

2 **Revisão Teórica**

2.1. **Estruturas de Baixa Dimensionalidade**

A busca de micro-circuitos que consumam menos energia e que necessitem de custos de produção mais baixos sempre motivou a indústria microeletrônica a reduzir cada vez mais as dimensões laterais dos dispositivos produzidos. No entanto, quando as dimensões laterais de um cristal são reduzidas até algumas dezenas ou centenas de distâncias inter-atômicas, novas propriedades surgem devido aos efeitos quânticos induzidos pelo confinamento dos portadores de carga. As estruturas assim obtidas são chamadas de estruturas de baixa dimensionalidade, sendo bidimensionais (2D), unidimensionais (1D) e zero-dimensionais (0D) quando o movimento dos portadores de carga fica quantizado, respectivamente, em uma, duas ou três direções. O uso de tais estruturas em dispositivos semicondutores deve permitir a obtenção de mobilidades e eficiências ópticas maiores. As técnicas de crescimento epitaxial, com as quais se tornou possível o controle do crescimento de cristais na escala atômica permitiram alcançar um considerável domínio na fabricação de filmes semicondutores ultra-finos. Estruturas tais como poços quânticos, heterojunções e super-redes foram assim produzidas com sucesso e já se encontram comumente em dispositivos como transistores, detectores de infravermelho, diodos, lasers, etc. Visando a fabricação de estruturas 1D e 0D - isto é, fios e PQs - processos litográficos foram utilizados para a redução das dimensões laterais dos filmes semicondutores. Essas técnicas, porém, apresentam várias dificuldades tecnológicas, além de produzirem uma certa deterioração dos filmes, o que levou à busca de técnicas alternativas de fabricação de nano-estruturas. Entre elas, o uso de materiais que demonstram um certo tipo de auto-organização natural em estruturas nanométricas, têm se destacado como um caminho promissor para a produção de

fios e PQs. Assim, foi mostrado que, sob certas condições, o crescimento epitaxial de dois semicondutores cujos parâmetros de rede diferem em alguns pontos percentuais resulta na formação de ilhas tridimensionais nanométricas. Estas ilhas têm excelentes propriedades ópticas e estruturais. Além disso, a eficiência óptica das mesmas pode ser facilmente aumentada pela justaposição das regiões ativas, exatamente como no caso de uma super-rede. No entanto, o número e a complexidade dos fenômenos físicos (tensões, acoplamento eletrônico, segregação de material) presentes em super-redes de PQs fazem com que a sua influência nas propriedades eletrônicas dessas estruturas não seja ainda perfeitamente compreendida.[40]

Quando o movimento de um portador de carga em um cristal é limitado a um pequeno volume o espectro de energia do portador de carga é quantizado. Isto é similar ao caso da quantização do elétron no potencial Coulombiano atrativo de um núcleo atômico.

Quando as dimensões laterais de um cristal são reduzidas abaixo do comprimento de onda de de Broglie para o elétron, o movimento das partículas neste cristal não pode mais ser tratado de forma clássica, sendo a mecânica quântica usada para descrever tal movimento. Diz-se que as partículas ficam confinadas. Esse confinamento tem uma consequência direta no espectro de energia da estrutura, isto é, na sua densidade de estados, já que a energia cinética da partícula passa a ter valores discretos permitidos na direção do confinamento.

O último grau de confinamento é atingido quando as dimensões laterais do cristal são reduzidas nas três direções do espaço, obtendo-se um PQs.

Em materiais semicondutores, o comprimento de onda de de Broglie é da ordem de algumas dezenas de nanômetros, sendo necessária, portanto, a produção de estruturas desta dimensão para se observar os efeitos do confinamento tridimensional.

2.2. Crescimento Auto-Organizável

Estruturas auto-organizadas podem ser produzidas durante o crescimento epitaxial de um material semiconductor que possui um desacordo significativo do parâmetro de rede com o substrato. Durante a deposição das primeiras camadas, o material depositado adota o parâmetro de rede do substrato. O modo de crescimento é, então, bidimensional e a camada depositada estressada. No entanto, atinge-se certa espessura para a qual a energia de deformação armazenada no filme se torna alta demais, sendo mais favorável uma reorganização do mesmo. Dependendo do ângulo de molhamento do sistema, esta reorganização pode ocorrer através da criação de discordâncias ou através da formação espontânea de ilhas tridimensionais. Este último modo de relaxamento é conhecido como transição de Stranski-Krastanov (SK).

