Esse dispositivo tem uma pequena responsividade com corpo negro a 10 K. Em temperaturas mais altas, o ruído se sobrepõe ao sinal fraco da fotocorrente, impedindo assim os estudos do espectro de absorção por FTIR e a análise da responsividade com a temperatura. A alta corrente de escuro destes dispositivos, quando comparado com os dispositivos com SK-QDs, é apontada como causa do problema.

Tabela 11: Características das camadas semicondutoras da amostra 3601.

		Espessura	Composição	Dopagem
		10.000 Å	$GaAs$	$5 \times 10^{17} cm^{-3}$
		400 Å	$Al_{0,22}Ga_{0,88}As$	
		400 Å	$GaAs$	
⌈	⌈	0,35 MC	$InAs$	
|	⌊10x	2,65 MC	$GaAs$	$3,4 \times 10^{17} cm^{-3}$
⌊10x		400 Å	$GaAs$	
		400 Å	$Al_{0,22}Ga_{0,88}As$	
		5.000 Å	$GaAs$	$5 \times 10^{17} cm^{-3}$

Considerando que a estrutura utilizada é conhecida por ser deficiente em alguns pontos[7] e que a alta corrente de escuro impossibilita a utilização de alguns artifícios para aumentar a responsividade (aumento da dopagem nos QDs, diminuição da altura e largura das barreiras), decidimos por usar uma estrutura de QDIP mais moderna: pontos quânticos dentro de poços quânticos (DWELL). A adição do poço quântico tem grande influência na redução da corrente de escuro e no aumento de eficiência quântica[7]. O segundo dispositivo tem, portanto, a estrutura descrita na Tabela 12, que é semelhante a uma das estruturas apresentadas por Kim *et al.*[52].

Tabela 12: Características das camadas semicondutoras da amostra 3691.

		Espessura	Composição	Dopagem
		10.000 Å	$GaAs$	$1 \times 10^{18} cm^{-3}$
		450 Å	$Al_{0,1}Ga_{0,9}As$	
⌈		13 Å	$GaAs$	
|	⌈	0,35 MC	$InAs$	
|	⌊6x	2,65 MC	$GaAs$	$2 \times 10^{18} cm^{-3}$
|		21 Å	$GaAs$	
⌊10x		450 Å	$Al_{0,1}Ga_{0,9}As$	
		10.000 Å	$GaAs$	$1 \times 10^{18} cm^{-3}$

O espectro de fotocorrente do dispositivo 3691 é apresentado na Figura 42 para um valor de BIAS pequeno (-0.2 V). Este espectro apresenta dois picos de fotocorrente: o primeiro com máximo em 7 μm e um menos intenso com máximo em 10 μm. Na Figura 43, vemos o que acontece ao aumentarmos o BIAS. O pico com máximo em 10 μm se torna muito mais intenso.

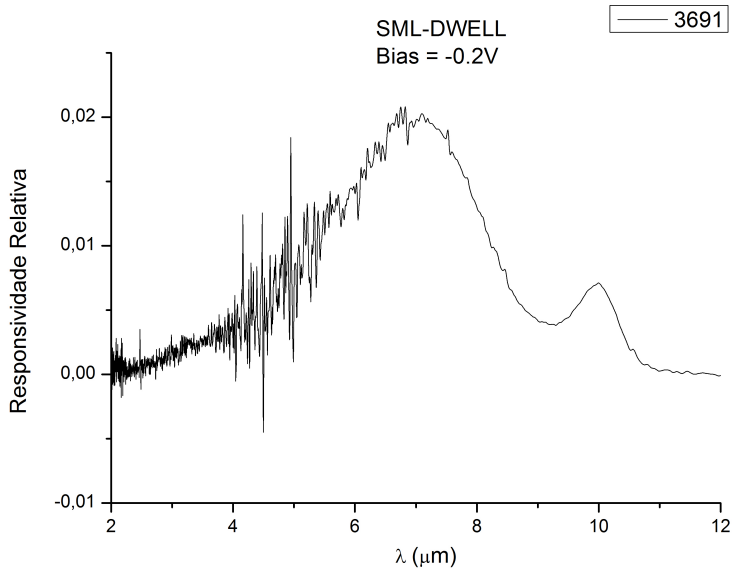
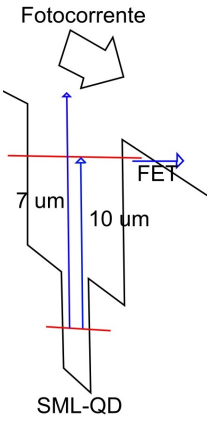


Figura 42: Espectro de fotocorrente a 10 K medida por FTIR.



Transições eletrônicas no dispositivo 3691 na presença de um bias.

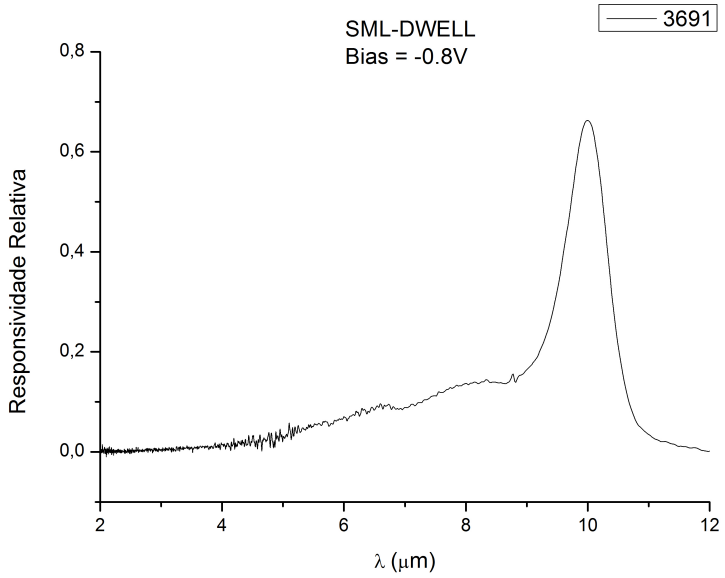


Figura 43: Espectro de fotocorrente a 10 K medida por FTIR.

Isso acontece, pois, temos duas transições que geram fotocorrente nestas estruturas; a primeira transição (7 μm) é uma transição do estado fundamental dos pontos quânticos para o contínuo, e a segunda transição (10 μm) é uma transição do estado fundamental dos pontos quânticos para o estado ligado do poço quântico. Por ser entre esta-

dos ligados, a segunda transição é muito mais estreita e tem maior força de oscilador que a primeira. A variação da intensidade também está ligada com sua natureza: a primeira transição ocorre de maneira quase que independente da temperatura e BIAS (apesar do BIAS influenciar no ganho fotocondutivo); já a segunda ainda deixa o elétron foto-excitado em um estado ligado, onde é necessária uma nova excitação por um fônon da rede, que é um efeito dependente da temperatura, ou ainda o tunelamento induzido pelo campo (Field Enhanced Tunneling - FET), efeito diretamente ligado ao BIAS aplicado. Na Figura 44, vemos como a fotocorrente é muito dependente do BIAS, chegando a aumentar 3 ordens de grandeza até o limite $sinal/ruído > 1$ em $\pm 1,8$ V, o que é bem diferente do comportamento da responsividade dos pontos quânticos mostrados no Capítulo 4, em que o aumento é quase linear.

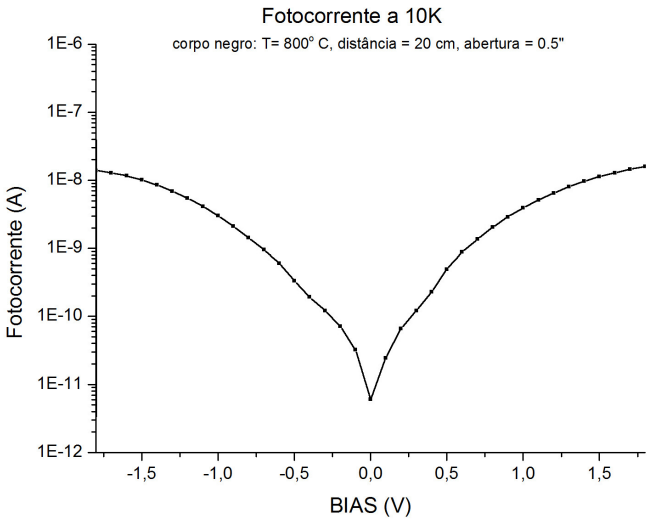


Figura 44: Fotocorrente da amostra 3691 em função do bias quando exposta à radiação de corpo negro à temperatura de 800° C.

Entre 10 K e 77 K, não houve diferença significativa na fotocorrente. Não calculamos a responsividade para todos os pontos em que foi medida a fotocorrente, pois o espectro é diferente em cada ponto e para alguns pontos, devido ao ruído e saturação do ADC, não foi possível realizar esta medida no FTIR. Entretanto, nos pontos -0,2 V e -0,8 V, podemos determinar que a absorção ocorre de maneira bem definida nos comprimentos de onda 5,28 a 8,08 μm e 9,7 a 10,4 μm, respectivamente. Portanto, para esses BIAS, com incidência normal, temos respectivamente responsividade de 0,3 mA/W e 96 mA/W. Se considerarmos que o espectro pouco muda e tem a mesma largura a partir de -0,8 V, quando a transição entre estados ligados domina o espectro, temos que a responsividade para 1,8 V é de 556 mA/W, maior responsividade já medida em nosso laboratório.

As medidas de responsividade desta amostra foram feitas utilizando incidência normal e nenhum artificio para acoplamento ótico, diferentemente das medidas realizadas com estruturas bidimensionais como QWIPs e detectores de cascateamento quântico (QCDs), rea-

lizadas com incidência a 45°. Isso mostra a alta sensibilidade desses dispositivos à radiação de incidência normal. Para fins de comparação, realizamos nos QCDs, SK-QDIPs e SML-DWELL as medidas a 45° separando com ajuda de um polarizador de onda, a componente do campo elétrico perpendicular e paralela ao plano de crescimento. Teoricamente, os QCDs não deveriam mostrar responsividade à componente paralela do campo; entretanto, devido a reflexões internas e outros efeitos menores, ela ainda é presente. Nos QCDs, que serão descritos no próximo capítulo, a razão entre a responsividade na polarização perpendicular e paralela é 10/1, enquanto nos SK-QDIPs foi de 6/1 e nos SML-DWELL 4/1. Avanços semelhantes foram relatados pelos SML-QDs de Kim *et al.*[52].

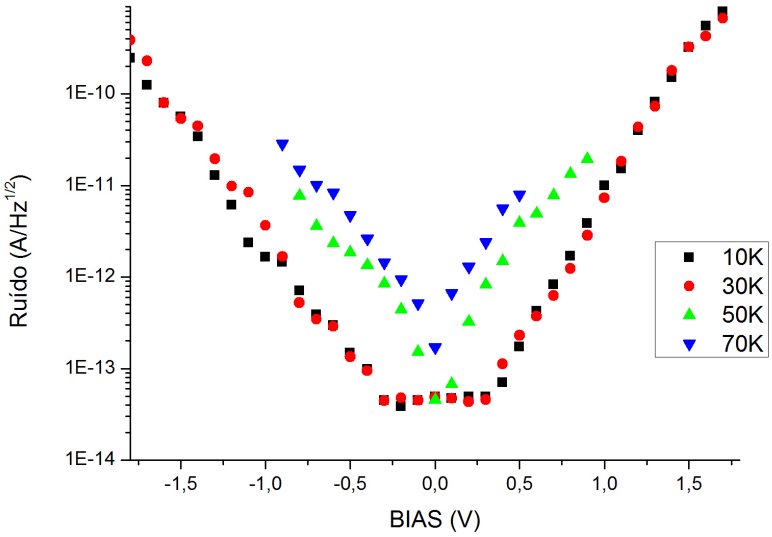


Figura 45: Ruído no escuro da amostra 3691 em várias temperaturas.

A Figura 45 mostra as medidas de ruído no escuro para esse dispositivo. Analisando seu valor absoluto a 77 K e BIAS moderado (-0.8 V), temos que o ruído medido é cerca de 1 ordem de grandeza maior que de outros dispositivos que operam com comprimento de onda semelhantes (QCD, Figura 52, ou QWIP[53]). Isso ocorre devido aos altos valores de corrente de escuro (Figura 46), que aumentam rapidamente com o BIAS, devido à alta densidade de pontos quânticos (e dopagem proporcional) utilizada no dispositivo.

Portanto, mesmo tendo excelente responsividade, a amostra 3691 tem detectividade mais baixa que os dispositivos com comprimento de onda semelhantes usados na comparação de ruído. Calculamos detectividades de 5×10^9 a 10 K e $2,5 \times 10^8$ a 77 K, com BIAS de -0.8 V. Desta forma, concluímos que, como esperado, houve grande aumento da responsividade e alta sensibilidade à radiação de incidência normal, mas o nível excitado utilizado na transição é profundo demais,

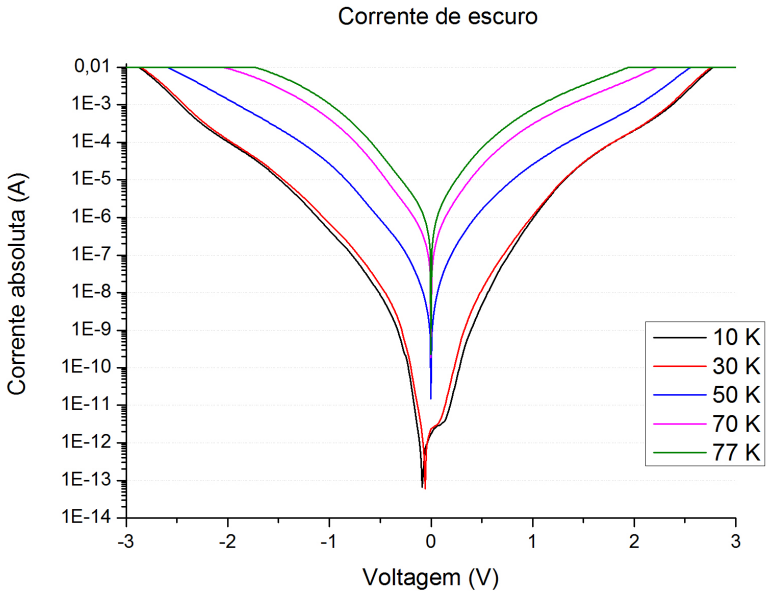


Figura 46: Corrente de escuro da amostra 3691 em várias temperaturas.

necessitando BIAS muito alto e aumentando em demasia a corrente de escuro e ruído.

6 DETECTORES DE CASCATA QUÂNTICA - QCD

Vários dispositivos fotovoltaicos para a detecção de radiação infravermelha baseados em poços quânticos já foram demonstrados em diversas regiões do espectro: MWIR[54, 55], LWIR[4, 9], VLWIR[56] e THz[57]. Estes dispositivos, devido ao funcionamento sem aplicação de tensão, têm corrente de escuro extremente baixa, e, consequentemente, o ruído associado a esta corrente (*shot noise*) é várias ordens de grandeza menor, possibilitando assim temperaturas de operação mais altas. Além disso, a baixa corrente de escuro diminui a saturação dos capacitores do circuito integrado de leitura, permitindo deste modo um maior tempo de integração em relação aos dispositivos fotocondutivos (QWIPs[58] e QDIPs[59]) e uma redução no tamanho e tempo de desenvolvimento destes circuitos de leitura.

Baseado nos já amplamente comercializados lasers de cascata quântica (QCL), os detectores de cascata quântica QCD estão recebendo muita atenção da comunidade acadêmica devido às suas excelentes propriedades como dispositivo fotovoltaico. Seu princípio de funcionamento, esquematizado na Figura 47, é praticamente inverso ao do QCL: a radiação infravermelha excita os elétrons até um nível superior do poço ativo de onde uma sequência de poços com tamanhos variando gradativamente, o extrator, é capaz de transportá-los até o nível fundamental do poço ativo no período seguinte. Isto é feito através de uma série de decaimentos não radiativos para os níveis de energia cada vez menores dos poços quânticos do extrator, através da emissão de fônons, criando assim uma corrente elétrica (a fotocorrente) e um campo elétrico induzido pela assimetria da estrutura.

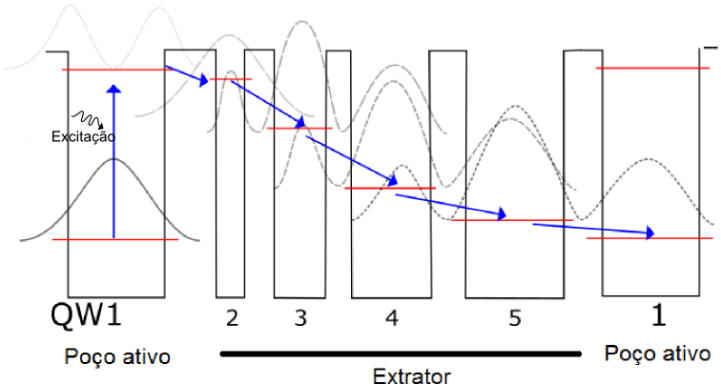


Figura 47: Mecanismo de fotocorrente em QCDs.

A fim de estudar as propriedades físicas dos QCDs, foram crescidos e processados alguns dispositivos deste tipo. O primeiro deles foi baseado na estrutura proposta por Gendron *et al* [4] que tem absorção centrada em 8μm. Este dispositivo foi escolhido devido à possibilidade de comparação com a literatura e à alta detectividade relatada.

A necessidade de comparação é fundamental se queremos investigar a influência das condições de crescimento no desempenho do dispositivo. Nos QCLs que têm estruturas semelhantes, compostas por diversas interfaces em cada período e camadas epitaxiais extremamente finas (da ordem de 20 Å), é bem conhecido que pequenas alterações nas condições de crescimento influenciam drasticamente a qualidade da interface e do dispositivo, neste caso, principalmente a corrente de limiar.

Tabela 13: Características das camadas semicondutoras da amostra 3592 - 8μm.[4]

	Espessura	Material	Dopagem
	10.000 Å	GaAs	$1 \times 10^{18} cm^{-3}$
	70 Å	$Al_{0,33}Ga_{0,77}As$	
	68 Å	GaAs	$8,5 \times 10^{17} cm^{-3}$
	56,5 Å	$Al_{0,33}Ga_{0,77}As$	
	20 Å	GaAs	
	39,55 Å	$Al_{0,33}Ga_{0,77}As$	
40x	23 Å	GaAs	
	31 Å	$Al_{0,33}Ga_{0,77}As$	
	28 Å	GaAs	
	31 Å	$Al_{0,33}Ga_{0,77}As$	
	34 Å	GaAs	
	31 Å	$Al_{0,33}Ga_{0,77}As$	
	38 Å	GaAs	
	31 Å	$Al_{0,33}Ga_{0,77}As$	
	48 Å	GaAs	
	22,6 Å	$Al_{0,33}Ga_{0,77}As$	
	10.000 Å	GaAs	$1 \times 10^{18} cm^{-3}$

Esta estrutura foi crescida no laboratório do LNMS do IFUSP por MBE, utilizando taxas de crescimento de 1 MC/s tanto para GaAs como para AlGaAs. A temperatura do substrato, medida pelo pirômetro infravermelho, foi mantida em 585° C. Esta temperatura é um pouco acima da ideal para o crescimento do GaAs e abaixo da temperatura ideal do AlGaAs. Entretanto, as mudanças de temperatura tomam alguns minutos, inviabilizando a troca de temperatura para todas as interfaces numa estrutura deste tipo.

As camadas epitaxiais crescidas foram processadas por meio de litografia óptica, corrosão química molhada e deposição metálica por e-beam, resultando em mesas quadradas com 400 μm de lado. O dispositivo foi então caracterizado utilizando as montagens e técnicas já descritas. Esta amostra será referenciada como amostra 3592, com as características descritas na Tabela 13.

O resultado da medida de resposta espectral por FTIR na geometria de guia de onda pode ser observado na Figura 48. Nota-se a absor-

ção no comprimento de onda desejado e com largura à meia altura extremamente estreita por se tratar de uma transição entre níveis ligados (*bound-to-bound*). Na mesma figura é incluída uma curva típica de um QWIP convencional que possui uma transição para o contínuo (*bound-to-continuum*).

