

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA  
CURSO DE BACHARELADO EM CIÊNCIA DA COMPUTAÇÃO**



**ESTUDO SOBRE A SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO  
DE NANOPARTÍCULAS DE SEMICONDUTORES (QUANTUM DOTS)  
APLICADAS A OPTOELETRÔNICA**

**Gabriel Bauer Soares**

Pelotas, 2006

**Gabriel Bauer Soares**

**ESTUDO SOBRE A SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO  
DE NANOPARTÍCULAS DE SEMICONDUTORES (QUANTUM DOTS)  
APLICADAS A OPTOELETRÔNICA**

Trabalho acadêmico apresentado ao Curso de Bacharelado em Ciência da Computação da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Ciência da Computação.

Orientador: Prof. Marcello da Rocha Macarthy

Pelotas, 2006

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Victor Paulo Barros Goncalves

---

Prof. Dr. José Luís Almada Güntzel

---

Profa. Eliane da Silva Alcoforado Diniz, MSc.

“O argumento de que a ciência é objetiva, e, portanto, devemos aceitar suas conclusões relativamente à evolução. Contudo a quântica quebra este paradigma, para lançar luz sobre uma nova hierarquia de estruturas”

Autor desconhecido.

## RESUMO

Este trabalho tem o propósito de apresentar um estudo dos fundamentos de base que geraram os princípios dos dispositivos semicondutores para o desenvolvimento e utilização em aplicações na opto-eletrônica de forma a serem implementados. Com relação a esses fundamentos e o modo com os quais são organizados na verificação de estruturas de poços quânticos, pontos quânticos e dispositivos de escala ultrapequena, estes requerem a utilização do modelo de mecânica quântica. Assim, este estudo abrange a investigação de uma faixa de modelos adequada para caracterização de dispositivos ópticos. Destaca-se que a multidisciplinaridade envolvida neste vislumbra (caracterizar) a união de conhecimentos, aplicação e inserção no universo da computação. Assim são abordadas, utilizando como base os conhecimentos da Ciência da computação, a proposta de um protótipo possibilitando a viabilidade de trabalhos futuros, os quais poderão se utilizar este modelo e base de desenvolvimento de uma ferramenta que permita a modelagem e simulações das estruturas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanotecnologia. Nanotestruturas. Pontos quânticos. Fotodetectores infravermelhos. Transições intersub-bandas.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Pauling para a determinação da ordem aproximada de preenchimento dos orbitais	23
Figura 2 - Níveis e subníveis dos átomos.....	26
Figura 3 - Orbital s.....	29
Figura 4 - Orbitais p.....	30
Figura 5 - Orbitais d.....	30
Figura 6 - Diagrama de bandas simplificado de semicondutores.....	32
Figura 7 - Curva $E(k)$ para o modelo de elétrons livres e elétron sob potencial... Periódico	36
Figura 8 - Esquema da formação de bandas híbridas.....	37
Figura 9 - Representações bidimensionais da rede de silício.....	38
Figura 10 - Bandas de energia em portadores do tipo n e tipo p.....	39
Figura 11 - Bandas de energia semi-ocupadas.....	41
Figura 12 - Ocupação das bandas de energia em semi-metais.....	43
Figura 13 - Bandas de energia.....	43
Figura 14 - Gap direto e indireto.....	45
Figura 15 - Curvas das funções de Fermi-Direc e Maxwell-Boltzmann.....	47
Figura 16 - Comparação entre as curvas das funções de probabilidades de Fermi-Dirac, Maxwell-Boltzmann e Bose-Einstein	48
Figura 17 - Espectro eletromagnético.....	50
Figura 18 - Espectro eletromagnético descontínuo.....	51
Figura 19 - Efeito fotoelétrico.....	52
Figura 20 - Resultado da variação de intensidade da luz no efeito fotoelétrico....	53
Figura 21 - Exemplificação de célula unitária.....	58
Figura 22 - Estrutura cristalina do diamante e Célula unitária.....	59
Figura 23 - Esquema da construção de super-redes por MBE.....	61
Figura 24 - Espectro da Radiação de Corpo Negro.....	65
Figura 25 - Taxa de emissão de fótons.....	67
Figura 26 - Janelas do infravermelho na interação com a atmosfera.....	68
Figura 27 - Bandas de energia de fotodetectores intrínsecos e extrínsecos.....	71
Figura 28 - Absorções interbanda e intrabanda.....	72
Figura 29 - QWIP bound-to-bound.....	75
Figura 30 - QWIP bound-to-continuum.....	76
Figura 31 - Ponto quântico.....	80
Figura 32 - Fotoluminescência.....	84
Figura 33 - Fotodetectores Infravermelho com Pontos Quânticos.....	86
Figura 34 - Configuração da estrutura eletrônica intersubnível.....	87
Figura 35 - Responsividade.....	88
Figura 36 - Esquema das bandas de uma região ativa.....	89
Figura 37 - Corrente negra.....	91
Figura 38 - Ganho óptico.....	92
Figura 39 - Detectividade.....	93
Figura 40 - Interface do simulador.....	97
Figura 41 - Módulo implementado do simulador.....	98
Figura 42 - Ligação covalente.....	107

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Operadores quânticos relacionados a grandezas clássicas.....	20
Tabela 2 – Número máximo de elétrons por subnível.....	24
Tabela 3 – Número máximo de elétrons por nível.....	24
Tabela 4 – Número de orbitais de cada nível.....	27
Tabela 5 – Materiais semicondutores.....	34
Tabela 5 – Compostos III-V e II-IV.....	44

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MBE (Molecular beam epitaxy) - Epitaxia de feixe molecular.

CAMD - *Computer Aided Molecular Design*.

QWIP (Quantum-well infrared photodetector) - Fotodetector infravermelho com poços quânticos.

QDIP (Quantum-dot infrared photodetector) - Fotodetectores infravermelho com pontos quânticos.

$D^*$	Detectividade
$g$	Ganho óptico
$\eta$	Eficiência quântica
$\Phi$	Fluxo óptico
$m^*$	Massa efetiva do poço
$\mathfrak{R}$	Responsividade
$\Delta f$	Tamanho da banda de ruído

## Eletricidade e Magnetismo

$\vec{\varepsilon}$	Campo elétrico
$\vec{D}$	Campo elétrico de deslocamento
$\vec{H}$	Campo magnético
$k$	Constante de Boltzmann
$h$	Constante de Planck
$\hbar$	Constante de Planck sobre $2\pi$
$I_D$	Corrente negra
$\rho$	Densidade de carga total
$\vec{J}$	Densidade de corrente elétrica
$\vec{B}$	Intensidade de fluxo magnético
$c$	Velocidade da luz



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	11
1.1 Motivação.....	12
1.2 Objetivos.....	14
1.3 Estrutura do Trabalho.....	14
<b>2 A MECÂNICA QUÂNTICA</b> .....	16
2.1 Fundamentos Básicos.....	17
2.2.1 Postulados da mecânica quântica.....	18
2.2.1.1 Função de Onda.....	18
2.2.1.2 Operadores Quânticos.....	19
2.2.1.3 Valor esperado de uma grandeza.....	20
2.2.1.4 Equação de Schrödinger.....	20
2.2.3 Distribuição eletrônica dos elementos.....	23
2.2.4 Números Quânticos.....	25
2.2.4.1 Número Quântico Principal (n).....	25
2.2.4.2 Número Quântico Secundário ( $\ell$ ).....	25
2.2.4.3 Número Quântico Magnético (m).....	26
2.2.4.4 Número Quântico de Spin (SPINNING = ROTAÇÃO).....	27
2.2.5 Regra de Hund.....	27
2.2.6 Geometria dos Orbitais.....	28
2.2.6.1 Geometria do Orbital s.....	28
2.2.6.2 Geometria dos Orbitais p.....	29
2.2.6.3 Geometria dos Orbitais d.....	30
2.2.6.4 Geometria dos Orbitais f.....	30
<b>3 MATERIAIS SEMICONDUTORES</b> .....	31
3.1 Semicondutores Intrínsecos.....	34
3.2 Semicondutores Extrínsecos.....	37
3.3 Modelo de Feynmann.....	40
3.4 Condutores e Isolantes.....	40
3.5 Pares Elétron Buraco.....	42
3.6 Semicondutores em Opto-eletônica.....	43
3.7 Funções Estatísticas de Ocupação dos Estados Quânticos.....	45
<b>4 MATERIAIS OPTO-ELETRÔNICOS</b> .....	49
4.1 Absorção e Emissão de Luz em Semicondutores.....	49
4.1.1 Efeito Fotoelétrico.....	52
4.1.2 Fótons.....	55
4.1.3 Eficiência Quântica.....	56
4.2 Materiais Cristalinos.....	57
4.3 Filmes Finos.....	59
4.4 Super-Redes.....	61
<b>5 FOTODETECTORES – PRINCÍPIOS E CARACTERIZAÇÃO</b> .....	63
5.1 Interação da Radiação com a Matéria.....	63

<b>5.2 Radiação de Corpo Negro.....</b>	<b>64</b>
<b>5.3 Radiação Infravermelha.....</b>	<b>66</b>
<b>5.4 Detectores de Infravermelho.....</b>	<b>69</b>
<b>5.5 Caracterização de Detectores Infravermelho.....</b>	<b>69</b>
<b>5.5.1 Intrínsecos.....</b>	<b>70</b>
<b>5.5.2 Extrínsecos.....</b>	<b>70</b>
<b>5.5.3 Com Poços Quânticos.....</b>	<b>71</b>
<b>5.5.3.1 Poços Quânticos Retangulares (estrutura GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As).....</b>	<b>73</b>
<b>5.5.3.2 Poços Quânticos Duplos e Assimétricos.....</b>	<b>74</b>
<b>5.5.3.3 Poços Retangulares bound-to-bound (multipoços QWIPs).....</b>	<b>75</b>
<b>5.5.3.4 QWIPs Multipoços Simétricos bound-to-continuum.....</b>	<b>76</b>
<b>6 QUANTUM DOTS (FOTODETECTORES INFRAVERMELHO).....</b>	<b>79</b>
<b>6.1 Pontos Quânticos Auto-organizados.....</b>	<b>81</b>
<b>6.2 Fotodetectores Infravermelho com Pontos Quânticos.....</b>	<b>85</b>
<b>6.2.1 Estrutura do Fotodetector com Pontos Quânticos.....</b>	<b>85</b>
<b>6.2.2 Absorção Intersubnível.....</b>	<b>86</b>
<b>6.2.3 Responsividade de Detectores com Poços Quânticos.....</b>	<b>88</b>
<b>6.2.4 Detectores com Pontos Quânticos Fotovoltaicos.....</b>	<b>89</b>
<b>6.2.5 Corrente Negra.....</b>	<b>90</b>
<b>6.2.6 Detecção de Ruídos e Ganho Óptico.....</b>	<b>91</b>
<b>6.2.7 Detectividade.....</b>	<b>92</b>
<b>7 PROPOSTA DO PROTÓTIPO DE INTEGRAÇÃO.....</b>	<b>95</b>
<b>7.1 Linguagem C#.....</b>	<b>95</b>
<b>7.2 Visão da Implementação da Ferramenta.....</b>	<b>97</b>
<b>8. CONCLUSÃO.....</b>	<b>99</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>102</b>
<b>ANEXO A.....</b>	<b>107</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Diariamente, desde os primórdios da civilização, observa-se e vivencia-se o desenvolvimento de tecnologias inovadoras, as quais buscam um aprimoramento direcionado para uma melhor qualidade de vida. Otimizando assim o aproveitamento de recursos naturais e domínio de novas tecnologias.

Desde o século passado tem havido uma progressiva diminuição da dimensionalidade dos sistemas semicondutores, surgindo então novos dispositivos baseados em propriedades de poços quânticos, fios quânticos e pontos quânticos. Salienta-se que grande parte dos dispositivos opto-eletrônicos mantiveram-se em confinamento por mais de três décadas entre a faixa visível e próxima do infravermelho dentro do espectro óptico (0.4 a 2.0  $\mu\text{m}$ ). Em termos de aplicação, as mais comuns nesta área incluem comunicações de longa distância através de fibras óticas, sensores óticos e etc. Entretanto, recentemente avanços na síntese de materiais semicondutores e inovações nos conceitos dos projetos começam a tornar possível a construção de dispositivos óticos nas faixas do ultravioleta (100-400 nm) e do infravermelho (2-20  $\mu\text{m}$ ). Desses avanços espera-se que seja admissível explorar essas porções do espectro com novas aplicações (TOWE; PAN, 2000).

Da mesma forma, o setor da indústria microeletrônica com os dispositivos para fotodetectores e comunicação, por exemplo, tem proporcionado em termos de produção um crescimento considerável devido ao aumento do consumo e a constante defasagem tecnológica. Isso inclusive vem exigindo uma substituição por produtos menores e de baixos custos. Partindo dessa premissa, resultados surpreendentes vêm sendo obtidos na produção de semicondutores, nanocompósitos, biomateriais, chips, entre outros, através da nanotecnologia, que

encontra-se associada a diversas áreas (como a ciência da computação, física, química, biologia, eletrônica e engenharia dos materiais) de pesquisa e produção na escala nano (escala atômica). Observa-se também que utilizações mais radicais da nanotecnologia seria a sua utilização nas ciências computacionais, como por exemplo, na nanofotônica. Cabe salientar, que o princípio básico da nanotecnologia é a construção de estruturas e novos materiais a partir dos átomos (os tijolos básicos da natureza). Sendo essa uma área promissora, tem-se como objetivo principal chegar a controle preciso e individual dos átomos (REZENDE, 2004).

Em termos de desenvolvimento, a nanotecnologia atua de posse de contribuições de várias áreas de investigação, sendo que atualmente há três abordagens distintas à nanotecnologia, as quais consistem na construção de dispositivos por desbaste de materiais macroscópicos; a construção de dispositivos que se formam espontaneamente a partir de componentes moleculares; a de materiais átomo a átomo (DE SOUZA, 2006).

## **1.1 Motivação**

Os avanços tecnológicos obtidos nos últimos anos têm permitido um crescimento no desenvolvimento da Nanotecnologia, cujas perspectivas recentes têm levado a um crescente número de iniciativas na área por todo o mundo, refletindo assim, seu caráter estratégico para o avanço do conhecimento e potencialidades de seu grande impacto social (REZENDE, 2004).

Esta ciência multidisciplinar abrange as atividades e aplicações no desenvolvimento de nanoestruturas e nanodispositivos. Utilizando-se para isto das propriedades físicas, químicas, elétricas e óticas de novos materiais, resultando então em uma maior miniaturização de dispositivos e sensores requerendo a manipulação da matéria em nível atômico e molecular. Não se trata apenas da procura pelo simples benefício direto da redução de tamanho, mas também a grande motivação para o desenvolvimento de objetos e dispositivos nanométricos reside no fato de que novas e incomuns propriedades físicas e químicas, ausentes para o mesmo material quando de tamanho microscópico ou macroscópico, que são observadas nessa nova escala. Sem falar que a redução na escala física levará

também a uma economia de energia, já que a potência desperdiçada por um dispositivo é proporcional ao seu tamanho (REZENDE, 2004).

Salienta-se que o nascimento das nanoestruturas e nanodispositivos semicondutores é relativamente recente, tendo se desenvolvido com maior aceleração a partir do final dos anos 80, sendo foco do Programa Brasileiro de Nanociência e Nanotecnologia desde 2001 (REZENDE, 2004).

Destaca-se que as aplicações dos nanodispositivos e nanosensores são fundamentais para o desenvolvimento de, por exemplo, novas tecnologias ultra-avanzadas as quais se utilizam de nanopartículas embebidas nos materiais avançados (partículas estas conhecidas como pontos quânticos e com dimensões de alguns nanômetros). Em escala nanométrica, a teoria quântica, nos explica, entre outras coisas, o comportamento dos átomos e dos elétrons na matéria, ou seja, de acordo com esta teoria os elétrons podem se comportar como ondas. Tal limitação sobre o movimento dos elétrons, conhecida como confinamento quântico, tem efeito direto sobre diferentes propriedades físicas das amostras nanoscópicas, como por exemplo, sua cor e sua condutividade elétrica (REZENDE, 2004).

Através da quântica propicia-se uma teoria fundamental para os avanços tecnológicos em áreas como física, astronomia, química, biologia, ciência da computação, entre outras áreas, frutos de sua aplicação. Apesar desta teoria entrar em conflito com vários conceitos, a mesma se mostrou correta permitindo aplicações práticas à revolução tecnológica que nos trouxe computadores, fotodetectores, lasers, celulares, ressonância magnética, genética molecular, entre outros (REZENDE, 2004).

Os rumos da nanotecnologia atualmente ainda estão incertos. Com efeito, ela está sub-determinada com o auxílio da Ciência da Computação, pois de acordo com os esforços computacionais aplicados e com a postura assumida, à estar conduzindo em direções completamente opostas aos avanços tecnológicos já existentes. Pode-se esperar que futuramente com a utilização de novos paradigmas, surgirá uma nova linguagem e uma mudança na nossa forma de conceber uma nova tecnologia através de uma modelagem matemática e um entendimento da mecânica

quântica satisfazendo alguns critérios aplicados a ciência da computação. Observando para tanto que a nanotecnologia é uma ciência multidisciplinar.

## **1.2 Objetivos**

Entre os objetivos deste trabalho se insere o estudo dos fundamentos dos dispositivos semicondutores para o desenvolvimento e utilização em aplicações na opto-eletrônica. Com base neste estudo e nos conhecimentos da Ciência da computação é proposto um protótipo de ferramenta tendo como base o conhecimento necessário das estruturas quânticas e também de funcionamento dos dispositivos de um modo geral, visando trabalhos futuros. Os quais poderão se utilizar deste estudo, como modelo e base de desenvolvimento, permitindo a modelagem e simulações de estruturas.

## **1.3 Estrutura do trabalho**

Este estudo é apresentado em 8 capítulos nos quais serão explanados conceitos de forma a cumprir com os objetivos do mesmo.

O capítulo 2 aborda a Mecânica Quântica, em seus fundamentos básicos como alternativa à formulação tradicional. Estes são necessários para interpretação e entendimento dos fenômenos físicos em nível de estrutura atômica, tornando-os acessíveis e sendo identificados os seus parâmetros para serem avaliados.

No terceiro capítulo apresenta-se uma visão dos semicondutores, onde a parte da física é abordada neste estudo, pois são importantes para entender a utilização das variações de grandezas elétricas como captar, transmitir e processar informações, que integram os sistemas de Telecomunicações e de aplicações industriais, entre outros, em nosso caso o embasamento para os fotodetetores.

No capítulo 4 são explanados os materiais optoeletrônicos, onde se descreve algumas propriedades eletrônicas e ópticas que servem para o desenvolvimento de tecnologia de fronteira com esses materiais. Dependendo das características optoeletrônicas dos materiais pode-se optar pela sua fabricação de um ou outro

dispositivo, seguindo o espectro de emissão luminosa. Aqui se observa que dos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos que são baseados em moléculas e polímeros conjugados, alguns desses já atingiram a viabilidade.

Assim no capítulo 5 descreve-se os detectores infravermelhos, onde se agrega a base dos capítulos anteriores. Ressaltando-se que dependendo do material empregado, do mecanismo físico envolvido e da óptica e eletrônica associadas, os detectores cobrem diversas faixas de comprimento de onda. Alguns aspectos precisam ser analisados, neste sentido é dada atenção especial aos pontos quânticos, de forma a delinear a síntese e caracteriza-los, sendo analisada a sua funcionalidade.

O sexto capítulo trata-se dos quantum dots e da forma como os detectores utilizam a conversão direta dos fótons incidentes em portadores de carga via transição eletrônica em um material semiconductor.

O sétimo capítulo apresenta a convergência das tecnologias de micro e nanoeletrônica, comunicações e informática. Tem-se então um substrato tecnológico que permite o estabelecimento de um sistema de conexão universal, onde busca desenvolver um protótipo que justifique a importância deste tema no contexto do Curso de Ciência da Computação. Assim propõem-se o desenvolvimento de software protótipo para cálculos referentes as propriedades ópticas e eletrônicas de materiais e estruturas semicondutores, visando à implementação dos fotodetectores infravermelho baseados em nanoestruturas.

Finalmente no oitavo capítulo apresentam-se as conclusões, como também são realizadas algumas considerações, analisando os resultados obtidos e sugerindo trabalhos futuros.

## **2 A MECÂNICA QUÂNTICA**

Será apresentado neste capítulo a notação e as noções básicas da Mecânica Quântica, necessárias ao entendimento deste trabalho. Uma abordagem mais detalhada destes conteúdos pode ser encontrada em livros específicos. Supõe-se que o leitor já esteja familiarizado com os conceitos fundamentais.

