

## 1ª Parte

### **TEORIA**

*“Pode ser que digam que eu só fiz aqui um buquê de flores estrangeiras,  
sem contribuir com nada de meu além do cordão para atá-las.”*

Michel de Montaigne

## 1.

### Introdução: A conquista do infravermelho

Do espectro eletromagnético, a região do infravermelho reúne um interesse diverso e especial. Entre os mais notáveis dispositivos semicondutores operando na faixa do infravermelho, podemos citar a célula TPV (*thermalphotovoltaic*) e o QCL (*quantum cascade laser*), além de uma ampla gama de LEDs e fotodetectores.

Nosso objeto de estudo são os fotodetectores de infravermelho baseados em transições intrabanda e, mais especificamente, os processos eletrônicos que geram corrente nesses dispositivos.

Depois de apresentar os princípios teóricos que esclarecem esses processos e de, ao longo desse caminho, sugerir uma metodologia para investigá-los, vamos examinar um fotodetector em particular, um dispositivo híbrido formado por pontos quânticos acoplados a poços quânticos.

O objetivo é reunir o conhecimento científico proveniente de distintas linhas de investigação hoje capaz de estimar o que acontece, a nível de transições eletrônicas, na banda de condução de um fotodetector intrabanda, e desenvolver um método coerente de elucidação dos processos envolvidos. Este trabalho pode eventualmente, por extensão, informar a investigação de processos de emissão eletrônica em outra categoria de dispositivos, desde que sejam baseados neste mesmo tipo de transição.

O estudo dos processos de transição e emissão eletrônica é, em outras palavras, o estudo eletrônico da geração de fotocorrente. Uma melhor compreensão desses processos poderá ajudar a prever o comportamento dos picos de fotocorrente, relacionando-o à engenharia dos semicondutores. Disso depende a otimização de fotodetectores já existentes e a criação de novos dispositivos. A sensibilidade, seletividade e amplitude da faixa de detecção são características com alta demanda de aprimoramento. O aumento da temperatura de operação, a

miniaturização e a redução do custo dessa tecnologia continuam representando grandes desafios.

Por causa do potencial uso de fotodetectores de infravermelho em diversas formas de defesa militar, muitos dos avanços são realizados por unidades estratégicas de investigação e permanecem protegidos do domínio público. Por isso, mas também pelos altos custos de importação da tecnologia disponível no mercado mundial, faz-se necessário que o Brasil também invista nessa área de modo sistemático.

Nesta introdução, contextualizaremos nosso estudo, situando os fotodetectores intrabanda dentro do desenvolvimento científico e tecnológico que os envolve.

## 1.1 Fotodetectores de infravermelho

Os esforços de aprimoramento da tecnologia para fotodetectores operando no infravermelho almejam uma ampla gama de aplicações. Aqui, enumeramos uma lista que não tem intenção de ser extensiva, mas apenas de mapear algumas áreas aparelhadas por essa tecnologia.

Dentre essas aplicações, muito citada é a criação de equipamentos para a detecção imediata e à temperatura ambiente de gases tóxicos como o metano (que tem pico de absorção em  $3,3 \mu\text{m}$ ),  $\text{CO}_2$  ( $4,3 \mu\text{m}$ ),  $\text{CO}$  ( $4,2 \mu\text{m}$ ),  $\text{NO}_x$  ( $6,5 \mu\text{m}$ ) e  $\text{SO}_x$  ( $7,3 \mu\text{m}$ ), em diversos limites de concentração. Esses sensores encontram uso no monitoramento de minas de carvão, plataformas petrolíferas e aterros sanitários, na avaliação de gases de exaustão industrial e automotora, assim como do teor da respiração de um paciente médico, para fim diagnóstico [1].

Muitos compostos farmacêuticos e bioquímicos também apresentam picos de absorção no infravermelho médio e sua presença em amostras das mais variadas espécies, como produtos alimentícios, fármacos, materiais para análises clínicas e tecidos *in vivo*, pode ser detectada por sensores óticos [2].