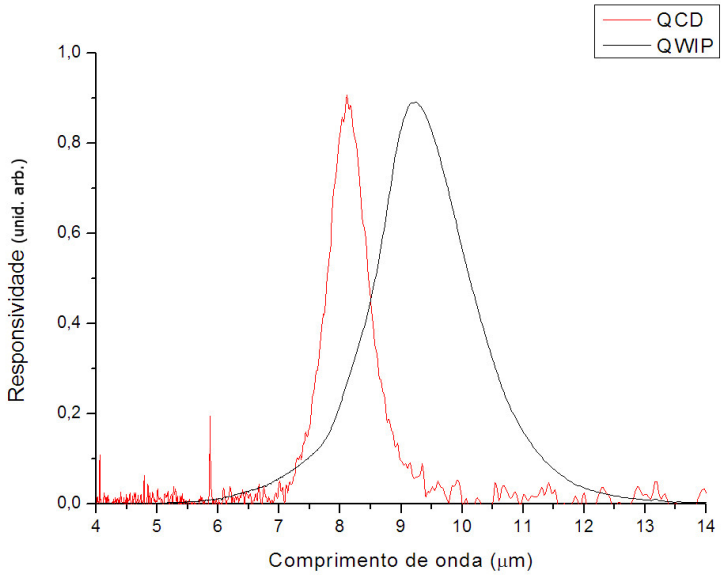


Figura 48: Espectro de fotocorrente do QCD (3592) comparado com um QWIP.

A responsividade total com corpo negro (Figura 49) é da ordem de 90 mA/W durante toda a faixa de temperatura de operação, caindo quando acima de 100 K. Uma possível causa desta redução é a diminuição da população do nível fundamental, que passa a ser mais fortemente termoexcitada. Entretanto, acima de 180 K é difícil separar o sinal do ruído para verificar este comportamento e extrair a energia de ativação. Esta responsividade encontrada é da mesma ordem da encontrada em QWIPs e mostra que a força de oscilador e a absorção entre níveis ligados é muito maior que da transição para o contínuo, já que o ganho fotocondutivo no QWIP pode ser muito maior que 1[27] e nos dispositivos como os QCDs é igual a 1/N, sando N o número de períodos, que nesta amostra é igual a 40.

A corrente de escuro (Figura 50) com aplicação de tensão, que é muito semelhante a de um QWIP, foi medida para a extração da resistência diferencial sem aplicação de tensão (Figura 51), que é um dos parâmetros mais importantes neste tipo de dispositivo devido à sua relação com o ruído (Equação 10). Aqui essa grandeza é extraída da derivada da corrente de escuro próximo de 0V e é mostrada já normalizada pela área do dispositivo.

As medições de ruído com a temperatura podem ser observadas na Figura 52. Devido à sensibilidade mínima do equipamento e ruído de fundo (rádio-frequência ambiente e motor do criostato), as medidas só são possíveis a partir de 60 K, quando o ruído do dispositivo ultrapassa este patamar mínimo. Entretanto, nota-se que para baixas tem-

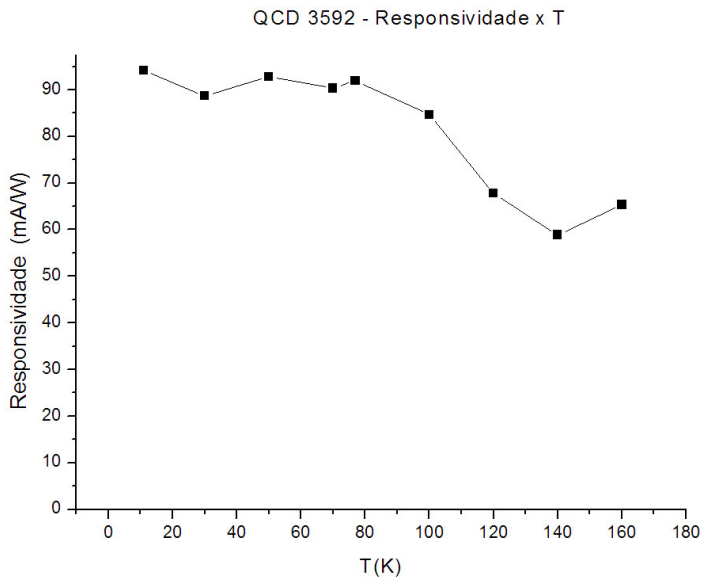


Figura 49: Responsividade ao corpo negro da amostra 3592 em diferentes temperaturas.

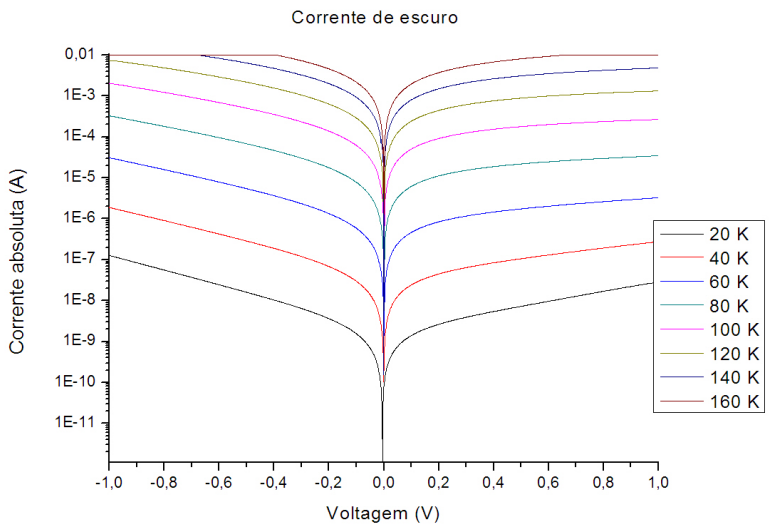


Figura 50: Corrente de escuro da amostra 3592 em diversas temperaturas.

peraturas o ruído total se aproxima muito do ruído Johnson, calculado com base na resistência diferencial medida acima e Equação 10.

A detectividade calculada a partir destes dados de ruído e responsividade é de $1,4 \times 10^{10}$, $2,5 \times 10^{9}$ e $4,7 \times 10^{8}$ Jones para as temperaturas de 60, 80 e 100 K, respectivamente. Esta detectividade é similar à encontrada para os melhores QWIPs produzidos no laboratório e também é similar à encontrada por Gendron na amostra com a mesma estrutura, demonstrando que o crescimento e o processamento está dentro do padrão esperado para esse material e tipo de estrutura.

A partir deste excelente resultado, iniciamos a otimização do dispositivo, através do entendimento da física do transporte eletrônico envolvido. No QCD, duas grandezas são essenciais na performance

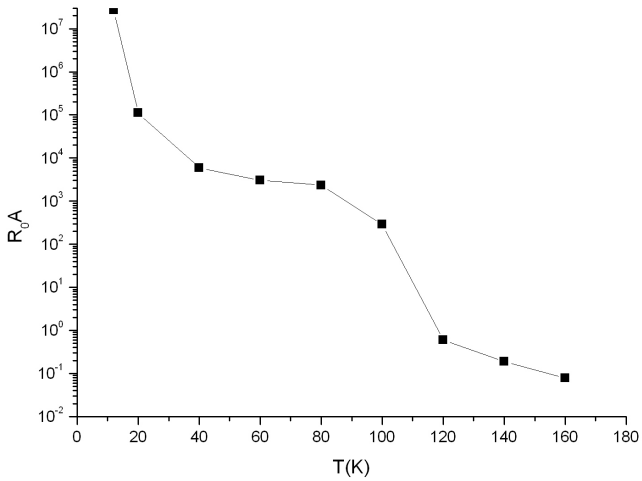


Figura 51: Resistência diferencial sem tensão da amostra 3592 normalizada pela área em diversas temperaturas.

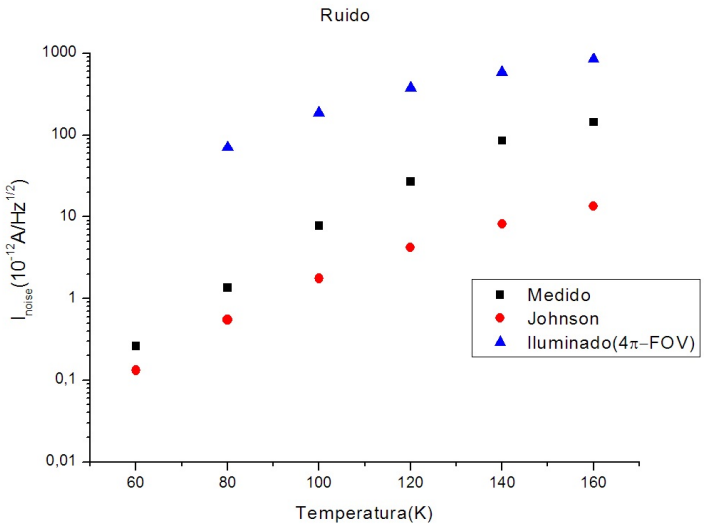


Figura 52: Ruído total medido com escudo térmico (quadrados-preto), com iluminação ambiente (300 K) frontal e traseira (FOV = 2x2π)(triangulos-azul) e ruído Johnson calculado teóricamente a partir da medida de resistência (círculos-vermelho).

do dispositivo: a responsividade e a resistência diferencial sem tensão. A responsividade, que obviamente depende do coeficiente de absorção (força de oscilador), também depende da eficiência do extrator em transportar o elétron excitado para o próximo período. Entretanto, um eficiente extrator também será eficiente no transporte de elétrons escuros, ou seja, que foram excitados termicamente, reduzindo a resistência e aumentando o ruído. Isto acontece porque a melhoria na eficiência do extrator é normalmente atingida diminuindo-se a barreira, favorecendo o tunelamento e aumentando a interação com fônons, efeitos que também estão ligados ao transporte de elétrons escuros e entre níveis não sequenciais, diferente do idealizado na Figura 47.

No extrator ideal deve somente ocorrer uma série de decaimentos para estados de menor energia. No entanto, neste tipo de material e para estas energias, uma coleção de transições no extrator são possíveis por interação com fônons, através de emissão e absorção de fônons polares longitudinais ópticos (LO). Alguns modelos de transporte, baseados nestas interações, foram encontradas na literatura[60, 61] e, deste modo, tentamos reproduzir estes cálculos, interpretá-los e usá-los no desenvolvimento de novas estruturas.

O cálculo das energias e funções de onda foi realizado utilizando o método da matriz de transferência descrito na Seção 3.4. Na Figura 53 vêem-se as funções de ondas e as energias calculadas para um período do dispositivo caracterizado anteriormente. Com esses dados é possível calcular a corrente de escuro, portanto a resistência diferencial, usando o modelo de Koeniguer[61]. Nele, a densidade de corrente J é dada pela expressão:

$$J = e \sum_n \sum_m W_{nm} - W_{mn} \tag{47}$$

onde W_{ij} é a taxa de transição entre os níveis (subbandas) i e j em períodos vizinhos, calculada pela regra áurea de Fermi, Equação 43. Entretanto, é encontrada uma dificuldade neste procedimento: o cálculo das funções de onda em dois ou mais períodos é degenerado, com mistura espacial das funções de onda, o que leva a taxas de transição sem sentido físico.

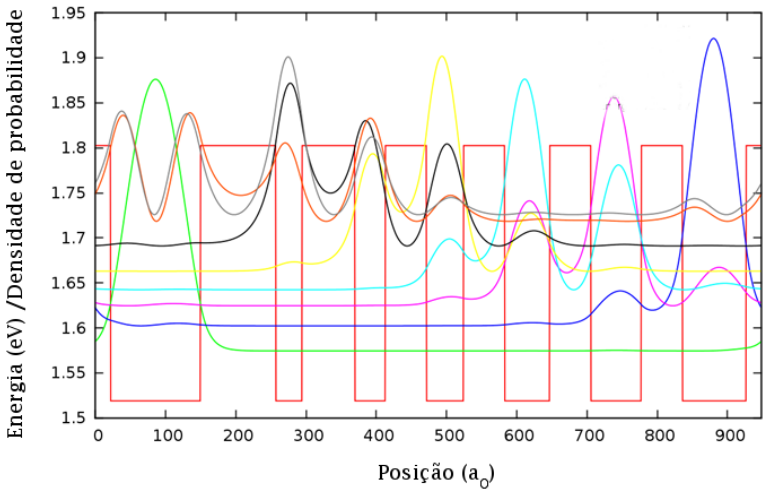


Figura 53: Funções de onda e energias da amostra 3592 calculadas pelo método da matriz de transfêrencia.

Para resolver esses problemas é necessario mudar a base do espaço de funções, transformando as funções de Bloch delocalizadas e com energia bem definida em funções de Wannier, que têm localização máxima em uma supercélula, mas energia variável dentro dos limites de energia da minibanda.

Esta transformação de base pode ser realizada por uma transformada de Fourier:

$$F_n^{Wannier}(z - mD) = \sqrt{\frac{D}{2\pi}} \int_{-\pi/D}^{\pi/D} e^{-imKD} F_n^{Bloch}(K, z) dK \quad (48)$$

Entretanto, $F_n^{Bloch}(K, z)$ dada pela interpolação das funções de cada camada epitaxial $\varphi_{i,n}$ é definida a menos de uma fase arbitrária $\theta(K)$, mas a escolha dessa fase para a maior localização da função de onda ainda não é bem definida[62]. Deste modo, não obtivemos funções de Wannier satisfatórias para os sistemas estudados usando as ferramentas desenvolvidas neste trabalho.

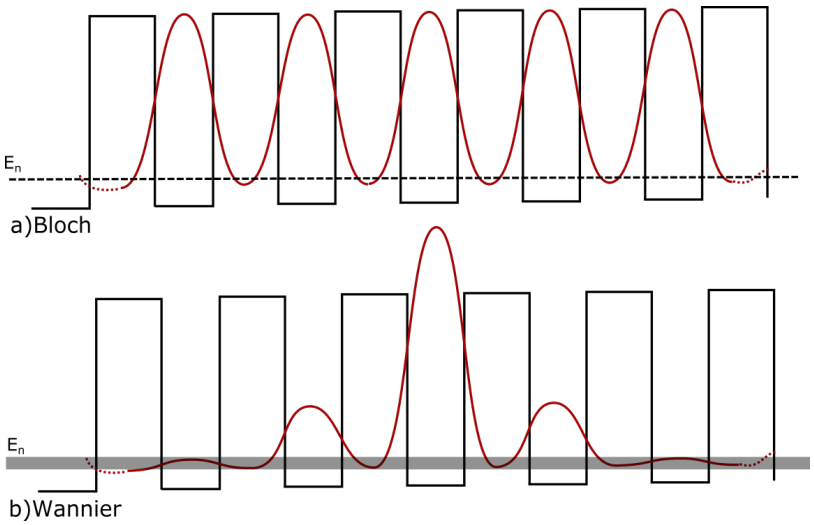


Figura 54: Comparação entre funções de onda de um mesmo estado eletrônico em superredes, dependendo do formalismo adotado.

Koeninguer[60, 61] propõe a aplicação de um campo elétrico para localização da função de onda. Todavia, em nossas simulações a escolha do campo nos pareceu totalmente arbitrária, pois pequenas variações neste campo tem grande efeito nas taxas de transição. Além disso, devido a proximidade entre os níveis de energia, certos campos levam à mistura de estados entre níveis de energia em diferentes períodos (*anti-crossing*), com elevação das taxas de transição.

A delocalização das funções de onda em superredes ou heteroestruturas periódicas também gera uma outra série de inconvenintes nos cálculos teóricos quando é aplicado um campo elétrico ou para o estudo de efeitos ligados ao tamanho finito da superrede, como por exemplo, a fotocorrente em estruturas assimétricas (campo elétrico instrínseco). Estas dificuldades são inerentes à formação de minibandas em superredes, mesmo em superredes compostas por estados fracamente acoplados, como no caso dos QCDs e QWIPs [63]. Nestes tipos de estruturas, dois modelos de transporte são mais usais sendo que um deles utiliza o tranporte pelas minibandas[63, 64], enquanto o outro trata o tunelamento sequencial entre os estados localizados, utilizando funções de Wannier[63]. Ambos podem ser derivados de um modelo quântico mais fundamental[63]. Apesar do tunelamento

sequencial ser normalmente mais adequado para estruturas pouco acopladas como dos QCDs, utilizamos inicialmente o modelo de minibanda devido aos bons resultados obtidos com este modelo na simulação da corrente de escuro em QWIPs e devido à dificuldade na obtenção das funções de Wannier. De acordo com este modelo a corrente em cada minibanda n é dada pela expressão:

$$j_n(\vec{F}) = N_{3D} \frac{F\tau}{\frac{\hbar^2}{e^2 L_p^2}} \frac{\epsilon^2}{8E_f} \frac{1}{\left(1 + e^{\frac{E_n - E_f}{k_B T}}\right)} \tag{49}$$

onde F é o módulo do campo elétrico, L_P é o período da superrede, N_{3D} é a densidade volumétrica de portadores, E_f é a energia de Fermi, E_n é a energia da minibanda e ϵ sua largura. τ é definido por Castellano [64] como o tempo de espalhamento até o centro da zona de Brillouin enquanto Wacker[63] o define como um parâmetro relacionado ao alargamento da minibanda pelo espalhamento. Este parâmetro é normalmente escolhido pelo ajuste com dados experimentais, já que o cálculo por primeiros princípios é demasiadamente complexo.

Todavia, em temperaturas mais altas, deve-se considerar também o transporte de elétrons sobre a barreira (através do contínuo, ou seja, Energia $>E_{barrier}$) [27]:

$$j_c(\vec{F}) = eN_{3D}F\mu \int_{E_{barrier}}^{\infty} \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_f}{k_B T}}} dE \tag{50}$$

onde μ é a mobilidade do material[65] ($10^4 cm^2/(V.s)$ a 77 K).

Somando todas as contribuições e derivando na condição de zero bias, obtemos assim a resistência diferencial:

$$R_0 = \left(\frac{d}{dV}_{V=0} \left\{ A \times (j_c + \sum_n j_n) \right\} \right)^{-1} \tag{51}$$

6.1 QCD PARA JANELA ATMOSFÉRICA DE 3-5UM

O cálculo da resistência R_0 e da força de oscilador (Equação 40c) foi então utilizado no desenvolvimento de uma estrutura otimizada para absorção na janela de 3 a 5 μm, buscando a criação de uma estrutura para fabricação de dispositivos sensíveis nas duas janelas atmosféricas principais e, assim, para a determinação de temperatura remotamente. QCDs para este comprimento de onda já haviam sido desenvolvidos em substratos de InP[9] mas, até onde pudemos investigar, não haviam sido desenvolvidos para redes cristalinas com mesmo parâmetro de rede do GaAs.

A criação de uma estrutura para este comprimento de onda tem alguns desafios inerentes às propriedades do material. Não é possível

Tabela 14: Características das camadas semicondutoras da amostra 3620 - 3 e 4,7μm.

	Espessura	Material	Dopagem
	10.000 Å	$GaAs$	$1 \times 10^{18} cm^{-3}$
	40 Å	$Al_{0,44}Ga_{0,56}As$	
	98 Å	$GaAs$	$8,9 \times 10^{17} cm^{-3}$
	56 Å	$Al_{0,44}Ga_{0,56}As$	
	21 Å	$Al_{0,14}Ga_{0,86}As$	
	39,6 Å	$Al_{0,44}Ga_{0,56}As$	
30x	30 Å	$Al_{0,14}Ga_{0,86}As$	
	31 Å	$Al_{0,44}Ga_{0,56}As$	
	43 Å	$Al_{0,14}Ga_{0,86}As$	
	31 Å	$Al_{0,44}Ga_{0,56}As$	
	62 Å	$Al_{0,14}Ga_{0,86}As$	
	25 Å	$Al_{0,44}Ga_{0,56}As$	
	31 Å	$GaAs$	
	22,6 Å	$Al_{0,44}Ga_{0,56}As$	
	10.000 Å	$GaAs$	$1 \times 10^{18} cm^{-3}$

obter nesta janela atmosférica uma transição entre o nível fundamental e o primeiro nível excitado, restando apenas como opção a transição entre o nível fundamental e os níveis mais elevados, cujas forças de oscilador são reduzidas. Outra limitação é que para se obter níveis fundamentais com as energias adequadas para os primeiros poços do extrator utilizando poços de $GaAs/AlGaAs$, seriam necessários poços extremamente finos, da ordem de 1 ou 2 monocamadas, aumentando a influência da interface e praticamente atingindo o limite da precisão do crescimento. Deste modo optou-se por uma transição entre o primeiro e o segundo nível excitado e pelo uso de poços de $Al_xGa_{1-x}As/Al_yGa_{1-y}As$. A descrição das camadas epitaxiais desta estrutura é mostrada na Tabela 14.