A compreensão da natureza das propriedades dos átomos, moléculas e sistemas mais complexos estão diretamente relacionados com a distribuição e o comportamento das partículas microscópicas que os constitui (REZENDE, 2004).

Evidências experimentais sugeriram que a estrutura de átomos e moléculas não poderia ser explicada por princípios baseados na mecânica clássica. A fim de conciliar os aspectos observados com a hipótese de quantizações de determinadas propriedades microscópicas é que surgiu a Mecânica Quântica. Duas versões da mecânica quântica são formuladas pelos físicos Erwin Schrödinger e Werner Heisenberg, em trabalhos e métodos matemáticos diferentes, porém equivalentes, onde a teoria especifica quais são as leis que as partículas de qualquer sistema microscópico obedecem. Observa-se que há uma relação com a teoria de Newton para o movimento de sistemas macroscópicos (princípio da correspondência), sendo essa teoria um caso particular das equações de Schrödinger. Do mesmo modo a teoria da relatividade de Einstein é uma generalização que inclui a teoria de Newton como um caso especial, no limite de baixas velocidades (COHEN, 1077).



## 2.1 Fundamentos Básicos

Segundo REZENDE (2004), o modelo de Bohr, proposto em 1913, para o átomo com estados estacionários é baseado no postulado de que o momento angular do elétron em órbita circular em torno do núcleo é quantizado. Similar à proposta de Planck, de 1900, para a energia de uma partícula que executa um movimento harmônico simples.

Durante anos os físicos procuraram uma teoria mais fundamental que explicasse os resultados de Planck e de Bohr. O ponto de partida tomado por De Broglie, relativo à natureza ondulatória da matéria, contribuiu para os princípios da mecânica quântica. Esta que foi enunciada por Schrödinger, sendo a especulação de que a dualidade onda-corpúsculo, estabelecida para as radiações desde a descoberta do fóton por Einstein, deveria existir também para a matéria (HECHT, 2002).

Para Schrödinger:

Neste novo conjunto de conceitos a distinção [entre ondas e partículas] deixa de existir porque se descobriu que todas as partículas têm também uma natureza ondulatória, e vice-versa. Nenhum dos dois conceitos deve ser abandonado: ambos devem ser fundidos. Qual dos dois aspectos se impõe depende não do objetivo físico, mas sim do sistema experimental utilizado para analisar (1957).

A mecânica quântica associa à partícula uma equação de onda. Para partículas materiais, os aspectos ondulatórios são introduzidos através da equação de Schrödinger, enquanto os fótons, por terem natureza ondulatória são descritos pelas equações de Maxwell. Partindo-se dessas equações é possível construir uma teoria quântica da interação entre os fótons e as cargas elétricas (HECHT, 2002).

A mecânica quântica pode ser visualizada de forma mais precisa em termos matemáticos, pois com base em argumentos físicos não exprimem precisão adequada, contudo, a matemática empregada é bastante complexa para permitir um tratamento sumário e claro (EINBERG, 1979).

## 2.2.1 Postulados da mecânica quântica

Segundo REZENDE (2004), a mecânica quântica em particular, esta baseada em quatro postulados<sup>1</sup>, sendo que o primeiro deles se refere à existência de uma função de onda, já o segundo estabelece os operadores quânticos, em relação ao terceiro, este aborda o valor esperado de uma grandeza e o quarto estabelece à equação de Schroedinger. A seguir serão explicados os quatros postulados:

### 2.2.1.1 Função de Onda

O fato de uma função de onda descrever a dinâmica de um sistema, como o de elétrons em torno do núcleo, é a admissão fundamental da mecânica quântica. Assim, sendo um elétron uma partícula de dimensão tão pequena não é possível obter sua posição, dessa forma o que pode ser feito é, através de aproximações, identificar sua probabilidade de posição. Desta forma, para se determinar o estado de um elétron, é utilizada uma **função de onda**  $\psi(x,t)$ , que é intrinsecamente uma função complexa (EINSBERG, 1979).

A função de onda  $\psi(x,t)$  é uma função complexa que descreve completamente o estado de uma partícula (MANDEL, 1984). Através da função de onda, pode-se determinar toda informação que o princípio da incerteza permite obter a respeito da partícula e a sua probabilidade em qualquer instante. Sendo que a probabilidade de encontrar uma partícula em todo o espaço será um (1), esta condição é suficiente para determinar a amplitude da função de onda como uma forma conhecida, neste caso ela estará normalizada (RESENDE, 2001).

Para a localização de uma partícula, a interpretação da função de onda baseia-se numa sugestão de Max Born, onde o quadrado da amplitude da onda eletromagnética, numa determinada região do espaço é interpretada como uma medida da probabilidade de se encontrar um fóton nesta região. No caso de um sistema unidimensional, se a função de onda de uma partícula vale  $\Psi$  num certo

---

<sup>1</sup> Alguns autores afirmam que a mecânica quântica possui cinco (5) postulados.

ponto  $x$ , então a probabilidade de encontrá-la entre  $x$  e  $x + dx$  é proporcional a  $|\Psi|^2 dx$ . No caso de uma partícula com liberdade de se mover em três dimensões, como um elétron em torno de um átomo, a função de onda depende do ponto  $r(x,y,z)$ , e a probabilidade de ser encontrada num volume infinitesimal  $d\tau = dx dy dz$  é proporcional a  $|\Psi|^2 d\tau$  (ATKINS; DE PAULA, 2004).

$$|\psi(x,t)|^2 dx = \psi^*(x,t) \psi(x,t) dx = \begin{cases} \text{probabilidade da partícula} \\ \text{ser encontrada numa região} \\ \text{de comprimento infinitesimal} \\ \text{dx em torno do ponto x.} \end{cases}$$

$\psi^*(x,t)$  é o complexo conjugado de  $\psi(x,t)$ . Para isto a função de onda deve ser propriamente normalizada, ou seja:

$$\int |\psi(x,t)|^2 dx = 1$$

### 2.2.1.2 Operadores Quânticos

As grandezas relativas ao movimento de uma partícula são calculadas com base no conceito de operador. Para cada grandeza física corresponde há um operador matemático (tab. 1) operando na função de onda. Quando o operador é aplicado a uma função de onda, resulta no valor da grandeza física associado a ele. O resultado será uma constante multiplicada por  $\Psi$  denominada de autofunção do operador. A constante multiplicada pela autofunção será o autovalor (RESENDE, 2001). Ressalta-se que as funções de onda são as autofunções do operador hamiltoniano e os autovalores são as energias permitidas ao sistema (ATKINS; DE PAULA, 2004).

Tabela 1 - Operadores quânticos correspondentes a algumas grandezas clássicas.

Grandeza Clássica	Operador Quântico
$X$	$x$
$\vec{r}$	$\vec{r}$
$p_x$	$-i\hbar\partial/\partial x$
$\vec{p}$	$-i\hbar\nabla$
$E$	$i\hbar\partial/\partial t$
$T$	$-(\hbar^2/2m)\nabla^2$
$L$	$-i\hbar\vec{r} \times \nabla$

### 2.2.1.3 Valor esperado de uma grandeza

Quando um operador atua numa função de onda, o valor de uma grandeza associado não aparece imediatamente. Não podendo ser determinado com precisão, pois na mecânica quântica não podemos afirmar o sentido de deslocamento de uma partícula, então haverá uma incerteza. Assim sendo, calcula-se a probabilidade de se encontrar-la deslocando-se para direita ou para esquerda, ou seja, o chamado valor esperado (ATKINS; DE PAULA, 2001).

### 2.2.1.4 Equação de Schrödinger

De acordo com a hipótese de De Broglie, foram formulados os postulados da mecânica quântica que apresenta-se de forma simplificada e restrita ao interesse imediato. A relação fundamental, a partir do postulado de De Broglie, através da dualidade partícula-ondas, fornece uma teoria completa do comportamento de uma partícula, mas não o suficiente para a construção da teoria quântica (ROSA, 2004). De Broglie demonstrou que para os fótons, a frequência  $n$  e a energia  $E$  estão relacionadas pela expressão  $n = E/h$ , e o comprimento de onda  $l$  e a quantidade de movimento  $p$ , pela expressão  $l = h/p$ . Esta segunda expressão vem da primeira porque, para os fótons, valem também as relações  $E = pc$  e  $ln = c$  (LANDAU, 1977). Já que os elétrons, assim como os fótons, têm comportamento de onda e de partícula, é de se esperar que os elétrons quando se comportam como ondas

tenham frequências e comprimentos de onda dados pelas mesmas expressões ( $n = E/h$  e  $l = h/p$ ).

Estas relações, quando aplicadas aos elétrons, se chamam relações de De Broglie. Na verdade, aplicam-se a quaisquer corpos, quer sejam microscópicos, quer sejam macroscópicos. Mas, para corpos macroscópicos, o comprimento de onda de De Broglie está além de qualquer possibilidade de observação ou medida. Por exemplo, para um corpo de massa 1 kg que se move com uma velocidade de módulo 1 m/s, tem-se:

$$l = 6,63 \times 10^{-34} \text{ Js} / [(1 \text{ kg})(1 \text{ m/s})] = 6,63 \times 10^{-34} \text{ m}$$

Portanto, o comprimento de onda da onda associada a um corpúsculo é o quociente entre seu momentum e a constante de Planck, enquanto a frequência é o quociente entre sua energia e a constante de Planck. O postulado afirma ainda que o movimento de uma partícula é governado pela propagação de suas ondas-piloto, sem explicar de que maneira essas ondas se propagam. Além disso, podemos estabelecer uma ligação quantitativa entre as ondas e a partícula à que estão associadas. Devemos saber exatamente como essas ondas “pilotam” o movimento da partícula. Schödinger seguiu esse conceito, não fazendo uso da expressão “ondas-piloto”, denominando-as, como a função matemática  $\Psi(x,t)$  que as representa, pelo termo função de onda (EINBERG, 1979).

A evolução da função de onda de uma partícula em um sistema físico é dada por uma equação diferencial proposta por Schrödinger. Esta equação determina que a energia total de uma partícula, em termos de operadores atuando sobre a função de onda, é a soma da energia cinética com a energia potencial (LANDAU, 1977).

$$(T_{op} + V_{op})\Psi = E_{op} \Psi$$

Onde o operador  $T_{op}$  representa a energia cinética, e  $V_{op}$  representa o potencial de interação que a partícula está sujeita.

Utilizando a tab. 1 na equação anterior obtemos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t)+V_{op}\Psi(\vec{r},t)=i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}$$

Supondo que  $V$  não varia no tempo, então pode ser feita uma separação das variáveis. Pode-se obter assim, em vez de uma função dependente de duas variáveis, duas funções com variáveis diferentes, o que facilita a solução de derivadas parciais.

$$\Psi(\vec{r},t)=\psi(\vec{r})\phi(t)$$

Substituindo na equação, teremos:

$$\frac{1}{\psi(\vec{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r})+V(\vec{r})\psi(\vec{r})\right]=\frac{1}{\phi(t)}\left[i\hbar\frac{\partial\phi(t)}{\partial t}\right]$$

Desse modo pode-se ver que o lado direito não depende de  $\vec{r}$ , enquanto que o lado esquerdo não depende de  $t$ . Agora se igualarmos o lado esquerdo a uma constante qualquer, no caso  $E$ , obtemos uma equação com variáveis do espaço, do tipo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r})+V(\vec{r})\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r})$$

Esta equação é conhecida como equação de Schrödinger independente do tempo, Isto significa que a probabilidade de se encontrar uma partícula em uma determinada posição independe do tempo, portanto ela permanecerá indefinidamente com a mesma função. Neste caso a partícula permanece em um estado estacionário, onde ficará em uma determinada órbita sem absorver ou irradiar energia. Nos átomos com muitos elétrons o potencial da equação de Schrödinger torna-se muito complexo, pois cada elétron além de interagir com o núcleo e com os outros elétrons. Não é possível resolver analiticamente a equação de Schroedinger

para o problema, a solução só pode ser obtida através de cálculos em computador (RESENDE, 2001).

### 2.2.3 Distribuição eletrônica dos elementos

Os elétrons dos átomos que conhecemos hoje têm até sete camadas eletrônicas. Linus Pauli idealizou um diagrama prático (Fig. 1) que permite colocar em ordem crescente de energia os subníveis num átomo. Esse diagrama dá a correta distribuição dos elétrons em ordem crescente de energia nos subníveis energéticos. A disposição natural que fazem as coisas a tenderem a uma situação de menor energia. Essa mesma tendência é observada na eletrosfera dos átomos. Os elétrons procuram se distribuir nos subníveis de menor energia desde que haja lugar disponível. A situação na qual os elétrons de um átomo se encontram nos subníveis de menor energia é denominada de “estado fundamental” (PAULING, 1970). Na Fig. 1 as flechas do diagrama indicam o sentido em que aumenta a energia, esse subníveis existem pelo menos em teoria. Contudo, nenhum átomo conhecido possui tantos elétrons a ponto de precisar deles para distribuí-los.

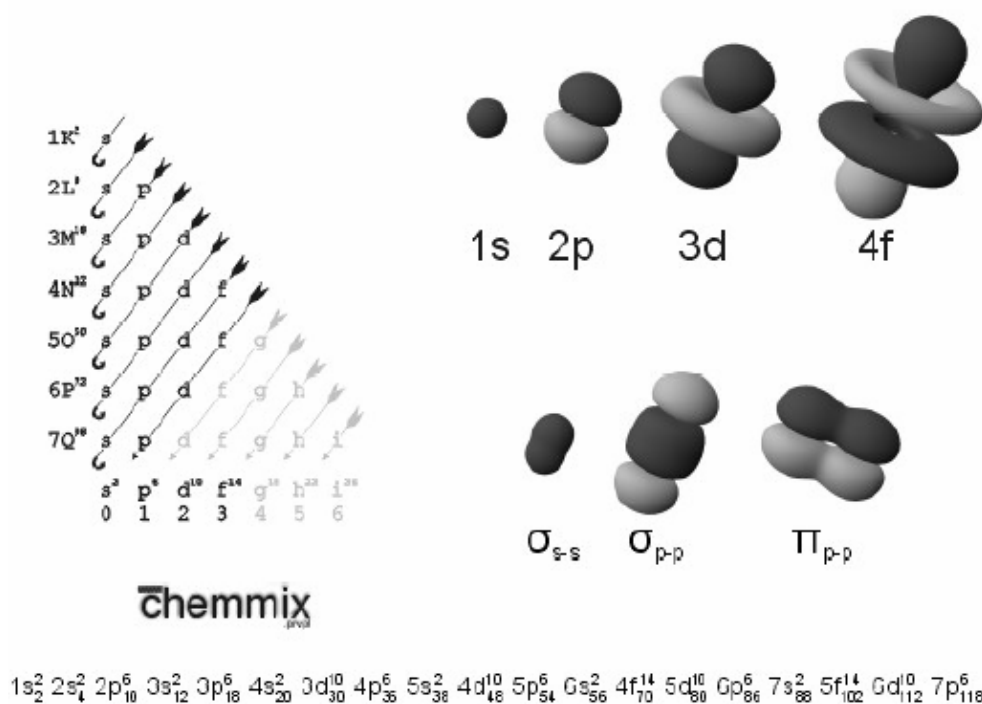


Figura 1 - Diagrama de Pauling para a determinação da ordem aproximada de preenchimento dos orbitais.

As regiões de máxima probabilidade do elétron em torno do núcleo são chamadas de subníveis, sendo que dos átomos conhecidos encontram-se sete níveis, ou camadas, de energia onde cada nível é constituído por um certo número de subníveis e para cada tipo de subnível é admitido um numero máximo de elétrons. Os subníveis são quatro: s, p, d e f como mostra a tab.2.

Tabela 2 - Número máximo de elétrons por subníveis.

Subnível	Numero máximo de elétrons
s	2
p	6
d	10
f	14

Portanto, é possível assim determinar o numero máximo de elétrons em cada nível. A tab.3 apresenta esses valores.

Tabela 3 - Número máximo de elétrons por nível.

Camada	Nível	Subníveis	Nº máximo de elétrons
K	1	1s <sup>2</sup>	2
L	2	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	8
M	3	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup>	18
N	4	4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 4f <sup>14</sup>	32
O	5	5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>10</sup> 5f <sup>14</sup>	32
P	6	6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>10</sup>	18
Q	7	7s <sup>2</sup>	2

O comportamento da eletrosfera pode ser entendido através da distribuição dos elétrons nela, pois é onde se estabelecem as ligações entre átomos. Os elétrons são distribuídos segundo uma ordem crescente de energia dos subníveis, respeitando-se também o número máximo de elétrons permitidos (NETTO, C., 1996).



## 2.2.4 Números Quânticos

Ressalta-se que a resolução da equação de Schrödinger não conduz à determinação de uma exata posição do elétron e sim levam à figuras tridimensionais que representam a probabilidade de encontrar elétrons em determinadas regiões (princípio da incerteza determinado por Heisenberg), os chamados orbitais (NETTO, C., 1996). Os números quânticos identificam matematicamente os elétrons de um determinado átomo. Os números quânticos são quatro: principal, secundário, magnético e spin.

### 2.2.4.1 Número Quântico Principal (n)

Esse número caracteriza fundamentalmente a energia do elétron. Indicando seu nível energético, ou seja, a qual camada pertence, sendo que o número máximo de elétrons em cada camada é dado pela expressão  $2n^2$ , válida até o nível 4. Então:

$$N_{e/camada}^o = 2n^2$$

### 2.2.4.2 Número Quântico Secundário (ℓ)

Esse número caracteriza fundamentalmente uma subdivisão de energia em cada nível (camada), revelando a existência do subnível<sup>2</sup> de energia.

ℓ varia de 0 até (n-1):

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

Cada subnível energético é indicado por um número (número quântico secundário) e contém uma quantidade máxima de elétrons. Assim a notação para os subníveis é a seguinte:

---

<sup>2</sup> Observa-se, que os subníveis energéticos são indicados pelas letras: s, p, d e f.

$\ell = 0 \rightarrow$  indica o subnível s;

$\ell = 1 \rightarrow$  indica o subnível p;

$\ell = 2 \rightarrow$  indica o subnível d;

$\ell = 3 \rightarrow$  indica o subnível f.

O número máximo de elétrons para cada subnível é indicado assim:

$s^2 \rightarrow$  subnível s com dois elétrons (máximo permitido);

$p^6 \rightarrow$  subnível p com seis elétrons (máximo permitido);

$d^{10} \rightarrow$  subnível d com dez elétrons (máximo permitido);

$f^{14} \rightarrow$  subnível f com catorze elétrons (máximo permitido).

Obs.: os subníveis podem conter uma quantidade de elétrons menor que a máxima permitida.

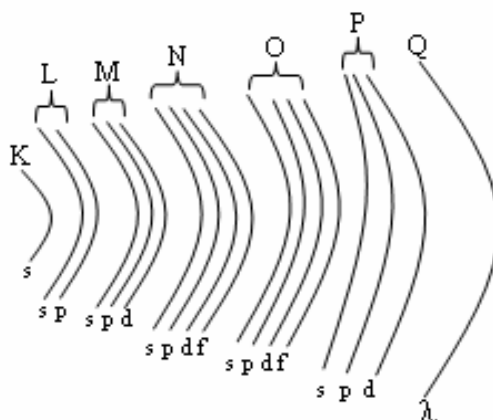


Figura 2 – Níveis e subníveis dos átomos.

### 2.2.4.3 Número Quântico Magnético ( $m$ )

Esse número caracteriza fundamentalmente o orbital, ou seja, o cômodo em que o elétron está localizado no subnível correspondente.

O valor de  $m$  varia de  $-\ell$  a  $+\ell$  passando pelo zero. O número de orbitais em cada subnível é dado pela expressão:  $2\ell + 1$ . O número de elétrons em cada subnível é dado pela expressão:  $2(2\ell+1)$ . Observa-se que o número quântico

magnético ( $m$ ) tem seus valores dependentes de  $\ell$  e pode variar de  $-\ell$  até  $+\ell$ , passando por zero (tab. 4).

Tabela 4 - Número de orbitais de cada nível.

Camada	Nível ( $n$ )	Subnível ( $\ell$ )	Orbital ( $m$ )	Orbitais disponíveis em cada subnível
K	1	0 (s)	0	1
L	2	0 (s)	0	1
		1 (p)	-1, 0, +1	3
M	3	0 (s)	0	1
		1 (p)	-1, 0, +1	3
		2(d)	-2, -1, 0, +1, +2	5
N	4	0 (s)	0	1
		1 (p)	-1, 0, +1	3
		2(d)	-2, -1, 0, +1, +2	5
		3 (f)	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7

#### 2.2.4.4 Número Quântico de Spin (SPINNING = ROTAÇÃO)

O **spin** ( $m_s$  ou  $s$ ) conhecido como quarto número quântico, que é o movimento que o elétron faz em torno do seu próprio eixo podendo assumir valores referentes aos sentidos possíveis de rotação, horário ou anti-horário. Para esses valores foi adotado  $-1/2$  e  $+1/2$ . Como só é possível ter dois elétrons para cada orbital, conclui-se que os elétrons terão spins opostos, desse modo o campo magnético gerado por cada um deles é neutralizado, evitando assim a repulsão (NETTO, C., 1996).

