

3.

A transição ótica

No capítulo anterior foi estudada a corrente produzida no fotodetector intrabanda por transporte eletrônico não auxiliado pela absorção de radiação. Este estudo agora detém-se na corrente produzida por fotoexcitação. O presente capítulo trata de investigar, na banda de condução da heteroestrutura, as transições eletrônicas que permitem a absorção de infravermelho e a conseguinte geração de fotocorrente.

O instrumento central para essa investigação é o mapeamento da configuração eletrônica gerada pela heteroestrutura do dispositivo, com seus estados eletrônicos, níveis de energia e as afinidades eletrônicas que regem as transições, chamadas *forças de oscilador*. Esse mapeamento é feito através de simulações computacionais, em que se modela o potencial elétrico da banda de condução da heteroestrutura e se resolve a equação de Schroedinger independente do tempo para um elétron nesse potencial. A força de oscilador de uma transição é calculada através do seu momento de dipolo, conforme se verá adiante.

Naturalmente, há transições com força de oscilador mais relevante do que outras e isso faz com que a absorção de radiação se dê predominantemente para a radiação de comprimento de onda correspondente à energia de certas transições. Esse é o motivo por que em um espectro de frequência se podem identificar picos e vales. Uma transição relevante provavelmente estará envolvida na formação de um pico. Os picos e vales estão associados às faixas de frequência para as quais ocorre, respectivamente, maior e menor absorção. O objetivo aqui é identificar, para um dado pico, a transição ou transições envolvidas.

Os efeitos da temperatura da amostra, do campo elétrico aplicado sobre a heteroestrutura e da dopagem do semiconductor sobre a absorção e a fotocorrente podem ser estimados por modelos teóricos. Portanto, variar esses parâmetros na caracterização pode ser de grande ajuda para investigar os processos.

3.1 Grau de confinamento

Quando se consideram os estados eletrônicos formados pelo confinamento resultante da presença de uma heteroestrutura, uma característica muito importante é o seu grau de confinamento. Quanto menor sua energia, mais localizado espacialmente na heteroestrutura (seja poço ou ponto quântico) ele está, e portanto mais confinado. Maior energia nos estados significa que sua densidade de probabilidade está mais espalhada no espaço. Quando a energia do estado sobrepassa as barreiras de potencial que o confinam, ele é um estado não-localizado e diz-se um estado no *continuum*.

Entre os estados confinados, há os mais profundos (menor energia e maior localização espacial) e menos profundos. Dependendo do grau de confinamento dos estados inicial e final, diz-se que uma transição é ***b-b*** (do inglês *bound-to-bound*), ***b-qb*** (*bound-to-quasibound*) ou ***b-c*** (*bound-to-continuum*) [9]. Naturalmente, a transição ***b-b*** se dá entre dois estados confinados. No caso da transição ***b-qb***, embora ambos estados sejam confinados, o estado inicial é profundo e o estado final é um estado muito próximo ao *continuum* (Figura 11). Para esta classificação, consideraram-se apenas as transições que partem de estados confinados, pois esta é uma prerrogativa das transições intrabanda de interesse em estruturas quânticas, ou não haveria razão para se criarem estados confinados. Trata-se de uma classificação importante na investigação do transporte eletrônico, e também uma referência que auxilia na identificação da transição ótica, como se verá na próxima seção.

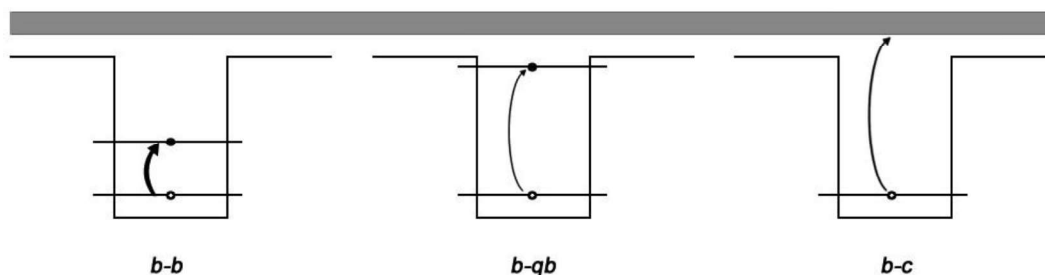


Figura 11: Representação de transições ***b-b***, ***b-qb***, e ***b-c*** em um poço quântico. No diagrama do meio, o estado inicial é um estado confinado e o estado final diz-se um estado "quase confinado", pois sua proximidade ao *continuum* permite emissão eletrônica por qualquer pequena perturbação.