As funções de onda esperadas para esta estrutura são mostradas na Figura 55 e as respectivas energia e a largura de minibanda na Tabela 15. Os níveis de energia e largura de minibanda da amostra 3592 foram adicionadas para comparação. Além da operação em $4,7$ μm esperava-se um grande aumento na resistência diferencial devido à redução na largura das minibandas, em grande parte pelo uso de poços de $Al_xGa_{1-x}As/Al_yGa_{1-y}As$, que têm energia mínima maior que a energia dos estados menos energéticos, e portanto, que funcionam como uma barreira durante toda sua extensão.

Uma amostra com esta estrutura, referenciada como 3620, foi crescida e processada de maneira similar à amostra de referência (3592). O espectro de fotocorrente, visto na Figura 56, mostra um pico de fotocorrente com comprimento de onda muito próximo do simulado, em $4,7$ μm. Observa-se ainda o aparecimento de um segundo pico

Tabela 15: Energia/Largura da minibanda calculadas para as amostras 3592 e 3620. As energias são dadas em função da energia da banda de condução do GaAs.

Nível	3592	3620
1	62meV/1,1neV	36meV/92feV
2	90meV/85neV	130meV/1,2neV
3	112meV/1,1μeV	152meV/11,4neV
4	130meV/4,5μeV	197meV/420neV
5	150meV/11,7μeV	222meV/2,6μeV
6	179meV/32μeV	255meV/17,6μeV
7	206meV/61μeV	288meV/155μeV
8	213meV/45μeV	302meV/214μeV

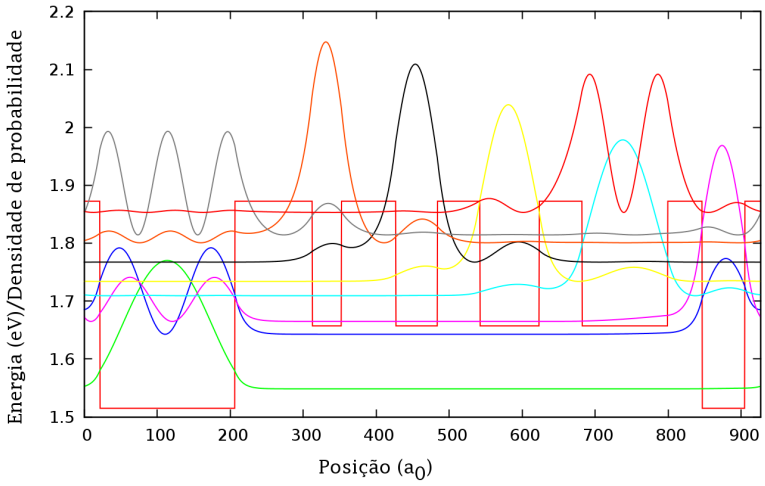


Figura 55: Funções de onda da amostra 3620 calculadas utilizando o método da matriz de transferência.

mais intenso, de energia correspondente a transições com energia superior ao da barreira, com comprimento de onda de 3 μm e que contribui para a responsividade ao corpo negro. No entanto, a responsividade ao corpo negro medida foi muito menor que a esperada mesmo ponderando a menor força de oscilador encontrada entre esses níveis de energia. Considerando a potência de radiação incidente entre $3-5$ μm, a responsividade foi estimada em $0,072$ mA/W.

Assim como esperado, foi encontrado um grande aumento na resistência diferencial para temperaturas mais altas, como é observado na Figura 57, isto devido ao aumento da altura da barreira e consequente bloqueio da corrente de elétrons termoexcitados. Todavia, por motivos ainda não muito claros, não houve aumento significativo na resistência a baixa temperatura, que deveria ocorrer pela diminuição da largura das minibandas. No entanto, este incremento na resistência possibilitou a diminuição do ruído até o menor valor mensurável neste sistema, $2,7 \times 10^{-14}$ $A/\sqrt{Hz}$, mesmo a 77 K. A detectividade nesta condições é de $1,1 \times 10^{8}$ Jones, muito menor que a encontrada

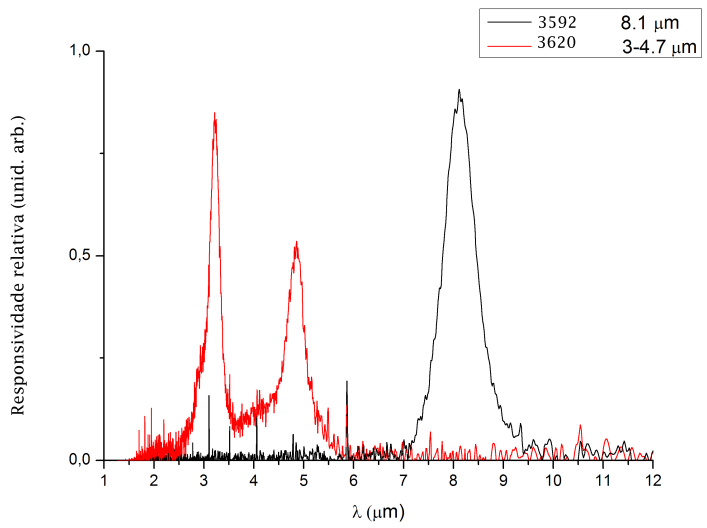


Figura 56: Espectro de fotocorrente medido por FTIR da amostra 3620.

na amostra de referência, mas ainda da ordem da detectividade dos detectores térmicos.

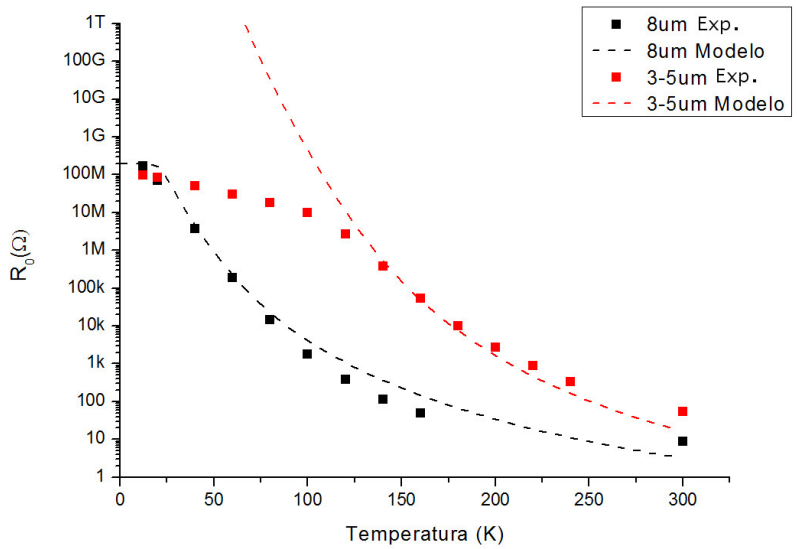


Figura 57: Comparação da resistência diferencial sem tensão das amostras 3620 e 3592, e resultados obtidos com o modelo teórico (Equação 51).

Apesar da performance do dispositivo ser muito menor que a esperada para fotodetectores nesta janela atmosférica, foi demonstrada a possibilidade de se fabricar dispositivos neste comprimento de onda em redes cristalinas com parametro de rede do GaAs. A baixa responsividade relacionada com a fraca força de oscilador da transição escolhida pode ser melhorada através de modificações na estrutura ou ainda com o aumento da dopagem no poço ativo. O aumento da dopagem deve ser uma das primeiras abordagens em estudos futu-

ros considerando a alta resistência e baixo ruído encontrados nesta primeira tentativa.

6.2 QCD DE ULTRA-ALTA-RESISTÊNCIA

Na amostra 3620 a redução na largura das minibandas não veio acompanhada de aumento significativo na resistência a baixas temperaturas. Alguns motivos podem ser apontados: a complexidade da nova estrutura, e o aumento no conteúdo de alumínio e no número de defeitos, sendo os defeitos os principais responsáveis no alargamento das minibandas, através do parâmetro τ (Equação 48). Deste modo, foi planejada uma nova amostra semelhante à amosta 3592, apenas substituindo os poços iniciais do extrator por poços de $Al_xGa_{1-x}As$ / $Al_yGa_{1-y}As$, que aumenta a barreira efetiva dos níveis mais baixos em energia.

Tabela 16: Características das camadas semicondutoras da amostra 3638 - 8 μm.

	Espessura	Composição	Dopagem
	10.000 Å	$GaAs$	$1 \times 10^{18} cm^{-3}$
	70 Å	$Al_{0,33}Ga_{0,77}As$	
	70 Å	$GaAs$	$8,5 \times 10^{17} cm^{-3}$
	56,5 Å	$Al_{0,33}Ga_{0,77}As$	
	37 Å	$Al_{0,1}Ga_{0,9}As$	
	39,55 Å	$Al_{0,33}Ga_{0,77}As$	
40x	47 Å	$Al_{0,1}Ga_{0,9}As$	
	31 Å	$Al_{0,33}Ga_{0,77}As$	
	70 Å	$Al_{0,1}Ga_{0,9}As$	
	31 Å	$Al_{0,33}Ga_{0,77}As$	
	34 Å	$GaAs$	
	31 Å	$Al_{0,33}Ga_{0,77}As$	
	38 Å	$GaAs$	
	31 Å	$Al_{0,33}Ga_{0,77}As$	
	48 Å	$GaAs$	
	22,6 Å	$Al_{0.33}Ga_{0,77}As$	
	10.000 Å	$GaAs$	$1 \times 10^{18} cm^{-3}$

Após ser crescida e processada de maneira semelhante às anteriores, a amostra 3638 apresentou espectro de fotocorrente praticamente idêntico à da amostra 3592, com pico de absorção em 8 μmmas com menor responsividade, $10mA/W$. Como a dopagem e o poço onde ocorre a absorção foram semelhantes à da amostra de referência, atribuímos a queda de responsividade à perda de eficiência do extrator modificado.

A resistência, observada na Figura 58, teve grande incremento a baixas temperaturas devido à redução da largura das minibandas menos energéticas. No entanto, tende a se igualar para as temperaturas mais altas quando a condução pelos elétrons excitados aumenta significativamente, uma vez que ambas as amostras têm alturas de barreiras semelhantes. Um aumento na concentração de alumínio nas barreiras pode ser uma das soluções para estender a condição de alta resistividade para temperaturas mais altas. Todavia, o aumento desta concentração pode levar a outros efeitos indesejáveis, como o aumento no número de defeitos e a redução na qualidade das interfaces como foi suposto na amostra 3620, que tem 44% de alumínio.

Apesar da menor responsividade medida, o aumento na resistência garantiu níveis de ruído mais baixos, com valores abaixo do mínimo mensurável até 80 K quando a detectividade dos dois dispositivos é muito parecida ($2,2 \cdot 10^9$ $Jones$). A partir deste ponto, quando resistência e ruído tendem a se igualar, a amostra de referência tem melhor detectividade.

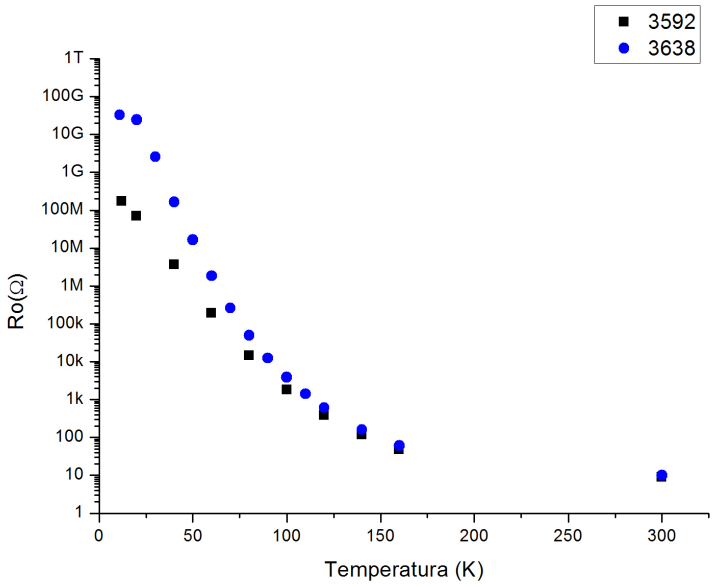


Figura 58: Comparação da resistência diferencial sem tensão das amostras 3638 e 3592.

Portanto, a partir da amostra 3638 foi possível demonstrar que a redução na largura da minibanda está diretamente ligada ao aumento na resistência diferencial a baixas temperaturas, quando este regime de transporte é mais importante. Isto foi possível apenas pela inclusão de poços de $Al_xGa_{1-x}As/Al_yGa_{1-y}As$ que tem menor profundidade, técnica que pode ser aplicada em qualquer estrutura semelhante.

7 CIRCUITOS INTEGRADOS DE LEITURA - ROIC

Um sistema de imagens infravermelhas pode ser dividido em duas partes fundamentais: a matriz de detectores composta do material fotocondutivo ou fotovoltaico, e o circuito integrado de leitura, que irá transformar um pequeno sinal de corrente de cada detector em um sinal analógico ou digital, que será então sequenciado e lido para a composição da imagem. Estas duas partes, matriz de detectores e matriz de circuitos de leitura, são unidas fisicamente com micro-soldas, um ponto de solda para cada pixel, num encapsulamento conhecido como *flip-chip*. Por estarem unidos fisicamente, detectores e circuitos de leitura devem operar na mesma temperatura, ou seja, geralmente a temperaturas entre 50 K e 130 K. Além das condições de temperatura, os circuitos de leitura devem ter respostas lineares e não introduzir ruído significativo nos sinais de entrada e saída. Todas essas exigências devem ser satisfeitas em um circuito de baixo consumo e que ocupe uma superfície menor ou igual à área total do pixel, considerando que este circuito será reproduzido centenas ou milhares de milhares de vezes em FPAs de alta-resolução. Todos estes requisitos tornam o projeto de um circuito de leitura extremamente complexo.

Do ponto de vista eletrônico, um detector infravermelho pode ser entendido como uma fonte de corrente proporcional à intensidade de radiação infravermelha incidente, acoplada em paralelo a uma resistência e a uma capacitância como representado na Figura 59. A fonte de corrente apresenta ainda uma corrente basal além da fotocorrente de interesse: a corrente de escuro e a fotocorrente de fundo. Dentre todos os tipos de fotodetectores existentes (interbanda (MCT, InAs e InSb) e intersubbanda (QWIPs e QDIPs)) temos variações de até muitas ordens de grandeza nos valores da fotocorrente, corrente de escuro e resistência, tornando o desafio de desenvolver um circuito de leitura compatível com todos estes detectores ainda maior.

7.1 ARQUITETURAS DE CIRCUITOS DE LEITURA

São encontradas diversas arquiteturas para fabricar um circuito capaz de realizar a leitura do valor da fotocorrente. Entretanto, a grande maioria delas tem um princípio básico de funcionamento compartilhado: a corrente é integrada em um capacitor, de forma que a carga injetada no capacitor durante certo tempo, o tempo de integração, seja apresentada como uma diferença de potencial de acordo com a sua capacitância,

$$V = \frac{Q}{C} = \frac{\int_0^t I dt}{C} \tag{52}$$

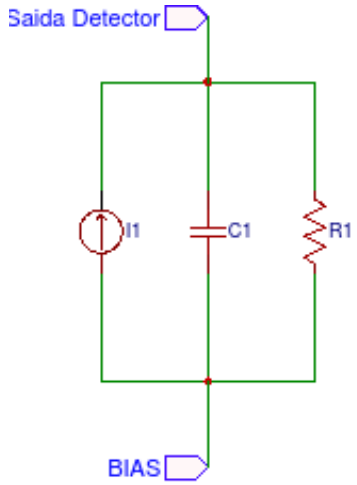


Figura 59: Circuito equivalente de um fotodetector infravermelho contendo uma fonte de corrente, um capacitor e um resistor.

Os circuitos mais comuns comerciamente são baseados na injeção direta (Direct Injection - DI), mostrado na figura Figura 60. Neste e nos outros esquemas que seguem, o quarto terminal dos transistores correspondente ao corpo do dispositivo (B-body) foi omitido para facilitar a visualização; no caso de p-mosfets, esse terminal deve ser conectado a VDD, e n caso de n-mosfet a GND. No circuito mostrado, o detector está diretamente ligado ao capacitor, e o tempo de integração é controlado por um transistor em um dos terminais do detector. Por ser um circuito extremamente simples, tem uma área reduzida, sendo ocupada quase exclusivamente pelo capacitor. Entretanto, detectores intersubbandas tem resistências diferenciais menores quando comparadas à dos detectores interbanda, e quando esta resistência é da mesma ordem ou menor que a impedância de entrada do circuito do capacitor (principalmente para detectores com baixa corrente de fundo e fotocorrente) a impedância de entrada é demasiadamente elevada e parte da fotocorrente não é devidamente injetada no capacitor. Deste modo, este circuito só pode ser utilizado com detectores interbanda e alguns poucos do tipo intersubbanda.

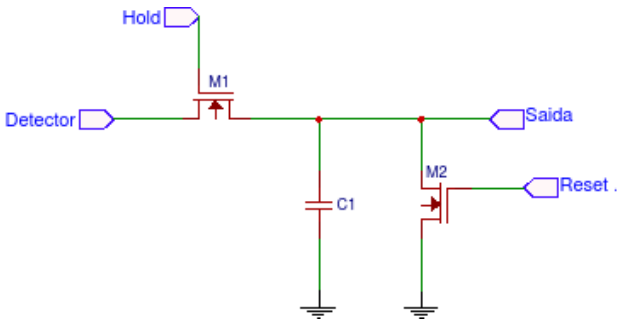


Figura 60: Exemplo de circuito de injeção direta. O transistor M1 possibilita o congelamento da tensão do capacitor para a realização da leitura, enquanto que o transistor M2 zera a tensão do capacitor após a leitura para iniciar um novo ciclo de medida.

Para resolver os problemas de impedância, a solução mais comum é utilizar um circuito do tipo amplificador de transimpedância capacitiva (Capacitive Transimpedance Amplifier - CTIA) onde um amplificador operacional (op-amp) funciona como buffer (Figura 61), reduzindo drasticamente a impedância de entrada. Outra vantagem deste tipo de circuito é o controle da tensão de bias, facilmente ajustada através do curto-circuito virtual entre os terminais do op-amp. Entretanto, a adição de um aplificador operacional aumenta a área necessária para implementação do circuito e a potência dissipada. Por esse motivo, CTIA são muito utilizados com QWIPs, QDIPs e outros detectores do tipo intersubbanda quando a injeção direta não pode ser usada.

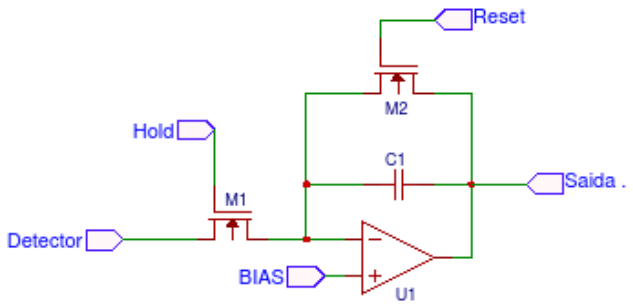


Figura 61: Exemplo de circuito do tipo amplificador de transimpedância capacitiva - CTIA.