#### 2.2.5 Regra de Hund

Cada orbital do subnível que está sendo preenchido recebe inicialmente apenas um elétron. Somente depois de o último orbital desse subnível receber o seu primeiro elétron começa o preenchimento de cada orbital com o seu segundo elétron, que terá spin contrário ao primeiro (NETTO, C., 1996).

## 2.2.6 Geometria dos Orbitais

Em um átomo, os estados estacionários da função de onda de um elétron (funções próprias do Hamiltoniano  $H$  na equação de Schrödinger  $H\Psi = E\Psi$ , onde  $\Psi$  é a função de onda) são denominados orbitais atômicos. Entretanto, os orbitais não representam a posição exata do elétron no espaço, pois não pode ser determinada devido a sua natureza ondulatória do mesmo; apenas delimitam uma região do espaço na qual a probabilidade de encontra-lo é elevada. A geometria dos orbitais em torno do núcleo depende do número total de elétrons de valência ao seu redor, referindo-se apenas ao arranjo dos átomos ligados. Em alguns casos, a geometria dos orbitais é igual à geometria da molécula, porém geralmente são coisas distintas. Apesar dos detalhes da estrutura molecular serem importantes, tais como a distância de ligação e ângulo de ligação exata, a nossa primeira impressão de uma molécula tem a ver com a sua forma (BRADY, 1994).

Segundo Pauling (1970), antes da ligação, os orbitais dos átomos fazem combinações, sofrendo alterações de geometria e de energia, gerando os orbitais híbridos, para então se ligarem e formarem as moléculas. Assim, estava sendo proposta a Teoria da Ligação de Valência, fundamental para o entendimento da formação, da estabilidade, do comportamento, etc, das moléculas e, portanto, das substâncias.

### 2.2.6.1 Geometria do Orbital s

O orbital s possui simetria esférica ao redor do núcleo (RUSSEL, 1994). Na Fig. 3 são mostradas duas alternativas de representar a nuvem eletrônica de um orbital s, sendo que:

- Na primeira, a probabilidade de encontrar o elétron (representada pela densidade de pontos) diminui à medida que se afasta do núcleo.
- Na segunda, se apresenta o volume esférico no qual o elétron passa a maior parte do tempo.

Observa-se que devido à simplicidade, a segunda forma é mais empregada. Assim, para valores de número quântico principal maiores que um, a função densidade eletrônica apresenta  $n-1$  nós, nos quais a probabilidade tende a zero. Nestes casos, a probabilidade de encontrar o elétron se concentra a certa distância do núcleo.

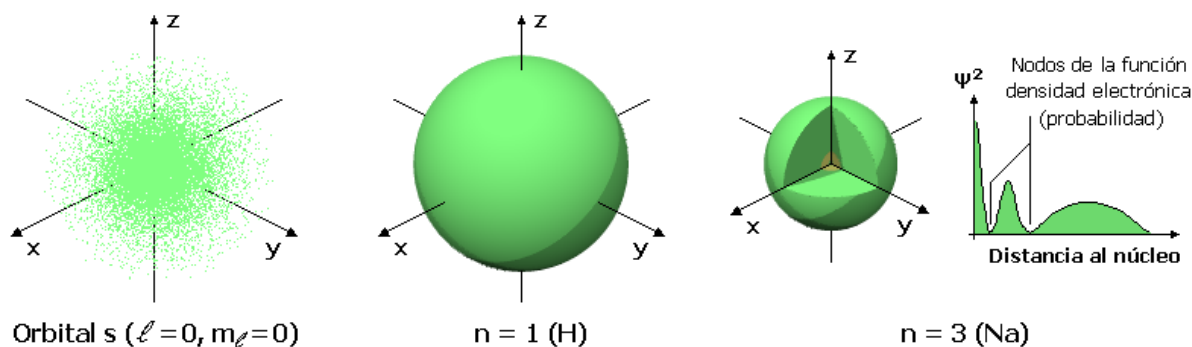


Figura 3 - Orbital s.

Fonte: Adaptado de BRADY, 1994.

### 2.2.6.2 Geometria dos Orbitais p

A forma geométrica dos orbitais p é a de duas esferas achatadas (par de alteres) até o ponto de contato (Fig. 4), sendo este o núcleo atômico e orientado segundo os eixos de coordenadas (RUSSEL, 1994). Em função dos valores que pode assumir o terceiro número quântico  $m$  (-1, 0 e +1), obtém-se três orbitais p simétricos, orientados segundo os eixos  $x$ ,  $z$  e  $y$ .

Assim, de maneira análoga ao caso anterior, os orbitais p apresentam  $n-2$  nós radiais na densidade eletrônica, de modo que, à medida que aumenta o valor do número quântico principal a probabilidade de encontrar o elétron afasta-se do núcleo atômico (PAULING, 1970).

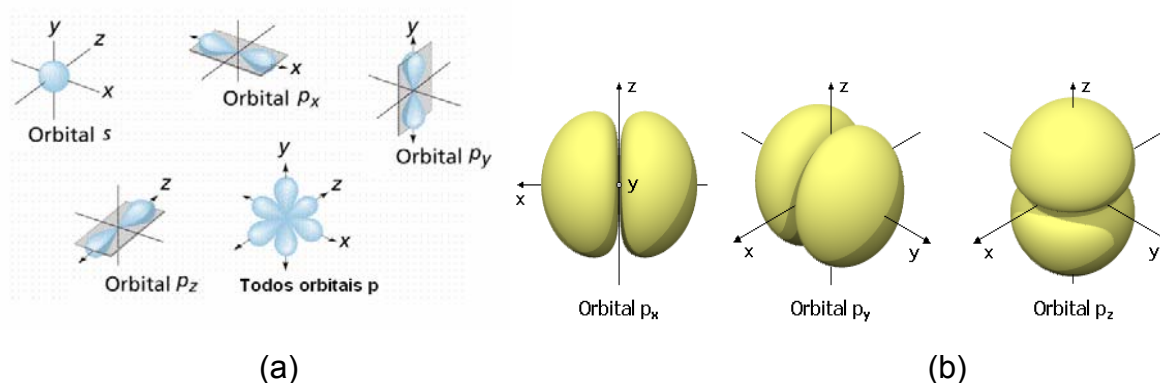


Figura 4 – Orbitais p.

Fonte: Adaptado de BRADY, 1994.

### 2.2.6.3 Geometria dos Orbitais d

Os orbitais d (Fig 5) tem uma forma mais diversificada: quatro deles têm forma de 4 lóbulos de sinais alternados (dois planos nodais, em diferentes orientações espaciais), e o último é um duplo lóbulo rodeado por um anel (um duplo cone nodal). Seguindo a mesma tendência, apresentam  $n-3$  nós radiais (PAULING, 1970).

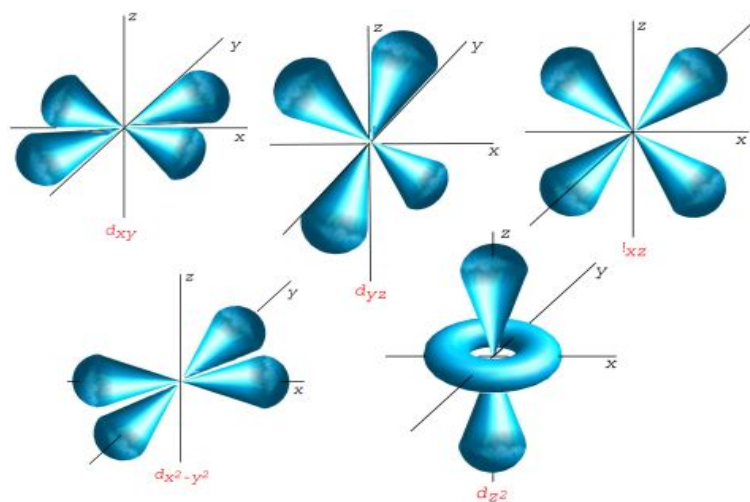


Figura 5 – Orbitais d.

Fonte: Adaptado de BRADY, 1994.

### 2.2.6.4 Geometria dos Orbitais f

Os orbitais f apresentam formas ainda mais exóticas, que podem ser derivadas da adição de um plano nodal às formas dos orbitais d. Apresentam  $n-4$  nós radiais.

### 3 MATERIAIS SEMICONDUTORES

Segundo Jacobus (2006), semicondutores são sólidos cristalinos com condutividade elétrica intermediária entre os condutores e isolantes. Os elementos semicondutores podem ser tratados quimicamente, podendo ter a sua capacidade de transmitir e controlar uma corrente elétrica aumentada. O processo de condução nos sólidos requer o movimento de elétrons, o qual por sua vez é dependente da estrutura eletrônica do material. Assim, nos semicondutores os portadores móveis são os elétrons da banda de condução e os buracos da banda de valência. Para compreender melhor a diferença entre as categorias relacionadas ao comportamento elétrico dos semicondutores faz-se necessário introduzir o conceito de bandas: Banda de valência é o resultado do recobrimento entre os orbitais de valência dos átomos individuais, enquanto que a banda de condução é o resultado do recobrimento entre os orbitais mais elevados parcialmente preenchidos ou vazios, conforme representado na Fig. 6.

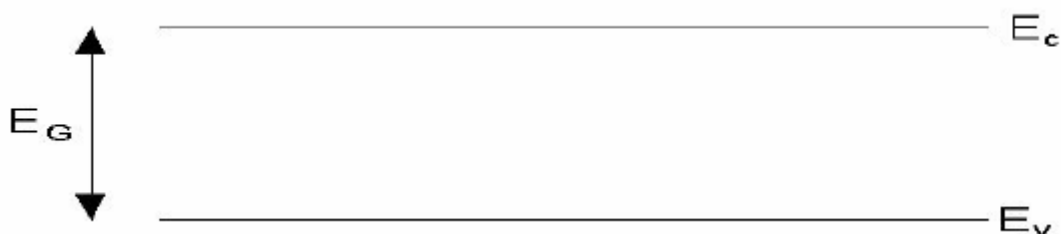


Figura 6 - Diagrama de bandas simplificado de semicondutores.

Fonte: JACOBUS, 2006.

Observa-se que para que ocorra condução de eletricidade através de um material é preciso que haja portadores de carga móveis no mesmo. Assim, os elétrons na banda de valência são elétrons ligados aos seus respectivos átomos e, portanto não podem aceitar essa função, mas elétrons na banda de condução são não-ligados e capazes de se mover pelo material, podendo dessa forma conduzir eletricidade (JACOBUS, 2006).

Desta forma, para que ocorra condução é necessário que o elétron na banda de valência seja promovido à banda de condução. Esse processo pode ser feito termicamente uma vez que o sistema segue a lei de distribuição de Fermi-Dirac para uma barreira de energia:

$$P(E) = 1 / e^{(E - E_f) / kT} + 1$$

onde  $E_f$  é a Energia de Fermi, a energia do elétron mais energético à temperatura de 0 Kelvin. Para uma barreira de energia de  $gap^3$  de valor a distribuição se torna:

$$n(E) \approx e^{(-E_{gap}) / 2kT}$$

Em relação à condutividade elétrica dos semicondutores, esta assume valores na faixa de  $10^2$ - $10^{-9}$   $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$  e se processa de acordo com o aumento de temperatura em que o material é submetido (fator de Boltzmann:  $e^{-E_G/RT}$ ). Fato este que não ocorre com condutores normais, ou seja, a temperaturas usuais os semicondutores adotam postura condutora, contudo, relacionados às temperaturas baixas são denominados isolantes (JACOBUS, 2006).

Nos semicondutores a condutividade reflete predominantemente a concentração dos portadores de cargas livres apresentando uma reduzida concentração destes com capacidade de locomoção. Além do mais a sua acumulação no interior do semicondutor corresponde a uma distribuição de carga espacial, diferente, portanto, dos metais os quais apresentam uma distribuição de cargas superficial. Assim, em temperatura ambiente, a condutividade elétrica dos

---

<sup>3</sup> Espaçamento entre as bandas.



semicondutores (estado sólido) é ocasionada pela excitação de poucos elétrons da banda de valência para a banda de condução (de energia superior a da banda de valência) (JACOBUS, 2006).

Cabe salientar que, além dos elementos germânio e silício outros elementos também atuam como semicondutores, dentre eles está uma grande quantidade de substâncias como compostos binários, ternários e quaternários, os quais são constituídos por átomos de grupos diferentes da tabela periódica. Cita-se como exemplo:

- Arseneto de gálio (GaAs): Substância com excepcionais propriedades semicondutoras, sendo muito utilizado em células fotoelétricas e transistores. Deverá substituir o silício na fabricação da próxima geração de "chips" de computadores ultra-velozes.
- Antimoneto de Alumínio (AlSb): Importante composto do tipo III-V feitos com antimônio ultra-puro podendo ser usados como detectores de infravermelho, díodos e dispositivos de efeito Hall.
- Antimoneto de índio (InSb): Os semicondutores de silício oferecem atualmente uma mobilidade ao redor de  $1.500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Utilizando o antimoneto de índio (InSb), o recorde precedente, obtido em 1955, permitiu atingir  $77.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Observa-se que não se tem conhecimento de um nível mais alto de mobilidade à temperatura ambiente. Possui grande importância para a produção de fotodetectores.

Salienta-se, que o modelo dos elétrons livres em metais não explica as propriedades de isolantes e semicondutores, pois nestes os elétrons não se encontram livres, ou seja, localizam-se nas ligações covalentes (ver anexo) entre os átomos presos a estes (DALVEN, 1981). Assim, necessita-se de um modelo alternativo, pois através do exposto acima se conclui que eles apresentam baixíssima condutividade elétrica. Sendo que um modelo útil deve satisfazer aos seguintes requisitos:

- Ser compreensível para que possa servir de base para a intuição sobre os problemas em estudo;
- Explicar as observações experimentais com razoável precisão;
- Ser válido em uma larga faixa de condições.

Atendendo aos requisitos acima citados, em sólidos o modelo de bandas de energia atua como o modelo alternativo requerido. Com relação à teoria de bandas, sua utilidade prática é essencial para o entendimento, projeto, fabricação, caracterização e uso de um enorme número de dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e sensores de todo tipo (DALVEN, 1981).

Na tab. 5 são apresentados vários semicondutores e ligas, representados pela quantidade de elementos formadores.

Tabela 5 – Materiais semicondutores.

Classificação		Exemplos
Elementares		Si, Ge
Compostos III-V	Binários	<b>GaAs</b> , InP, GaSb, AlP, AlAs, <b>AlSb</b> , GaN, GaP, InAs, <b>InSb</b>
	Ternários	$Al_xGa_{1-x}As$ , $In_xGa_{1-x}P$ , $GaAs_xP_{1-x}$
	Quaternários	$In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$
Compostos II-VI	Binários	ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS
	Ternários	$Hg_xCd_{1-x}Te$

### 3.1 Semicondutores Intrínsecos

Um semicondutor intrínseco é aquele composto por elementos puros da família IV da tabela periódica (família do carbono) ou por combinações de famílias cuja média seja IV (ex: família III e V, família II e VI), normalmente apresentando elevada cristalinidade. Para Jacobus (2006) os semicondutores intrínsecos (puros) baseiam-se na teoria das "bandas de energia" que, por sua vez, se justifica através de conceitos de Mecânica Quântica e de Mecânica Estatística.

Observa-se que os semicondutores intrínsecos normalmente possuem uma baixa concentração de portadores, quando comparado com os metais, e sua condução elétrica é resultante da excitação térmica ou óptica dos elétrons, processo conhecido como geração térmica de portadores. Obviamente, os números de elétrons e buracos (lacunas) gerados através desse processo térmico sempre serão iguais, visto que o processo de movimentação de cargas é o resultado da transição eletrônica através do “gap” que separa a banda de condução da banda de valência. O seu produto é uma constante dada pela lei de ação das massas. (BOCKRIS, 1977)

Esta condutividade acontece a temperaturas altas, assim, os elétrons passam para a banda de condução por agitação térmica. Porém, quando se trata de temperaturas muito elevadas a concentração de elétrons na banda de condução pode ser tão grande que o semicondutor se comporta como não-condutor. Pode-se concluir então que o número de portadores sofre um aumento de acordo com a temperatura do material. Quanto menor for a banda proibida, maior será a facilidade dos elétrons da banda de valência receber um acréscimo de energia, passando ao estado de banda de condução. Este fato afirma que a taxa de geração de portadores é uma função da temperatura com a largura da energia de *gap* (WILLIAN, 2000).

Fisicamente, pode-se explicar a origem dos estados de energia proibidos em função da difração de Bragg. As funções com  $k$  múltiplo de  $\pm \pi/a$  satisfazem a condição de Bragg. E, uma vez continuamente difratadas no sólido, não são propagadas pelo cristal. A distribuição de estados de energia em função de  $k$  para o modelo do elétron livre é, portanto, afetada com a imposição do potencial periódico como mostrado na Fig. 7.

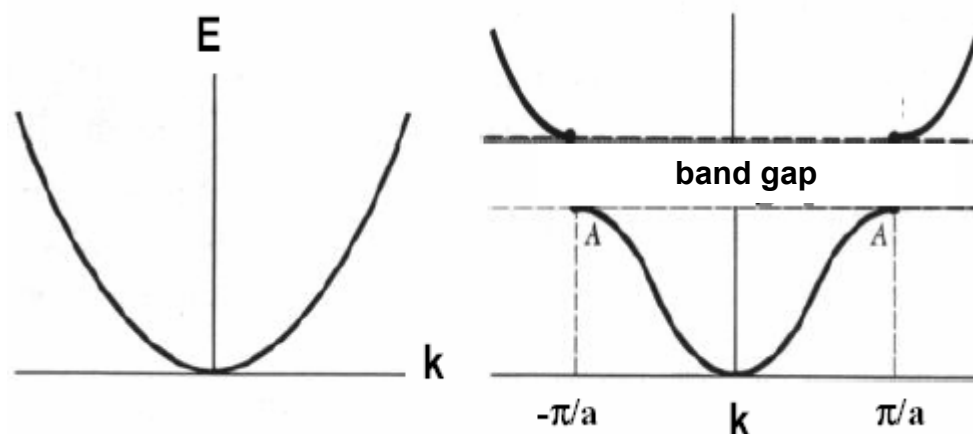


Figura 7 - Curva  $E(k)$  para o modelo de elétrons livres e elétron sob potencial periódico.

Fonte: WILLIAN, 2000.

A Fig. 7 revela a presença de contínuos de energias permitidas (bandas), separados por contínuos de energias proibidas (bandas proibidas ou *band gaps*). Em três dimensões, as bandas são denominadas zonas de Brillouin e também diferem drasticamente das superfícies de Fermi observadas para o modelo do elétron livre. Como os parâmetros de cela não são necessariamente idênticos nos três eixos cristalográficos, as bandas proibidas podem surgir para diferentes valores de  $k$  (WILLIAN, 2000).

A origem da banda de *gap* entre os sólidos formados por átomos cujos orbitais são hibridizados pode ser discutida com base em dois pontos de vista ligeiramente distintos. Um primeiro ponto de vista é denominado aproximação do orbital ligante no qual a formação das bandas ocorre mediante a hibridização dos orbitais e conseqüente interação entre átomos vizinhos. Um segundo ponto de vista é mais próximo à Teoria de Orbitais Moleculares. Neste último, as bandas resultam de combinações entre os orbitais  $ns$  e  $np$  no próprio átomo e nos átomos vizinhos. Na aproximação do orbital ligante a construção da estrutura de bandas pode ser esquematizada a partir de diagramas de níveis energéticos para a formação de ligações entre híbridos convenientemente direcionados no eixo de ligação. Na Fig. 8 são mostrados os estados energéticos  $3s$  e  $3p$  para o silício, sendo que os átomos isolados contêm dois elétrons no nível  $3s$  e dois nos níveis  $3p$ . Assim ocorrerá a formação do híbrido  $sp^3$ . (ELLIOTT, 2000).