Se por um lado esses sensores fazem uso das frequências de absorção das substâncias a serem detectadas, o imageamento térmico faz uso de uma outra propriedade dos materiais. Dependendo da sua temperatura e da emissividade do material de que ele é feito, um objeto emite radiação térmica em uma determinada

faixa de frequência. À temperatura ambiente, os objetos emitem radiação com picos concentrados entre 8 e 15  $\mu\text{m}$ . Assim, através da criação de um FPA (*focal plane array*) com fotodetectores de infravermelho atuando como pixels, é possível construir o imageamento térmico de uma paisagem, de uma superfície ou em profundidade. Esse tipo de imageamento encontra aplicação, por exemplo, no monitoramento de incêndios, vulcanologia, visão noturna, segurança do espaço aéreo e automação da aterrissagem de aeronaves. Gostaríamos também de ressaltar que o potencial amplamente reconhecido tanto do imageamento térmico quanto do imageamento por padrões de absorção para trazer inovações tecnológicas no campo dos diagnósticos médicos não-invasivos e do estudo do cosmo tem resultado em importantes investimentos e crescente interesse por novidades científicas capazes de aportar maiores acessibilidade e sofisticação a essas tecnologias [3].

Sistemas de comunicação ótica no espaço livre também podem ser desenvolvidos para aproveitar janelas atmosféricas (faixas de frequência onde há mínima absorção por gases atmosféricos) e transmitir dados desde um emissor até um detector de infravermelho (Figura 1).

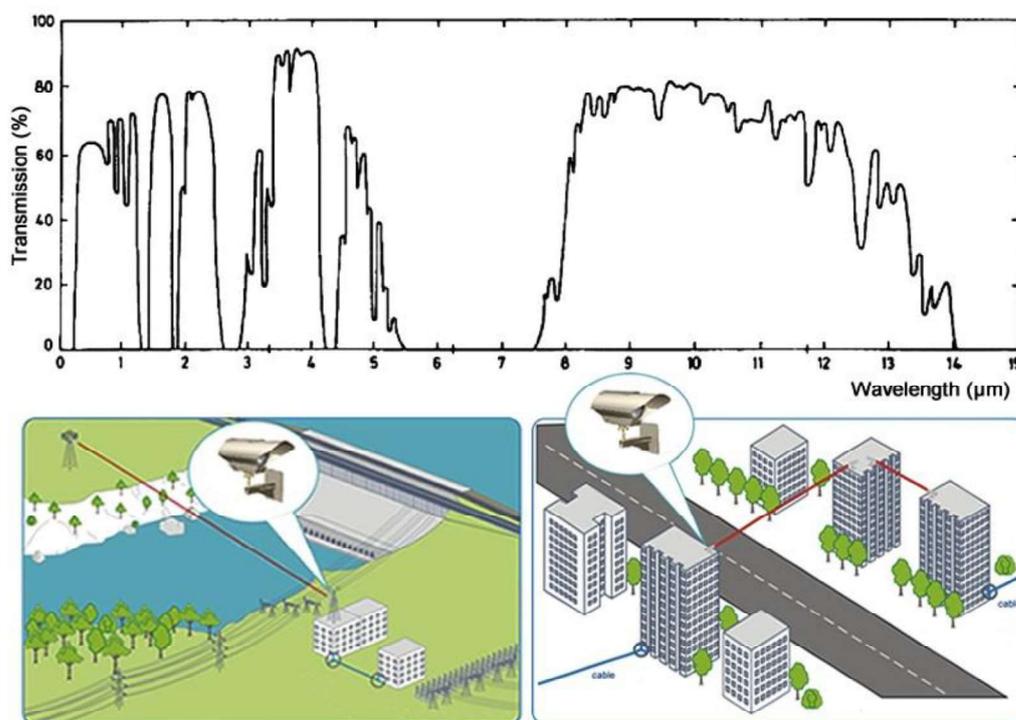


Figura 1: As janelas atmosféricas (Fonte: Titterton [4]) e dois exemplos de solução para sistemas de transmissão, usando comunicação por infravermelho no espaço livre.

## 1.2 De interbanda a intrabanda

A propriedade eletrônica de que se serve a maioria dos dispositivos optoeletrônicos atuando na faixa do visível até o infravermelho próximo é a transição *interbanda* em semicondutores, ou seja, absorção ou emissão cruzando a região proibida desses materiais. No entanto, à medida que se requer operação em comprimentos de onda maiores ( $> 2 \mu\text{m}$ ), a energia do fóton correspondente a esse comprimento de onda é cada vez menor, da mesma forma que a energia de *gap* do semicondutor a ser usado ( $< 0,5 \text{ eV}$ ) [5]. Isso implica em dois principais obstáculos. Em primeiro, está o aumento da geração térmica de portadores de carga. Esse efeito, que aumenta exponencialmente com a diminuição da região proibida, prejudica severamente o desempenho dos dispositivos optoeletrônicos, obrigando sua operação em temperaturas cada vez mais baixas. Em segundo lugar, essa condição restringe a escolha do material semicondutor, comprometendo outras características possivelmente requeridas. Assim, por exemplo, embora o HgCdTe tenha energia de *gap* pequena o suficiente para a detecção de infravermelho médio, nesse material verificam-se oscilações na concentração de mercúrio que comprometem drasticamente a homogeneidade da energia de *gap* [6].