3.2 Espectros

Há basicamente duas maneiras de divisar o efeito de uma amostra (como absorção ou transmissão, por exemplo) sobre um espectro de luz. Uma delas, chamada espectroscopia dispersiva, consiste em fazer incidir sobre a amostra radiação de uma frequência específica, modificando essa frequência ao longo da faixa de interesse. A outra consiste em fazer incidir sobre a amostra radiação de larga faixa espectral (e intensidade razoavelmente estável ao longo dessa faixa), modificada através de um interferômetro. Neste caso, em vez de variar a frequência da radiação que chega à amostra, varia-se a interferência provocada pelo jogo de espelhos do interferômetro [20]. O resultado é um interferograma que contém, embora oculta, a informação necessária a respeito do efeito da amostra sobre o espectro de frequências. Para revelar o espectro, basta aplicar ao interferograma o operador matemático conhecido como transformada de Fourier, motivo pelo qual essa técnica é chamada espectroscopia de Fourier.

A técnica padrão para espectroscopia de luz visível usa uma fonte do tipo corpo negro e um monocromador para selecionar o comprimento de onda da radiação a ser medida. Trata-se de uma técnica simples e seria de se esperar o uso corrente dessa técnica também para o infravermelho. Mas a potência da radiação infravermelha gerada por um corpo negro é baixa (e decresce para comprimentos de onda entrando nas regiões do infravermelho médio e distante). Comparada com a espectroscopia dispersiva, a espectroscopia de Fourier faz uso mais eficiente da limitada potência do infravermelho emitida pela fonte do tipo corpo negro, posto que a relação sinal-ruído é, em geral, melhor quando muitas frequências de radiação são medidas simultaneamente do que quando é medida uma frequência de cada vez. Por isso, a chamada espectroscopia *FTIR* (*Fourier Transform Infrared*) é o método mais usado para obter os efeitos de amostras sobre espectros no infravermelho [21].

Se estamos estudando um material semicondutor de propriedades fotodetectoras, interessa medir o espectro da absorção ocorrida quando uma amostra desse material é atravessada por um feixe de infravermelho. Neste caso, faz-se incidir o feixe que atravessou a amostra sobre o detector do espectrômetro, que produz um sinal eletronicamente traduzível em espectro.

Uma vez esse material semiconductor tenha sido processado e instalado em um porta-amostra, com os devidos contatos elétricos para funcionar como um fotodetector, interessa medir o espectro da fotocorrente produzida ao incidir sobre ele o feixe de infravermelho. Neste caso, em vez de se usar o detector do espectrômetro, o sinal eletronicamente traduzível em espectro é gerado pela própria amostra [20] [22].

Os espectros de absorção e de fotocorrente são fundamentais para a investigação das transições óticas e dos mecanismos de transporte eletrônico. O que difere uma medida de absorção de uma medida de fotocorrente é que na medida de fotocorrente, quando se observa um pico, significa que naquela frequência houve fotoexcitação seguida de transporte eletrônico, enquanto na medida de absorção basta que tenha havido fotoexcitação para se observar um pico. Assim, na comparação entre os espectros, só se deveriam observar picos de fotocorrente nas frequências onde há picos de absorção (Figura 12).