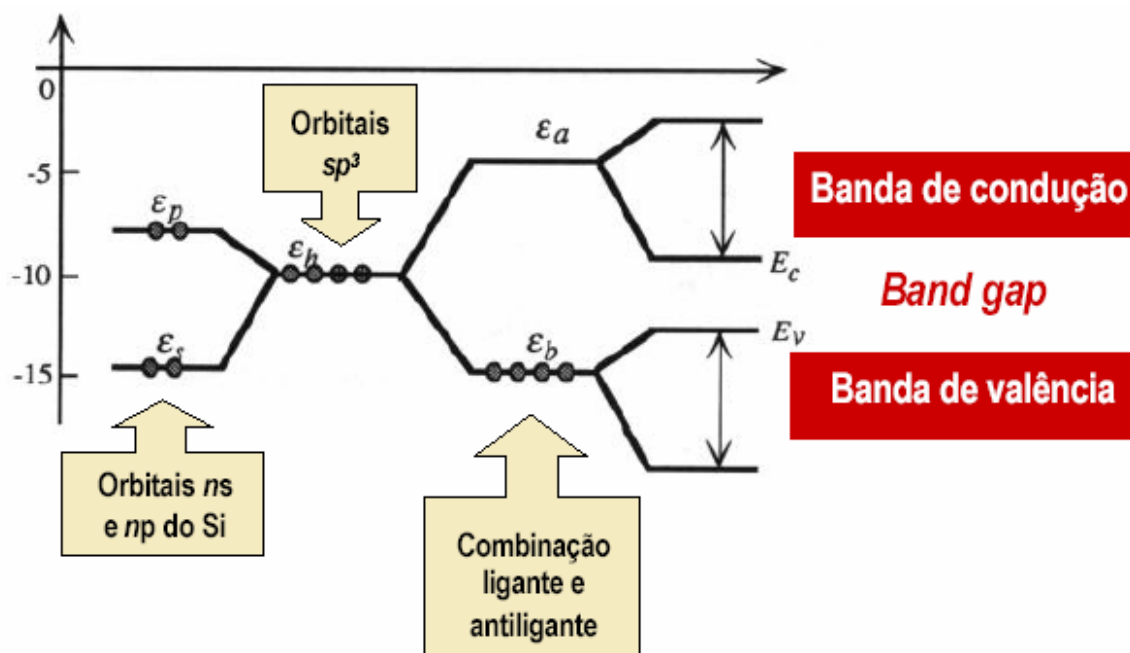


Figura 8 - Esquema da formação de bandas híbridas.

Fonte: adaptado de ELLIOTT, 2000; PHILLIPS, 2004.

### 3.2 Semicondutores Extrínsecos

Os semicondutores extrínsecos são dopados por adição de impurezas, sendo sua condução resultante da presença destas em seus sólidos cristalinos alterando assim a concentração de portadores. Segundo Jacobus (2006) as impurezas dos elementos químicos dos grupos ou famílias IIIA e VA da tabela periódica constituem dopantes para semicondutores elementares como Si e Ge, com relação a semicondutores compostos e similares como GaAs, o autor afirma que as alterações da concentração de portadores podem ser obtidas por elementos das colunas II, IV e VI da tabela periódica.

A Fig. 9 é um exemplo de representação bidimensional de uma rede de silício adicionada de átomos impuros. Neste caso, o átomo de fósforo é chamado de átomo doador porque ele doa um elétron para a banda de condução, assim, pode ser dito que este elétron está localizado em um nível doador (Fig. 10). Adicionando átomos doadores, pode-se aumentar em muito a densidade de elétrons na banda de

condução. Na Fig. 9b um átomo de fósforo substitui um átomo de silício. Semicondutores dopados com átomos doadores são chamados de semicondutores tipo n, porque os portadores de cargas negativas (elétrons) excedem em muito o número de portadores de cargas positivas (buracos) (RESNICK; HOLLIDAY, 2004).

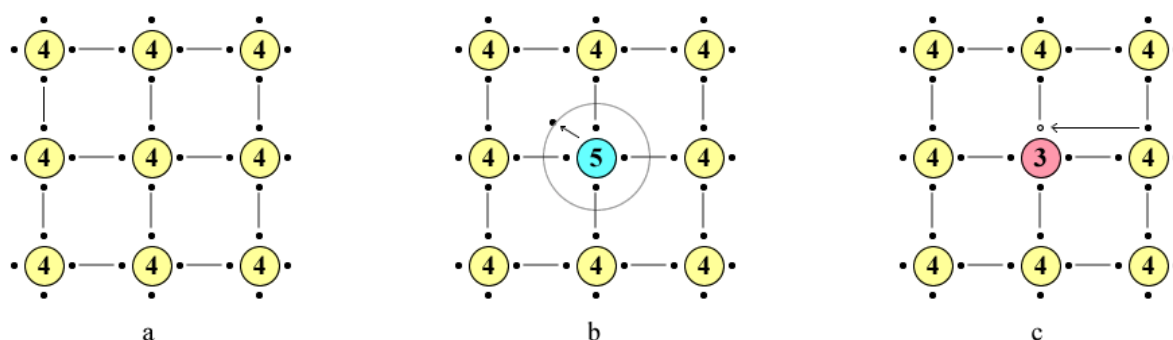


Figura 9 – Representações bidimensionais da rede de silício.

Fonte: adaptado de RESNICK; HOLLIDAY, 2004.

Na Fig. 9c, é representada uma rede de átomos de silício que foi dopada substituindo um átomo de silício por um de alumínio, que possui três elétrons na banda de valência. Neste caso existe um elétron faltando e fica fácil para o núcleo do íon de alumínio roubar um elétron de valência de um átomo de silício vizinho, criando um buraco na banda de valência.

Observa-se, que empregando pouca energia térmica os elétrons passam para a banda de condução do cristal, aumentando a concentração n de elétrons resultando em um aumento na taxa de recombinação dos portadores e conseqüentemente, uma redução na concentração das lacunas. Ressalta-se que no caso dos semicondutores extrínsecos do tipo “n” e “p” a condutividade é mais elevada comparada aos semicondutores intrínsecos, sendo caracterizada por um processo específico de condução via elétrons ou buracos. Um aspecto interessante no caso destes materiais é que a concentração dos portadores e, portanto a sua condutividade, pode ser variada dopando-se o material com pequenas quantidades de elementos que confirmam um acréscimo no número de aceitadores ou de doadores de elétrons (BOCKRIS, 1977). Destaca-se que no interior dos semicondutores do tipo-n a carga dos elétrons móveis é compensada pelos doadores positivos imobilizados, enquanto que nos do tipo-p tem-se buracos móveis e portadores

negativos imobilizados, mantendo-se, portanto um equilíbrio entre os transportadores de carga. No caso dos semicondutores do tipo-n os portadores majoritários (aqueles em maior concentração) são os elétrons, enquanto que nos do tipo-p os portadores majoritários são os buracos (Fig. 10).

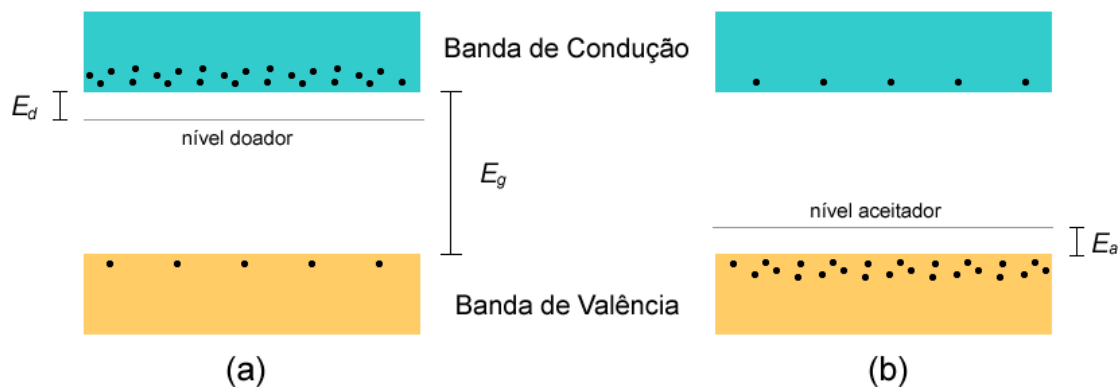


Figura 10 – Bandas de energia em portadores do tipo n e tipo p.

Fonte: adaptado, RESNICK; HOLLIDAY, 2004.

Tomando-se como exemplo a distribuição espacial de carga no interior de um semicondutor de tipo-n, tem-se que a concentração dos elétrons  $n(x)$  é sempre igual à concentração dos doadores ionizados,  $N_D$ . Assim, aplicando-se uma voltagem ao semicondutor, em contato com um eletrólito, a distribuição de carga  $\rho(x)$  pode ser obtida como um resultado da combinação entre a equação de Poisson e a função de distribuição de Boltzmann:

$$\rho(x) = e_o N_D \left[ 1 - \exp\left(\frac{e_o \phi}{kT}\right) \right]$$

Assim, cabe salientar que esta expressão somente é válida para um intervalo onde o sistema eletrônico não é degenerado, ou seja, não deve possuir diferentes estados com a mesma energia, requerendo, portanto,  $n(x) \ll N_{eff}$ , sendo  $N_{eff}$  a densidade efetiva de estados, os quais são para a maioria dos semicondutores da ordem de  $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Desta forma, para acumulações de carga onde a concentração dos portadores eletrônicos é próxima de  $N_{eff}$  o comportamento do semicondutor aproxima-se ao de um condutor metálico requerendo, portanto neste

caso o tratamento estatístico introduzido por Fermi no lugar da distribuição de Boltzmann (BOCKRIS, 1977).

### **3.3 Modelo de Feynmann**

Jacobus (2006) ressalta que os níveis discretos dos vários átomos, estando estes próximos e, portanto, ocorrendo um acoplamento quântico de cada átomo, resulta em bandas de energias que apresentam um número muito grande de estados permitidos (WILLIAN, 2000). Tal acoplamento remete a uma divisão na qual há dois novos estados, dados por  $E_0-A$  e  $E_0+A$ . Da mesma forma, devido à proximidade, pode haver separações de bandas por uma faixa de energia proibida com largura variada, pois esta depende do elemento químico que constitui o sólido, portanto, não haveria neste caso, estados permitidos. Observa-se, que a largura das bandas de energia podem assumir valores negativos devido à sobreposição de duas bandas consecutivas (MATTUCK 1974).

Destaca-se que quando há apenas um elétron por átomo, a banda formada apresentará muitos estados desocupados, fato este coerente com o modelo do elétron livre. Em relação à transformação dos estados discretos de átomos como, por exemplo, de Na em bandas de energia, dependem diretamente da distância interatômica. Além de corresponder às soluções possíveis da equação de Schrödinger para diferentes distâncias entre os átomos (WILLIAN, 2000).

### **3.4 Condutores e Isolantes**

Um átomo qualquer pode ser pensado como constituído pelos elétrons mais externos (de valência) ligados fracamente ao íon positivo correspondente ao átomo considerado sem esses elétrons. Quando um grande número de átomos se agrupa para formar um sólido macroscópico, os elétrons de valência perturbados pelos átomos vizinhos, se tornam mais ou menos livres para se mover pelo sólido inteiro. Se os níveis de energia são bem espaçados num átomo isolado, no sólido, esses níveis passam a formar bandas de energia, isto é, conjuntos de um número muito grande de níveis de energia muito pouco espaçados. E se o princípio de exclusão de Pauli limita o número de elétrons que podem ocupar certo nível de energia num



átomo isolado, da mesma forma ele limita o número de elétrons que podem ocupar cada banda de energia no sólido macroscópico (ELLIOTT, 2000).

De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, não é possível que outros elétrons ocupem qualquer estado dessas bandas. A banda mais elevada (Fig. 11), 3s, está apenas com metade de seus níveis de energia preenchidos. Como os elétrons que preenchem esses níveis e que formam a ligação metálica são os correspondentes elétrons de valência nos átomos isolados, esta banda é chamada banda de valência (BV).

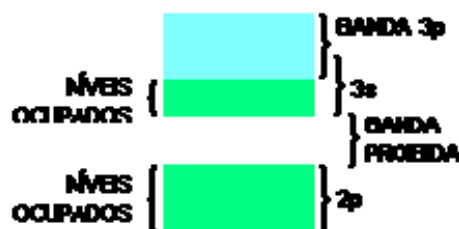


Figura 11 – Bandas de energia semi-ocupadas.

As propriedades elétricas dos sólidos são determinadas pela distribuição dos seus elétrons. Ao se analisar um sólido com uma quantidade infinita de átomos, tendo cada um deles um orbital disponível, supondo no caso um orbital *s*, para formar orbitais moleculares<sup>4</sup>. Um único átomo contribui com um orbital *s* de determinada energia. Quando dois átomos estão juntos acontece à superposição dos orbitais. Com um terceiro, a superposição ocorrerá entre os átomos mais próximos. O que se percebe com o acréscimo de mais átomos, é a faixa de energia se espalhando e sendo preenchida cada vez com mais orbitais. Agora com *n* átomos juntos, e sendo *n* infinitamente grande, existirão *n* orbitais cobrindo uma banda de energia de largura finita. Neste caso em que é formada uma banda com a superposição de orbitais *s*, receberá o nome de banda *s*, mas pode ocorrer também com orbitais *p* caso estes estejam disponíveis (ATKINS; DE PAULA, 2004).

As propriedades de condução de um cristal dependem fundamentalmente do fato da última banda de energia estar cheia ou não. Cristais que têm a última banda

<sup>4</sup> Os orbitais moleculares são o conjunto dos orbitais atômicos dos *n* átomos.

completamente cheia, não conduzem corrente elétrica, sendo materiais isolantes, portanto, terá todos os estados ocupados. Desse modo mesmo à aplicação de um campo elétrico externo não consegue alterar o momentum total dos elétrons, que é nulo. Aqueles materiais com a última banda de energia semi-cheia, conhecidos como condutores, são os metais alcalinos e metais nobres. Neste caso é possível modificar os estados dos elétrons aplicando um campo elétrico, o que resulta em corrente elétrica. É possível também que um metal formado com número par de elétrons na célula unitária, como os metais alcalinos terrosos, conduza eletricidade (PETER, 1996).

### **3.5 Pares Elétron Buraco**

Os dispositivos semicondutores baseiam-se na dinâmica dos portadores de carga elétrica, ou seja, elétrons e buracos. Quando átomos se associam formando aglomerados, a soma de seus orbitais atômicos dá origem a dois conjuntos de orbitais, ligante e anti-ligante. A soma de muitos orbitais eventualmente leva a uma situação em que a diferença de energia entre orbitais próximos é tão desprezível que a distribuição de energia para os elétrons pode ser considerada contínua. Sendo o resultado desse processo uma banda. A banda 1 (Fig. 12) que normalmente seria a última cheia tem sua energia máxima maior que a mínima da banda seguinte (banda 2). Pelo fato de os elétrons ocuparem os estados de menor energia, aqueles que estavam no topo da banda cheia, passam para a próxima banda, ficando ambas incompletas. Estes materiais são conhecidos como semi-metais, por não serem tão bons condutores como os metais alcalinos (REZENDE, 2004).

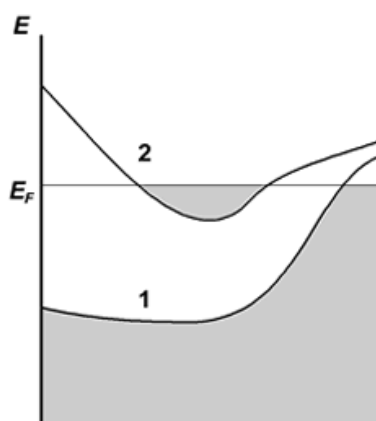


Figura 12 – Ocupação das bandas de energia em semi-metais.  
Fonte: REZENDE, 2004.

A banda de valência estará completamente cheia em cristais isolantes somente na temperatura  $T = 0$  K. Com temperaturas maiores que zero, os elétrons que estão na banda de valência podem ganhar energia suficiente para atingirem a banda seguinte. A quantidade de energia que separa as duas bandas (Fig. 13) é chamado de *gap* ( $E_g$ ). Portanto, um elétron que esteja na banda de valência, e que receba de alguma maneira, energia igual ou superior ao valor de *gap*, saltará para a banda de condução. Essa passagem do elétron para a banda de condução deixa na banda de valência, estados que se comportam como portadores de cargas positivas, chamados buracos (REZENDE, 2004).

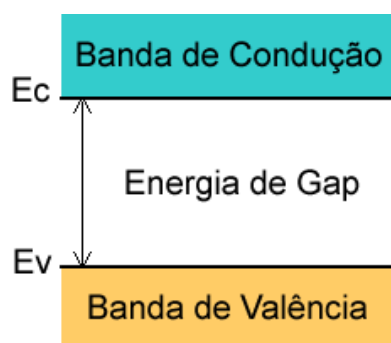


Figura 13 – Bandas de energia.  
Fonte: Adaptado

Os elétrons na banda de condução e os buracos na banda de valência produzem corrente elétrica sob ação de um campo externo. Quanto maior for o fluxo

de elétrons que passam para a banda de condução maior será a condutividade do material, estes saltos entre bandas são facilitados com o aumento da temperatura. Outro aspecto importante é o valor da energia de *gap*, pois materiais com menor  $E_g$  têm maior condutividade. Estes materiais que são isolantes a  $T = 0$  K, mas possuem  $E_g$  baixo, são os semicondutores.

### 3.6 Semicondutores em Opto-eletônica

O semicondutor de maior importância na opto-eletônica é o arseneto de gálio, GaAs. Ele é formado pelos elementos dos grupos III e V da tabela periódica. Na formação dessa estrutura o átomo de As perde um elétron que passa para Ga, ficando ambos com quatro elétrons nas camadas  $4s^2 4p^2$ . Há vários outros semicondutores formados por elementos dos grupos III e V, chamados compostos III-V. Também existem semicondutores compostos II-IV (REZENDE, 2004). A tab. 6 apresenta alguns desses compostos com suas respectivas energias de *gap* à temperatura ambiente.

Tabela 6 – Compostos III-V e II-IV.

Compostos III-V	<i>gap</i>
GaAs	1,43 eV
InSb	0,18 eV
InP	1,35 eV
GaP	2,26 eV
Compostos II-IV	
CdS	2,42 eV
PbS	0,35 eV
PbTe	0,30 eV
CdTe	1,45 eV

As propriedades ópticas dependem muito da forma das bandas de energia. No caso do arseneto de gálio, o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência ocorrem no mesmo vetor de onda, portanto a emissão de um fóton terá exatamente o valor da energia de *gap* e o momentum é conservado. Neste

caso ele é chamado de *gap* direto (Fig. 14). Nos semicondutores com *gap* indireto não é possível uma transição entre o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução, pois requer uma variação no vetor de onda para conservar o momentum (REZENDE, 2004).

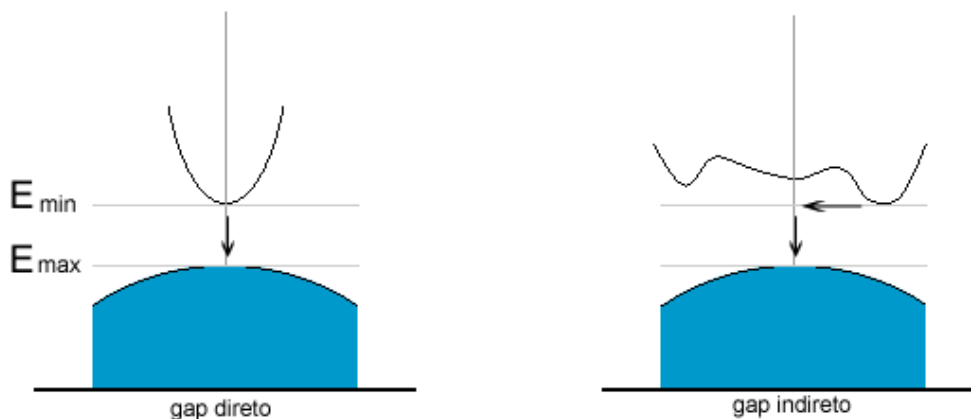


Figura 14 – *Gap* direto e indireto.

Fonte: adaptado de REZENDE, 2004.

Então a emissão ou absorção de um fóton só acontecerá acompanhada de um fônon<sup>5</sup>. Para esta transição indireta, a probabilidade de emissão ou absorção de fótons é muito menor que na direta, por esta razão os semicondutores de *gap* direto são mais necessários na opto-eletrônica (REZENDE, 2004).

### 3.7 Funções Estatísticas de Ocupação dos Estados Quânticos

A questão de determinar quantos e quais estados estarão ocupados por elétrons numa dada temperatura é tratada pela mecânica estatística (WILLIAN, 2000). A probabilidade de ocupação de estados quânticos segue a função chamada de “função de distribuição de Fermi-Dirac”, que foi desenvolvida considerando as seguintes condições, que se aplicam no caso dos elétrons:

- o princípio de exclusão de Pauli
- as partículas são todas idênticas
- o número total de partículas é conservado
- a energia total do sistema é conservada

<sup>5</sup> Partículas quânticas constituintes do som, assim como os fótons são da luz.