Um progresso sobre essa dificuldade foi a inserção, por dopagem do semicondutor, de estados eletrônicos com energia na região proibida. A impureza mais comum para o cristal de silício, por exemplo, são os átomos de arsênio. Quando dispersos na rede cristalina de Si, eles criam um nível energético (ou mesmo uma pequena banda, se a dopagem for alta) localizado logo abaixo da banda de condução. Como o arsênio é uma impureza doadora, esses estados eletrônicos, *a priori*, estão ocupados. Um fóton de energia um pouco maior do que a diferença de energia entre a banda de condução e o nível de impureza pode ser absorvido por um elétron ligado, levando-o à banda de condução (Figura 2). Esse mecanismo pode ser usado para fotodetecção no infravermelho, porém a sensibilidade do dispositivo fica limitada ao comprimento de onda que corresponde àquela diferença de energia entre a banda de condução e o nível de impureza [7].

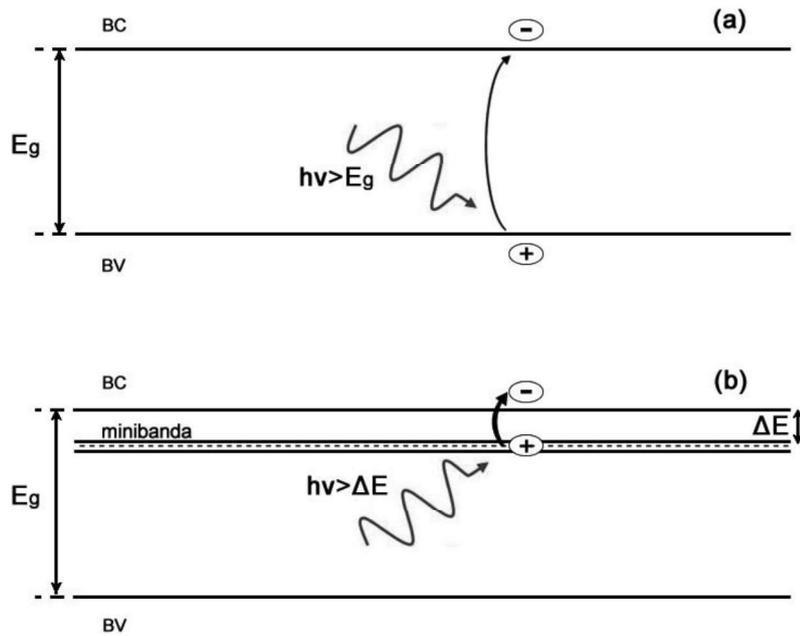


Figura 2: (a) Absorção em semicondutor intrínseco, com criação de par elétron-buraco separado pela região proibida; (b) absorção em semicondutor extrínseco, com criação de par elétron-buraco entre a minibanda de estados de impureza doadora e a banda de condução. (Adaptado de Towe e Pan [7].)

Eis que o desenvolvimento de técnicas para o crescimento epitaxial de heteroestruturas semicondutoras de dimensão nanométrica torna possível a criação de uma região ativa onde ocorrem transições optoeletrônicas bem definidas entre níveis de energia de uma mesma banda. Isso significou um salto tecnológico, a partir do qual certos modelos teóricos derivados do estudo da mecânica quântica foram demonstrados experimentalmente, inaugurando a possibilidade de construir uma tecnologia baseada nesses modelos.

O que caracteriza a região ativa é a existência de estados eletrônicos resultantes do confinamento quântico. Esses estados estão espacialmente localizados nas regiões de dimensão nanométrica das heteroestruturas e a grande vantagem é que entre esses estados há importantes transições eletrônicas de energia menor do que as transições interbanda da grande maioria dos semicondutores. Por se darem no mesmo lado da região proibida, *i. e.*, na mesma banda, essas transições de menor energia são chamadas *intrabanda* (Figura 3).