As ilhas formadas desta maneira têm dimensões laterais da ordem de algumas dezenas de nanômetros e não apresentam defeitos estruturais nem discordâncias, apesar de terem uma estrutura cristalina altamente estressada.

Devido à sua formação natural, obtém-se uma distribuição de tamanhos ao redor de um valor médio. O ajuste das condições de crescimento permite, entretanto, um certo controle da dispersão desta distribuição, bem como da densidade planar das ilhas. Os PQs auto-organizados não possuem dimensões laterais iguais, porém, apresentam uma certa distribuição estatística de tamanhos ao redor de um valor médio. Essa distribuição tem uma consequência direta nas propriedades ópticas das estruturas de PQs.

A maneira mais simples de se aumentar a eficiência de uma estrutura de PQs é, certamente, através do aumento do número destes, porém, isto parece difícil de ser realizado no plano já que a densidade planar dos PQs tem um valor limite. Por isso procura-se empilhar, na direção de crescimento, planos consecutivos de PQs, exatamente como camadas bidimensionais de semicondutores diferentes são empilhados para formar super-redes de poços quânticos.

2.3. Modos de Crescimento

Em heteroepitaxia, são distingüidos três modos de crescimento, Frank van der Merwe (FM), Stranski-Krastanow (SK) e Volmer Weber (VW). Estes modos de crescimento são caracterizados por suas respectivas morfologias, consistindo de camadas de molhamento e/ou ilhas, vejam figura 2.1. O conceito de molhabilidade (Equação de Young) pode ser tratado através de um sistema formado por uma gota colocada sobre um substrato sólido e o gás que a circunda, como mostrado na figura 2.2. Este sistema constitui-se das três massas (S, L e G), das três superfícies entre elas (S-L, S-G e L-G) e da linha tríplice S-L-G, na qual incidem as três massas e as três superfícies. A linha tríplice não possui área e, como tal, não está sujeita à ação das forças de pressão. Por outro lado, ao longo da linha tríplice agem as forças de tensão superficial σ das três superfícies que nela incidem. O balanço das forças que atuam num elemento dl dessa linha tríplice resulta na Equação de Young: [41]

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}} \quad (2.1)$$

que permite estudar a molhabilidade de um substrato sólido por um líquido, como mostra a figura 2.3.

No primeiro caso, o ângulo de molhamento é mais próximo de 0° , a diferença das forças de tensão superficial ($\sigma_{SG} = \sigma_{SL} + \sigma_{LG}$) é favorável para que o material depositado cubra completamente a superfície do substrato. Neste caso o material cresce em FM, ou modo camada-por-camada, formando desta forma uma camada epitaxial bidimensional (2D), veja figura 2.1. No segundo caso, o ângulo de molhamento está entre 0 e 180° , sendo favorável

que o material depositado cubra parcialmente a superfície do substrato, relacionado ao crescimento SK, i.e., inicialmente a formação de uma camada de molhamento 2D e então, após uma espessura crítica, ocorre à formação de ilhas tridimensionais, veja figura 2.1.

No terceiro caso, o ângulo de molhamento é mais próximo de 180^0 , a diferença das forças de tensão superficial ($\sigma_{SL} = \sigma_{SG} + \sigma_{LG}$) é favorável que o material depositado não cubra a superfície do substrato. De forma a se manter o volume da célula unitária, formam-se ilhas tridimensionais (3D) diretamente sobre a superfície do substrato, veja figura 2.1. Este é o modo de crescimento VW e pode ser comparado com o comportamento de gotas de chuva sobre uma janela.

A figura 2.4 mostra que a formação de um PQ ocorre sempre devido à compressão de seu parâmetro de forma a se manter o volume da célula unitária, formam-se ilhas tridimensionais (3D).