A função estatística obtida com estas condições é dada como:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_f)/kT}} \quad (1)$$

onde:  $E_f$  é uma energia de referência, chamado de nível de Fermi,

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$$

Observa-se facilmente a seguinte propriedade desta função:

$$f(E_f) = \frac{1}{2}$$

Desta propriedade podemos também afirmar que o nível de referência, ou de Fermi, é o nível de energia onde a probabilidade de ocupação é 0.5. Uma outra função estatística, chamado de Maxwell-Boltzmann, que se aplica à casos de sistemas diluídos (muitos estados e poucas partículas) onde:

- as partículas são consideradas distintas
- o número total de partículas é conservado
- a energia total do sistema é conservada

A função estatística desenvolvida para este caso de sistema é:

$$f(E) = e^{-(E-E_f)/kT} \quad (2)$$

Estritamente, nunca poderíamos usar a estatística de Maxwell-Boltzmann para descrever a probabilidade de ocupação de estados quânticos por elétrons, dado que esta estatística não obedece ao princípio de exclusão de Pauli. Porém, quando a energia dos estados considerados for bem maior que o nível de Fermi, a probabilidade de ocupação torna-se próximo a zero (RESENDE, 2004). Nesta situação, o princípio de exclusão de Pauli deixa de ser uma restrição, dado que

temos muitos estados e baixa probabilidade de ocupação. A probabilidade é tão baixa que não haverá competição entre elétrons para ocuparem um mesmo estado, correspondendo, portanto a um sistema diluído.

É fácil verificar que matematicamente, a função de Fermi-Dirac (1) pode ser aproximada à função Maxwell-Boltzmann (2) quando  $E - E_F \gg kT$ .

A Fig. 15 apresenta as curvas das funções de Fermi-Dirac e Maxwell-Boltzmann, mostrando que ambas se aproximam para altas energias, ou seja, para  $E - E_F \gg kT$  (JACOBUS, 2006).

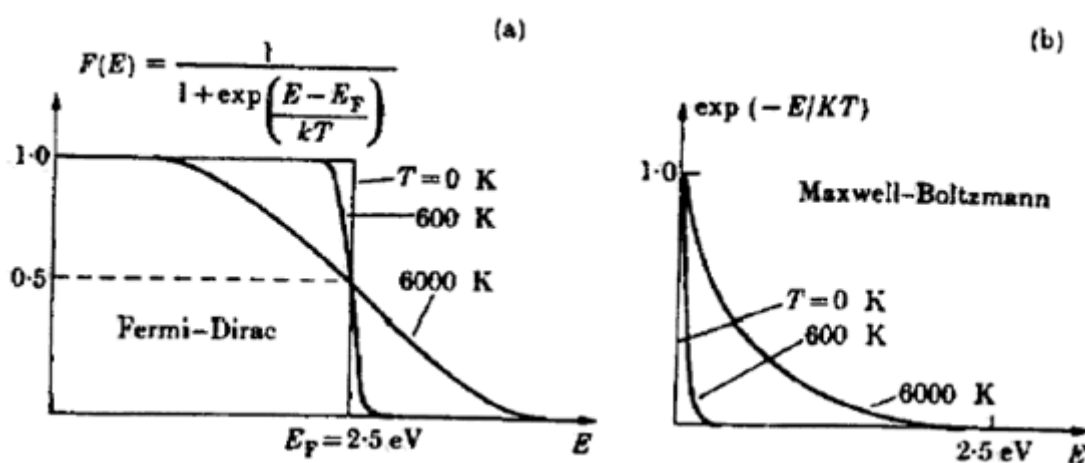


Figura 15 – Curvas das funções de Fermi-Direc e Maxwell-Boltzmann.  
Fonte: JACOBUS, 2006.

A título de informação, a Fig. 16 apresenta também a curva da função estatística de Bose-Einstein. Esta função nunca se aplica a sistemas de elétrons, mas sim ao caso em que valem as mesmas hipóteses da estatística de Fermi-Dirac, com partículas idênticas, com exceção da hipótese do princípio de exclusão de Pauli. Estas hipóteses aplicam-se a um sistema de partículas como fótons (JACOBUS, 2006).

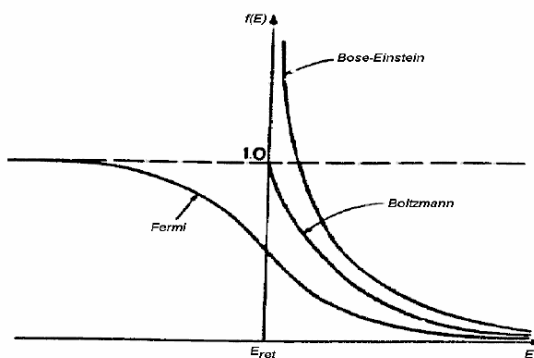


Figura 16 - Comparação entre as curvas das funções de probabilidades de Fermi-Dirac, Maxwell-Boltzmann e Bose-Einstein.

Fonte: JACOBUS, 2006.

É importante frisar que as funções estatísticas correspondem às descrições das distribuições mais prováveis das partículas nos estados quando o sistema está em equilíbrio. Estas funções não se aplicam à casos de sistemas fora do equilíbrio.



## **4 MATERIAIS OPTO-ELETRÔNICOS**

Segundo Rezende, as propriedades ópticas são aquelas que caracterizam como os materiais que respondem a uma radiação externa; emitindo, absorvendo, refletindo ou alterando a polarização da luz. Algumas dessas propriedades, como brilho, cor, transparência e opacidade dos materiais, estão entre os mais facilmente identificáveis. Grande parte dessas propriedades químicas ou ópticas é determinada através de elétrons exteriores, os elétrons de valência. Estudos científicos sobre o efeito de materiais sobre a luz ganharam impulso com as experiências de Newton no Século XVII, sendo que devido a esses efeitos o estudo da luz se torna de grande importância, principalmente, na opto-eletrônica (RESENDE, 2001).

### **4.1 Absorção e Emissão de Luz em Semicondutores**

Existe uma dualidade no comportamento da luz, pois se propaga no espaço como uma onda, mas se manifesta como um corpúsculo durante os processos de emissão e absorção. A energia radiante da luz não varia de forma contínua como numa onda clássica, mas sim por criação ou destruição de fótons (HECHT, 2002).

Quando incidido um raio de luz em um prisma, esse raio se decompõe em vários outros, cada um com suas frequências constituintes. Submetidas ao prisma a luz solar é separada em um grande número de raios que, projetados sobre uma tela branca ou uma chapa fotográfica, reproduzem o espectro visível. Especialmente com a chapa fotográfica foi possível observar que além das radiações visíveis, a luz solar possuía componentes invisíveis, como os raios ultravioleta e infravermelho (NETTO, C., 1996).

A separação do feixe de luz branca em várias cores é devido à dispersão óptica dos materiais transparentes. O índice de refração varia com o comprimento de onda da luz. Na cor violeta, com menor comprimento de onda, o índice de refração é maior, resultando em maior desvio ao passar pelo prisma, o inverso ocorre a cor vermelha. A região visível do espectro eletromagnético tem comprimento de onda na faixa de 700 - 400 nm, o que corresponderia a uma energia de fótons na faixa de 1,7 – 3,1 eV. Desta forma, para detecções com energias dessa mesma ordem de grandeza existem vários semicondutores conhecidos, o que tornou possível desenvolver nas últimas três décadas, vários dispositivos que convertem luz em corrente elétrica, e vice-versa, originando a opto-eletrônica (RESENDE, 2001). Entretanto, recentemente, com os avanços na síntese de matérias semicondutores, está se tornando possível o desenvolvimento de dispositivos ópticos que trabalhem no ultravioleta (100 – 400 nm) e no infravermelho (2 – 20  $\mu\text{m}$ ). (TOWE; PAN, 2000)

Observa-se que o espectro eletromagnético (conjunto de ondas eletromagnéticas - Fig. 17) apresenta vários tipos de ondas eletromagnéticas: ondas de rádio, microondas, radiação infravermelha, luz (radiações visíveis), ultravioleta, raios X e raios gama. Tais ondas diferem entre si pela frequência e se propagam com a mesma velocidade da luz no vácuo.

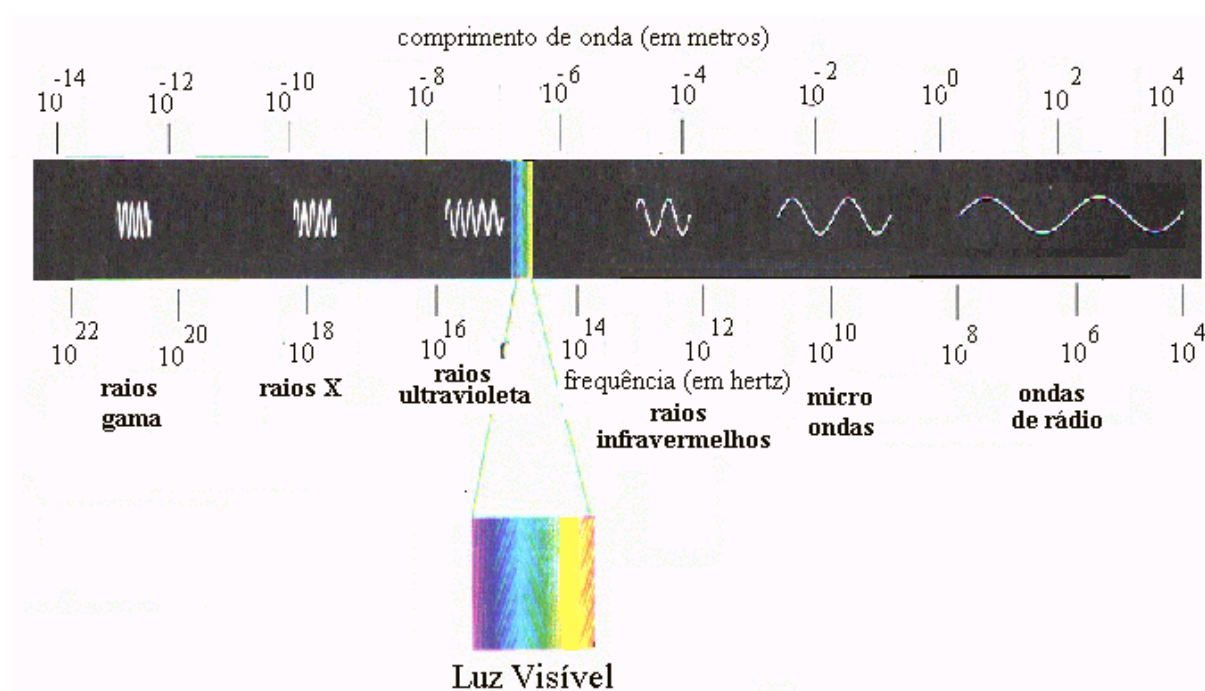


Figura 17 - Espectro eletromagnético.

Fonte: OLIVEIRA, 2003.

Quando o espectro é obtido através da luz, cuja emissão é causada por substâncias sólidas incandescentes é denominado espectro contínuo, uma vez que imprime na chapa fotográfica uma faixa onde se sucedem cores e tonalidades. Em relação ao espectro descontínuo, este é obtido através da luz emitida por substâncias gasosas; irá imprimir uma série de linhas entremeadas de regiões escuras, como pode ser visto na Fig. 18, que mostra os espectros do hidrogênio, sódio e neônio, onde as regiões escuras correspondem a radiações que não existem na luz emitida por gases. Observou-se assim, que cada elemento químico determinava certo tipo de espectro descontínuo e que quanto maior o número de elétrons em um átomo, devido à ocorrência de mais 'saltos eletrônicos', mais complexo é o espectro obtido. (NETTO, C., 1996)

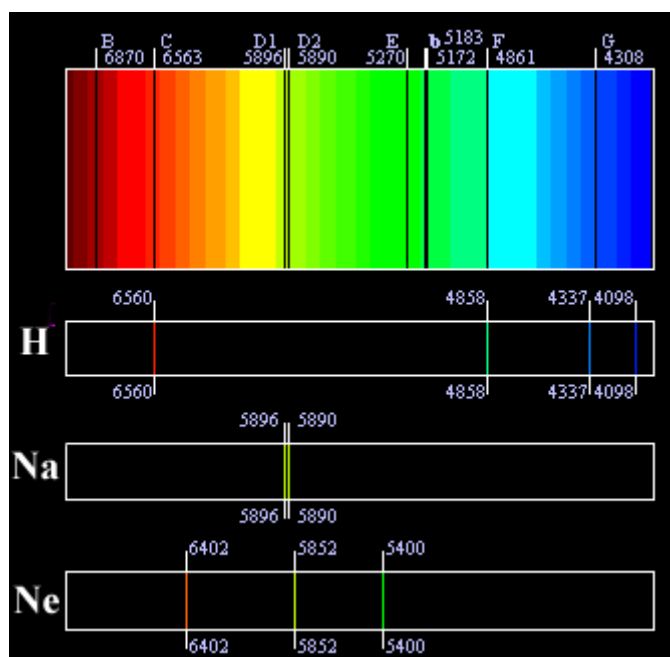


Figura 18 – Espectro eletromagnético descontínuo.

Fonte: NETTO, L., 2006.

A luz é constituída de um conjunto de grande número de fótons, que tem características mistas de uma partícula-onda e que são criados sempre que os elétrons saltam de níveis de maior energia para níveis de menor energia, no caso da emissão de luz; ou destruídos quando os elétrons saltam de níveis de menor energia para níveis de maior energia (FELTRE, 1995).

Em se tratando de luz iluminando uma superfície, utiliza-se o conceito de irradiância ( $I$ ), que é a energia média por unidade de área. Todos os detectores de luz possuem uma janela de entrada que permite que a energia radiante flua e seja coletada através de uma área bem definida. (HECHT, 2002).

#### 4.1.1 Efeito Fotoelétrico

O efeito fotoelétrico consiste na retirada de elétrons de um corpo, sendo este geralmente metálico, pela incidência de luz. Esta, considerada como uma onda, não explica, por sua vez, as características do efeito fotoelétrico, sendo então explicado considerando-se a radiação eletromagnética como um conjunto de partículas, ou seja, fótons (RESENDE, 2001).

No dispositivo experimental que permite estudar as características do efeito fotoelétrico (Fig.19), entre as placas metálicas A e B existe uma diferença de potencial variável  $V$  igual a  $V_A - V_B$  (RESENDE, 2001). Salienta-se que sem a incidência de radiação eletromagnética, não existe corrente elétrica no circuito, assim, ocorrendo a incidência na placa B, se mantém um potencial menor que a placa A, neste caso há uma corrente elétrica que pode ser medida pelo galvanômetro. Mesmo que a placa B seja mantida num potencial maior que a placa A, ainda assim pode aparecer corrente elétrica no circuito. A corrente aparece por causa da radiação eletromagnética, que arranca elétrons da superfície da placa B (RESENDE, 2001).

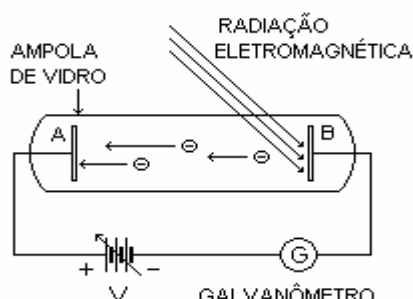


Figura 19 – Efeito fotoelétrico.

Fonte: RESENDE, 2001.

Com a incidência de radiações eletromagnéticas de mesma frequência, mas com intensidades diferentes, obtém-se o comportamento mostrado na Fig.20 para a corrente  $i$  em função da diferença de potencial  $V$  entre as placas. Isso significa que, para uma dada intensidade de radiação incidente, existe corrente se  $V$  é positiva, ou seja,  $V_A > V_B$ , e também, existe corrente mesmo que  $V$  seja negativa, isto é,  $V_A < V_B$ , até certo valor  $-V_0$ , ou seja, até que  $V_A - V_B = -V_0$  ou  $V_A + V_0 = V_B$  (MARLETTA, 2001).

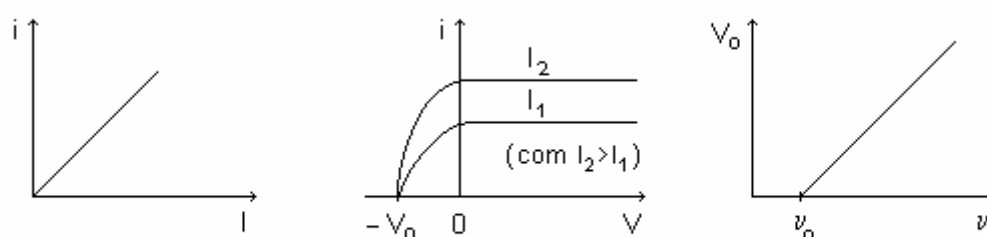


Figura 20 – Resultado da variação de intensidade da luz no efeito fotoelétrico.  
Fonte: MARLETTA, 2001.

A diferença de potencial  $V_0$  a partir da qual se interrompe a corrente se chama potencial de corte. Com essa diferença de potencial, os elétrons arrancados da placa B que têm a máxima energia cinética são desacelerados no seu movimento em direção à placa A e ficam em repouso momentâneo a apenas uma distância infinitesimal dessa placa (MARLETTA, 2001). E como o trabalho realizado pelo campo elétrico que existe entre as placas sobre cada elétron que se desloca da placa B até a placa A é igual ao produto da carga do elétron pela diferença de potencial entre as placas, o teorema trabalho-energia cinética, expresso matematicamente por  $W = \Delta K$ , permite escrever:

$$-eV_0 = 0 - K_{MAX}$$

ou seja, o potencial de corte  $V_0$  está associado à energia cinética máxima dos elétrons arrancados pelo efeito fotoelétrico (fotoelétrons) pela relação:

$$eV_0 = K_{MAX}$$

Tomando radiações eletromagnéticas de diferentes frequências obtém-se o potencial de corte  $V_0$  em função da frequência da radiação  $\nu$ , independentemente da intensidade da radiação. Isso significa que a energia dos fotoelétrons é independente da intensidade da radiação eletromagnética incidente e depende, isso sim, da frequência da radiação. A frequência mínima  $\nu_0$  da radiação eletromagnética para que exista o efeito fotoelétrico é chamado limiar vermelho e depende da substância de que é feita a placa sobre a qual incide a radiação (MARLETTA 2001).

Finalmente, tomando radiações eletromagnéticas de diferentes frequências e intensidades, nenhum retardo é observado entre o instante em que a radiação eletromagnética atinge a superfície da placa B e o instante em que os elétrons são arrancados. Em resumo, as características do efeito fotoelétrico são as seguintes.

- O número de elétrons arrancados é diretamente proporcional à intensidade da radiação eletromagnética incidente.
- O potencial de corte é o mesmo qualquer que seja a intensidade da radiação eletromagnética incidente.
- A energia dos elétrons arrancados depende da frequência e não da intensidade da radiação eletromagnética incidente.
- Não existe retardo entre o instante em que a radiação eletromagnética atinge a superfície da placa e o instante em que aparecem os elétrons arrancados.

A ocorrência do efeito foto elétrico se processa quando uma radiação eletromagnética, ao incidir num metal, consegue arrancar elétrons do mesmo. Esses fatos podem ser resumidos a seguir:

- Caso uma radiação incidente capaz de arrancar elétrons da chapa tivesse sua potência aumentada, o número de elétrons emitidos seria maior, contudo a energia cinética de cada elétron não aumentaria, como se poderia supor pela teoria ondulatória.
- Caso a radiação utilizada seja modificada por outra radiação de maior frequência, os elétrons serão arrancados com maior energia cinética.

A explicação para tais evidências só foram dadas por Albert Einstein, em 1905, num trabalho que lhe rendeu um prêmio Nobel, cerca de duas décadas depois.

Para tal, Einstein propôs os seguintes postulados:

- A energia transmitida pela luz, assim como de qualquer onda eletromagnética, não está distribuída de forma contínua pelo espaço, como sugere a teoria ondulatória. Ela se concentra em pequenos pacotes de energia, chamados de quantum.
- Cada quantum transporta uma quantidade de energia  $E$ .
- Cada fóton (nome dado ao pacote de energia da luz) ao penetrar numa superfície metálica, choca-se com um elétron, transmitindo assim sua energia a esse elétron, o qual para conseguir abandonar o átomo do metal em questão deve realizar um trabalho cujo valor é uma constante característica de cada material, denominado função trabalho do metal.

A energia máxima para uma determinada frequência de luz com que o elétron pode “escapar” do átomo, é dada por:

$$1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19}$$

Observa-se que é importante saber que, na mecânica quântica, a unidade de energia mais utilizada é o elétron-Volt (eV), que representa a quantidade de energia cinética adquirida por um elétron sob a ação exclusiva de um campo elétrico, devido à d.d.p. de 1 volt (MARLETTA, 2001).