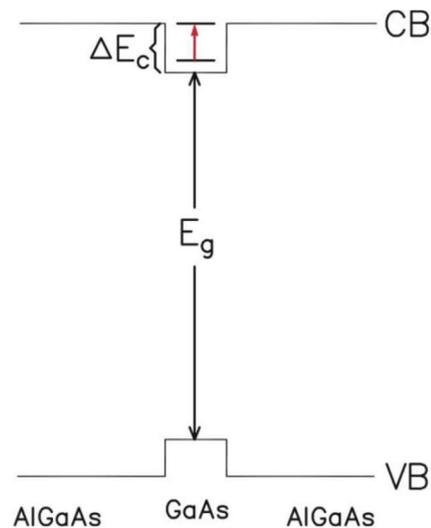


Figura 3: Diagrama de banda de um poço quântico de GaAs/AlGaAs, onde a escala vertical de energia está desenhada com boa aproximação. A energia de *gap* ( $E_g$ ) do poço é cerca de dez vezes maior do que o *offset* da banda de condução ( $\Delta E_c$ ). Uma transição intrabanda está indicada por uma flecha vermelha. (Adaptado de Schneider e Liu [8].)

A interface entre dois semicondutores de energia de *gap* distinta estabelece uma barreira de potencial. Para que haja confinamento quântico em uma dada direção no espaço, é preciso que a distância entre as barreiras de potencial seja da ordem de grandeza do comprimento de onda de Broglie de um elétron na banda de condução do material onde ele está confinado [6]. Outro fator determinante é a altura da barreira de potencial. A configuração de estados confinados vai depender dessa altura, da distância entre as barreiras (ou seja, a largura do poço), e da massa efetiva do elétron e pode ser determinada resolvendo-se a equação de Schroedinger independente do tempo para esse poço de potencial.

O primeiro modelo teórico da mecânica quântica a ser demonstrado empiricamente através de uma heteroestrutura semicondutora foi o poço quântico de barreira finita (Figura 4) e o primeiro fotodetector baseado nesse modelo foi demonstrado por Levine *et al.* em 1987 [9] [10]. A primeira geração desses fotodetectores ganhou corpo através do crescimento epitaxial alternado de GaAs e AlGaAs sobre substratos de GaAs, aproveitando a diferença entre suas energias de *gap* e o fato de o parâmetro de rede do AlGaAs ser muito próximo ao do GaAs, independente da concentração de alumínio. Na interface, a diferença entre as energias de *gap* cria o degrau de potencial necessário para que haja confinamento, e o casamento dos parâmetros de rede é essencial para evitar tensões estruturais. Variando-se o número de poços (GaAs), sua largura, a largura da barreira

(AlGaAs) e sua altura (através da concentração de alumínio), além da dopagem e espessura das camadas de contato, foi possível projetar, demonstrar e estudar fotodetectores intrabanda baseados em poços quânticos (ou QWIPs – do inglês *quantum well infrared photodetectors*) de características funcionais muito variadas.

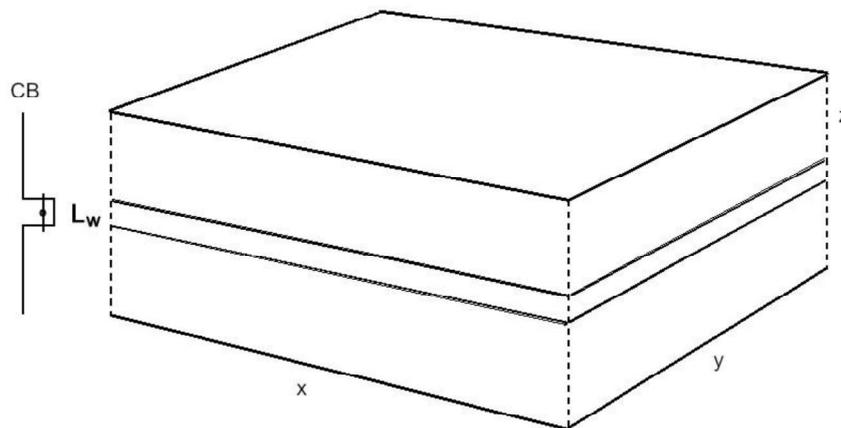


Figura 4: Representação de uma heteroestrutura bidimensional, ou *poço quântico*. À esquerda, vê-se o diagrama da banda de condução, onde está representado um elétron confinado. A direção  $z$  é a direção de crescimento do cristal semiconductor e  $L_w$  é a espessura do poço. Na camada onde se dá o confinamento, o elétron confinado tem liberdade de movimento em duas dimensões ( $xy$ ).