Porém, no caso especial da heteroepitaxia de semicondutores, a tensão no casamento do parâmetro de rede tem um papel muito importante relacionado ao modo de crescimento da camada epitaxial. A tensão devido ao descasamento da rede é dada por:

$$\varepsilon = \frac{(a_s - a_f)}{a_f} \quad (2.2)$$

onde a_s e a_f são os parâmetros de rede do substrato e da camada epitaxial, respectivamente.[41]

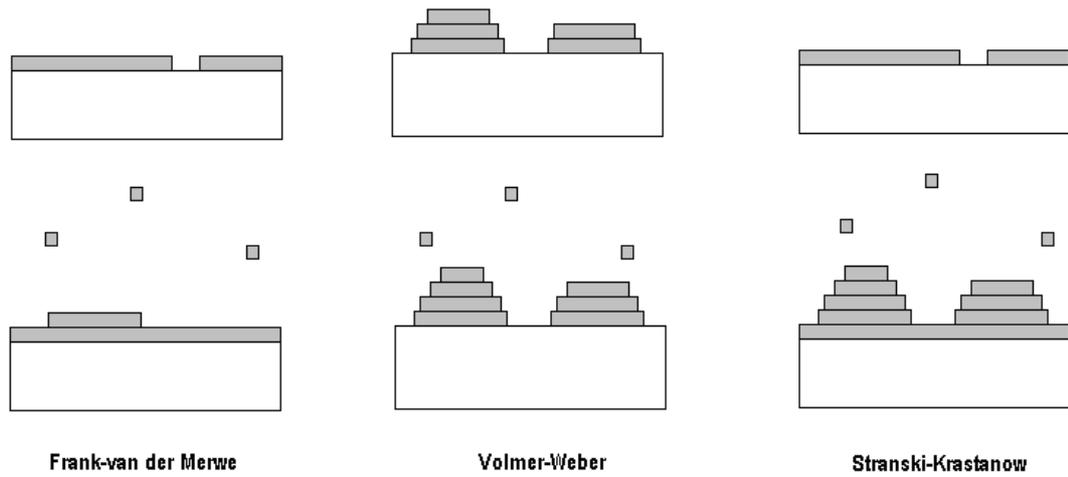


Figura 2.1 - Modos de Crescimento: Frank-van der Merwe, Vomer-Weber e Stranski-Krastanow.

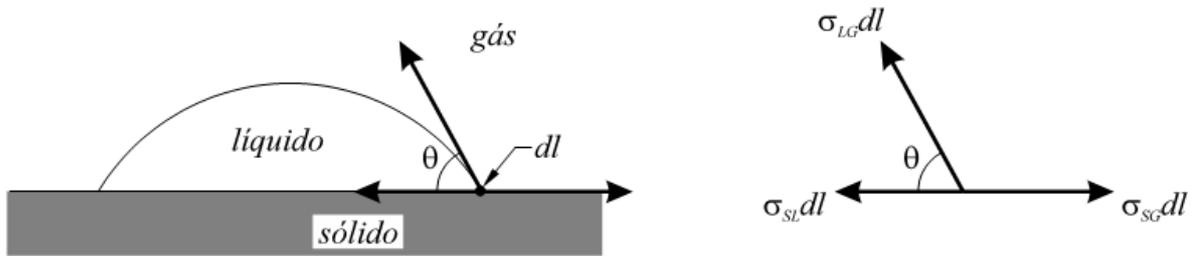


Figura 2.2 - Equilíbrio mecânico das forças de tensão superficial na linha tríplice de um sistema Sólido-Líquido-Gás, sendo que o sólido é rígido e apresenta superfície plana.