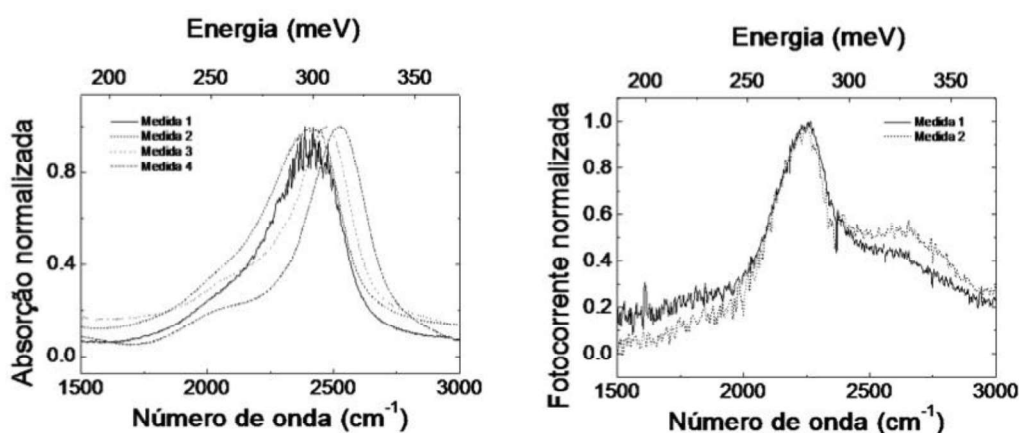


Figura 12: Exemplos de espectros de absorção e de fotocorrente. O dispositivo caracterizado é um QWIP. Sobre o eixo horizontal, descortinam-se os espectros em termos do número de onda, energia, comprimento de onda ou frequência. Fonte: Penello [23].

Temperatura, dopagem e campo elétrico aplicado podem alterar os espectros. Temperatura e dopagem alteram a população dos estados. Mas o efeito mais radical é o provocado pelo campo elétrico. A partir de uma certa intensidade, ele pode alterar o desenho da banda de condução a ponto de modificar a configuração dos estados eletrônicos e portanto também o espectro de absorção como um todo. Assim, é preciso ter bem em conta esses três parâmetros ao realizar as medições e ao comparar as medidas.

Existe um critério que permite, a partir da largura do pico de fotocorrente, avaliar se a transição ótica envolvida é do tipo **b-c**. Se a razão entre a largura a meia altura e o comprimento de onda do pico $\Delta\lambda/\lambda$ for maior que 20%, é muito provável que sim [24]. A presença de mais de uma transição ótica envolvida no mesmo pico prejudicaria a eficácia desse critério.

$$\Delta\lambda/\lambda > 20\% \quad \Rightarrow \quad \text{transição } \mathbf{b-c} \quad (11)$$

Dependendo do objetivo, o *design* de dispositivos pode buscar realizar um fotodetector que apresente um certo número de picos, menos ou mais estreitos, ou faixas de resposta de maior ou menor largura no seu espectro de fotocorrente. Transições óticas e processos eletrônicos são específicos para cada pico ou frequência em dado dispositivo. Além do pico estudado, é preciso considerar, caso existam, outros picos no espectro de fotocorrente. Sua presença contribui para a intensidade do sinal obtido quando se incide uma radiação de amplo espectro.

Conforme está justificado na seção 3.5, espectros medidos para radiação polarizada podem ser de muita utilidade na caracterização de fotodetectores. O método utilizado é fazer incidir obliquamente sobre a amostra radiação polarizada, ora perpendicularmente ao plano de incidência, chamada polarização *s* (do alemão *senkrecht*), ora paralelamente ao plano de incidência, chamada polarização *p* (do alemão *parallel*). A Figura 13 mostra que o campo elétrico da radiação de polarização *s* é paralelo ao plano de interface, enquanto a radiação de polarização *p* incidindo segundo uma inclinação de 45° tem iguais componentes de campo elétrico nas direções paralela e perpendicular ao plano de interface.

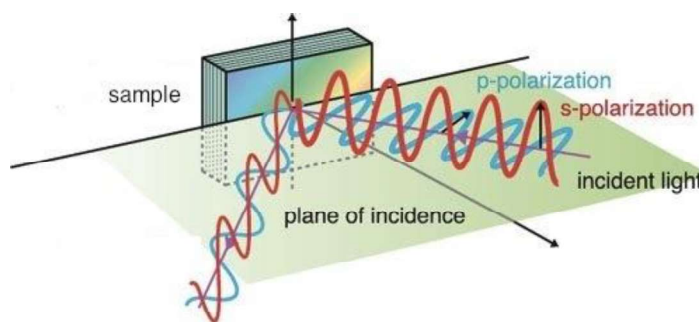


Figura 13: Representação da orientação espacial do campo elétrico das radiações de polarização *s* e de polarização *p*. Essa diferenciação é lograda através do uso de uma lente polarizadora judiciosamente posicionada no caminho ótico de um feixe incidindo obliquamente sobre a amostra.