Começaram assim a ser criados novos materiais. As heteroestruturas são formadas por junções entre diferentes semicondutores, geralmente da família III-V ou II-VI, sejam binários, ternários ou quaternários. As novas configurações fazem surgir propriedades especiais passíveis de serem controladas através de um *design* a que se chama engenharia de banda [11] [8]. As transições entre estados de mesma banda foram chamadas ISBT (do inglês *intersubband transitions*) e ganharam enorme atenção dos grupos de investigação em semicondutores (Figura 5) justamente porque elas permitem transições eletrônicas com energias correspondentes a uma parte do espectro não contemplada pelos dispositivos interbanda.

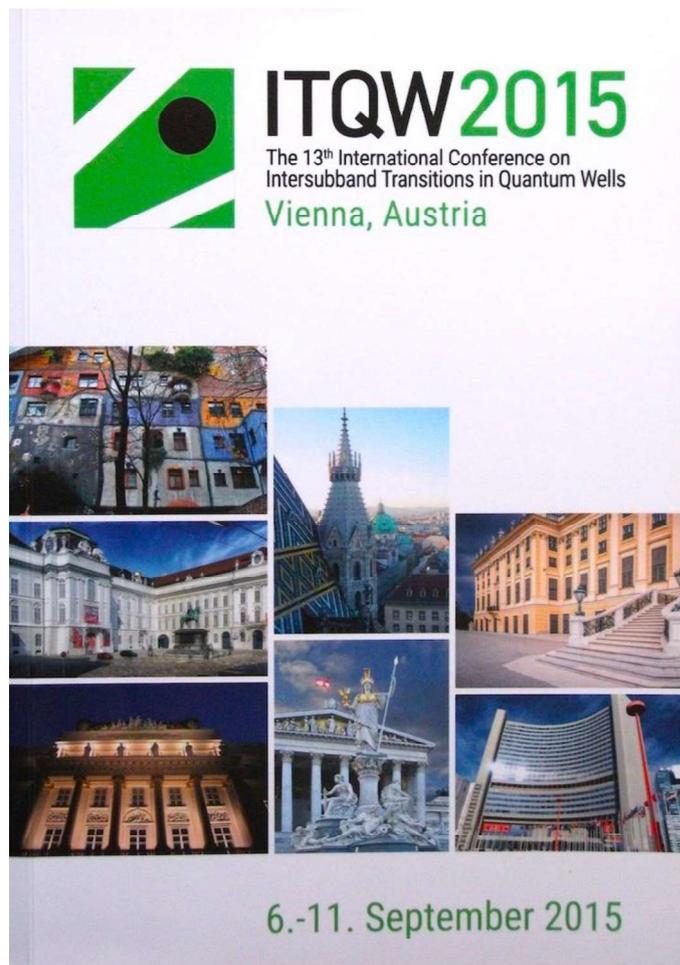


Figura 5: Desde sua primeira edição em 1991 (em Cargese, na França), a ITQW vem sendo realizada bienalmente. Suas mais recentes edições aconteceram em Viena (Áustria), Lake George (USA), Sardenha (Itália), Montreal (Canadá) e Ambleside (Reino Unido).

Enquanto a heteroestrutura de poço quântico realiza o confinamento em apenas uma dimensão, ficando os elétrons desimpedidos para se moverem no plano das interfaces, o ponto quântico cria estados confinados nas três dimensões. É por isso que ele é chamado uma heteroestrutura zero-dimensional. Ela é equivalente ao modelo do elétron em uma caixa, conforme proposto pela mecânica quântica. Em 1992, lograram-se pontos quânticos auto-organizados, ou seja, formados sobre uma camada do crescimento epitaxial, pela presença de uma tensão estrutural entre camadas adjacentes [7] [12]. E a partir da primeira caracterização extensiva de fotodetectores de infravermelho baseados em pontos quânticos (QDIPs – do inglês *quantum dot infrared photodetectors*), em 1999, intensa investigação sobre esses dispositivos vem sendo feita [6] [13].