No desenvolvimento dos circuitos de leitura para os detectores intersubbandas, que são os detectores de nosso interesse, além da baixa resistência são encontradas outras dificuldades intrínsecas relacionadas às propriedades eletrônicas destes detectores. Os detectores intersubbanda têm corrente de escuro e/ou fundo comparável ou até maior que a fotocorrente. Isto significa que para uma boa relação sinal-ruído são necessários tempos de integração da ordem de milisegundos, e consequentemente, são necessárias maiores capacitâncias no circuito de leitura para acomodar esta carga. Entretanto, o valor da capacitância é limitado no circuito pelo tamanho do pixel, já que nas tecnologias atuais de fabricação ela é proporcional à área ocupada pelo capacitor no *wafer*. Deste modo, na maioria das vezes, usa-se um capacitor acupando quase toda área do pixel, >90%, e limita-se o tempo de integração baseando-se na corrente de escuro e luminosidade incidente no detector de modo a não atingir a saturação.

Apesar da caracterização do detector não depender diretamente do uso dos ROICs, sempre houve interesse em realizar a integração dos detectores produzidos no nosso laboratório com um circuito de leitura, pois, o objetivo final do trabalho é prover avanços para a fabricação de FPAs completos e funcionais. No entanto, a utilização de ROICs comerciais sempre foi inviabilizada pelo fato de a compra e importação de ROICs serem restringidas pelos países detentores da tecnologia devido aos possíveis usos militares. Os ROICs comerciais são encontrados na forma de matrizes de no mínimo 256x256 pixels para integração via *flip chip bonding*, uma tecnologia de processamento de detectores que necessita de infraestrutura e técnicas não encontradas

nas universidades do Brasil. Por fim, além do alto custo dos ROICs, a infraestrutura de teste destes circuitos sofisticados também tem custo elevado e restrições de importação.

Devido às dificuldades para a importação desta tecnologia, o laboratório de optoeletrônica e microtecnologia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) iniciou alguns anos atrás o desenvolvimento de alguns circuitos integrados de leitura para detectores infravermelhos, principalmente fotodiodos de InAs, QWIPs e QDIPs. A partir da interação com o nosso laboratório, foi realizado, no início de 2013, o primeiro teste de um ROIC a temperatura ambiente e um fotodetector do tipo QWIP em sua temperatura de operação. Entretanto, apesar dos bons resultados com fotodiodos, o teste com QWIP não foi bem sucedido devido a uma falha do projeto do CTIA e à baixa capacitância do circuito APS (*active pixel sensor*).

A partir da experiência adquirida com estes experimentos, iniciei o desenvolvimento de um circuito de leitura próprio que fosse capaz de funcionar com os QWIPs, QDIPs e QCDs desenvolvidos nesta tese.

A primeira etapa foi a construção de um circuito CTIA com componentes discretos de alta qualidade. Após o projeto e a fabricação deste circuito, foi possível determinar as especificações necessárias para o funcionamento de um circuito com os detectores fabricados em nosso laboratório, bem como as condições de minimização do ruído externo. Como resultado, determinamos que para um QWIP com boa detectividade (3×10^{10} *Jones*) e responsividade (250 mA/W), eram necessários de 10 a 100 ms de tempo de integração para detectar a exposição à radiação do corpo negro, que tem uma potência luminosa da ordem de 1×10^{-8} W na faixa de comprimentos de onda de operação do detector. Entretanto, para atingir estes tempos de integração, foi necessária a utilização de capacitâncias da ordem de 100 pF, um valor de capacitância elevado demais para um circuito integrado do tamanho adequado para um FPA. Por esse motivo era necessário usar alguma arquitetura diferente da convencional para atingir os resultados desejados.

7.2 NOVA ARQUITETURA DE CIRCUITO DE LEITURA

Foi possível encontrar na literatura uma série de modificações da arquitetura convencional para lidar com a saturação dos capacitores, como por exemplo, a drenagem de corrente para a redução da corrente de escuro[66], um esquema de capacitor compartilhado[67], etc. Entretanto, a melhor opção nos pareceu ser uma nova arquitetura totalmente diferente, em que a conversão analógica digital (ADC) é realizada simultaneamente em cada pixel[68, 69], ao invés de ser realizadas externamente como nos circuitos convencionais, analógicos. Essa mudança de paradigma só foi possível recentemente, devido ao processo intenso de miniaturização dos circuitos digitais nos últimos anos: quando as portas lógicas passaram de 1 um de comprimento nos anos 90 para poucos nm de comprimento (10 nm) atualmente. Com circuitos digitais tão pequenos, é possível armazenar informa-

ção em registros (flip-flops) que ocupam áreas menores que os capacitores necessários para guardar a mesma informação analogicamente. Além da redução da área do circuito, são apontadas diversas outras vantagens como: pré-processamento no próprio ROIC, simplificação do sistema de leitura e controle do ROIC, diminuição do ruído, tratamento da saturação, sensibilidade dinâmica etc. Deste modo, nesta arquitetura, seria viável desenvolver ROICs para uma grande gama de tipos de fotodetectores e suas diferentes especificações eletrônicas e, ainda, sem a necessidade dos complexos e caros sistemas de controle e processamento de sinais.

A arquitetura básica do circuito de cada pixel é esquematizada na Figura 62. Nela, vemos um registro digital para armazenar o valor da leitura de cada pixel em cada quadro, sendo o número de bits determinado pela resolução, tempo de integração e área desejados; um buffer de entrada, contendo um amplificador operacional; e um circuito conversor analógico-digital (ADC), que consiste em um contador de carga composto por um pequeno capacitor (ou capacitor parasítico), por um comparador e um conjunto de inversores e transistores (M2, M4 e M5) para o controle da carga e descarga do capacitor. Neste tipo de circuito conversor, a corrente preenche ou esvazia o pequeno capacitor da entrada até que a tensão atinja um valor de referência disparando o comparador. O disparo reinicia a carga do capacitor, preparando-o para um novo ciclo ao mesmo tempo que adiciona uma contagem ao registro. Para fins de estabilidade, são necessárias cargas e descargas do capacitor temporalmente bem definidas; para isso, são utilizados os 3 inversores para garantir a temporização e fase correta dos sinais de controle (cada inversor adiciona atraso temporal ao sinal que o segue). Podemos classificar este tipo de conversor como circuito oscilador controlado por corrente.

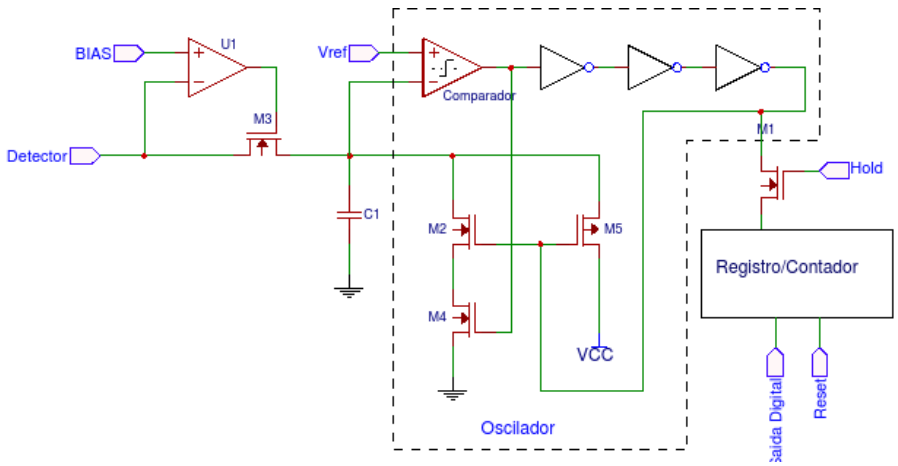


Figura 62: Nova proposta de circuito de leitura digital para ler o sinal de QWIPs, QDIPs e QCDs desenvolvidos nesta tese.

Realizamos um protótipo deste tipo de circuito utilizando componentes discretos e com ele testamos o conceito básico de funcionamento do circuito conversor analógico-digital bem como a compatibilidade com nossos fotodetectores. O circuito discreto foi montado utilizando op-amp de baixo ruído AD8616, comparador rápido

TLV3201, inversores digitais padrão 74HCU04PW, transistores MOSFET ALD1106 e ALD1107, contador de 32 bits SN74LV8154 e uma placa de circuito impresso profissional. Comparada com as possíveis versões em circuito integrado, esta versão discreta, devido à grande capacitância parasítica dos pinos e trilhas, tem uma menor resolução, um maior consumo, maior ruído (devido ao menor encapsulamento), mas uma menor impedância de entrada.

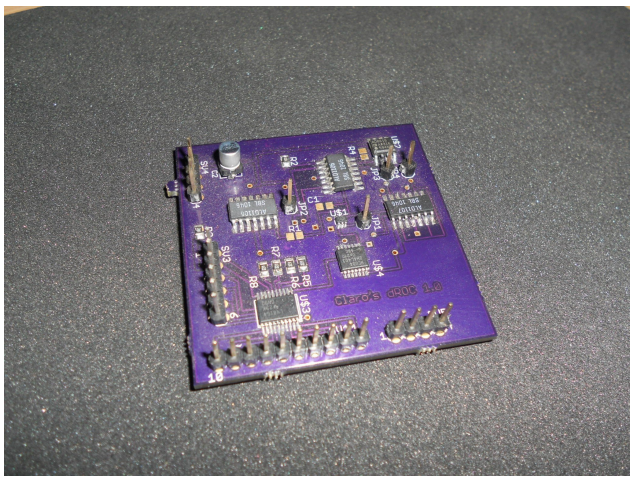


Figura 63: Implementação do circuito de leitura com componentes discretos.

O protótipo, controlado com ajuda de um microcontrolador Arduino®Mega, foi testado com sucesso tanto com um QCD, que tem menor fotocorrente, quanto com um QWIP, quem tem maior fotocorrente e também uma grande corrente de escuro. Na Figura 65, vemos o resultado das medidas de exposição ao corpo negro com um QWIP. O histograma mostra como o valor da saída do circuito é bem definido para os casos extremos iluminado e escuro, e que a separação entre esses dois sinais é muito maior que o ruído do sistema (largura dos picos no histograma). Essa qualidade de resultados não foi possível com outros circuitos de leitura ou outras técnicas de medida sem modulação de sinal.

Considerando o sucesso deste circuito, iniciamos o desenvolvimento de circuitos integrados baseados nos mesmos princípios. Em maio de 2014, submetemos um projeto em resposta ao edital Programa CI Brasil para a fabricação de um prototipo de CI através do IMEC-Brasil que foi aprovado. Este projeto provisionava a fabricação de 40 *dies* de 1.5 mm x 1.5 mm na tecnologia de 0.18 μm da *foundry* taiwanesa TSMC®. Deste modo, os circuitos serão mostrados aqui em sua versão para o processo de $0.18\mu m$, mas podem ser adaptados para outras tecnologias.

O processo de desenvolvimento de um circuito integrado pode ser dividido em 3 fases: projeto dos circuitos (esquemático) e simulação, projeto do layout, e por fim validação do layout com teste de correspondência entre layout e esquemático. Em todo esse processo, os maiores desafios seriam o projeto de circuitos estáveis em um grande intervalo de temperatura, de 50 a 300 K, e layouts pequenos o suficientes para terem o tamanho de um pixel $30 - 70\mu m$. O desafio de

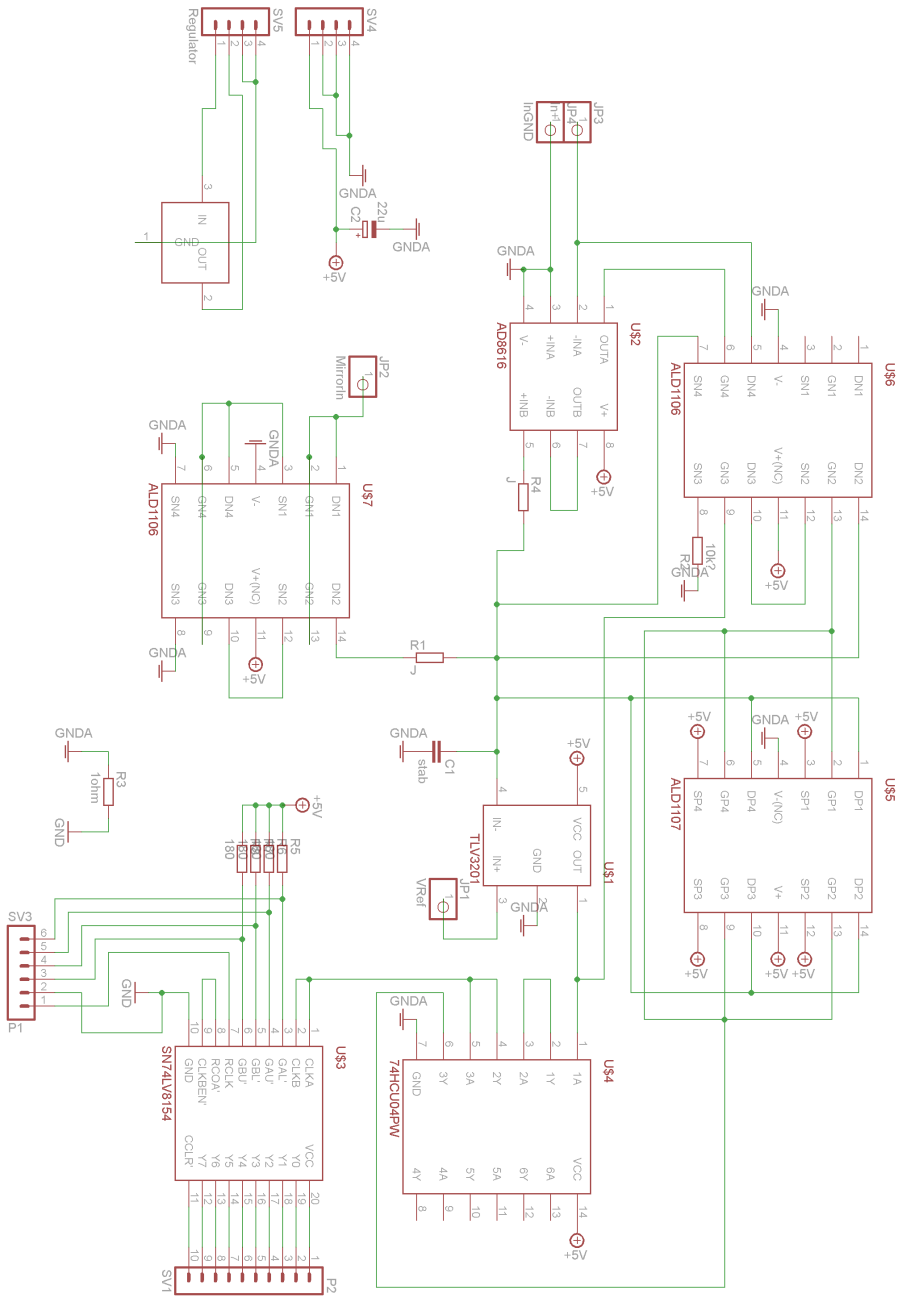


Figura 64: Esquemático da implementação do circuito de leitura com componentes discretos.

projetar um circuito para todo o intervalo de temperatura de operação desejado é ainda maior ao se considerar a falta de modelos criogênicos para os componentes eletrônicos desta tecnologia, pois os modelos físicos fornecidos pela *foundy* TSMC®só são validos de 220 K a 390 K.

7.2.1 *Amplificador operacional e referência de corrente*

O primeiro circuito crucial é o do amplificador operacional do *buffer* de entrada. Para o seu funcionamento correto é necessário, que este op-amp tenha as seguintes características:

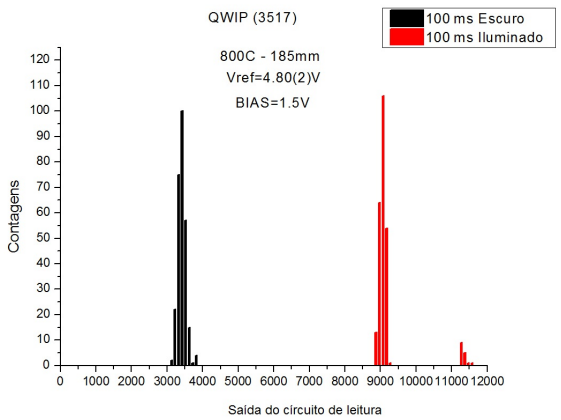


Figura 65: Histograma da resposta à exposição a radiação de corpo negro do circuito de leitura acoplado a um QWIP responsivo em 10 µm.No escuro (preto) o sinal é muito mais baixo que na presença da radiação de um corpo negro (vermelho).

- baixo descasamento de tensão de entrada (low offset voltage) para estabilidade e homogeneidade do BIAS;
- baixo ruído;
- baixo consumo de corrente e potência, para que a reprodução desse circuito em cada pixel não extrapole os limites de corrente e dissipação do die;
- ganho e largura de banda para garantir estabilidade de operação;
- tensão comum de entrada a partir do terra.

Entretanto, para quase todas essas características, a redução do tamanho do layout tem o efeito contrário ao esperado. Além de aumentar o ruído dos transistores, a redução do tamanho dos transistores pareados no amplificador diferencial, por exemplo, acentua a importância das variações de processo e de fabricação no descasamento destes transistores, aumentando o descasamento da tensão de entrada. Para lidar com este tipo de inconveniente, é comum usar transistores com portas com comprimentos muito maiores que o mínimo da tecnologia. O amplificiador operacional padrão da biblioteca analógica 0.35 µm da ams®, por exemplo, tem entre 200 e 300 um de lado. Como esse tamanho é muitas vezes maior que o tamanho de um pixel de um FPA, nosso op-amp foi desenvolvido de forma que o menor comprimento de porta medisse 2x o comprimento mínimo do processo, 360 nm, permitindo um tamanho mínimo de layout mas preservando a confiabilidade na fabricação do circuito. A arquitetura escolhida para este op-amp foi a "'*folded cascode*"', pois funciona com tensões de entrada próximas à tensão terra ou até negativas. A Figura 66 mostra a versão final do esquemático do op-amp desenvolvido

Na Figura 67 é mostrado o layout final deste op-amp, que tem dimensões de 18 µm por 18 µm e onde é possível observar a preocupação com a interdigitação e a simetria dos MOSFET pareados.

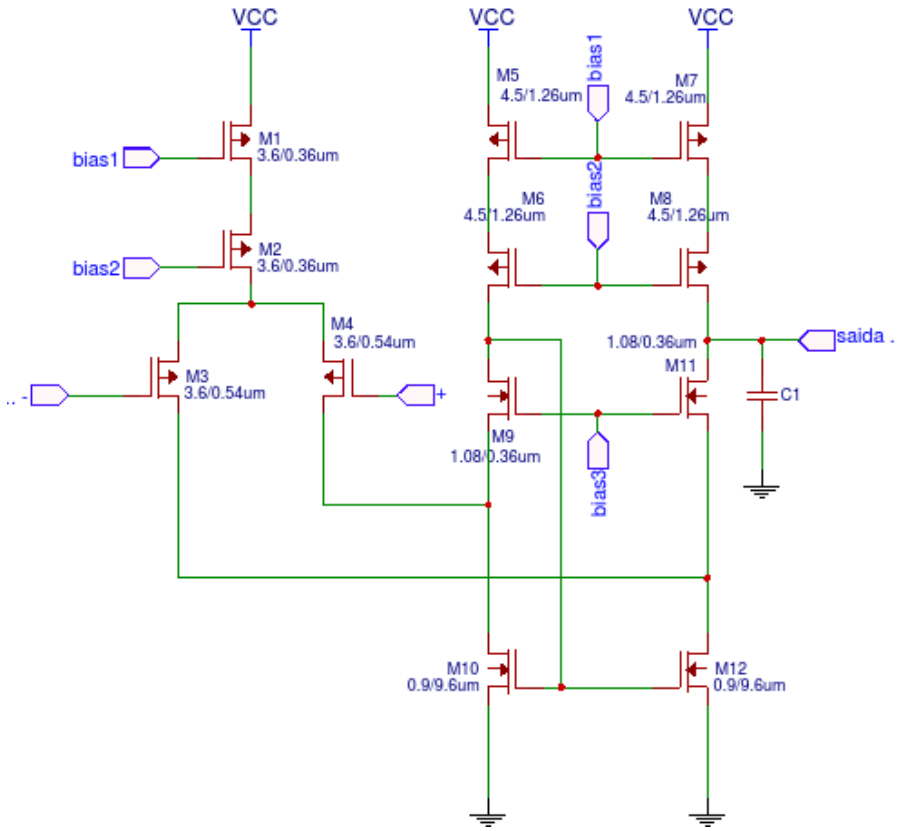


Figura 66: Esquemático do op-amp desenvolvido. O comprimento/largura está anotado ao lado dos simbolos dos transistores.