3.3 Força de oscilador

Quando um elétron muda de um estado a outro por absorção ou emissão de fóton, diz-se desta uma transição ótica. Considere-se um elétron na presença de um fóton de energia ΔE . A força de oscilador mede a probabilidade de o elétron no estado de menor energia acoplar com esse fóton, passando ao estado de maior energia. Esse acoplamento depende da orientação no espaço do campo elétrico oscilante que faz parte da radiação incidente em relação à configuração espacial da superposição desses dois estados eletrônicos.

Embora este trabalho não tenha intenção de se aprofundar nos desenvolvimentos teóricos de mecânica quântica através dos quais matematicamente se define a força de oscilador, é importante sinalizar que o acoplamento mencionado acima pode ser mensurado através do vetor complexo chamado *momento de dipolo da transição* [25]. Na notação *bra-ket*, ele é dado pela expressão

$$mdt_{i \rightarrow f} = \langle \Psi_i | (q\mathbf{r}) | \Psi_f \rangle \quad (12)$$

onde Ψ_i e Ψ_f são as funções de onda dos estados antes e depois da transição, q é a carga elétrica do elétron e $\mathbf{r}$ é o seu vetor posição. Essa expressão representa uma integral e para verificar o acoplamento deve-se fazer oscilar o vetor posição do elétron no eixo do campo elétrico. A força de oscilador da transição $i \rightarrow f$ para uma radiação de campo elétrico na direção $\mathbf{z}$ é proporcional ao quadrado do módulo do vetor *momento dipolo da transição*:

$$\mathcal{F}_{i \rightarrow f} \propto \left| \langle \Psi_i | (q\mathbf{z}) | \Psi_f \rangle \right|^2 \quad (13)$$

Esses cálculos são feitos numericamente na simulação computacional para a estrutura que se está estudando. Ao apreciar seus resultados, há que se considerar a força de oscilador de cada transição em contraste com a força de oscilador de todas as outras transições, pois se trata de um regime de prioridades, segundo o qual a absorção em uma certa região do espectro, por causa de uma força de

oscilador muito relevante, esvazia a absorção que poderia haver em outra, de força de oscilador menos relevante.

No código da simulação, é preciso delimitar o conjunto de estados eletrônicos que serão levados em consideração, pois de outra maneira a quantidade de dados a ser apreciada seria descomunal e o tempo de operação computacional seria infinito. Por exemplo, deve-se reconhecer que o estado inicial deve ser um que obedece a uma lógica de mínima energia. Também deve-se ter em conta que o momento angular do fóton só assume os valores ± 1 , que equivalem às diferenças possíveis entre o momento angular do estado final e do estado inicial do elétron. Com o mesmo intuito, pode-se colocar um limite superior à energia máxima dos estados. Essas medidas contribuem para se ter um conjunto realístico de estados potencialmente envolvidos na transição e, em termos de praticidade, dignos de apreciação. Uma vez feita a simulação, ao comparar os resultados para as forças de oscilador, chega-se a um conjunto reduzido de transições de interesse. A apreciação de resultados para um caso particular (Seção 6.2) tornará mais claro esse procedimento.

3.4 Estados populados

Se a regra expressa pela equação (11) apenas indica a energia do estado final em relação ao potencial da banda de condução, por outro lado, o estado inicial da transição ótica pode ser investigado através de um critério de maior precisão, que se vale da necessidade de o estado inicial estar ocupado e de o estado final estar desocupado para que haja transição. Além do princípio de exclusão de Pauli, a lei da mínima energia, segundo a qual os sistemas tendem a uma configuração de energia mínima, é outra regra obedecida pelos elétrons ao popular estados eletrônicos. No entanto, com a presença de energia térmica no sistema, elétrons termicamente excitados deixam estados de menor energia e ocupam estados de maior energia. A distribuição de Fermi-Dirac, expressa na Equação (4), descreve como a temperatura intervém na população de estados eletrônicos. A Figura 14 traz a distribuição de Fermi-Dirac plotada ao lado dos estados inicial e final de uma transição ótica intrabanda, de modo a se visualizar como a população de cada estado está relacionada à diferença entre sua energia e

o nível de Fermi. Uma diferença na dopagem altera o nível de Fermi e as populações dos estados. De outra maneira, também influi a temperatura, ao alterar a curvatura do gráfico da distribuição de Fermi-Dirac.