Mas como assim, pontos quânticos “auto-organizados”? A rede cristalina de átomos que formam um cristal caracteriza-se por uma geometria regular e

periódica e essa periodicidade se traduz espacialmente em uma grandeza chamada *parâmetro de rede*. Para que não haja tensão estrutural na interface entre duas camadas de cristal semiconductor, é preciso que seus parâmetros de rede estejam casados. O crescimento de QDs tira proveito justamente da tensão superficial entre dois compostos com parâmetros de rede diferentes. Quando a segunda camada começa a ser crescida sobre a primeira, a nova rede cristalina se adapta ao parâmetro de rede da camada de baixo e a força também a adaptar-se ao seu, criando uma região de tensão estrutural acima e abaixo da interface. Quando essa tensão é grande o suficiente, os átomos da nova camada terminam por encontrar uma nova maneira de se organizarem, formando ilhas sobre uma camada muito fina de apenas alguns átomos de espessura, dita camada de molhamento, ou *wetting layer*. Por sobre essas ilhas, é crescida então uma camada (dita camada de recobrimento, ou *capping layer*) de um cristal semiconductor que estabilize essas formações (Figura 6).

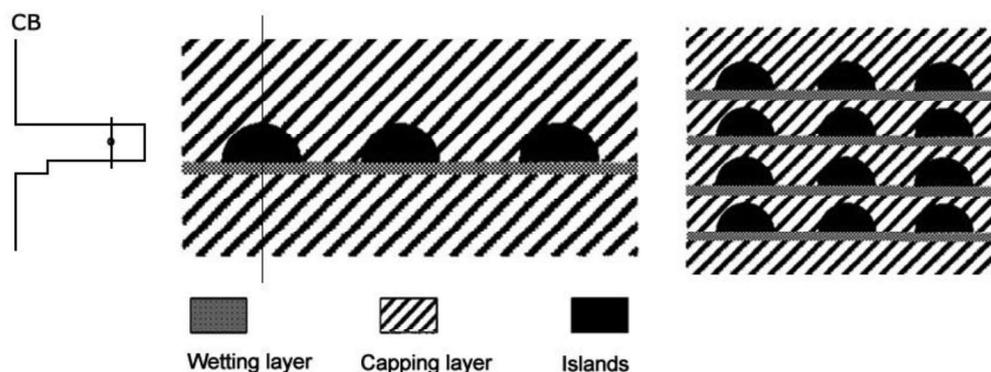


Figura 6 : A figura central representa uma seção transversal da camada onde QDs crescidos por epitaxia se auto-organizam. A linha vertical indica o caminho para o qual se desenhou, à esquerda, o diagrama da banda de condução. À direita, representação de uma região ativa com várias camadas de QDs auto-organizados. (Adaptado de Towe e Pan [7].)

Depois, surgiram os nanofios e o ponto quântico crescido em nanofio, sendo esta última a tecnologia mais recente. As aplicações dessas heteroestruturas não se restringem à fotodetecção — de fato, são muito diversas (células solares, LEDs, transistor de elétron único, fonte de fóton único) —, e as transições intrabanda podem ou não desempenhar um papel fundamental, dependendo do dispositivo.

As aplicações do infravermelho médio ainda não foram completamente exploradas, devido a limitações na tecnologia atual. Muito do esforço necessário

está relacionado a um melhor domínio de técnicas para fabricar materiais epitaxiais e estruturas dispositivas de alta qualidade, assim como um melhor entendimento sobre como manipular suas propriedades optoeletrônicas.

### 1.3 Uma questão semântica

Na língua inglesa, “*intersubband*” foi o termo que se adotou, por oposição a “*interband*” desde o início do estudo de transições entre estados de energia na mesma banda de um poço quântico. Em se tratando de heteroestruturas de confinamento apenas unidimensional, como é o caso dos poços quânticos que foram os objetos pioneiros desse estudo, e que passaram a ser designados pela abreviação QW (do inglês *quantum well*), faz todo sentido falar-se em “sub-bandas”, já que em QWs a ausência de barreiras de potencial ao longo de duas das três dimensões espaciais (Figura 4) leva à formação de pequenas bandas de estados confinados entre as barreiras de potencial do poço.

Mais tarde, com o domínio de técnicas de crescimento de pontos quânticos (QD – do inglês *quantum dots*), muitos grupos de investigação voltaram sua atenção para essas heteroestruturas de confinamento tridimensional.

Embora os estados confinados em QDs sejam discretos, uma grande parte da literatura surgida então adotou, para a transição entre esses estados confinados, a mesma denominação das transições nos poços quânticos, ou seja, “*intersubband*”. Por razão de simplicidade, neste trabalho, optamos por usar o termo “intrabanda” para designar transições entre estados na mesma banda, tanto em QWs quanto em QDs, e também quando um dos estados envolvidos na transição é um estado compartilhado entre um QW e um QD acoplados, como veremos adiante.