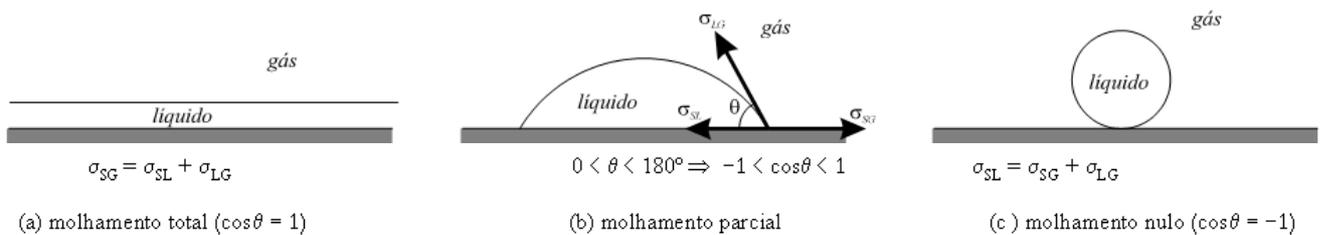


Figura 2.3 - Molhabilidade de um substrato sólido por um líquido. [41]

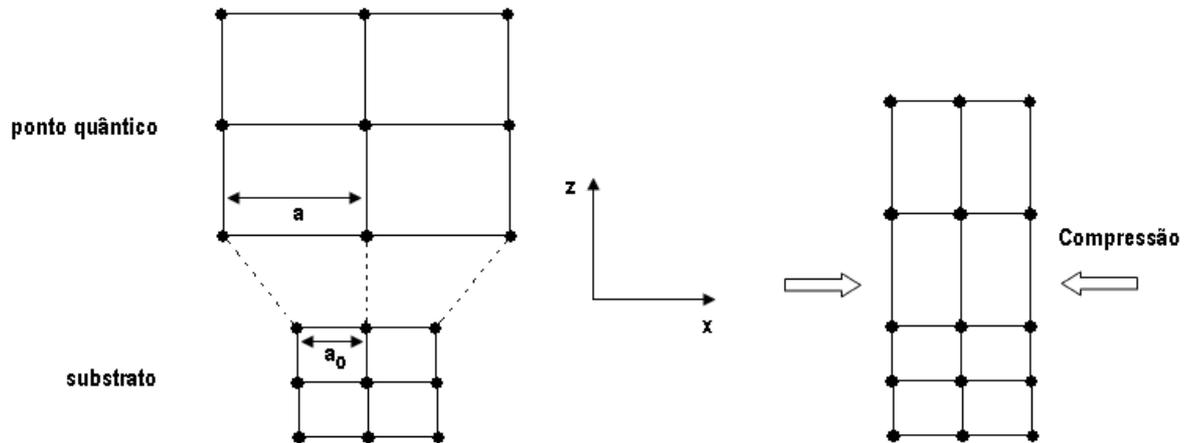


Figura 2.4 – Crescimento com diferença de parâmetro de rede onde $a < a_0$ (compressão).

A figura 2.5 mostra qualitativamente a mudança na energia total de um sistema descasado *versus* o tempo. O material da camada epitaxial (sob compressão) é depositado com uma taxa de deposição constante até alcançar o ponto X. O gráfico é dividido em três seções: período A (deposição 2D), período B (transição 2D-3D) e o período C (maturação das ilhas). [42]

Período A

No início da deposição tem-se um mecanismo de camada por camada o qual leva ao perfeito molhamento do substrato. A energia de tensão elástica acumulada E aumenta linearmente com o volume depositado conforme a equação 2.3.

$$E = Cm^2At \quad (2.3)$$

Onde C é o coeficiente elástico, m é diferença de parâmetros de rede, A é a área e t a espessura da camada epitaxial. Até o ponto t_c^e tem-se o crescimento estável em 2D, entre t_c^e e t_c tem-se o crescimento metaestável em 2D. Em uma espessura supercrítica da camada de molhamento ocorre uma transição da

morfologia de Stranski-Krastanov. A extensão da região de metaestabilidade depende essencialmente da altura da barreira de transição E_A .

Período B

Nesse período a transição da morfologia de Stranski-Krastanov irá continuar independentemente do fornecimento de material, simplesmente pelo consumo da camada de molhamento.

Período C. Amadurecimento

No período C o processo perdeu a maior parte do excesso de energia. O material móvel é consumido e as diferenças de potencial entre ilhas ligeiramente menores e maiores mantêm uma reação mediante a difusão pela superfície, até alcançar o equilíbrio.