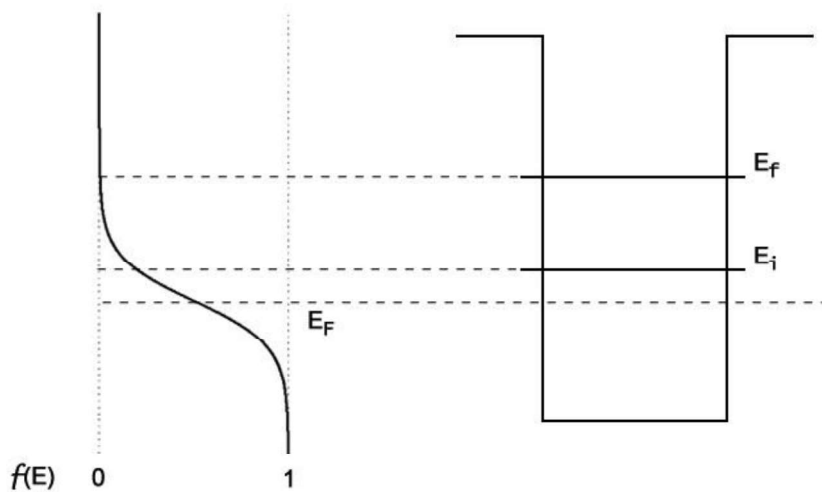


Figura 14: No esquema, a escala de energia do gráfico da distribuição de Fermi-Dirac está alinhada com a do potencial elétrico no diagrama de banda, onde estão representadas as energias dos estados inicial e final de uma transição.

Em termos analíticos, podemos afirmar que a probabilidade de ocorrer absorção é proporcional à probabilidade $f(E_i)$ de o estado inicial estar ocupado e também à probabilidade $(1 - f(E_f))$ de o estado final estar desocupado [26]. A Equação (14) traz o produto dessas duas probabilidades. Chamamos **PE** (do inglês *photoexcitation*) ao fator que expressa a variação, com a temperatura, da probabilidade de ocorrer absorção, e ao qual são proporcionais tanto a intensidade de absorção quanto a intensidade de fotocorrente (quando houver), no pico correspondente a $\Delta E = E_f - E_i$.

$$\text{fator } \mathbf{PE} (T) = \frac{1}{1 + e^{(E_i - E_F)/k_B T}} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + e^{(E_f - E_F)/k_B T}}\right) \quad (14)$$

Construímos assim um modelo matemático que permite prever a variação com a temperatura da intensidade de absorção, para diferentes conjecturas a

respeito das transições envolvidas. Essa previsão pode ser contrastada com medidas de caracterização em que se varia a temperatura da amostra.

É preciso salientar que, quando o transporte eletrônico é feito termicamente ou através de tunelamento termicamente assistido, por exemplo, o fator PE não será o único fator dependente da temperatura na expressão da intensidade de fotocorrente.

3.5 Regras de seleção

Dos cálculos *quantum*-mecânicos para mudanças de estado em transições óticas intrabanda advêm algumas regras de seleção [25]. A aplicabilidade dessas regras dependem de certos aspectos de simetria das heteroestruturas, diferentes para QWIPs e QDIPs, e sua validade pode ser prejudicada quando essas simetrias são perturbadas por terceiros fatores, como efeitos de distribuição de carga devidos à segregação de dopantes [27] [28]. Contudo, são interessantes de observar quando se estão investigando os processos eletrônicos de um dispositivo.

Considere-se um QWIP cuja banda de condução tenha uma estrutura simétrica em relação ao QW. Neste caso, a primeira regra estabelece que transições intrabanda só ocorrem entre estados de paridade diferente [7]. E a segunda, que apenas radiação com campo elétrico na direção **z** de crescimento é capaz de participar dessas transições [29]. Como consequência dessa segunda regra, QWIPs são, a princípio, insensíveis à radiação perpendicularmente incidente [30].

Considere-se agora um QDIP cujos QDs são caracterizados por simetria cilíndrica na direção de crescimento. Neste caso, uma regra de seleção estabelece que radiação com campo elétrico na direção de crescimento só é capaz de participar de transições com mudança de momento angular ($\Delta m = \pm 1$), enquanto radiação com campo elétrico perpendicular à direção de crescimento só é capaz de participar de transições sem mudança de momento angular ($\Delta m = 0$) [31]. Decorre desta regra, quando aplicável, que a comparação de espectros de luz polarizada pode ser instrumental para a identificação da transição ótica envolvida em um pico de absorção.