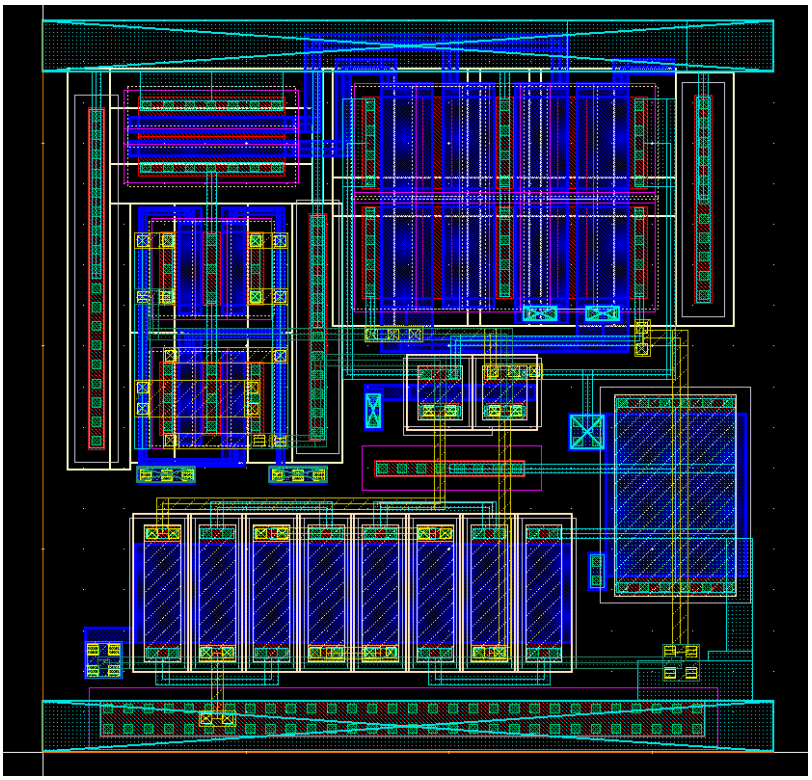


Figura 67: Layout do op-amp desenvolvido. As cores amarelo e ciano representam camadas e vias metálicas, a cor azul as portas (SiOx/Poly-Si) e o vermelho os canais de condução.

Para isso alguns dos transistores pareados foram divididos em comprimento e/ou largura para interdigitação espacial do layout. Isto é fundamental para que variações ao longo da superfície do wafer provoquem menor descasamento entre transistores pareados. O capacitor C1, (Figura 66) responsável pela estabilidade e controle da largura de banda, foi implementado com um transistor.

Assim como na maioria dos amplificadores, para o correto funcionamento deste op-amp é necessário que os transistores estejam em seu ponto de operação, ou seja, comumente em modo de saturação. Para estar nestas condições, é necessário, portanto, a aplicação de bias em alguns destes transistors a fim de sustentar uma corrente constante através de seus canais de condução. Entretanto, esta não é uma tarefa trivial quando são considerados os efeitos da variação de temperatura, as variações da tensão de alimentação e seu ruido. Para a nossa aplicação, em que é necessário o funcionamento em temperatura muito menores que a temperatura ambiente e em um amplo intervalo de temperatura, a construção de uma referência de corrente é ainda mais desafiadora. Após estudar algumas das arquiteturas de referência de corrente com compensação tanto em alimentação quanto em temperatura, decidimos por adotar uma arquitetura simples mas com grande compensação na variação de temperatura[70]. Adaptações foram necessárias, pois, a arquitetura original tinha grande estabilidade para temperaturas próximas da ambiente mas, quando extrapolada para 70 K, deixava de funcionar. Além disso, a corrente de referência original 10 μA resultaria em uma potência dissipada e corrente no op-amp muito grandes, considerando que no ROIC o op-amp é reproduzido em cada pixel.

Deste modo, o tamanho dos transistores foram adaptados para que em 1,8 V, tensão padrão de operação, a referência de corrente conduza 1 μA e o op-amp $1,2$ μA, que em potência é equivalente a 2 μW por op-amp.

A simulação deste circuito na faixa de temperatura desejada pode ser observada na Figura 69. Para todas as temperaturas acima de 60 K (-215° C) a corrente de referência é estavel em 1 μA quando a tensão é 1,8 V. Entretanto, existe corrente de ordem semelhante mesmo para temperaturas até 40 K. Para temperaturas menores, há uma piora na compensação da tensão. Na Figura 70 vemos o layout deste circuito, que tem dimensões de 90 x 18 μm (só precisamos de um para o ROIC inteiro).

Através de simulações que incluem variações de fabricação e descasamento entre componentes, avaliamos a performance do nosso op-amp nas condições de BIAS providos por nossa referência de tensão. Quando simuladas, as curvas IxV da configuração invertida e em temperatura ambiente mostraram variações muito pequenas devido às variações do processo, e também mostraram descasamento de entrada mínimo, tensão de saída entre 0,06 V e 1,3 V, e ganho de 250. Considerando que a tensão limiar dos transistores é de $0,4$ V, a tensão de saída está dentro do desejado.

Apesar da boa performance dos circuitos em conjunto, observamos grande variação na corrente da referência de corrente, tanto no valor

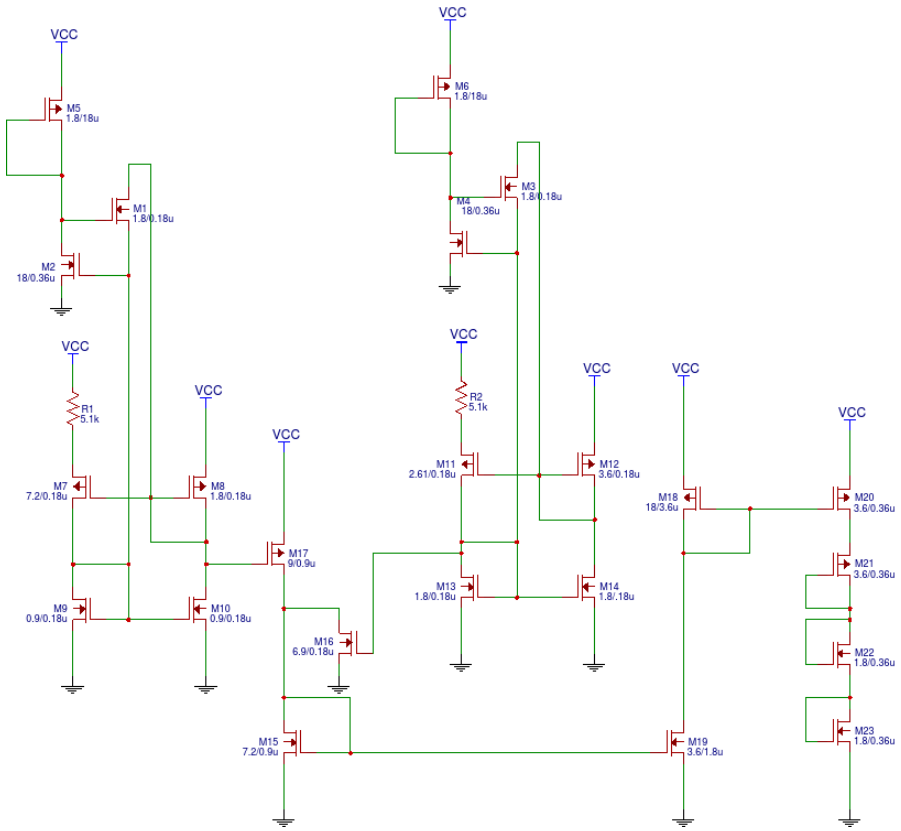


Figura 68: Esquemático da referência de corrente desenvolvida.

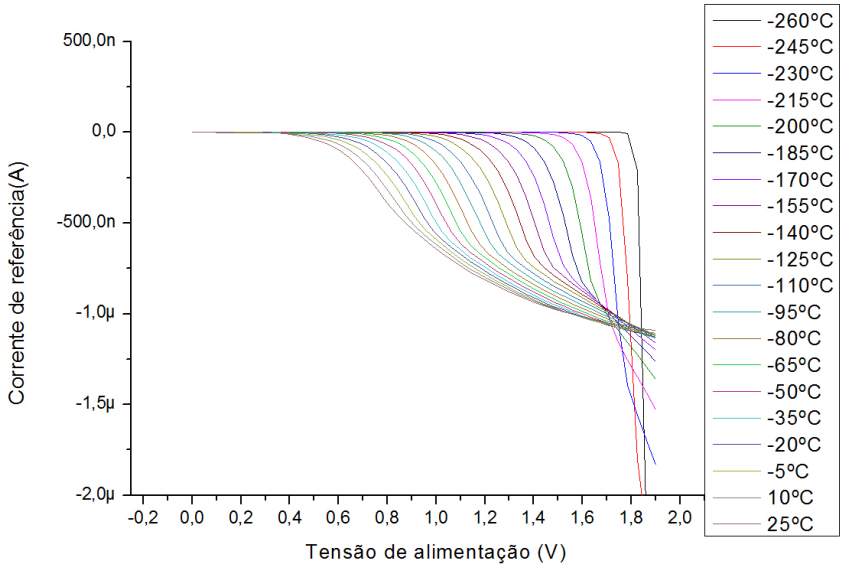


Figura 69: Simulação da saída da referência de corrente para temperaturas de 15 K até a temperatura ambiente

absoluto da corrente quanto na capacidade de compensação da tensão de alimentação. Isso provoca alguns inconvenientes ao projeto pois a potência dissipada é proporcional a esta corrente, ou seja, essa variação poderia resultar em *dies* com consumos que diferem em até cinco vezes entre si. Já a ineficiência na compensação da tensão de

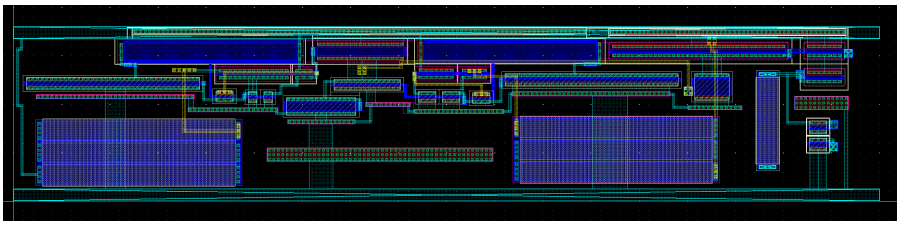


Figura 70: Layout da referência de corrente.

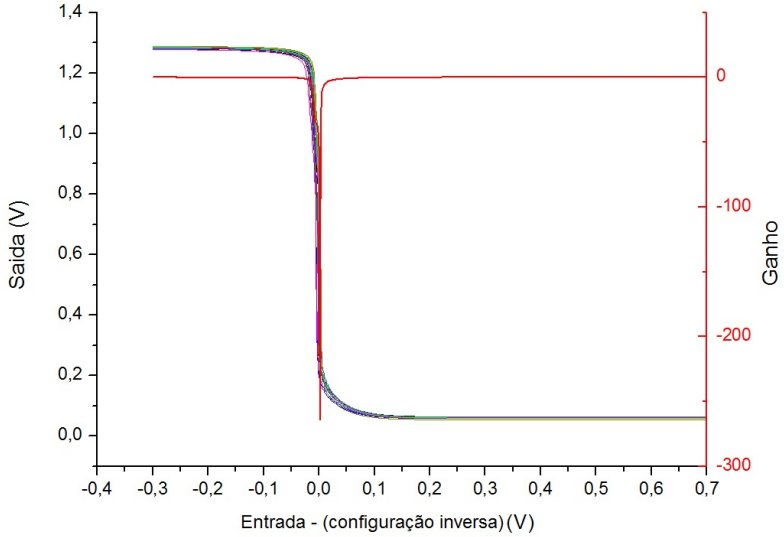


Figura 71: Simulação da curva I x V do amplificador operacional.

alimentação aumenta a sensibilidade aos ruídos externos. Entretanto, parte do problema pode ser solucionado ao utilizarmos as fontes externas de tensões mais estáveis e com menor ruído.

7.2.2 *Circuito de entrada amplificada*

A partir deste circuito amplificador operacional criado, desenvolvemos o circuito de entrada amplificada para o ROIC digital, apenas adicionando 2 transistores ao op-amp (Figura 73). O primeiro transistor adicionado M1 funciona como diodo, elevando a tensão do subcircuito do fotodetector em aproximadamente 0,4 V, colocando o op-amp em uma condição de operação mais favorável (maior ganho), mais distante da tensão comum mínima, e adicionando feedback negativo ao sistema, já que a tensão no diodo, portanto no terminal negativo do op-amp, é também proporcional à corrente. Esta adição do diodo permite o controle e a injeção de correntes menores pelo circuito de entrada. A Figura 74 mostra a comparação entre a resposta do circuito de entrada com e sem o diodo para detectores com impedância de 1 Mohm. O segundo transistor funciona como uma válvula, controlando a corrente que parte do detector para a saída de corrente, ao mesmo tempo que auxilia no ajuste da impedância de entrada. Como os novos transistores são pequenos, foi possível

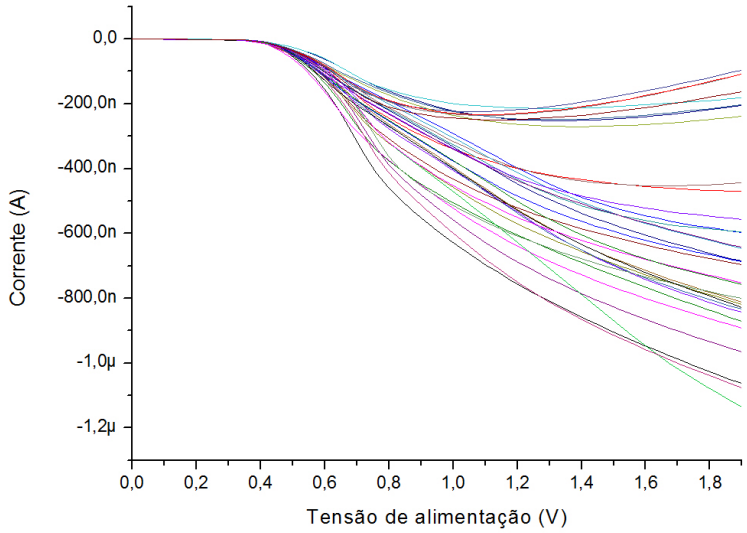


Figura 72: Simulação da referência de corrente levando em conta variações do processo.

adicioná-los ao layout do op-amp, sem modificar seu tamanho original: 18x18µm.

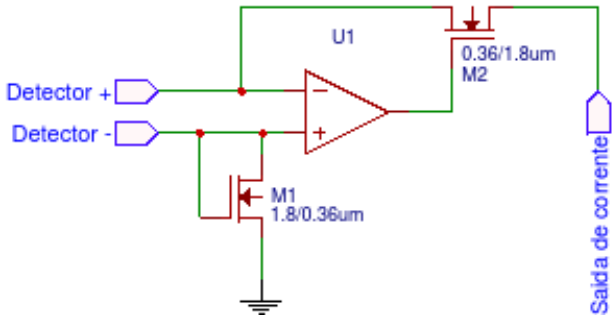


Figura 73: Esquemático do circuito de entrada amplificada

Note na Figura 74 a importância da impedância do detector na linearidade do circuito com baixas correntes. Por esse motivo, é importante que para detectores pouco responsivos como alguns QDIPs, QCDs e PV-QWIPs sem aplicação de BIAS, a resistência/impedância do detector seja elevada. Para detectores fotocondutivos como QWIPs em que a responsividade e corrente de escuro são maiores, a resistência é um parâmetro menos crítico para o ROIC, mas ainda importante para o ruído.

7.2.3 *Circuito oscilador e comparador*

O circuito oscilador foi implementado como no esquemático mostrado na Figura 75. Neste circuito, cada vez que o capacitor da entrada é esvaziado, um pulso é emitido na saída. O capacitor de entrada do circuito é determinado pela soma das capacitâncias parasíticas do detector, vias e ligações elétricas dentro do circuito integrado. Em teoria,

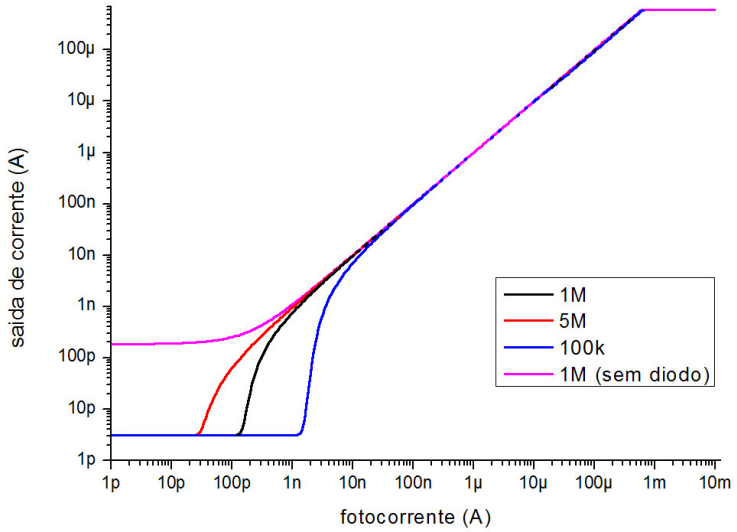


Figura 74: Simulação da resposta do círcuito de entrada (eixo y) à fotocorrente no detector para vários valores da impedância do detector.

como cada bit corresponde à carga do capacitor de entrada, quanto menor a capacitância, maior a resolução, ou seja, menor a quantidade de carga a ser contada. Entretanto, se a capacitância for muito pequena, podem ocorrer problemas de instabilidade. Por esse motivo, o transistor M19 (200 fF) foi adicionado para garantir uma capacitância mínima para esta parte do circuito. Nos próximos projetos, esse componente poderá ser reduzido ou eliminado se necessário.

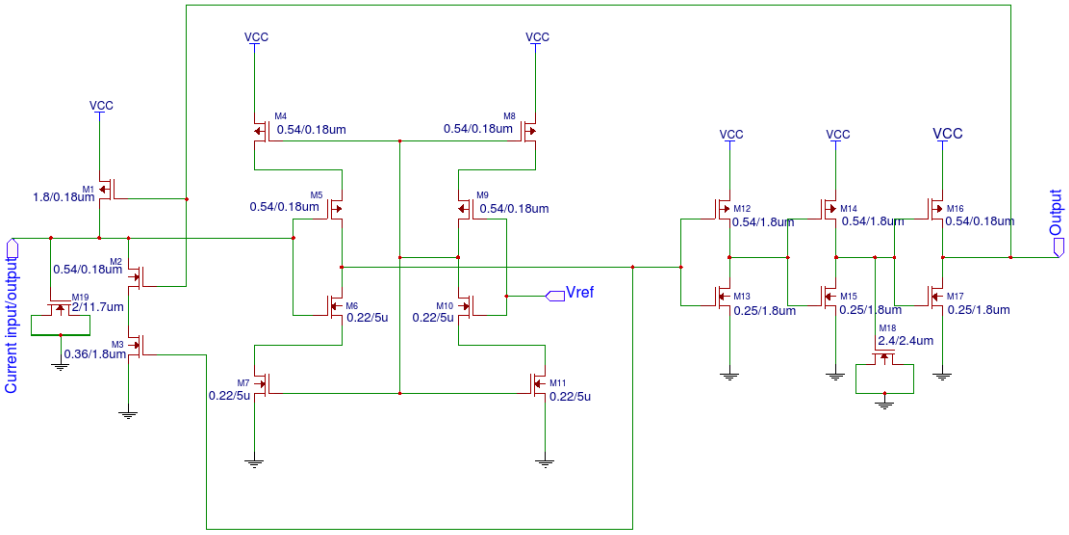


Figura 75: Esquemático do circuito oscilador e comparador.