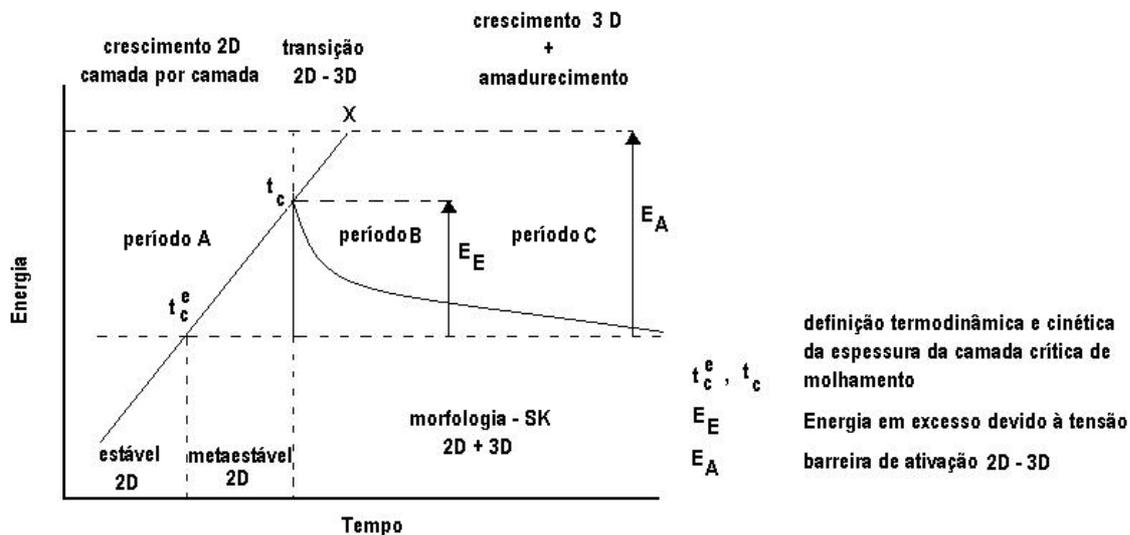


Figura 2.5 - Gráfico da Energia *versus* tempo para a transição morfológica 2D-3D.

[42]

2.4. Teoria Geral dos Fotodetectores

Um fotodetector é um dispositivo que mede o fluxo de fótons ou potência óptica pela conversão da energia dos fótons absorvidos em uma forma mensurável. Para se melhor modelar o dispositivo (veja figura 2.6) considera-se o fotodetector como um pedaço de um semiconductor dotado de uma área “elétrica”, A_e (área onde será gerado o fotoelétron), que é acoplado a um feixe de radiação infravermelha por meio de uma área óptica, A_o (área relativa à iluminação no dispositivo). Normalmente, as áreas ópticas e elétricas são as mesmas ou próximas. O uso de concentradores ópticos pode aumentar a razão A_e / A_o . [43]

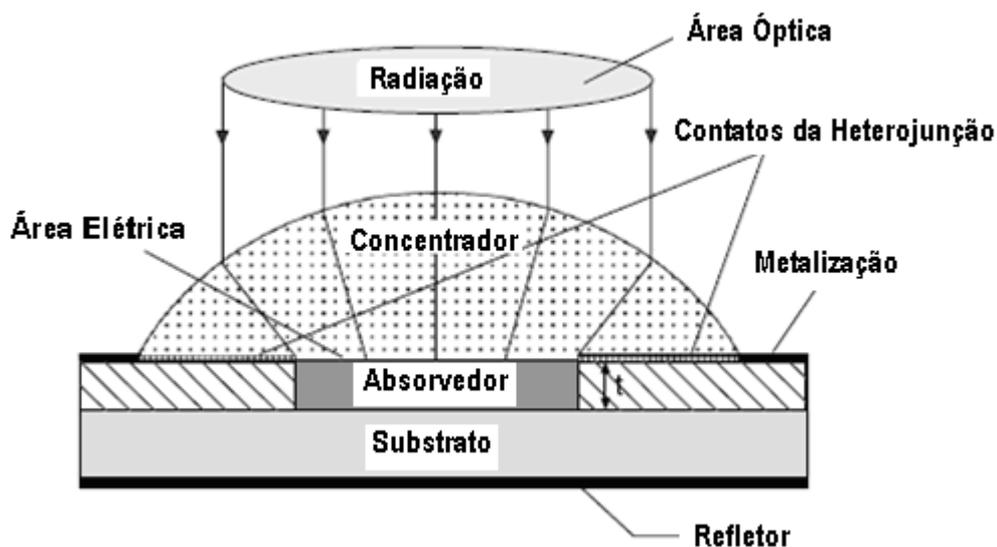


Figura 2.6 - Modelo de um fotodetector

Existem três parâmetros que devem ser analisados em um fotodetector, são eles: a Responsividade, o Ruído e a Detetividade. [43]