#### **4.1.2 Fótons**

A energia luminosa apresenta natureza ondulatória e corpuscular. A luz é transmitida em ondas e absorvida ou emitida em partículas chamadas de fótons, com energia inversamente proporcional ao comprimento de onda. Assim, fótons de luz azul, de comprimento de onda curto, são mais energéticos do que fótons de luz vermelha, de maior comprimento de onda (RESENDE, 2001).

Através da exigência de Planck, de que uma fonte irradiando ondas eletromagnéticas de frequência  $\nu$  só poderia ter energia igual a zero ou um múltiplo de  $h\nu$ , que levou Einstein a concluir que no processo de ir de um estado  $n h\nu$  para um estado  $(n-1)h\nu$ , a fonte emitiria uma porção de energia igual a  $h\nu$  (EISBERG, 1979).

Segundo o modelo quântico de Einstein, essa energia da radiação eletromagnética é quantizada na forma de pacotes, ou seja, a luz é absorvida e emitida em pacotes (quanta) discretos de partículas (fótons). Ele supôs que o conteúdo de energia  $E$  do pacote estivesse relacionado à sua frequência  $\nu$ . Logo, a energia de um fóton com radiação de frequência  $\nu$ , ou frequência angular  $\omega = 2\pi\nu$ , é:

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

Os fótons são partículas elementares estáveis, sem carga e sem massa, que apenas existem e se propagam à velocidade  $c$  (REZENDE, 2004).

Um átomo pode reagir de dois modos diferentes à radiação, em função da sua frequência ou em função da energia do fóton incidente ( $E = h\nu$ ). Entretanto, o átomo pode dispersar a luz, limitando-se a dispersar a sua direção de propagação. No caso de a energia do fóton ser igual à de um dos estados excitados do átomo, o fóton é absorvido, ocasionando uma transformação de energia térmica (HECHT, 1998).

#### 4.1.3 Eficiência Quântica

Sabe-se que elétrons e buracos são criados, seja por ejeção ou excitação óptica, e aniquilados de modo a manter na maioria das vezes um nível de quase equilíbrio  $\Delta_n = \Delta_p$  e essa relação garante a neutralidade geral. O decaimento dos portadores em excesso segue uma lei exponencial dependendo do tempo de vida. Para dispositivos opto-eletrônicos, o tempo de vida destes portadores em excesso determina a sua eficiência (LEVINE, 1995).



A eficiência quântica  $\eta$  é um dos parâmetros utilizados para medir a qualidade, é obtida a partir da razão entre a intensidade da luz emitida, que pode ser determinada com um fotodetector, considerando a responsividade deste para um determinado comprimento de onda e a corrente que é transportada no dispositivo emissor de luz com tensão constante e a energia emitida em eV, ou seja:

$$\eta = \frac{P(W/m^2)}{J(A/m^2) \times E(eV)} = \frac{\text{número fótons}}{\text{número elétrons}}$$

A eficiência quântica interna ou eficiência de recombinação radiativa é definida como:

$$\eta_r = \frac{1}{\left(1 + \frac{\tau_r}{\tau_{nr}}\right)}$$

onde  $\tau_r$  e  $\tau_{nr}$  correspondem aos tempos das contribuições dos processos de recombinação radiativos e não radiativos que podem ocorrer durante o transporte de corrente (LEVINE, 1995). Também pode-se medir a eficiência de conversão de potência que é dada pela razão da potência emitida pela potência que é aplicada no dispositivo:

$$\eta_p = \frac{P_s}{P_e},$$

## 4.2 Materiais Cristalinos

Os materiais sólidos podem ser classificados em **cristalinos ou não-cristalinos** de acordo com a regularidade na qual os átomos ou íons se dispõem em relação a seus vizinhos. Material cristalino é aquele em que os átomos encontram-se ordenados com arranjo regulares sobre longas distâncias atômicas formando uma estrutura tridimensional que se chama de rede cristalina. Todos os metais, muitas cerâmicas e alguns polímeros formam estruturas cristalinas sob condições normais de solidificação. Observa-se que os materiais cristalinos, além de diversas

propriedades interessantes, podem ser processados em laboratório com elevado grau de pureza. Sua estrutura cristalina pode ser reproduzida através de técnicas especiais conhecidas como técnicas de crescimento de cristais. Embora possa parecer estranho à primeira vista, o conceito envolvido nessas técnicas de crescimento é simples, como será visto posteriormente (WILLIAM, 2000).

Há um número grande de diferentes estruturas cristalinas, desde estruturas simples exibidas pelos metais, até estruturas mais complexas exibidas pelos cerâmicos e polímeros.

**Célula Unitária** (unidade básica repetitiva da estrutura tridimensional) consiste num pequeno grupo de átomos que formam um modelo repetitivo ao longo da estrutura tridimensional (analogia com elos da corrente). A célula unitária (Fig. 21) é escolhida para representar a simetria da estrutura cristalina

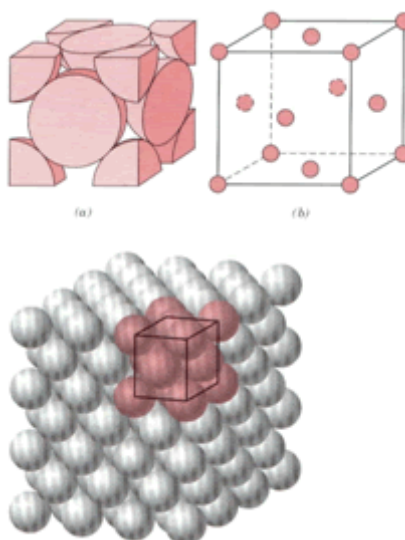


Figura 21 – Exemplificação de célula unitária.

Fonte: KITTEL, 1996

Para os metais a estrutura cristalina tem suas singularidades. Como a ligação metálica é não-direcional não há restrições quanto ao número e posições dos vizinhos mais próximos. Desse modo, a estrutura cristalina dos metais terá geralmente um número grande de vizinhos e alto empacotamento atômico. Três são as estruturas cristalinas mais comuns em metais: Cúbica de corpo centrado, cúbica

de face centrada e hexagonal compacta. Um cristal perfeito é aquele que apresenta um arranjo regular e periódico de átomos ou íons, conforme Fig 22. O ordenamento regular dos átomos é o arranjo que minimiza a energia eletrostática total do conjunto. Em material que é fundido e logo após resfriado lentamente, seus átomos procuram as posições de menor energia e tendem a formar cristais (REZENDE, 2004).

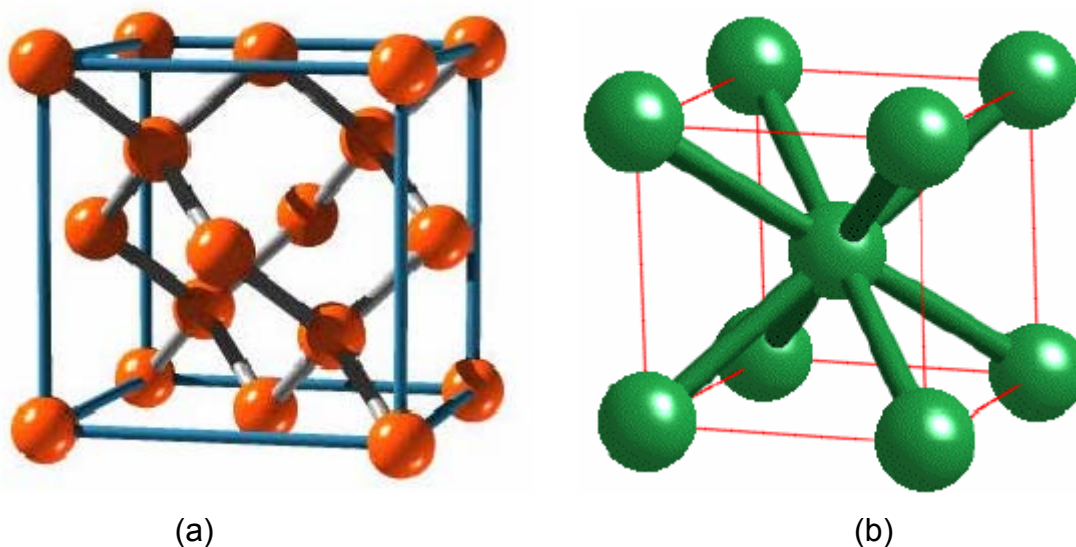


Figura 22 - (a) Estrutura cristalina do diamante e (b) Célula unitária.

Fonte: WILLIAM, 2000; KITTEL, 1996.

Observa-se que em uma rede cristalina os átomos, moléculas, ou grupos de átomos, moléculas ou íons, se repetem regularmente. Esta rede espacial pode ser entendida como um conjunto tridimensional, de pontos de extensão infinita, onde cada um deles é rodeado de modo idêntico pelos seus vizinhos definindo a estrutura básica do cristal (ATKINS; DE PAULA, 2004).

### 4.3 Filmes Finos

Filmes finos são películas extremamente finas da ordem de alguns nanômetros e que tem grande destaque nos campos emergentes da tecnologia. Foi o desenvolvimento de técnicas aplicado à ciência dos materiais, na fabricação desses filmes que, sem dúvida, foi o grande responsável pelo avanço tecnológico que experimentamos atualmente. Dependendo da aplicação desejada, eles podem ser feitos de metais isolantes, semicondutores ou supercondutores. Da infinidade de

aplicações tecnológicas que utilizam filmes finos estão os dispositivos fotoluminescentes, sensores e dispositivos optoeletrônicos. Diversas são as técnicas descritas na preparação de filmes, em todas elas vai envolver uma fonte de material, chamado substrato, que pode ser o próprio material a ser depositado ou um precursor que será posteriormente convertido no material de interesse. As propriedades superficiais do substrato tais como tipo de superfície, composição, condutividade térmica, estabilidade térmica e porosidade são de grande importância no resultado final do processo, pois é onde se cria uma interface com o filme e que terá um papel fundamental em sua adesão. Os filmes são crescidos em temperatura relativamente baixas no interior de câmaras a vácuo (ALVES; RONCONI; GALEMBECK, 2001).

Atualmente é possível evacuar câmaras com volumes tão baixos, que possibilita fabricar filmes finos através da deposição de camadas individuais de átomos ou moléculas. As técnicas utilizadas no processo são feitas em três etapas. Na primeira, os materiais que servem de matéria-prima são fragmentados em átomos neutros, íons ou moléculas, isso pode ser feito através da ação de fontes térmicas, plasma, laser ou por bombardeio com elétrons ou íons acelerados. A segunda etapa consiste em transportar na direção do substrato o vapor formado pelos fragmentos da matéria-prima. Na última etapa, os fragmentos depositados no substrato interagem química e fisicamente, resultando no filme desejado (REZENDE, 2004).

Uma das técnicas mais sofisticadas é a epitaxia de feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy* – MBE). Esta técnica consiste de uma câmara de alto vácuo, onde dentro dela estão fontes individuais com substâncias dos elementos que formaram o material desejado. Ao ser aquecida, a substância cria um vapor sob pressão no interior da fonte e através de um orifício é ejetada no vácuo, produzindo um feixe atômico ou molecular, que incide sobre o substrato. Tendo um controle preciso sobre o movimento das fontes e da taxa de evaporação, consegue-se construir filmes cristalinos de alta qualidade. Neste método é possível fabricar cristais com mudanças abruptas de composição formando multicamadas, super-redes ou poços quânticos. O sistema GaAs e (GaAl)As, de grande importância na opto-eletrônica, é construído através da MBE, com ele é possível depositar epitaxialmente camadas

atômicas da liga ternária  $Ga_{1-x}Al_xAs$  sobre um substrato cristalino de GaAs, com concentrações  $x$  exatas. O método MBE é mais utilizado em meios acadêmicos. Um método alternativo é a deposição química por vapores organometálicos (*Molecular Organical Chemical Vapour Deposition* – MOCVD), com fontes líquidas, que apresenta maior flexibilidade e custo reduzido com relação ao MBE. Este último é mais utilizado na indústria por permitir o crescimento de várias e grandes amostras simultaneamente (REZENDE, 2004).

#### 4.4 Super-Redes

Com o surgimento e, posteriormente, o aprimoramento da técnica de crescimento de cristais por MBE, a construção de estruturas artificiais tornou-se bastante eficiente. Dessas estruturas complexas, as **super-redes** estão entre as mais estudadas. As super-redes são heteroestruturas, estas formadas pelo crescimento periódico e alternado de camadas com espessuras bastante finas (filmes finos) de semicondutores com energias de *gap* diferentes (Fig. 23). Através dessa descontinuidade de energia é gerada uma variação de potencial, que consiste de barreiras e poços ao longo da direção de crescimento perpendicular as camadas (MILLA, 1996).

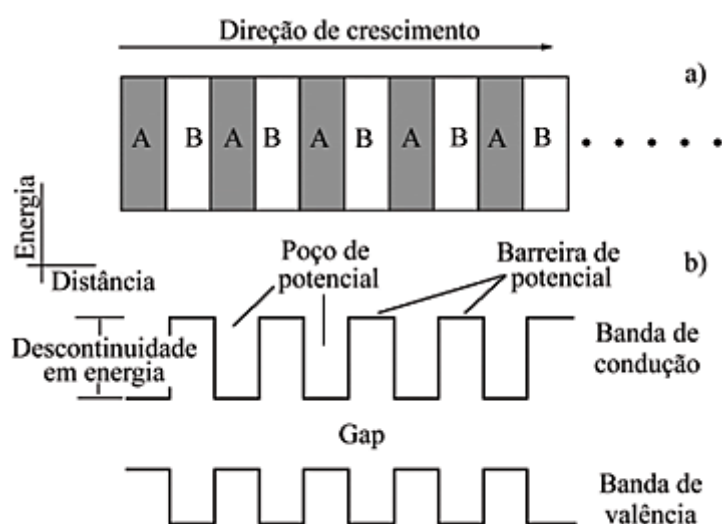


Figura 23 – Esquema da construção de super-redes por MBE.

Fonte: LANCIOTTI, 2004.

Como as super-redes são artificiais, é possível alterar convenientemente para a realização de um determinado estudo de interesse. Aumentando ou diminuindo a espessura de uma barreira ou poço de potencial, é possível permitir ou não a interação entre elétrons em camadas adjacentes. Da mesma forma alterando a espessura total da amostra, crescendo mais ou menos camadas. Também é possível variar o número de elétrons na estrutura, controlando a dopagem, e assim por diante. Apenas construindo estruturas diferentes pode-se fazer um estudo das propriedades ópticas, sobre como elas são alteradas (LANCIOTTI, 2004).

## **5 FOTODETECTORES – PRINCÍPIOS E CARACTERIZAÇÃO**

Fotodetectores ou detectores fotônicos, são dispositivos que convertem luz em sinal elétrico. Os mais empregados atualmente são os fotodiodos e fotoresistores. Estes dispositivos são usados nas regiões visível e infravermelho próximo, pois não operam no infravermelho médio e distante, pelo fato de os fótons não terem energia suficiente para produzir pares elétron-buraco (REZENDE, 2004). Seu funcionamento consiste na absorção de fótons ocasionando saltos de elétrons em uma rede cristalina de átomos. A energia dos fótons excita os elétrons para um estado de energia maior, onde com a tensão apropriada os fotoelétrons podem ser coletados como corrente e dessa forma a presença de fótons infravermelho é registrada. Não existem detectores que sejam sensíveis a todo o alcance do espectro infravermelho (TOWE; PAN, 2000).

Os detectores disponíveis estão entre duas famílias, que são os detectores térmicos e a família dos fotodetectores. Na família dos detectores de fóton, os dispositivos são fabricados por semicondutores intrínsecos ou extrínsecos. Já os detectores térmicos operam convertendo radiação infravermelha em calor; isso muda a temperatura do material detector, induzindo alguma mudança nas propriedades que possa ser medida (TOWE; PAN, 2000).

### **5.1 Interação da Radiação com a Matéria**

De modo geral, radiação é o único efeito observável em inúmeros eventos físicos que ocorrem em uma escala de tempo muito breve ou em uma escala de tamanho muito reduzido. É também o único aspecto observável e, portanto, fundamental, no estudo de eventos que ocorrem a distâncias muito grandes. Deste

modo, os detectores de radiação têm um papel fundamental no progresso científico e tecnológico nos mais variados campos do conhecimento. A radiação, no sentido mais amplo a que estamos nos referindo, pode assumir uma das seguintes formas: **(a) Partículas carregadas**: elétrons, prótons e núcleos atômicos dentre outras partículas elementares; **(b) Partículas neutras**: nêutrons, partículas elementares e “grávitons”; **(c) Fótons (Radiação Eletromagnética)**: microondas, infravermelho, visível, ultravioleta, raios X e raios gama (TOWE; PAN, 2000)..

O desenvolvimento de um sistema de detecção de radiação apresenta um elevado grau de interdisciplinaridade, envolvendo a participação de várias áreas da física e da engenharia. Por exemplo, a compreensão de um sistema de detecção moderno envolve conhecimentos de diversas áreas, por exemplo:

- Física da Matéria Condensada;
- Física de Dispositivos Semicondutores;
- Tecnologia de Fabricação de Dispositivos;
- Microeletrônica
- Transmissão de dados em alta velocidade;
- Aquisição e Processamento de dados por Computador

Além desses tópicos, um aspecto que vem ganhando importância cada vez maior é o problema de compatibilidade eletromagnética, além disto, os detectores podem se apresentar sob uma ampla gama de diferentes formatos tendo em vista o efeito físico utilizado no processo de detecção e a utilização do dispositivo.

## 5.2 Radiação de Corpo Negro

Em um corpo aquecido as moléculas e átomos vibram e, como consequência, tem-se cargas elétricas vibrando. Assumindo que a teoria de Maxwell, que funcionava bem na escala macroscópica, também fosse válida na escala microscópica, essas cargas oscilantes deveriam irradiar luz e calor. O grande mistério era por que as previsões baseadas na teoria acima não eram condizentes com as medidas experimentais. Posto de outra forma, o grande problema era



encontrar uma teoria que explicasse a distribuição da radiação de Corpo Negro<sup>6</sup> pelas várias freqüências ou comprimentos de onda observadas experimentalmente (Fig. 24).

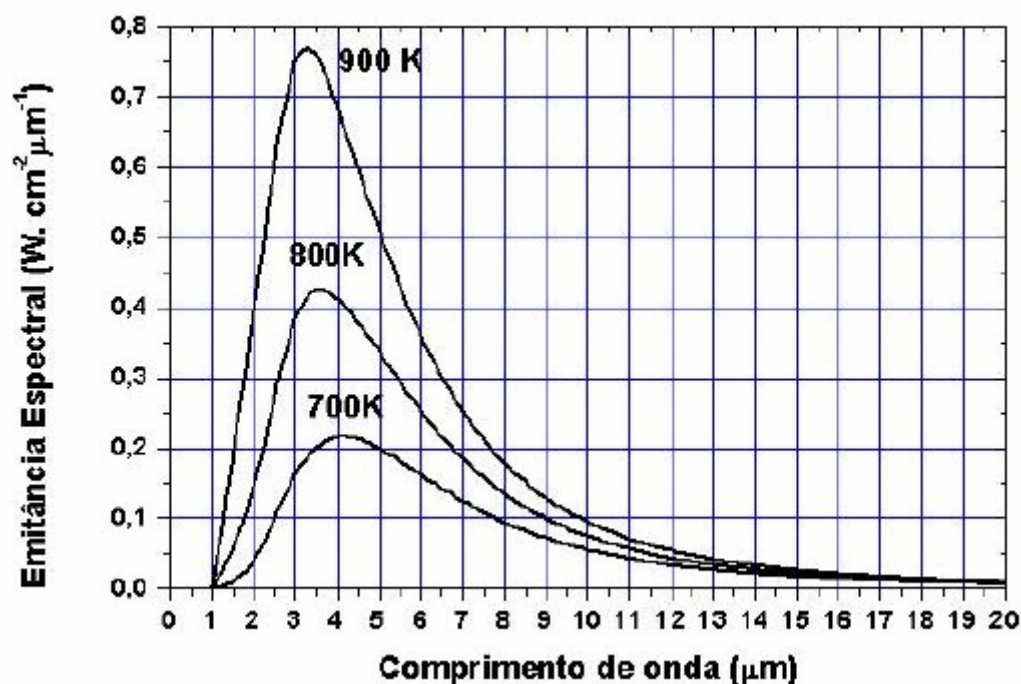


Figura 24 - Espectro da Radiação de Corpo Negro

Fonte: (TOWE; PAN, 2000).