Os transistores M1, M2 e M3 controlam a carga e descarga da capacitância de entrada, sendo que o correto dimensionamento destes transistores é importante para impedir a sobrecarga no capacitor ou oscilações ao redor do valor de referência, que dispara o comparador. Para implementação do comparador, optamos por uma arquitetura

diferente dos comparadores convencionais, normalmente op-amps modificados para trabalhar com alto ganho e velocidade, saída em saturação e histerese na entrada, mas que têm consumo e tamanho fora dos padrões para o nosso circuito. Nosso comparador é simplesmente um inversor desbalanceado, transistores M4 a M11, em que a tensão de inversão é ajustada pela tensão de referência Vref. Por fim, uma série de inversores garante o atraso necessário para o correto controle e estabilidade do circuito.

O layout deste circuito pode ser implementado em uma área de 18x15 µm e é mostrado na Figura 76. Note a presença de um anel de guarda para evitar que as oscilações influenciem o resto do die.

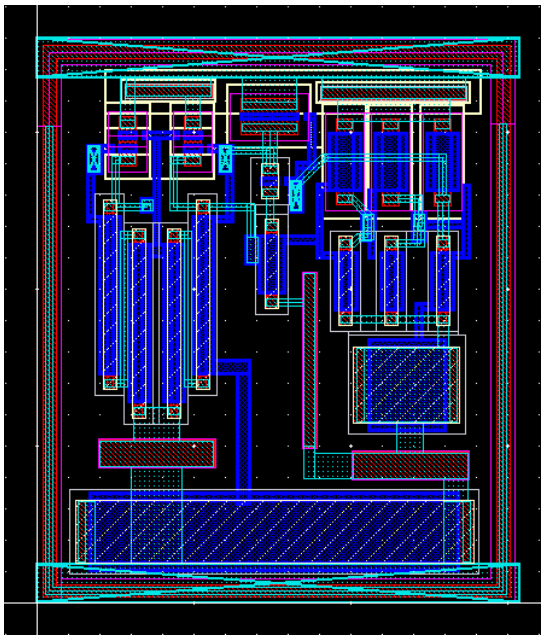


Figura 76: Layout do circuito oscilador e comparador.

7.2.4 *Contador*

O registro foi implementado na arquitetura "'shift-register"' usando um sequência de *D-latches*, um *latch* para cada bit, como mostrado na Figura 77, onde a cada pulso na entrada o contador é incrementado em sequência, com o *latch* anterior mudando o estado do seguinte. O tamanho deste registro, em bits, pode ser alterado apenas pela simples inclusão ou exclusão dos *latches*.

Os *D-latches* são portas lógicas comuns a quase todas as bibliotecas de desenvolvimento e ocupam uma área reduzida do die. A célula da TSMC na tecnologia 0,18 µm tem apenas 12,9x4,4 µm de tamanho, ou seja, um registro de 12 bits mede aproximadamente 26x27 µm. No nosso projeto, usamos 32 bits multiplexados em pacotes de 8 bits; este tamanho é muito maior que o que será realmente usado em pixels reais, mas com tal tamanho de registro seria possível usar tempos de integração muito longos, mesmo com alta resolução, e estudar melhor a influência desses parâmetros. Os *latches* e multiplexadores foram postos lado a lado em uma área dedicada apenas às células

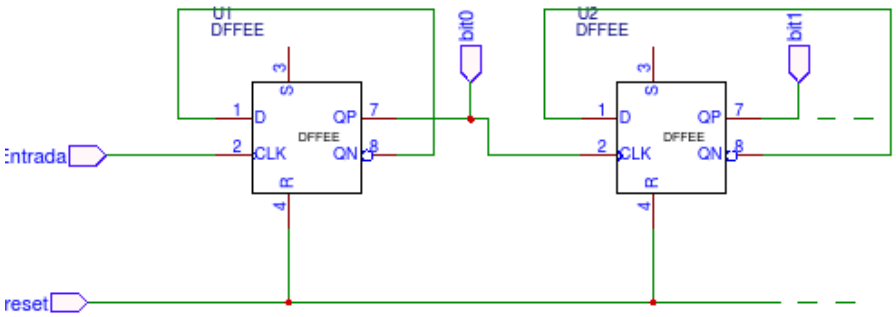


Figura 77: Esquemático do contador.

digitais, mostrada na Figura 78. Só é possível observar as camadas de metal neste layout, pois a células da TSMC têm seu layout completo sigiloso.

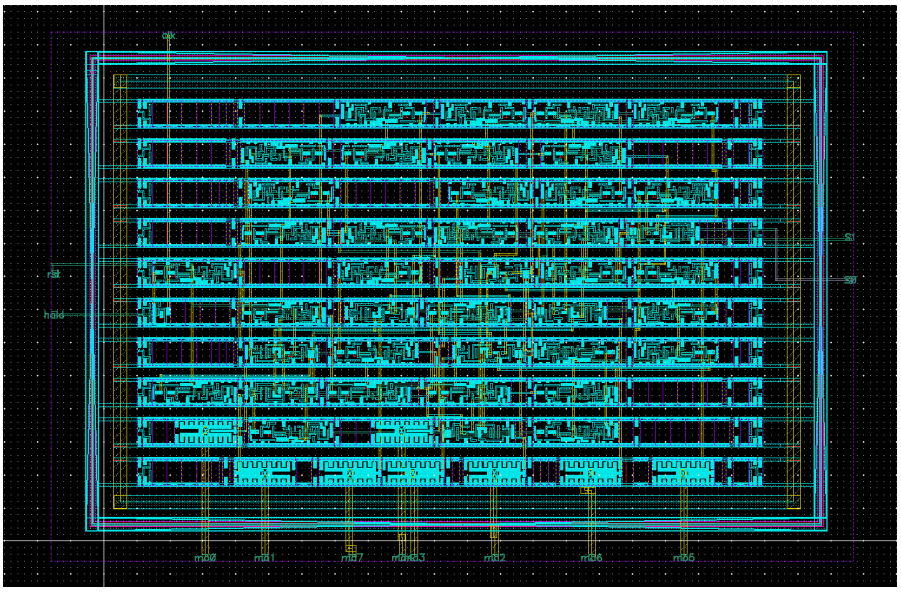


Figura 78: Layout da parte digital, circuitos do contador e multiplexador.

7.3 AMPLIFICADOR DE TRANSIMPEDÂNCIA CAPACITIVA - CTIA

Uma das maiores dificuldades no projeto de um CTIA é o desenvolvimento do op-amp com as especificações e tamanhos necessários. Entretanto, como tal op-amp já foi projetado para a entrada do circuito digital, decidimos adicionar no espaço livre do die um CTIA com um capacitor metal-metal de 30 μm de lado, com aproximadamente 1 pF. Até onde sabemos um circuito semelhante a este nunca foi testado no Brasil com um fotodetector a baixa temperatura, por isso tivemos grande interesse em caracterizá-lo.

O capacitor foi posto ao lado do circuito op-amp por questões de ruído, mas, por se tratar de um capacitor metal-isolante-metal, o circuito poderia ser posto sob o capacitor e assim economizar superfície no die.

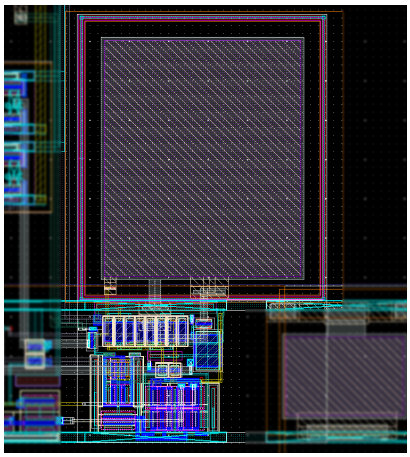


Figura 79: Layout do CTIA.

7.4 PROJETO DO PROTÓTIPO

O projeto completo do protótipo foi desenvolvido utilizando o ambiente de desenvolvimento Cadence Virtuoso®6.1.5 e o kit de desenvolvimento (hit-kit) fornecido pela TSMC via o IMEC. Neste tipo de plataforma, o projeto é feito de maneira hierárquica, e cada subcircuito ou dispositivo tem 3 células: esquemático, layout e simbolo, este último sendo a representação do subcircuito com entradas e saídas para confecção de circuitos mais complexos. O hit-kit da TSMC tem uma extensa coleção de dispositivos analógicos em que o layout é gerado automaticamente através de uma linguagem de programação integrada à plataforma, chamada SKILL. Portanto, ao invés de definirmos o layout dos transistores, capacitores e resistores de maneira totalmente manual, construímos o esquemático dos subcircuitos utilizando os símbolos das células disponíveis na biblioteca, e parte do layout é gerado automaticamente via SKILL. No ambiente Virtuoso, o esquemático é sempre verificado em busca de inconsistências, como terminais sem contato, portas com nomes duplicados, etc. A simulação SPICE realizada pelo modulo Cadence Spectre® utilizando os modelos integrados à biblioteca, garante que o circuito tenha o comportamento desejado. E, por fim, é feita a validação do layout e verificação de equivalência com o esquemático. Estes últimos passos são realizados pelo módulo Cadence Assura® ou pelo software Mentor Calibre®. Na verificação de equivalência, um algoritmo especificado pela *foundry* identifica cada dispositivo no layout, suas especificações (comprimento e largura de porta, tamanho do dreno) e compara com o definido e simulado na célula do esquemático. Também são verificadas dimensões mínimas, máximas e proximidade de cada camada do processo de fabricação de acordo com as instruções do fabricante. Essa sequência de verificações praticamente elimina a possibilidade de erros de projeto.

A alimentação dos circuitos, bem como as entradas e saídas dos circuitos desenvolvidos, tem de ser realizada por meio de "'*pads*"' com a devida proteção contra descargas de eletricidade estática (ESD) prevenientes da manipulação do protótipo no processo de fabricação ou

durante os teste e que podem destruir parcialmente ou totalmente os circuitos do chip. A sensibilidade às ESD tem se tornado cada vez mais crítica nas novas tecnologias conforme a espessura do dielétrico da porta tende a diminuir. Deste modo, a não ser que seja contra-indicado por razões muito específicas, utiliza-se *pads* de entrada e saída disponibilizados pela *foundry*, que já foram extensamente testados. Além dos *pads* de alimentação, utilizamos *pads* digitais especiais de entrada e saída, como *pads* de entrada com disparadores de Schmitt para evitar instabilidades e *pads* de saídas com estados de alta resistência para reduzir o consumo e proteger os circuitos internos e externos de estados indefinidos. Os *pads* de entrada e saída usados para sinais analógicos, como os do op-amp e CTIA, também foram desenvolvidos pela *foundry*; entretanto, a proteção destes *pads* analógicos é limitada, exigindo uma proteção secundária como mostrada na Figura 80. O layout destes *pads*, assim como o layout das células digitais é protegido pela *foundry*, e tive acesso apenas às camadas metálicas superiores.

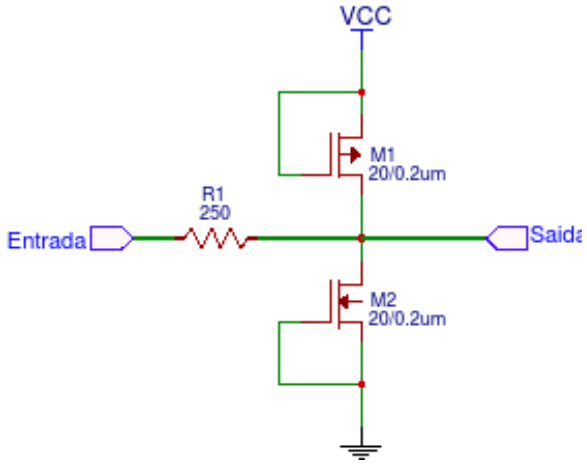


Figura 80: Esquemático do circuito secundário de proteção contra descargas.

Como não possuíamos o layout das células digitais e dos *pads*, a verificação final do layout foi realizada pelo IMEC. Esta nova verificação é necessária porque, apesar das células respeitarem as regras de espaçamento e tamanho para cada camada localmente, algumas regras globais, como a densidade mínima das camadas metálicas, devem ser verificadas no desenho final. A densidade mínima nas camadas de metais é importante para a estabilidade mecânica do chip e suas camadas.

O desenho da Figura 81 foi fornecido pelo IMEC após a substituição das células com acesso restrito. Ao todo, são 39 *pads*, 15 deles, os menores, da biblioteca de *pads* analógicos. O anel de *pads* define a área total do chip (*pad limited design*), enquanto o circuito ocupa o centro do desenho. A parte analógica ocupa o bloco superior, enquanto a parte digital ocupa o bloco menor, inferior. Nesse protótipo, foram incluídos o circuito de leitura digital e o CTIA descritos acima, além do op-amp e a referência de corrente. Incluímos o op-amp e a referência de corrente como circuitos indepedentes, pois os modelos físicos fornecidos pela *foundry* não são mais válidos nas temperaturas de

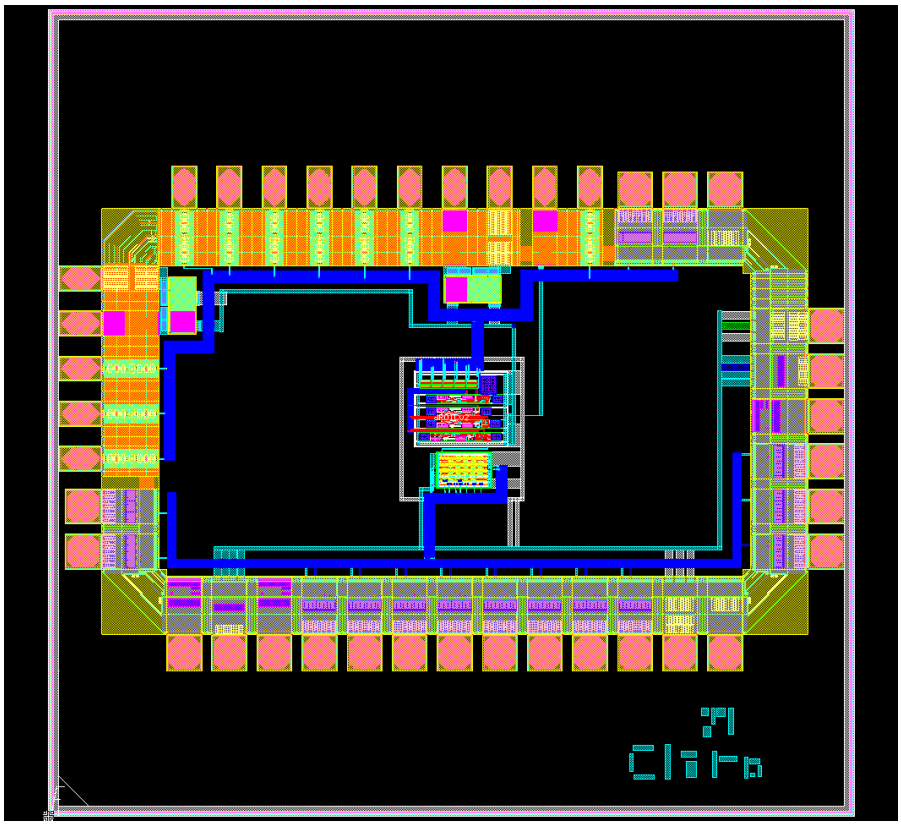


Figura 81: Desenho final do chip com todas as camadas do processo fornecido pelo IMEC. $1,5x1,5\mu m$

interesse e não podíamos garantir seu correto funcionamento nestas condições. Caso o circuito completo não funcionasse como esperado, seria possível identificar o problema.

O *tape-out* de 40 *dies* ocorreu dia 1 de outrubro de 2014. Foi contratado também o serviço de micro-solda para encapsular 10 *dies* em *chip carriers* do tipo LCC de cerâmica. Os *dies* encapsulados e soltos chegaram ao laboratório dia 10 de maio de 2015, após o processo de importação.

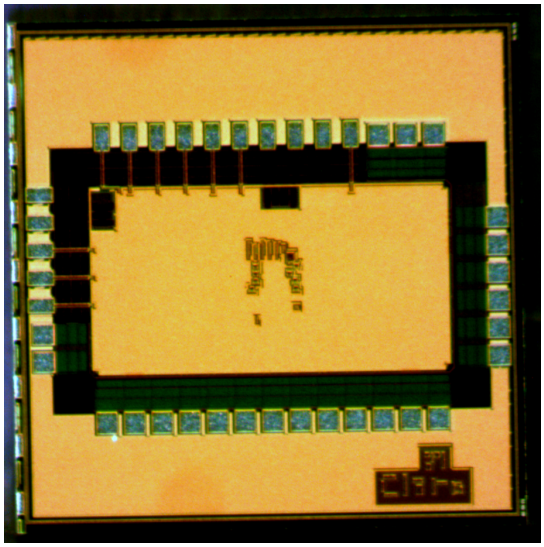


Figura 82: Fotografia de um dos protótipos produzidos na TSMC.

Na lista seguinte, apresentamos os pinos em ordem numérica (no encapsulamento) e no sentido anti-horário (também no chip) começando no canto superior esquerdo.

- 1-DVp : Entrada do detector (-) para o circuito de leitura digital (GND ou -BIAS, caso o detector precise ser polarizado);
- 2-DVref : Entrada da tensão de referência para o circuito de leitura digital, ajuste de ganho; (fonte externa estabilizada)
- 3-DHOLD : Entrada digital, Schmitt trigger, pausa o processo de integração;
- 4-DRST : Entrada digital, Schmitt trigger, reinicia o valor da integração;
- 5-VDD I/O : Tensão de alimentação das entradas e saídas, 3,3 V;
- 6-VDD core : Tensão de alimentação do núcleo 1,8 V;
- 7-VDD POC : Saída, PAD com circuito de controle do processo inicial de aplicação de tensão (evita estados indefinidos nas saídas) e a tensão indica o sucesso da inicialização do chip. Desconectado em situações normais.
- 8 a 15-D0 a D7 : Saída digital, valor da integração do circuito digital de leitura. Estado de alta impedância controlada por DEN;
- 16-DGND core: Ligação terra do núcleo;
- 17-DGND I/O: Ligação terra das entradas e saídas;
- 18-DEN : Entrada digital, Schmitt trigger, controla estado de alta impedância das saídas digitais D0 a D7;
- 19 e 20-DMUX0 e DMUX1: Entrada digital, Schmitt trigger, controle do multiplexador da saída digital 32 bits para D0-D7, do byte menos significativo para o mais significativo;
- 21-VDD I/O;
- 22-VDD core;
- 23-NC: Não conectado;
- 24-PAD central do encapsulamento;
- 25-DGND core;
- 26 a 28- NC;
- 29-DGND I/O;
- 30-CTIARST : Restaura tensão inicial no capacitor de integração do CTIA;
- 31-CTIAnHOLD : pausa o processo de integração do CTIA;

- (sem correspondente)CURROUTG : Ligação terra da referência de corrente, ponto de medida da corrente de referência;
- (sem correspondente)CURROUTP : Tensão de alimentação no circuito de referência de corrente;
- 32-AGND : Ligação terra do núcleo, circuitos analógicos;
- 33-AVDD : Tensão de alimentação do núcleo, circuito analógicos;
- 34-CTIAOUT : Saída do CTIA;
- 35-CTIAVp : Entrada, terminal + do op-amp do CTIA. Conectado ao detector (-) (GND ou -BIAS);
- 36-CTIAIn : Entrada principal do CTIA. Conectado ao detector;
- 37-OPOUT : Saída do op-amp;
- 38-OPVm : Entrada, terminal - do op-amp;
- 39-OPVp : Entrada, terminal + do op-amp;
- 40 e 41-NC;
- 42-AGND : Ligação terra do núcleo, circuitos analógicos;
- 43-AVDD : Tensão de alimentação do núcleo, circuito analógicos;
- 44-DVm : Entrada do detector (+) para o circuito de leitura digital.