A Responsividade do fotodetector é determinada pela eficiência quântica, η e pelo ganho fotoelétrico, g . A eficiência quântica é definida como o número de pares elétron-buraco gerado por fóton incidente. O ganho fotoelétrico é o número de portadores que passam pelos contactos por um par gerado. Ambos os valores são considerados constantes sobre o volume do dispositivo.

A Responsividade é dada por

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

Onde λ é o comprimento de onda, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e q é a carga do elétron.

O Ruído é uma característica importante do fotodetector e está relacionada diretamente a espessura do mesmo. O Ruído é medido em unidades de corrente e é dado por:

$$I_n^2 = 2(G + R)A_e t \Delta f q^2 g^2 \quad (2.5)$$

Onde G e R são as taxas de geração e recombinação, Δf é a banda de frequência e t é a espessura do detector.

A Detetividade D^* é o principal parâmetro que caracteriza o desempenho do detector e pode ser definido como

$$D^* = \frac{R_i (A_o \Delta f)^{1/2}}{I_n} \quad (2.6)$$

De acordo com as equações acima

$$D^* = \frac{\lambda}{hc} \left(\frac{A_o}{A_e} \right)^{1/2} \eta [2(G + R)t]^{-1/2} \quad (2.7)$$

Para um dado comprimento de onda e temperatura de operação, o melhor desempenho pode ser obtido pela maximização de $\eta [(G + R)t]^{-1/2}$ o qual corresponde a condição da mais alta razão da geração óptica pela raiz quadrada da geração-recombinação térmica. Isto significa que uma eficiência quântica será mais alta quanto mais fina for a espessura do dispositivo. Para um dado comprimento de onda e temperatura de operação, o desempenho pode ser

otimizado pela redução do número total de eventos de geração-recombinação, o qual é $(G + R)(A_e t)$.

Para melhor entendimento do problema se faz as seguintes aproximações:

Considera-se $\frac{A_o}{A_e}$; uma única passada da radiação pelo dispositivo;

desprezam-se os coeficientes de reflexão relativos à parte anterior e posterior do dispositivo. Utilizando-se dessas aproximações a eficiência quântica e a detectividade são

$$\eta = 1 - \exp(-\alpha t) \quad (2.8)$$

$$D^* = \frac{\lambda}{hc} (1 - e^{-\alpha}) [2(G + R)t]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.9)$$

Onde α é o coeficiente de absorção.

A Detectividade mais alta pode ser obtida para $t = \frac{1,26}{\alpha}$ para o qual $(1 - e^{-\alpha}) t^{-\frac{1}{2}}$ alcança o valor máximo de $0,62\alpha^{\frac{1}{2}}$. Esta espessura é o melhor compromisso entre as exigências de alta eficiência quântica e baixa geração térmica. Em um caso otimizado $\eta = 0,716$ a Detectividade é igual a

$$D^* = 0,45 \frac{\lambda}{hc} \left(\frac{\alpha}{G + R} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

Para alcançar um alto desempenho, a geração térmica deve ser reduzida para um patamar abaixo da geração óptica.

No equilíbrio as taxas de geração e recombinação são iguais, logo.

$$D^* = 0,31 \frac{\lambda}{hc} \left(\frac{\alpha}{G} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

Considerando a aproximação de uma passada dupla da radiação a Detectividade de um fotodetector otimizado, levando a seguinte expressão.

$$D^* = 0,31 \frac{\lambda}{hc} \kappa \left(\frac{\alpha}{G} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

Onde $1 \leq \kappa \leq 2$ é dependente da contribuição da reflexão da parte anterior e posterior do dispositivo.