As teorias clássicas não ofereciam um modelo adequado e completo do problema. A lei de Kirchhoff estabelecia que um bom absorvedor de radiação é também um bom emissor. Foi Kirchhoff, também que em 1860, propôs o termo “Corpo Negro” referindo-se a um corpo capaz de absorver toda a radiação que incide sobre o mesmo e, conseqüentemente, seria também o melhor emissor de radiação, funcionando como um padrão de referência. Em 1879 Stefan deduziu experimentalmente, que a quantidade total de energia irradiada por um Corpo Negro era proporcional à quarta potência de sua temperatura absoluta. Em 1884 Boltzmann chegou à mesma conclusão através de considerações termodinâmicas. O resultado final ficou conhecido como **lei de Stefan-Boltzmann**. Planck concluiu então que a teoria clássica não deveria ser adequada à descrição de processos na escala atômica. Como antes, Planck admitiu que todas as freqüências fossem

<sup>6</sup> Corpo que emite ondas eletromagnéticas em todos os comprimentos de onda.

possíveis, mas introduziu a idéia de que a amplitude da oscilação e, portanto, a energia irradiada só poderia variar de modo discreto de uma quantia dada por  $h\nu$ , hoje chamada de quantum de energia. Planck designou o termo “ $h$ ” de quantum de ação. Entre o anúncio preliminar de suas idéias, em 19 de Outubro de 1900 em um encontro da Escola de Física Germânica, e a formulação completa da equação do Corpo Negro, apresentada em 14 de Dezembro de 1900, transcorreram menos de 2 meses. Temos então que em menos de 2 meses uma verdadeira revolução ocorreu na Física (EISBERG, 1979).

Gradualmente os conceitos introduzidos por Planck foram ganhando aceitação geral e acabaram por culminar no formalismo da moderna mecânica quântica. A equação de Planck para a distribuição de radiação do Corpo Negro é dada por:

$$\frac{\partial \varphi(T, \lambda)}{\partial \lambda} = \frac{2\pi c}{\lambda^4 [\exp(hc/\lambda kT) - 1]} \text{ photons } / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \mu\text{m})$$

onde:

$\partial \varphi(T, \lambda) / \partial \lambda$  excitação espectral, definido como o numero de fótons emitidos por segundos, por unidade de área por comprimento de onda;

$T$  temperatura absoluta do corpo emissor.

O corpo negro é o mais eficiente dos absorventes e também o mais eficiente dos emissores. Esta formula permite encontrar o comprimento de onda onde o corpo terá o maior fluxo de fótons (De SOUZA, 2006).

### 5.3 Radiação Infravermelha

A radiação infravermelha é uma forma de energia que cobre uma banda específica do espectro eletromagnético. Esta banda fica em torno de 0.7 á 1000  $\mu\text{m}$ . O infravermelho é subdividido em quatro regiões: Infravermelho próximo (0,7 – 3 $\mu\text{m}$ ), infravermelho médio (3 – 6 $\mu\text{m}$ ), infravermelho distante (6 – 15 $\mu\text{m}$ ) e infravermelho extremo (15 - 1000 $\mu\text{m}$ ) (TOWE; PAN, 2000).

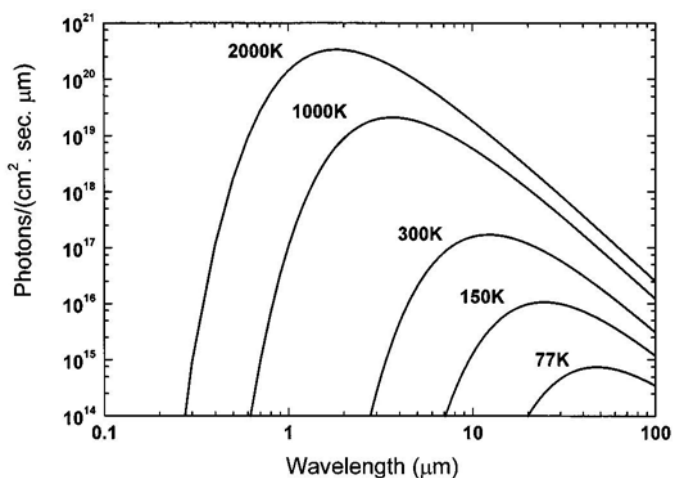


Figura 25 – Taxa de emissão de fótons.

Fonte: TOWE; PAN, 2000.

Como mostra a Fig. 25, à medida que se aumenta a temperatura do corpo negro, o fluxo de fótons se torna maior e o pico toma a direção dos menores comprimentos de onda. Com temperaturas entre 100 e 300 K, os corpos emitem grande quantidade de fótons infravermelhos, a maioria com uma largura de banda definida entre  $3 \mu\text{m}$  a  $70 \mu\text{m}$ . Portanto, essa temperatura tem grande importância, pelo fato de demonstrar que os corpos liberam radiação mesmo sem receber nenhum aquecimento deliberado. A implicação prática disto é que mesmo no escuro (onde a visão humana não funciona), objetos extremamente frios podem ser vistos pela detecção de fótons infravermelhos. Para determinar a banda do espectro que será apropriada para aplicações de sensores e visão infravermelha, é preciso levar em conta a interação da radiação emitida por um corpo com a atmosfera. Isto porque alguns gases da atmosfera têm ressonância molecular no infravermelho. Estes gases, dióxido de carbono e vapor de água, agem absorvendo alguns comprimentos de ondas (TOWE; PAN, 2000).

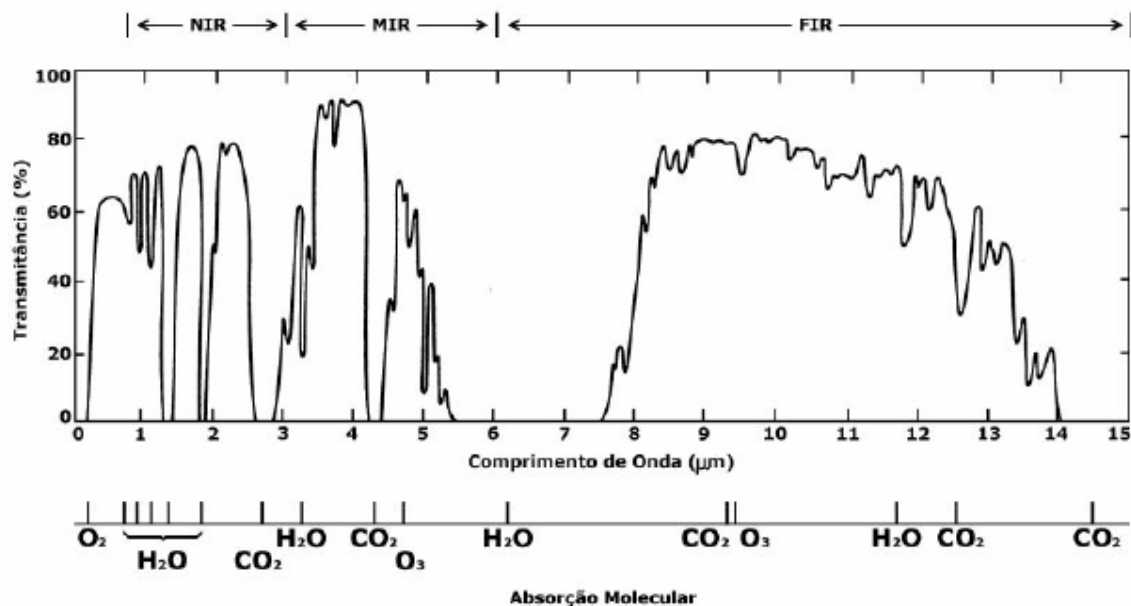


Figura 26 – Janelas do infravermelho na interação com a atmosfera.

Fonte: TOWE; PAN, 2000.

A radiação emitida por objetos a temperatura ambiente, 300 K, irá passar pela atmosfera nas bandas entre 3-5 μm e 8-14 μm, como mostra a Fig. 26. Essas janelas são as bandas do espectro infravermelho que são úteis para a maioria das aplicações terrestres (TOWE; PAN, 2000). Nessa temperatura, o fluxo de fótons é de  $2,8 \times 10^{17}$  fotons/cm<sup>2</sup> entre 8-10 μm, este número corresponde a 6,75% do fluxo total de fótons emitidos por um corpo negro e bem maior que entre 3-5 μm. Isso favorece, portanto, a detecção nos comprimentos de onda entre 8-10 μm com temperatura ambiente. No entanto em temperaturas elevadas, acima de 600K, a detecção favorece comprimentos de ondas menores. Neste caso os detectores de 3-5 μm (De SOUZA).

Nos casos em que a radiação de fundo do ambiente está em uma temperatura semelhante a do corpo, é necessário a obtenção de um contraste. O contraste é obtido através da média do comprimento de onda dos fótons,  $\bar{\lambda}$ , usando a seguinte equação:

$$C = \frac{hc}{\bar{\lambda}kT^2}$$

Além disso, existem outros fatores atmosféricos que influenciam na detecção. A névoa, chuva, umidade e nevoeiro são normalmente os que mais afetam o comportamento da radiação infravermelha. A névoa é formada por pequenas partículas suspensas no ar, o que acaba causando um espalhamento da radiação. O nevoeiro é formado por gotículas de água com tamanhos maiores que as partículas da nevoa, o que torna o espalhamento menor em comprimentos de ondas maiores. Já a umidade favorece comprimentos de ondas menores. No caso de chuva ou neblina o espalhamento é equivalente em ambos os casos (De SOUZA, 2006).

#### **5.4 Detectores de Infravermelho**

O termo detector é bastante genérico podendo significar, dentre outras coisas, um filme fotográfico ou um termômetro. Para nossos propósitos, um detector ou sensor de radiação infravermelha é um transdutor de energia eletromagnética, isto é, um dispositivo que converte a energia radiante incidente sobre o mesmo em alguma outra forma conveniente de sinal mensurável, geralmente, um sinal elétrico. Quando analisamos o mecanismo físico envolvido no processo de detecção podemos estabelecer duas outras categorias distintas de detectores:

- Detectores Térmicos: a energia eletromagnética absorvida provoca o aquecimento do dispositivo.
- Detectores Quânticos: utilizam a conversão direta dos fótons incidentes em portadores de carga via transição eletrônica em um material semiconductor.

#### **5.5 Caracterização de Detectores Infravermelho**

Para facilitar a avaliação do desempenho de um dispositivo envolve-se a medida de diversos parâmetros sob determinadas condições de operação. Desta forma é possível a comparação, qualitativa e quantitativa, entre dispositivos. A seguir apresentamos os normalmente utilizados (TOWE; PAN, 2000).

### 5.5.1 Intrínsecos

Os detectores infravermelho intrínsecos são baseados em transições interbandas. Neste tipo de transição, um elétron na banda de valência absorve um fóton com energia maior do que a banda de *gap* intrínseca ( $E_g$ ); essa absorção excita o elétron que pula para a banda de condução do semiconductor onde o fotoelétron é coletado (Fig 27 (a)). A detecção de fótons incidentes em um semiconductor depende da relação da banda de *gap* do semiconductor com a energia do fóton. A banda de *gap* dos mais comuns semicondutores, tais como (Hg,Cd)Te ou (Pb,Sn)Te, podem ser ajustados para detectar determinados comprimentos de ondas do infravermelho. Para esses materiais, a banda de *gap* é normalmente ajustada selecionando a composição apropriada de Hg e Cd no (Hg,Cd)Te ou de Pb e Sn no (Pb,Sn)Te. A detecção do comprimento de onda do infravermelho de 3 a 15  $\mu\text{m}$ , por exemplo, vai requerer o ajuste de 413,3 para 82,7 meV. Embora seja possível sintetizar esses materiais com compostos que correspondem a esta banda de *gap*, muitos inconvenientes tornam esta tarefa difícil. Uma das dificuldades é que materiais com banda de *gap* tão baixo tendem a ser macios<sup>7</sup>, uma propriedade que atribui fraca ligação inter-atômica.. Outro problema consiste na dificuldade de obter a exata composição desejada para um particular comprimento de onda. (TOWE; PAN, 2000)

### 5.5.2 Extrínsecos

Um fotodetector pode ser fabricado por semicondutores como o silício, dopado com impurezas apropriadas. Os níveis das impurezas dopantes (que podem alargar as bandas) são normalmente localizados na banda de *gap*; no caso do silício, a banda impura é localizada logo abaixo da banda de condução. Um fóton infravermelho que incide com energia ligeiramente maior que a diferença entre o limite da banda de condução e o topo da banda impura, pode ocasionar um salto eletrônico para a próxima banda, efeito mostrado na Fig 27 (b) (TOWE; PAN, 2000).

---

<sup>7</sup> A maciez do material torna difícil o crescimento de grandes áreas.

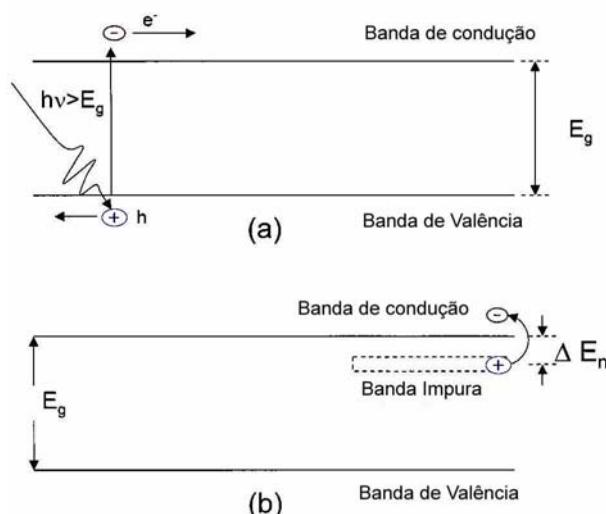


Figura 27 – Bandas de energia de fotodetectores intrínsecos (a) e extrínsecos (b).

Fonte: TOWE; PAN, 2000

### 5.5.3 Com Poços Quânticos

Absorções ópticas interbandas convencionais, como as descritas anteriormente, envolvem fotoexcitações de portadores através da banda de gap, promovendo um elétron da banda de valência para a banda de condução. Sendo a energia óptica  $h\nu$  maior que a energia de gap ( $h\nu > E_g$ ), tanto elétron e buraco são criados e por isso o semiconductor não precisa ser dopado. Isto se torna importante, pois a dopagem reduz a sensibilidade da absorção interbandas do detector. No entanto, a detecção de radiação infravermelha de ondas longas  $\lambda \cong 10\mu m$  requer um gap pequeno,  $E_g \cong 0,1$  eV. Tais materiais, com banda de gap tão pequena, tornam bem mais difícil o seu crescimento no processo e fabricação de dispositivos do que os semicondutores com grande banda de gap. (LEVINE, 1993).

Estas dificuldades motivaram o estudo de novos materiais. Dessa maneira, foi concluído que para aparelhos ópticos de ondas longas, seria vantagem usar absorção intersub-bandas (intrabanda, Fig. 28). Esta é uma transição entre os estados mais baixos e os primeiros estados excitados de uma mesma banda, que pode causar fotodeteção. Para criar esses estados dentro das bandas de condução ou de valência é usado o esquema de **poços quânticos**, Onde uma camada de um

semicondutor é envolvida por outro com energia de *gap* maior causando um confinamento dos portadores em uma das dimensões. Isso pode ser explicado por meio dos princípios da mecânica quântica, semelhante ao problema do poço de potencial. Como as transições ocorrem dentro de uma mesma banda, o tamanho da banda de *gap* não é importante para a detecção, apenas para o tamanho do poço (De SOUZA, 2006).

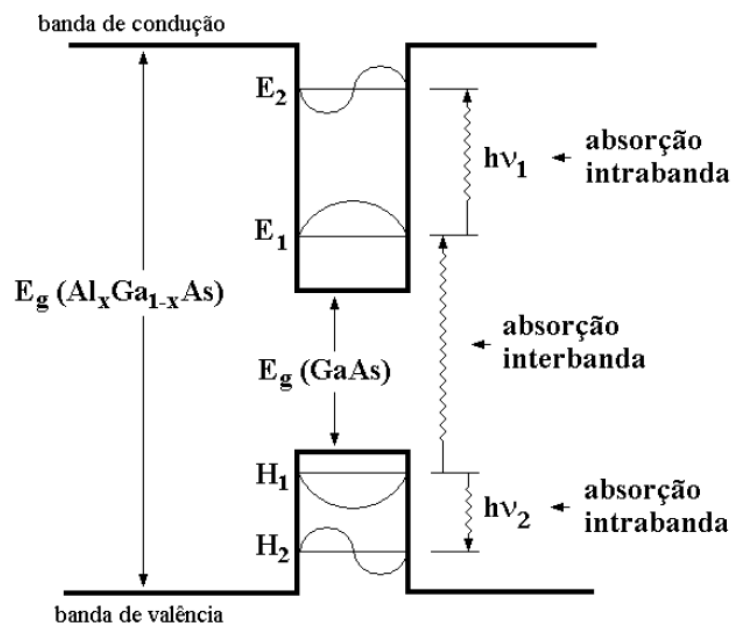


Figura 28 – Absorções interbanda e intrabanda.

Fonte: De SOUZA, 2006.

É importante notar nas transições intrabandas, que ao contrario das transições interbandas, a energia do fóton é muito pequena, geralmente menor que a energia de *gap* ( $h\nu < E_g$ ) e, portanto, a energia do fóton não seria suficiente para criar um fotoportador. Nesse mecanismo de absorção infravermelho, a detecção ocorre com a excitação de um elétron (ou buraco) do poço dopado, no estado fundamental na banda de condução (ou valência) para um estado excitado não ocupado na mesma banda. Nos fotodetectores infravermelhos com poços quânticos - QWIP, a estrutura do poço é projetada para que um portador excitado possa escapar do poço e seja coletado na forma de corrente (LEVINE, 1993).



O princípio de operação dos fotodetectores intersub-banda (intrabanda) é intimamente ligado a mecanismos quânticos. A ideia de usar semicondutores estruturados artificialmente com poços quânticos para fotodetecção foi primeiramente proposta por Esaki e Sakaki (TOWE; PAN, 2000). Entre as principais vantagens deste tipo de dispositivo, pode-se citar a possibilidade de obter absorção seletiva em qualquer região do espectro infravermelho e uma maior homogeneidade do GaAs para a formação de matrizes do plano focal (ISON, 2003).

Os QWIPs são de alguma forma análogos aos semicondutores extrínsecos, mas com muito mais transições ópticas, pois o tamanho do poço quântico é uma ou duas vezes maior do que os átomos de impurezas. Além disso, os parâmetros do poço podem ser designados para variar o espectro óptico, enquanto que uma partícula de impureza em particular tem absorção fixa. Absorção intersub-banda tem sido estudada por muitos pesquisadores, por aproximadamente 20 anos, tanto com elétrons como com buracos. Estes trabalhos têm levado a um entendimento detalhado dos espaçamentos dos níveis de energia. Entretanto a absorção óptica em uma camada simples é pequena, menos de 1%; isso acontece porque os portadores fotoexcitados não conseguem escapar do poço, de forma que seja possível a sua leitura. Partiu-se então para a possibilidade de se usar poços quânticos múltiplos GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As, baseado na absorção intersub-banda entre dois estados ligados do poço. As vantagens dos poços quânticos levam em conta as novas tecnologias empregadas que resultam no melhor crescimento e processamento, em conseqüência é obtida uma alta uniformidade, excelente reprodução, assim como grandes áreas geradas e baixo custo. Além disso, existe a possibilidade da manipulação precisa da estrutura da banda (LEVINE, 1993).

### **5.5.3.1 Poços Quânticos Retangulares (estrutura GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As)**

Absorções intersub-bandas resultam de transições entre níveis na mesma banda de energia, condução ou valência. Esses níveis aparecem em poços quânticos de um material com baixa banda de *gap* (GaAs) envolvida por um semicondutor com banda de *gap* alta (Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As). Para barreiras infinitamente altas e bandas parabólicas, os níveis de energia no poço, são dados por:

$$E_j = \left( \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L_w^2} \right) j^2$$

onde:

$L_w$  é a largura do poço;

$j$  é um inteiro.

A transição de energia intersub-banda entre o mais baixo e o primeiro estado excitado é:

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

Através da mudança no comprimento do poço  $L_w$ , a transição intersub-banda pode ser feita por todo o alcance do infravermelho perto, médio e distante. O grande problema de detectores desse tipo é não ser possível a absorção para a incidência normal de radiação ( $\theta = 90^\circ$ ) (LEVINE, 1993). Isso acontece pelo fato de a transição requerer que o campo elétrico da onda eletromagnética tenha componente paralelo à direção de crescimento do poço (De SOUZA, 2006).