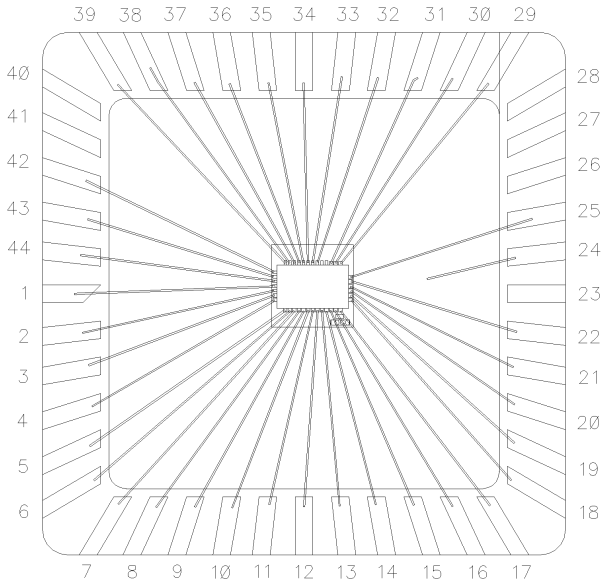


Figura 83: Esquema da microsolda em um chip carrier LCC 44 pinos.

7.5 RESULTADOS

Foram realizados diversos testes, tanto no chip bruto quanto na versão encapsulada. No chip bruto, foi testada principalmente a referência de corrente. Para realizar este teste, usamos duas *probe station* distintas: uma delas no LNMS/IFUSP, operando na a temperatura ambiente, e outra no IEAv/ITA que é uma *probe station* criogênica. Para realizar estas medidas, foram necessárias 3 pontas: aterramento no *pad* AGND, aplicação de tensão no *pad* CURROUTP, e leitura de corrente no *pad* CURROUTG, mantido aterrado. Devido à praticidade de acesso na *probe station* convencional, foram testados 3 *dies* diferentes, enquanto que na estação criogênica testamos apenas um *die* a 15 K, 50 K e 77 K. Infelizmente os testes a 50 e 77 K se mostraram inconsistentes *a posteriori*. A Figura 84 mostra o resultado destas medidas.

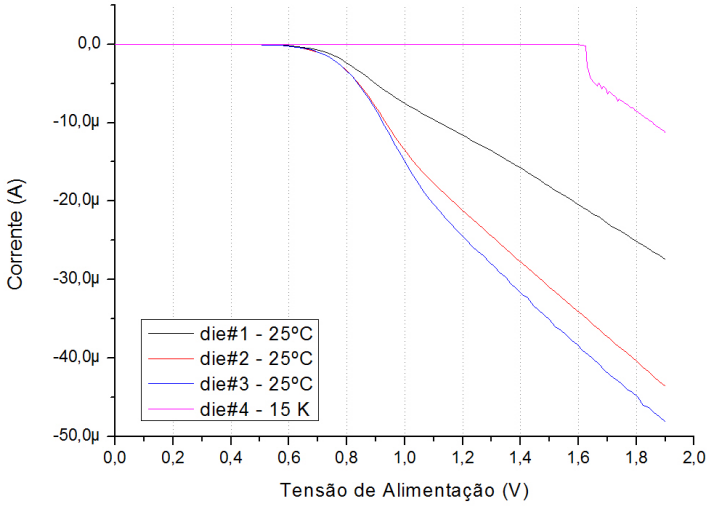


Figura 84: Corrente de saída da referência de corrente em diferentes *dies*.

Podemos notar que, para a mesma temperatura (ambiente), vemos uma grande variação no valor da corrente em diferentes *dies*. Isso já era previsto em menor intensidade nas simulações de Monte Carlo e se deve ao descasamento de transistores pelas variações do processo no próprio *die* e entre *dies* diferentes. Além disso, observou-se uma corrente muito maior que a simulada. Como a potência em cada op-amp é proporcional à corrente, um aumento de dez vezes (10x) nesse valor, como o observado, inviabiliza a multiplicação deste circuito para a construção de um FPA de alta resolução. Outro problema detectado é a falta de compensação em tensão. Na simulação, era previsto que essa propriedade não fosse tão eficiente para alguns *dies*, mas o valor medido foi pior que o esperado. A falta de compensação pode ser corrigida com a utilização de reguladores mais estáveis e com menor ruído, embora mais caros. Apesar destes problemas, a referência de corrente mantém a sua corrente com a mesma ordem de grandeza até a temperatura de 15 K. Não conseguimos encontrar a razão da corrente muito maior que a esperada. Entretanto, esse e

todos os outros problemas relacionados às variações no processo podem ser minimizadas se escolhermos transistores de comprimento de porta maior. Como este circuito só precisa ser reproduzido uma única vez no *die*, o tamanho dele não é tão crítico ao projeto.

Para testar os outros circuitos, era necessário ter acesso a mais *pads* que o número de pontas disponíveis na *probe station*. Deste modo, utilizamos as versões já encapsuladas dos chip em contato com o dedo frio de nossos criostatos. O *chip carrier* LCC utilizado no encapsulamento é fabricado em cerâmica, que tem boa condutividade térmica e uma grande área de contato na parte de baixo. Utilizamos a maior parte desta área inferior, cerca de 10 x 10 mm para fazer o contato térmico com o dedo frio, através de um corte na placa de circuito impresso e do *socket* LCC. A Figura 85 mostra a montagem utilizada.

Figura 85: Montagem com placa de circuito impresso e soquete LCC em um cristato dedo frio de nitrogênio liquido.

A placa de circuito impresso tem a única função de tornar acessível os pequenos contatos do chip carrier para que possam ser ligados ao conector do criostato. Alguns capacitores de cerâmica foram posicionados próximos aos pinos de alimentação para reduzir ruído de transientes. Os pinos de terra analógico (AGND) estão ligados ao terra digital (DGND) por um único ponto para evitar propagação de transientes da parte digital.

As tensões de alimentação VCC, VCCIO e VDD chegam por ligações independentes e cada uma é produzida por reguladores independentes em outra placa de circuito impresso. Utilizamos reguladores AMS1117 pela facilidade em encontrá-los nas tensões 1,8 e 3,3 V. Entretanto, este é um regulador muito simples e barato (US$ 1) que tem o ruído um pouco elevado. É provável que, usando fontes estabilizadas e reguladores mais avançados, seja notado uma melhora na performance: menor ruído e estabilidade para alto ganho.

Testamos nossos circuitos utilizando está placa e o dedo frio adaptado em um criostato de nitrogênio líquido, como mostrado na Figura 85. O primeiro circuito testado à temperatura de 77 K foi o circuito do op-amp. A Figura 86 mostra a curva I x V na configuração invertida, muito semelhante à curva simulada (Figura 71) em ganho e amplitude de saída. O descasamento de tensão na entrada é de 30 mV, um pouco elevado quando comparado aos op-amp padrões (comerciais, discretos) que têm descasamento da ordem de micro Volts até aproximadamente 1 mV. Entretanto, isso já era esperado devido aos pequenos tamanhos de porta utilizados, mais suscetíveis às variações do processo. O efeito direto deste descasamento é a variação no BIAS do detector e consequentemente a variação na corrente de escuro, fundo e fotocorrente. Todavia, variações deste tipo são esperadas também na matriz de fotodetectores devido às variações de processo e crescimento. Em um FPA, é praxe calibrar cada pixel e usar pós-processamento para corrigir inomogeneidades.

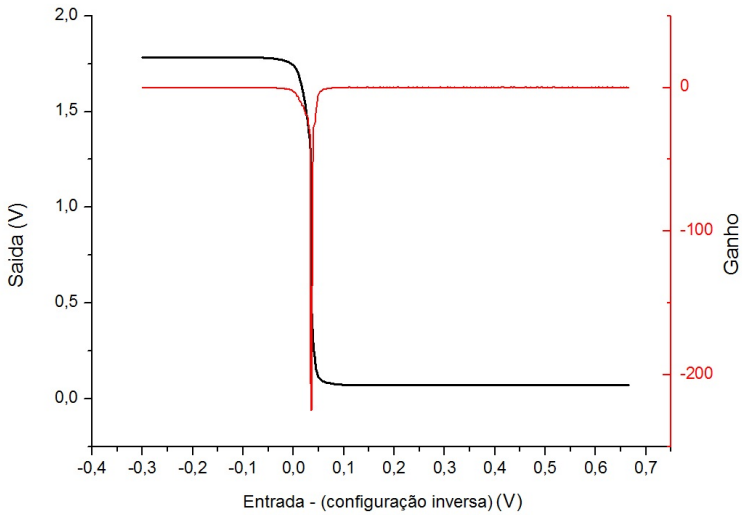


Figura 86: Curva I x V do amplificador operacional em configuração de inversão a 77 K.

Também medindo na configuração de circuito aberto, aplicamos uma tensão oscilante de 30 mV para medir o ganho e a fase da saída, mostrado na Figura 87. Com ganho modesto e 36° de margem de fase, o sistema é estável a transientes na entrada. Em simulações SPICE, que têm resultados semelhantes, o sistema de entrada não tem instabilidades (oscilações) mesmo com ondas quadradas com amplitude de 50 nA.

Em condições similares, testamos o circuito do CTIA com um LED, que também funciona como fotodiodo no visível, e com um dos nossos QWIPs fotovoltaicos com responsividade em 10 μm. Para o correto funcionamento do CTIA, é necessário o controle das entradas digitais, que determinarão o tempo de integração. O sinal HOLD pausa a integração enquanto o RESET reinicia a integração. Fizemos o controle destas portas usando um microntrolador/plataforma de desen-

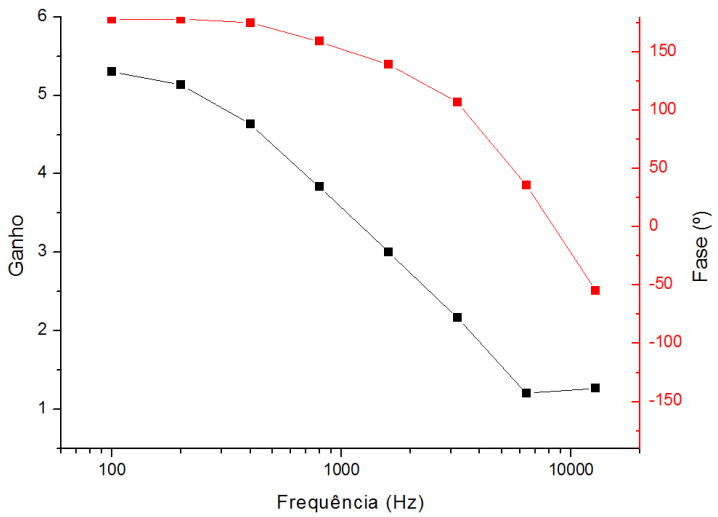


Figura 87: Ganho e fase do amplificador operacional a 77 K.

volvimento Arduino®DUE. No Arduino, as saídas digitais já operam na tensão correta 3,3 V e a programação do microcontrolador é feita em linguagem C dentro do ambiente de desenvolvimento (IDE) do Arduino.

O resultado das medidas do CTIA a 77 K com um LED amarelo com diferentes intensidades de luz incidentes pode ser visto na Figura 88. Observa-se o comportamento esperado da tensão após o fim da aplicação do sinal RESET: aumento quase linear da tensão proporcional à iluminação no fotodiodo.

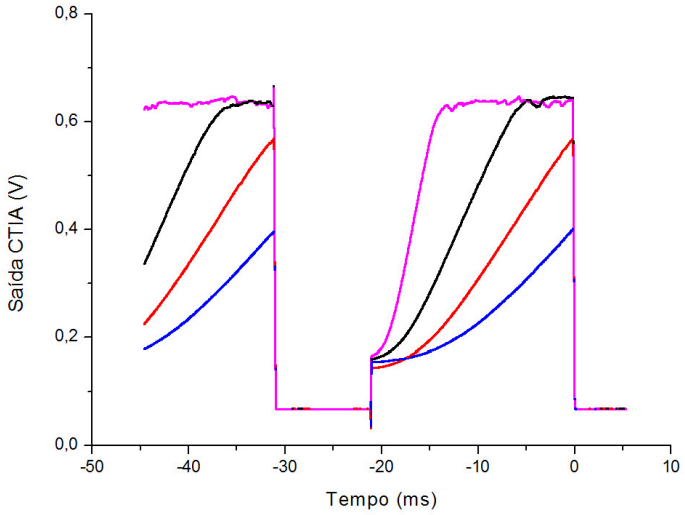


Figura 88: Saída do CTIA a 78 K durante a integração com um LED amarelo comum para diferentes intensidades de iluminação (variando a distância entre o LED e uma lanterna comum).

Infelizmente, como mostrado na Figura 89, o mesmo comportamento não se repetiu com o chip conectado a um QWIP fotovoltaico refrigerado a 10 K. Neste caso, o chip estava num criostato de dedo frio a 77K e o QWIP estava num outro criostato de dedo frio a 10K, os dois sendo interligados por um cabo coaxial levando o sinal do QWIP para o chip. O capacitor atinge a saturação em uma tensão muito mais baixa, logo após o início da integração. Apesar de haver uma pequena diferença entre a saturação das duas curvas de aproximadamente 25 mV, este tipo de desempenho está muito longe das condições de operação desejadas. Isso ocorre porque, mesmo para o CTIA que tem um buffer de entrada, fotodetectores deste tipo e deste tamanho (400x400 μm^2) têm resistência muito baixa comparada aos fotodiodos comerciais e, por isso, também uma baixa eficiência de injeção. O ideal seria repetir estes testes com detectores de áreas menores e mais próximas às dos FPAs, ou seja, menores que 100 μm de lado.

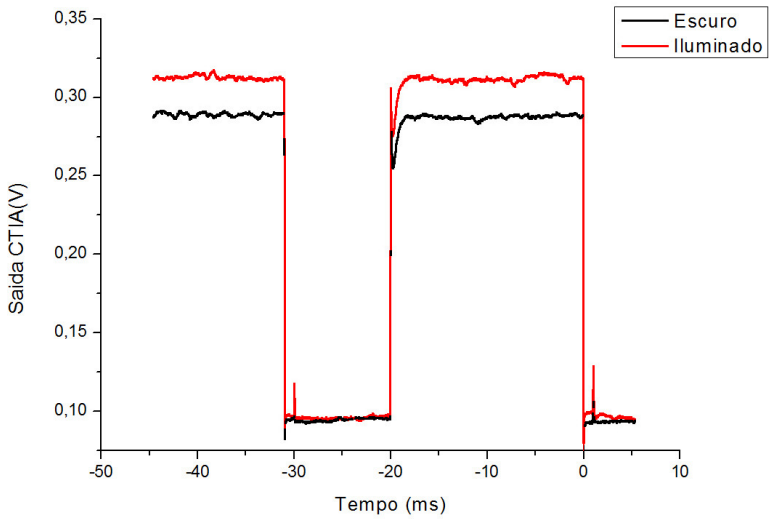


Figura 89: Saída do CTIA a 77 K durante a integração com um QWIP fotovoltaico no escuro e iluminado por um corpo negro (T = 800° C, distância = 14 cm, abertura = 1")

Usando a mesma montagem experimental e o mesmo QWIP fotovoltaico, testamos também o novo circuito de leitura digital. Desta vez, além do controle dos tempos de integração, o Arduino também fez a leitura da saída do circuito: 32 bits multiplexado em 4 bytes repassando o valor lido para a porta serial de um microcomputador. Com uma fonte de tensão estabilizada, aplicamos a tensão de referência, Vref, iniciando em 0V e aumentando até a tensão de 1,3 V, quando o circuito perde estabilidade, apresentando menos contagens ou um número irregular delas. Esta instabilidade, já prevista, acontece porque no início da integração (oscilação), quando o circuito é ligado ao detector, a tensão no capacitor tem uma queda abrupta devido à nova capacitância e condutância do detector, disparando o comparador antes mesmo de realizar a integração. Este problema tende a

ser reduzido também com a redução do tamanho do detector (menor capacitância, maior resistência) e tensões de alimentação menos ruidosas. Quanto mais a tensão de referência se aproximar da tensão de alimentação (1,8V), maior será a sensibilidade do detector, ou seja, menos elétrons serão necessários para cada bit.

A Figura 90 mostra a evolução temporal do valor apresentado pelo circuito de leitura durante a exposição alternada ao corpo negro com diferentes aberturas , variando de 0.1"até 1". Para quase todas as aberturas, medimos no lock-in os valores absolutos da fotocorrente em condições similares. Esta fotocorrente é da ordem de pA, possivelmente atingindo nA na abertura de 1". Além da fotocorrente que aparece instantaneamente, observamos na evolução temporal um aumento linear proporcional ao tamanho da abertura, ficando absolutamente evidente para a abertura de 1". O mais provável é que esse seja um efeito do aquecimento do detector, considerando as escalas de tempo envolvidas e que esse efeito é mais intenso quando a potência de radiação incidente é maior.

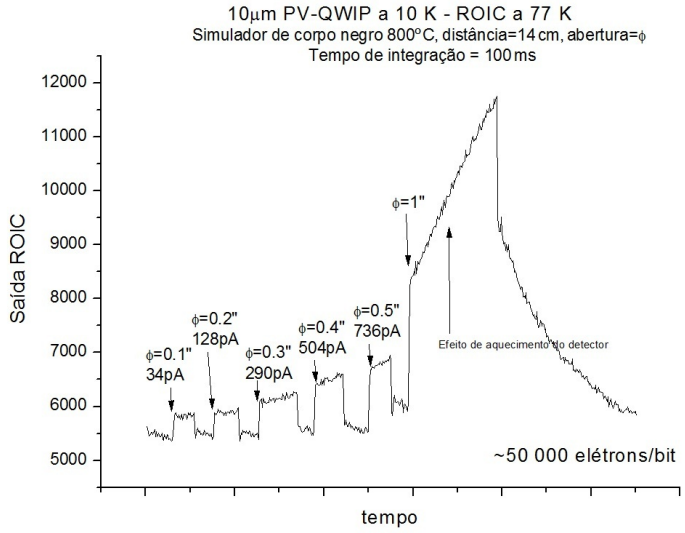


Figura 90: Saída do circuito de leitura digital durante várias exposições do QWIP à radiação de um corpo negro com abertura entre 0.1"e 1".

A partir da corrente medida pelo lock-in e o valor fornecido pelo circuito de leitura, ambos mostrados na Figura 90, podemos calcular que a sensibilidade alcançada foi de 50000 elétrons para cada bit. Portanto, podemos constatar que o mesmo QWIP, que não deu resultado algum com o CTIA, pôde ser medido com sucesso com este novo circuito digital que é muito mais flexível e possibilita a leitura de uma maior variedade de detectores. Além disso, por possuir um coversor AD integrado em cada pixel, a leitura dos sinais de um ROIC fabricado desta maneira poderá ser muito mais simples e barata que no caso analógico usando CTIA

8 CONCLUSÃO

Essa tese atingiu quase todos os objetivo a que se propôs. Estudamos três novas heteroestruturas para fabricação de fotodetectores infravermelhos entre 3 e 12 μm. Desenvolvemos técnicas de crescimento e caracterização de pontos quânticos de submonocamada, os SML-QDs, que mostraram responsividade em incidência normal muito maior que outros dispositivos analisados (QWIPs, SK-QDIPs e QCDs) ao resolver o antigo e persistente problema da densidade e razão de aspecto dos SK-QDs. Com isso, no futuro, os SML-QDs podem se transformar na melhor estrutura semicondutora intersubbanda para essa região do espectro. Produzimos detectores de cascata quântica com altas detectividades, iguais ou superiores à dos QWIPs, e que se mantêm funcionais à temperaturas de 100 K ou maiores. Estudamos como a estrutura de bandas influencia a resistência diferencial dessas estruturas e como isso pode resultar em detectores que funcionam em temperaturas mais altas. Por fim, estudamos a adição de alumínio aos SK-QDs de $InAs$ a fim de aumentar a sua densidade superficial. O aumento de densidade foi atingido e, apesar de não haver ganhos de responsividade no modo fotocondutivo, descobrimos que a adição de alumínio tornou os dispositivos fotovoltaicos, e conferiu-lhes detectividades próximas à dos SK-QDIPs convencionais. Deste modo, tanto os QCDs quanto os SK-QDIPs de $InAlAs$, detectores fotovoltaicos que têm ruído muito menor que os detectores fotovoltaicos, podem ser usados em aplicações em que o baixo ruído é fundamental.