A razão do coeficiente de absorção pela taxa de geração térmica, $\frac{\alpha}{G_{th}}$, é a principal figura de mérito de qualquer material para fotodetectores de infravermelho, o qual determina diretamente o limite de Detectividade de um dispositivo.

2.5. Teoria dos Fotodetectores de Infravermelho

Os detectores de infravermelho intrínsecos na faixa do infravermelho distante (6-15 μ m) são baseados em transições interbanda, que promovem um elétron através da banda de energia proibida (E_g) a partir da banda de valência até a banda de condução, conforme ilustrado na figura 2.7.

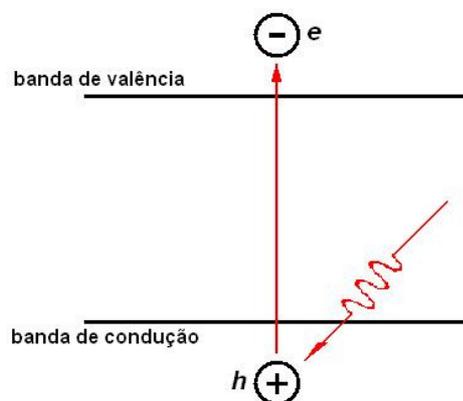


Figura 2.7 – Diagrama de bandas de um fotodetector de infravermelho intrínseco convencional.

Esses elétrons fotoexcitados podem ser coletados eficientemente, produzindo portanto uma fotocorrente em um circuito externo. Visto que o fóton incidente precisa excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução, a energia do fóton ($h\nu$) deve ser maior que E_g do material fotosensível. Portanto, a resposta espectral dos detectores pode ser sintonizada através do controle de E_g do material fotosensível. Exemplos de tais materiais são o $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ e o $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, nos quais o *gap* de energia pode ser controlado variando-se o valor de x . Isso significa que a detecção de radiação no infravermelho distante requer pequenos *gaps* de energia. É bem conhecido que esses materiais com banda proibida estreita são muito mais difíceis de crescer e processar do que semicondutores do tipo III-V. Essas dificuldades motivaram a exploração de outras alternativas, dentre elas estruturas de poços quânticos múltiplos (MQW) formadas a partir de materiais com banda proibida larga (figura 2.8).

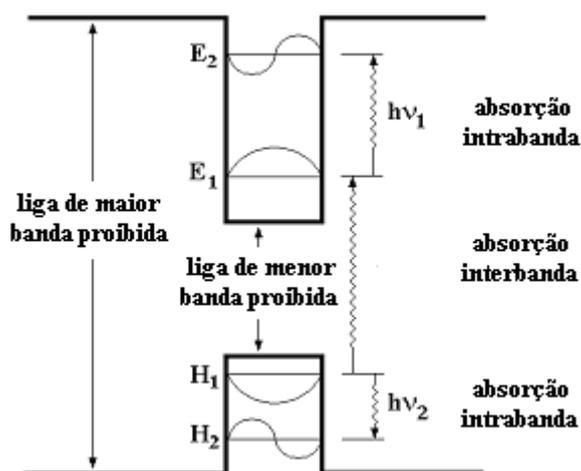


Figura 2.8 – Diagrama de bandas esquemático de um poço quântico. Absorção intrabanda pode ocorrer entre os níveis de energia de um poço quântico associados com a banda de condução (dopagem n) ou de valência (dopagem p).

A idéia de usar estruturas MQW para detecção de radiação infravermelha pode ser explicada por meio dos princípios básicos da mecânica quântica. O poço quântico é equivalente ao problema da mecânica quântica bem conhecido de uma partícula em uma caixa, que pode ser resolvido através da equação de Schrödinger independente do tempo. As soluções para esse problema são os auto-valores que descrevem os níveis de energia dentro do poço quântico nos quais é permitido que a partícula exista. As posições dos níveis de energia são primariamente determinadas pelas dimensões dos

poços quânticos (largura e altura). Para barreiras infinitas e bandas parabólicas, os níveis de energia em um poço quântico são dados por

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n\pi}{L_w} \right)^2 \quad (1.1)$$

onde L_w é a largura do poço quântico, m^* é a massa efetiva do portador dentro do poço quântico, e n é um inteiro. Assim, a energia intrabanda entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado é

$$(E_2 - E_1) = \frac{3\hbar^2 \pi^2}{2m^* L_w^2} \quad (1.2)$$

Os efeitos de confinamento quântico nestas heteroestruturas provocam a transformação das bandas contínuas de energia que existem no semicondutor (bandas de condução e de valência) em estados discretos, na direção de crescimento das camadas. Esta quantização dos estados de energia permite a observação de transições intrabanda. As transições intrabanda ocorrem entre subníveis da mesma banda, por exemplo, entre os dois primeiros subníveis da banda de condução.

Quando o movimento de um portador de carga em um cristal é limitado a um pequeno volume (é importante que o material da matriz possua um gap de energia maior que do material do PQ e que os QWs sejam atrativos para elétrons e buracos) o espectro de energia do portador de carga é quantizado. Isto é similar ao caso da quantização do elétron no potencial coulombiano atrativo de um núcleo atômico.

Quando as dimensões laterais de um cristal são reduzidas abaixo do comprimento de onda de de Broglie para o elétron, o movimento das partículas neste cristal não pode mais ser tratado de forma clássica, sendo a mecânica quântica usada para descrever tal movimento. Diz-se que as partículas ficam confinadas. Esse confinamento tem uma consequência direta no espectro de energia da estrutura, isto é, na sua densidade de estados, já que a energia cinética da partícula passa a ter valores discretos permitidos na direção do confinamento.

O último grau de confinamento é atingido quando as dimensões laterais do cristal são reduzidas nas três direções do espaço, obtendo-se um PQ. Neste caso, a densidade

de estados tem a forma de uma série de funções delta conforme a figura 2.9, sendo permitidos somente alguns valores discretos da energia para a partícula. Devido à semelhança com os níveis de energia de um átomo, os pontos quânticos têm sido chamados de super-átomos e seus níveis eletrônicos descritos como níveis atômicos 1s, 2s, 2p, etc.

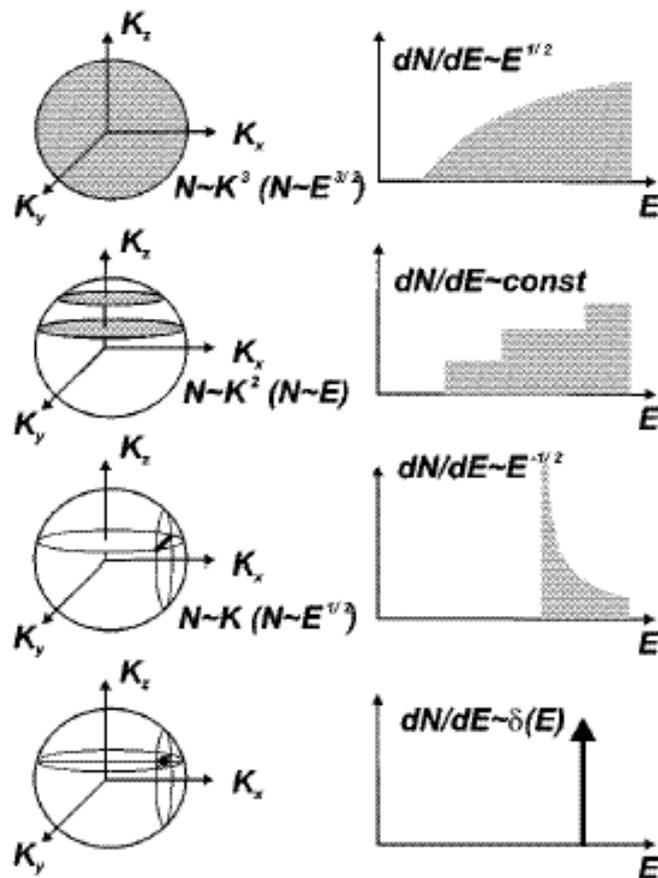


Figura 2.9 - Densidade de estados para portadores de carga em estruturas com diferentes dimensionalidades.