Os métodos teóricos desenvolvidos durante esta tese foram de grande importância na interpretação dos resultados obtidos e no desenvolvimento de novas amostras até chegarmos nas amostras com os ótimos resultados apresentados. Estes métodos poderão ser utilizados no futuro tanto na otimização destes dispositivos fotodetectores que desenvolvemos quanto no estudo de outros dispositivos, como células solares e lasers.

Apesar dos excelentes resultados, esperávamos, através da otimização das estruturas de bandas e dopagens, atingir melhores níveis de detectividade, entretanto; problemas com o sistema MBE (vazamentos e contaminações) impossibilitaram o crescimento de novas amostras.

Por fim, desenvolvemos dois circuitos de leitura para fotodetectores infravermelhos na tecnologia CMOS de 180 nm da TSMC: um circuito analógico e o outro digital. O circuito analógico, um CTIA com tamanho de 30 x 30 μm, apesar de não apresentar nenhuma novidade significativa em relação ao circuitos comerciais, foi o primeiro circuito com projeto totalmente nacional a ser produzido e testado com sucesso a 77 K. O circuito digital desenvolvido, que cabe em um pixel de 50 x 50 μm, é baseado em uma moderna arquitetura ainda não comercializada. Este novo circuito, testado com sucesso a

77 K, se mostrou muito superior ao CTIA quando acoplado a dispositivos com a baixa impedância tipica dos fotodetectores intersubbanda. Com isso, nosso laboratório se tornou um dos poucos do mundo capazes de desenvolver tanto os fotodetectores quanto os circuitos de leitura.

8.1 CONGRESSOS

- Claro, M. S., Quivy, A. A., "Development of an Analog and Mixed-Signal Read-out Circuit for Long-Wavelength Infrared Focal Plane Arrays", 2016, SBMICRO16, Belo Horizonte, Brasil.
- Claro, M. S., da Silva, E. C. F., Quivy, A. A., "Computational method for stationary and dynamic quantum states in arbitrary shape and composition tridimensional heterostructures", 2015, 17th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics. Uberlândia, Brasil.
- Claro, M. S., da Silva, E. C. F., Quivy, A. A., Stroppa D. G., "High Density InAlAs and InAs/InAlAs Quantum dots for infrared photodetectors", 2015, XXXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. Foz do Iguaçu, Brasil. **Prêmio de melhor pôster da área de semicondutores.**

8.2 ARTIGOS PUBLICADOS

- Claro, M. S., Fernandes, F. M.,da Silva, E. C. F., Quivy, A. A., "Simulation of the dark current of quantum-well infrared photodetectors", 2017, Superlattices and Microstructures, Volume 104, Pages 232-239 DOI:10.1016/j.spmi.2017.02.015
- Claro, M. S., Quivy, A. A., "Development of an Analog and Mixed-Signal Read-out Circuit for Long-Wavelength Infrared Focal Plane Arrays", 2016, IEEE 31st Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro). DOI: 10.1109/SBMicro.2016.7731352
- Fernandes, F. M., Claro, M. S., da Silva, E. C. F., Quivy, A. A., "Modeling noise in superlattice quantum-well infrared photodetectors". 2014, Journal of Physics D: Applied Physics, 47(38), 385105. DOI:10.1088/0022-3727/47/38/385105

8.3 ARTIGOS EM PREPARAÇÃO

- Claro, M. S., da Silva, E. C. F., Quivy, A. A., "Enhanced Photovoltaic Effect in High Density InAlAs and InAs/InAlAs Quantum dots infrared photodetectors"
- Claro, M. S., Quivy, A. A., "Development of a mixed-signal read-out circuit for long-wavelength infrared focal-plane arrays"

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Vincent P. LaBella, Michael R. Krause, Zhao Ding, and Paul M. Thibado. Arsenic-rich GaAs(0 0 1) surface structure. *Surf. Sci. Rep.*, 60(1-4):1–53, December 2005.

[2] TJ T.J. Krzyzewski, PB P.B. Joyce, G.R. GR Bell, and T.S. TS Jones. Wetting layer evolution in InAs/GaAs (001) heteroepitaxy: effects of surface reconstruction and strain. *Surf. Sci.*, 517(1):8–16, October 2002.

[3] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *J. Appl. Phys.*, 89(11):5815, 2001.

[4] L. Gendron, C. Koeniguer, V. Berger, and X. Marcadet. High resistance narrow band quantum cascade photodetectors. *Appl. Phys. Lett.*, 86(12):121116, March 2005.

[5] Michael Vollmer and Klaus-Peter Mollmann. *Infrared Thermal Imaging*. WILEY-VCH Verlag, 1st edition, 2010.

[6] Otfried Madelung. *Semiconductors : data handbook*. Springer, Berlin New York, 2004.

[7] David R. Rhiger Sarath D. Gunapala and Chennupati Jagadish. *Semiconductors and Semimetals - Advances in Infrared Photodetectors*, 84:1–367, 2011.

[8] N. N. Ledentsov, D. Bimberg, F. Hopfer, A. Mutig, V. A. Shchukin, A. V. Savelâev, G. Fiol, E. Stock, H. Eisele, M. Dähne, D. Gerthsen, U. Fischer, D. Litvinov, A. Rosenauer, S. S. Mikhrin, A. R. Kovsh, N. D. Zakharov, and P. Werner. Submonolayer Quantum Dots for High Speed Surface Emitting Lasers. *Nanoscale Res. Lett.*, 2(9):417–429, August 2007.

[9] Fabrizio R. Giorgetta, Esther Baumann, Marcel Graf, Quankui Yang, Christian Manz, Klaus Kohler, Harvey E. Beere, David A. Ritchie, Edmund Linfield, Alexander G. Davies, Yuriy Fedoryshyn, Heinz Jackel, Milan Fischer, Jérôme Faist, and Daniel Hofstetter. Quantum Cascade Detectors. *IEEE J. Quantum Electron.*, 45(8):1039–1052, August 2009.

[10] L. Gendron, M. Carras, A. Huynh, V. Ortiz, C. Koeniguer, and V. Berger. Quantum cascade photodetector. *Appl. Phys. Lett.*, 85(14):2824, October 2004.

[11] Igor Vurgaftman, Yeeloy Lam, and Jasprit Singh. Carrier thermalization in sub-three-dimensional electronic systems: Fundamental limits on modulation bandwidth in semiconductor lasers. *Phys. Rev. B*, 50(19):14309–14326, November 1994.

[12] Álvaro Diego Bernardino Maia. *Crescimento, fabricação e teste de fotodetectores de radiação infravermelha baseados em pontos quânticos*. PhD thesis, USP, São Paulo, 2012.

[13] F.N. Hooge. 1/f noise sources. *IEEE Trans. Electron Devices*, 41(11):1926–1935, 1994.

[14] Gabriel Vasilescu. *Electronic noise and interfering signals : principles and applications*. Springer-Verlag, Berlin, 2005.

[15] Fedor T. Vasko and Alex V. Kuznetsov. *Electronic States and Optical Transitions in Semiconductor Heterostructures (Graduate Texts in Contemporary Physics)*. Springer, 1998.

[16] J Sólyom. *Fundamentals of the physics of solids*. Springer, Berlin New York, 2007.

[17] Marius Grundmann. *The physics of semiconductors : an introduction including nanophysics and applications*. Springer-Verlag, Berlin New York, 2010.

[18] MD Feit and JA Fleck. Solution of Schrodinger equation by a spectral method. *J. Comput. Phys.*, 1982.

[19] Marcos H. Degani and Marcelo Z. Maialle. Numerical Calculations of the Quantum States in Semiconductor Nanostructures. *J. Comput. Theor. Nanosci.*, 7(2):454–473, February 2010.

[20] James Foley. *Computer graphics : principles and practice*. Addison-Wesley, Reading, Mass, 1995.

[21] P. O. J. Scherer. *Computational physics : simulation of classical and quantum systems*. Springer, Berlin Heidelberg, 2010.

[22] George Em Karniadakis and Robert M. Kirby II. *Parallel Scientific Computing in C++ and MPI: A Seamless Approach to Parallel Algorithms and their Implementation*. Cambridge University Press, 2003.

[23] A. D. B. Maia, E. C. F. da Silva, A. A. Quivy, V. Bindilatti, V. M. de Aquino, and I. F. L. Dias. Simulation of the electronic properties of InxGa1-xAs quantum dots and their wetting layer under the influence of indium segregation. *Journal of Applied Physics*, 114(8):083708, aug 2013.

[24] R Y Tanaka, N M Abe, E C F da Silva, A A Quivy, and A Passaro. Modeling the 3D In profile of InxGa1-xAs/GaAs quantum dots. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(21):215101, jun 2016.

[25] Paul Harrison. *Quantum Wells, Wires and Dots*. Wiley, New York, 2010.

[26] Vijay A. Singh and Luv Kumar. Revisiting elementary quantum mechanics with the BenDaniel-Duke boundary condition. *Am. J. Phys.*, 74(5):412, April 2006.

[27] Harald Schneider. *Quantum well infrared photodetectors : physics and applications*. Springer, Berlin New York, 2007.

[28] A.R Kovsh, A.E Zhukov, A.Yu Egorov, V.M Ustinov, Yu.M Shernyakov, M.V Maximov, V.V Volovik, A.F Tsatsul'nikov, Yu.V Musikhin, N.N Ledentsov, P.S Kop'ev, D Bimberg, and Zh.I Alferov. Molecular beam epitaxy (MBE) growth of composite (In,Al)As/(In,Ga)As vertically coupled quantum dots and their application in injection lasers. *J. Cryst. Growth*, 201-202:1117–1120, May 1999.

[29] Jamie Phillips. Evaluation of the fundamental properties of quantum dot infrared detectors. *J. Appl. Phys.*, 91(7):4590, March 2002.

[30] R. S. Attaluri, S. Annamalai, K. T. Posani, A. Stintz, and S. Krishna. Influence of Si doping on the performance of quantum dots-in-well photodetectors. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, 24(3):1553, May 2006.

[31] K. Muraki, S. Fukatsu, Y. Shiraki, and R. Ito. Surface segregation of In atoms during molecular beam epitaxy and its influence on the energy levels in InGaAs/GaAs quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 61(5):557, 1992.

[32] Vitaly Shchukin. *Epitaxy of Nanostructures*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004.

[33] J G Keizer, E C Clark, M Bichler, G Abstreiter, J J Finley, and P M Koenraad. An atomically resolved study of InGaAs quantum dot layers grown with an indium flush step. *Nanotechnology*, 21(21):215705, May 2010.

[34] Zhangcheng Xu, Yating Zhang, and Jo?rn M. Hvam. Long luminescence lifetime in self-assembled InGaAs/GaAs quantum dots at room temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 93(18):183116, 2008.

[35] Jia-Lin Zhu, Ning Yang, Baolei Li, Weidong Chu, and Zhensheng Dai. Exciton spectra and polarization fields modified by quantum-dot confinements. *Phys. Rev. B*, 80(7):075306, August 2009.

[36] Tang Guang-Hua, Xu Bo, Jiang Li-Wen, Kong Jin-Xia, Kong Ning, Liang De-Chun, Liang Ping, Ye Xiao-Ling, Jin Peng, Liu Feng-Qi, Chen Yong-Hai, and Wang Zhan-Guo. A Photovoltaic InAs Quantum-Dot Infrared Photodetector. *Chinese Phys. Lett.*, 27(4):047801, April 2010.

[37] A. V. Barve and S. Krishna. Photovoltaic quantum dot quantum cascade infrared photodetector. *Appl. Phys. Lett.*, 100(2):021105, January 2012.

[38] A.E. Zhukov, A.R. Kovsh, S.S. Mikhrin, N.A. Maleev, V.M. Ustinov, D.A. Livshits, I.S. Tarasov, D.A. Bedarev, M.V. Maximov, A.F.

Tsatsul'nikov, I.P. Soshnikov, P.S. Kop'ev, Zh.I. Alferov, N.N. Ledentsov, and D. Bimberg. 3.9 W CW power from sub-monolayer quantum dot diode laser. *Electron. Lett.*, 35(21):1845, 1999.

[39] T. D. Germann, A. Strittmatter, J. Pohl, U. W. Pohl, D. Bimberg, J. Rautiainen, M. Guina, and O. G. Okhotnikov. High-power semiconductor disk laser based on InAsâGaAs submonolayer quantum dots. *Appl. Phys. Lett.*, 92(10):101123, March 2008.

[40] David Z.-Y. Ting, Sumith V. Bandara, Sarath D. Gunapala, Jason M. Mumolo, Sam A. Keo, Cory J. Hill, John K. Liu, Edward R. Blazejewski, Sir B. Rafol, and Yia-Chung Chang. Submonolayer quantum dot infrared photodetector. *Appl. Phys. Lett.*, 94(11):111107, March 2009.

[41] S. Sengupta, J. O. Kim, a. V. Barve, S. Adhikary, Y. D. Sharma, N. Gautam, S. J. Lee, S. K. Noh, S. Chakrabarti, and S. Krishna. Sub-monolayer quantum dots in confinement enhanced dots-in-a-well heterostructure. *Appl. Phys. Lett.*, 100(19):191111, May 2012.

[42] B.A. Bruce A. Joyce and Dimitri D.D. Vvedensky. Self-organized growth on GaAs surfaces. *Mater. Sci. Eng. R Reports*, 46(6):127–176, December 2004.

[43] G. Bell, T. Krzyzewski, P. Joyce, and T. Jones. Island size scaling for submonolayer growth of InAs on GaAs(001)-(2Ã4): Strain and surface reconstruction effects. *Phys. Rev. B*, 61(16):R10551–R10554, April 2000.

[44] Andrea Lenz, Holger Eisele, Jonas Becker, Jan-Hindrik Schulze, Tim D. Germann, Franziska Luckert, Konstantin PoÌtschke, Ernst Lenz, Lena Ivanova, AndreÌ Strittmatter, Dieter Bimberg, Udo W. Pohl, and Mario DaÌhne. Atomic structure and optical properties of InAs submonolayer depositions in GaAs. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, 29(4):04D104, June 2011.

[45] C. F. Klingshirn. *Semiconductor optics*. Springer, Berlin New York, 2012.

[46] J. D. Lambkin, D. J. Dunstan, K. P. Homewood, L. K. Howard, and M. T. Emeny. Thermal quenching of the photoluminescence of InGaAs/GaAs and InGaAs/AlGaAs strained-layer quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 57(19):1986, November 1990.

[47] William Paul and David A. Anderson. Properties of amorphous hydrogenated silicon, with special emphasis on preparation by sputtering. *Sol. Energy Mater.*, 5(3):229–316, September 1981.

[48] K.P. O'Donnell, P.J. Parbrook, F. Yang, X. Chen, D.J. Irvine, C. Trager-Cowan, B. Henderson, P.J. Wright, and B. Cockayne. The optical properties of wide bandgap binary II-VI superlattices. *J. Cryst. Growth*, 117(1-4):497–500, February 1992.

[49] C. Miesner, T. Asperger, K. Brunner, and G. Abstreiter. Capacitanceâvoltage and admittance spectroscopy of self-assembled Ge islands in Si. *Appl. Phys. Lett.*, 77(17):2704, October 2000.

[50] I. Filikhin, E. Deyneka, and B. Vlahovic. Non-parabolic model for InAs/GaAs quantum dot capacitance spectroscopy. *Solid State Commun.*, 140(9-10):483–486, December 2006.

[51] Dirk Reuter, Razvan Roescu, Minisha Mehta, Mirja Richter, and A.D. Wieck. Capacitanceâvoltage spectroscopy of post-growth annealed InAs quantum dots. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, 40(6):1961–1964, April 2008.

[52] J. O. Kim, S. Sengupta, A. V. Barve, Y. D. Sharma, S. Adhikary, S. J. Lee, S. K. Noh, M. S. Allen, J. W. Allen, S. Chakrabarti, and S. Krishna. Multi-stack InAs/InGaAs sub-monolayer quantum dots infrared photodetectors. *Appl. Phys. Lett.*, 102(1):011131, January 2013.

[53] Fernando Massa Fernandes. *Fotodetectores infravermelhos de alta eficiência baseados em poços quânticos crescidos por epitaxia de feixes moleculares*. PhD thesis, USP, São Paulo, 2013.

[54] Marcel Graf, Nicolas Hoyler, Marcella Giovannini, Jérôme Faist, and Daniel Hofstetter. InP-based quantum cascade detectors in the mid-infrared. *Appl. Phys. Lett.*, 88(24):241118, June 2006.

[55] F. R. Giorgetta, E. Baumann, R. Théron, M. L. Pellaton, D. Hofstetter, M. Fischer, and J. Faist. Short wavelength (4 μm) quantum cascade detector based on strain compensated InGaAs-InAlAs. *Appl. Phys. Lett.*, 92(12):121101, March 2008.

[56] Fabrizio R. Giorgetta, Esther Baumann, Marcel Graf, Lassaad Ajili, Nicolas Hoyler, Marcella Giovannini, Jérôme Faist, Daniel Hofstetter, Peter Kroetz, and Guido Sonnabend. 16.5 μm quantum cascade detector using miniband transport. *Appl. Phys. Lett.*, 90(23):231111, June 2007.

[57] Marcel Graf, Giacomo Scalari, Daniel Hofstetter, Jérôme Faist, Harvey Beere, Edmund Linfield, David Ritchie, and Giles Davies. Terahertz range quantum well infrared photodetector. *Appl. Phys. Lett.*, 84(4):475, January 2004.

[58] BF Levine. Quantum-well infrared photodetectors. *J. Appl. Phys.*, 74(October):R1, 1993.

[59] P. Martyniuk and A. Rogalski. Comparison of performance of quantum dot and other types of infrared photodetectors. *SPIE Def. . . .*, 6940:694004–694004–10, April 2008.

[60] C. Koeniguer. Characterization and modeling of a quantum cascade detector. In Bjorn F. Andresen and Gabor F. Fulop, editors, *Proc. SPIE*, volume 5783, pages 767–776, Orlando, FL, USA, May 2005. SPIE.

[61] C. Koeniguer, G. Dubois, A. Gomez, and V. Berger. Electronic transport in quantum cascade structures at equilibrium. *Phys. Rev. B*, 74(23):235325, December 2006.

[62] Andreas Wacker. Transport in nanostructures: A comparison between nonequilibrium Green functions and density matrices. *Adv. Solid State Phys.*, 210(Springer):1–12, 2001.

[63] Andreas Wacker. Semiconductor superlattices: a model system for nonlinear transport. *Phys. Rep.*, 357(1):1–111, January 2002.

[64] Fabrizio Castellano, Fausto Rossi, Jerome Faist, Emmanuel Lhuillier, and Vincent Berger. Modeling of dark current in midinfrared quantum well infrared photodetectors. *Phys. Rev. B*, 79(20):1–10, May 2009.

[65] Ashok Saxena. Electron mobility in Ga_{1-x}Al_{x}As alloys. *Phys. Rev. B*, 24(6):3295–3302, September 1981.

[66] Guang Yang, Chao Sun, Timothy Shaw, Christopher J Wrigley, Pavani Peddada, Edward R Blazejewski, and Bedabrata Pain. High dynamic range low-noise focal plane readout for VLWIR applications implemented with current mode background subtraction. pages 42–51. International Society for Optics and Photonics, 1998.

[67] Chih-Cheng Hsieh, Chung-Yu Wu, Far-Wen Jih, Tai Ping Sun, and Sheng-Jehn Yang. New switch-current integration readout structure for infrared focal plane arrays. page 718. International Society for Optics and Photonics, 1994.

[68] Michael Kelly, Robert Berger, Curtis Colonero, Mark Gregg, Joshua Model, Daniel Mooney, and Eric Ringdahl. Design and testing of an all-digital readout integrated circuit for infrared focal plane arrays. In Thomas J. Grycewicz and Cheryl J. Marshall, editors, *Opt. Photonics 2005*, pages 59020J–59020J–11, August 2005.

[69] MG Brown, Justin Baker, and Curtis Colonero. Digital-pixel focal plane array development. . . . , 7608:76082H–76082H–10, jan 2010.

[70] C Yoo and J Park. CMOS current reference with supply and temperature compensation. *ELECTRONICS LETTERS*, 43(25), 2007.