### 5.5.3.2 Poços Quânticos Duplos e Assimétricos

Em poços retangulares simples, apenas o comprimento  $L_w$  e a altura da barreira podem variar. Introduzindo uma barreira adicional dentro do poço, traz mais uma variável de liberdade na modelagem para o ajuste dos níveis de energia e poder de oscilação. Estudos mostram que barreiras finas de AIAs no centro de um poço GaAs pode mudar o estado fundamental para  $\sim 50$  meV, o que muda drasticamente o estado excitado. A função de onda máxima fica no centro do poço (onde está a barreira extra) e onde o estado excitado tem a mínima. O que se constatou foi que com o mesmo tamanho total do poço (poço uniforme de GaAs de  $55\text{\AA}$  ou dois de  $23\text{\AA}$  com uma barreira de  $9\text{\AA}$ ) a estrutura do poço duplo tem um significativo aumento dos elementos da matriz sensível, *pixels*. Temple (apud

LEVINE, 1993) mostrou que dopagem  $\delta$  pode gerar um poço quântico com materiais uniforme para transições no infravermelho distante ( $\lambda \cong 100 \mu m$ ).

### 5.5.2.3 Poços Retangulares *bound-to-bound* (multipoços QWIPs)

O primeiro fotodetector infravermelho com poços quânticos consistia de 50 camadas de  $L_w = 65 \text{ \AA}$ , GaAs (poços), e  $L_b = 95 \text{ \AA}$ ,  $\text{Al}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$  (barreiras), envolvido em cima e abaixo por camadas de GaAs dopado do tipo-n, crescidas por MBE. A espessura e composição foram escolhidas para produzir exatamente dois estados ligados no poço (Fig.29), separados por uma energia perto de  $\lambda \cong 10 \mu m$ . A medição da absorção chegou a  $920 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda \cong 10,9 \mu m$ ). O funcionamento deste modelo pode ocorrer de duas maneiras com relação ao transporte de portadores. Após absorção do fóton infravermelho o portador fotoexcitado pode ser transportado pela direção do poço quântico ou perpendicular ao poço. Ao que se sabe, o transporte perpendicular é superior ao paralelo. Isso acontece, pois a diferença na mobilidade entre o estado excitado e o fundamental é muito maior no segundo, o que acarreta uma melhor *photoresponse*. Além do mais, a corrente negra<sup>8</sup> é muito menor, pelo fato de a barreira bloquear mais eficientemente o transporte dos portadores no estado fundamental do poço dopado. Por estas razões, QWIPs baseados no escape e transporte perpendicular de portadores fotoexcitados são preferidos (LEVINE, 1993).

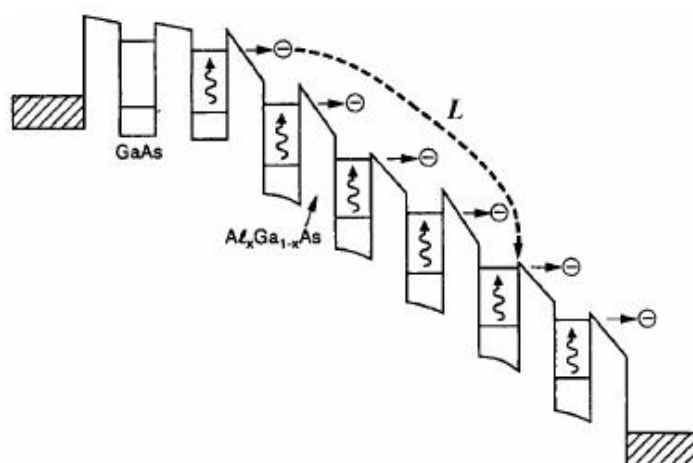


Figura 29 - QWIP bound-to-bound.

Fonte: De SOUZA, 2006.

<sup>8</sup> Seção 6.2.5.

### 5.5.3.4 QWIPs Multipoços Simétricos *bound-to-continuum*

Diminuindo o tamanho do poço, a grande força de excitação pode puxar o elétron para o contínuo, resultando em uma absorção ligada ao mesmo. Esta estrutura tem a vantagem de o elétron fotoexcitado poder evadir-se do poço (Fig. 30) sem ser necessário atravessar a barreira por tunelamento. Deste modo, a tensão requerida para o fotoelétron escapar eficientemente do poço pode ser drasticamente reduzida, diminuindo também a corrente negra (LEVINE, 1993).

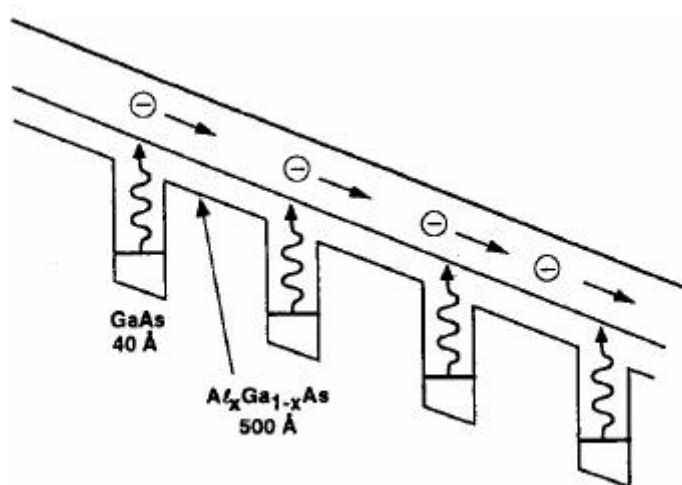


Figura 30: QWIP bound-to-continuum.

Fonte: De SOUZA, 2006.

Um fóton infravermelho incidente, com energia pouco maior do que o espaço intersub-banda do poço leva o elétron do estado fundamental para o estado excitado, onde com tensão apropriada, ele pode através de tunelamento sair do poço ou ser excitado para o estado quasi-contínuo<sup>9</sup> e então ser coletado como um fotoelétron. A primeira estrutura com poços quânticos, na banda de condução, para operar como detector foi reportado por Levine. Inúmeras implementações de QWIPs foram reportados desde então por muitos autores. Este tipo de detector, no entanto, tem algumas desvantagens, onde uma delas é que há uma baixa eficiência quântica e uma baixa receptividade. Além disso, os QWIPs não tem sensibilidade para a luz que é incidida com ângulo normal ( $\theta = 90^\circ$ ). Na transição intersub-banda, é permitida apenas a propagação de luz no plano do poço quântico; apenas no caso em que o

<sup>9</sup> Estado excitado que se localiza exatamente no topo do poço.

vetor campo elétrico da luz incidente é paralelo com a direção da corrente dipolo da carga confinada. Para a correção dessa deficiência é usado uma estrutura com superfície rugosa ou ondulada. Dessa forma, ocorre uma dispersão dos componentes da luz para uma direção apropriada, fazendo com que possa ser absorvida (TOWE; PAN, 2000).

O confinamento em duas dimensões de portadores, no caso dos poços quânticos, não é o único enfoque para fotodetectores de infravermelho, pois confinamentos nas três dimensões também podem ser empregados. Isto pode ser realizado por semicondutores nanoestruturados conhecidos como pontos quânticos. Pelo fato das funções de ondas eletrônicas serem quantizadas nas três dimensões, torna possível a absorção de luz em todas as direções polarizadas. O interesse pelas pesquisas com pontos quânticos, começou com Arakawa e Sakaki, que em 1982, sugeriram que o desempenho de *lasers* semicondutores podia ser aperfeiçoado reduzindo a dimensionalidade das regiões ativas dos dispositivos. Esforços iniciais nesse sentido foram feitos, tentando formar a tridimensionalidade. Isso foi logo realizado, entretanto, este enfoque introduziu defeitos que limitaram a performance desses dispositivos. Desde a década de 80 o interesse na síntese epitaxial de estruturas, como os pontos quânticos, tem aumentado. Os esforços iniciais nesta direção eram principalmente focados no crescimento de (In,Ga)As, como ilhas de proporções nanométricas, em substratos de GaAs. Em 1992, o primeiro crescimento epitaxial livre de pontos quânticos foi realizado usando MBE, mais tarde pôde ser feito através de deposição de vapor químico de metais orgânicos. Atualmente, dispositivos optoeletrônicos fabricados com pontos quânticos, tais como *lasers* e fotodetectores, já têm sido reportados (TOWE; PAN, 2000).

A descrição dos detectores, desde os mais simples, como os intrínsecos e extrínsecos, até os mais complexos, tais como os com poços quânticos, dá a dimensão do que se está utilizando na atualidade para fotodeteção infravermelha. Este capítulo coloca em discussão as vantagens e desvantagens de cada uma das variações dos dispositivos, sendo que todas já tenham se aproximado de um limite em termos de tecnologia. Partindo dessa premissa, segue no próximo capítulo os

dispositivos que são esperados como a nova classe de fotodetectores, dotados de nanoestruturas com capacidades relativamente pouco exploradas até hoje.

## 6 QUANTUM DOTS (FOTODETECTORES INFRAVERMELHO)

O termo quântico é utilizado para descrever estes dispositivos porque a dimensão da largura de confinamento causa uma reformulação dos níveis de energia, criando bandas de energia artificiais e controláveis em laboratório, residindo toda a sua importância às propriedades eletrônicas nestas estruturas podendo ser reconstruídas e os dispositivos planejados como um projeto de engenharia. Essas propriedades são ainda objeto de estudo e, provavelmente, estes serão os componentes da eletrônica do futuro (GODOY 2006).

Cada um dos tipos conhecidos de semicondutores possui um *gap* característico. Esta diferença nos *gaps* permite através do uso de semicondutores diferentes criar corredores onde é possível prender os elétrons e restringir seus movimentos. Isto é feito através de “sanduíches” de semicondutores. Onde uma fatia muito fina (da ordem de algumas dezenas de angstroms), de um material com um determinado *gap*, é envolvida por outro material semicondutor com *gap* de energia maior. Resultando em elétrons dentro do “recheio” que não terão energia suficiente para pular para a banda de condução do material externo. Dessa forma, na direção perpendicular ao recheio eles ainda estão confinados à banda de valência. As propriedades destes elétrons, devido à restrição de movimento ao plano do recheio e ao tamanho da fatia, podem ser bastante diferentes do semicondutor original. A estrutura obtida desta forma é chamada de **poço quântico**. A formação dos fios quânticos acontece da mesma maneira que os poços, ou seja, é removida uma fatia muito fina do 'sanduíche' e prensada novamente entre outros semicondutores de forma a confinar o movimento dos elétrons a apenas uma direção. Isto cria um fio quântico. Se agora o processo for novamente repetido, removendo-se um pedaço do fio e prensando-o entre novas camadas de semicondutores, o que temos no final é

uma pequena caixa de elétrons, chamada de **ponto quântico** (Fig. 31) (WIKIPÉDIA, 2006).

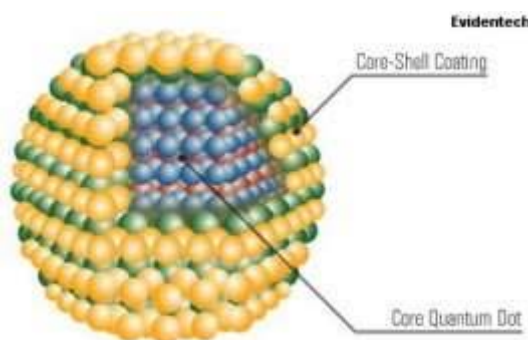


Figura 31 – Ponto quântico.

Fonte: AVANÇOS TECNOLÓGICOS, 2005.

A síntese de pontos quânticos de alta qualidade se tornou uma realidade na década de 1990, quando pesquisadores do MIT<sup>10</sup> descobriram um método para reduzi-los em tamanhos uniformes e com características ópticas bem definidas. Na época usou-se um solvente aquecido a 260° C, no qual foram injetadas soluções com compostos de dois elementos, no caso o cádmio e o selênio. Os compostos se decompunham e se recombinavam como nanopartículas puras de CdSe, os pontos quânticos. É possível definir suas propriedades ópticas ajustando seus tamanhos, que é definido pelo tempo que eles ficam sofrendo a ação do solvente (AVANÇOS TECNOLÓGICOS, 2005).

Há ainda muitos passos a serem dados antes que os pontos quânticos cumpram sua promessa de se tornarem materiais realmente úteis em larga escala, mas não há por que duvidar de seu potencial. O principal inibidor de maiores testes e pesquisas é justamente a dificuldade de sua produção. As pesquisas apontam justamente no sentido do seu barateamento, principalmente, e no sentido de permitir que eles sejam produzidos em larga escala, um passo essencial para qualquer novo material que pretenda alcançar o mercado. Existem grandes expectativas quanto aos pontos quânticos. E da mesma forma que toda a eletrônica atual baseia-se na movimentação dos elétrons, campos de pesquisa emergentes que se baseiam na utilização da luz, como a optoeletrônica, almejam conseguir manipular fótons

<sup>10</sup> Instituto tecnológico de Massachusetts



individualmente. O avanço é um passo importante rumo à computação quântica e a novos patamares de criptografia. Tais aplicações, hoje ainda apenas vislumbradas pelos cientistas, utilizarão feixes de fótons controlados individualmente, cada um em um estado quântico. Os estados quânticos diferentes serão a forma de codificação das mensagens dentro do feixe de luz. Não se pode nem mesmo tentar ler uma mensagem criptografada desta forma sem se alterar o feixe de luz; assim, mesmo uma tentativa de invasão sem sucesso poderá ser detectada. A fonte de fótons utilizada pelos pesquisadores foram pontos quânticos medindo entre 10 e 20 nanômetros de diâmetro, com propriedades eletrônicas especiais que, quando excitados, emitem luz de um comprimento de onda específico que depende do tamanho do ponto (AVANÇOS TECNOLÓGICOS, 2005).

Os pontos quânticos podem ser também utilizados como emissores, pois absorvem fortemente a luz na faixa do infravermelho próximo, reemitindo luz visível. A cor da luz emitida varia em função da dimensão dos pontos quânticos e da composição química de sua superfície. Dessa forma é possível se produzir materiais luminescentes, onde terão duas vantagens significativas em relação aos materiais tradicionais. Enquanto as propriedades ópticas, como a absorção de luz, dos pós de fósforos convencionais são determinadas unicamente pela composição química do material, nos pontos quânticos essas propriedades são determinadas pelo tamanho do ponto. Além disso, as diminutas dimensões dos pontos quânticos também significam que, tipicamente, mais de 70 por cento dos átomos estão na superfície do material. Isso representa que alterações químicas nesses locais permitem o ajuste das propriedades de emissão e absorção de luz, permitindo variações de cores a partir de um mesmo tamanho de ponto. A transmissão de informações poderá ser processada entre os pontos quânticos criando a possibilidade da concepção de um computador optoquântico, assim a luz substituiria as cargas elétricas utilizadas para a transferência de informações como nos computadores convencionais (AVANÇOS TECNOLÓGICOS, 2005).

### **6.1 Pontos Quânticos Auto-organizados**

Através da síntese epitaxial de pontos quânticos de um filme com uma rede maior crescendo sobre uma menor, sob certas condições de crescimento, quando o

filme da rede maior excede uma espessura crítica, a compressão entre os filmes resulta na formação de ilhas coerentes que são os pontos quânticos (TOWE; PAN, 2000).

Podemos distinguir três tipos de pontos quânticos de semicondutores de acordo com o seu processo de formação:

- coloidais: são os pontos quânticos já formados previamente e inseridos em uma matriz como, por exemplo, o vidro. Devido a esta natureza, uma boa aproximação é tratá-los como nanoestruturas sujeitas a um potencial infinito na interface. Temos como exemplos o CdSe, InP e ZnO
- litográficos: nas décadas de 80-90, os avanços tecnológicos em relação aos processos fotolitográficos permitiram a miniaturização dos componentes eletrônicos em níveis sub-micrométricos através da corrosão controlada de estruturas gravadas na superfície em resinas fotossensíveis. Devido principalmente a fenômenos difrativos, ainda que utilizando o espectro ultravioleta, essas dimensões passaram a ser o limite tecnológico da denominada fotolitografia.
- autoformados: durante a heteroepitaxia, o crescimento de um filme de material B sobre um material A pode ser realizado mantendo-se sua estrutura bidimensional, mesmo que parcialmente tensionado devido às diferenças de parâmetros de rede.

O crescimento de pontos quânticos auto-formados possui a vantagem de obtenção *in situ*, mediante o controle de material depositado e de não necessitar de processos adicionais, como nos litográficos, que implicam em uma infra-estrutura mais complexa além da câmara de crescimento. Um dos inconvenientes é relativo à forma e arranjo do conjunto, que apresenta uma dispersão relativamente grande em tamanho (TOWE; PAN, 2000).

O modo Stranskii-Krastanov baseia-se, principalmente, no relaxamento da camada B que até determinada espessura encontra-se fortemente tensionada devido ao descasamento no parâmetro de rede dos materiais A e B. A camada B fina é chamada de camada molhante ou *wetting-layer*. A partir desta espessura

crítica, a camada B tende a relaxar, nucleando em determinados sítios formando estruturas tridimensionais. Deve-se levar em conta que os processos cinéticos no crescimento (temperatura e taxa de deposição) também representam parâmetros importantes nas características morfológicas e espaciais das estruturas formadas. Os pontos quânticos crescidos por esse método apresentam emissão óptica bastante eficiente e isso é fundamental no estudo de propriedades ópticas de heteroestruturas. Quando se trata de medidas experimentais em um único ponto quântico esse fator se torna essencial (TOWE; PAN, 2000).

Os pontos quânticos auto-organizados que se autoconstroem espontaneamente e por isso têm uma distribuição aleatória, produzem um potencial também aleatório no qual portadores podem ficar presos. Dessa forma, pontos quânticos também podem ser vistos como cristais com uma desordem e essa não-periodicidade acaba causando uma perturbação no sistema eletrônico. A formação de ilhas coerentes de pontos quânticos por MBE, está em contraste com o modelo convencional (de crescimento camada por camada, 2-D). A transição típica ocorre após a deposição de certo número de camadas. Para InAs sobre GaAs, esta transição ocorre após a camada de InAs ter crescido  $1,7\text{\AA}$ ; isto é o começo da formação da ilha e, portanto, o começo da formação de pontos quânticos. Existem diversos estudos de crescimentos de ilhas em outros materiais, que podem ser (In,Ga,Al)As em InP, InSb em GaSb, (In,Ga)As em Si, e Ge em Si. As diferentes orientações dos substratos e combinações de materiais proporcionam uma liberdade no controle das estruturas eletrônicas (comprimento de onda na absorção do infravermelho) dos pontos quânticos. Isto é importante pela dificuldade, até o momento, de controlar os parâmetros físicos básicos da maioria dos pontos quânticos auto-organizados. Portanto esse controle acaba sendo feito na escolha do sistema de elementos a ser usado (TOWE; PAN, 2000).

A forma do ponto é um atributo importante para a estrutura eletrônica, dessa forma se torna um dos maiores problemas ainda enfrentados, pois o tamanho dos pontos é formado randomicamente. Infelizmente essa dificuldade tem limitado o potencial dos dispositivos. O formato dos pontos depende de muitos fatores, como a condição de crescimento e a superfície do substrato inicial. As formas mais comuns que foram relatadas são as formas piramidais e planas (TOWE; PAN, 2000).

Para saber em que faixa do infravermelho será perceptível ao ponto é realizado um teste óptico. O mais simples a ser aplicado em pontos quânticos é a espectroscopia fotoluminescente. Um pico de emissão de uma estrutura é geralmente a medição de uma partícula feita pelo ponto quântico. Como mostra a Fig. 32, o pico fica em 1.2 e 1.3 eV, em um experimento a baixa temperatura, 77 K, da fotoluminescência de uma super-rede de pontos quânticos com estrutura (In,Ga)As-GaAs. Como os pontos têm tamanhos e formas diferentes, o espectro emitido não será homogêneo (TOWE; PAN, 2000).

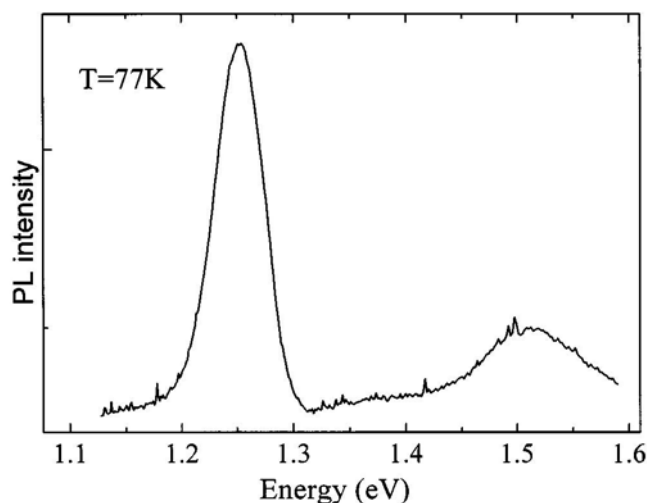


Figura 32 - Fotoluminescência.

Fonte: TOWE; PAN, 2000.

- **Difração de elétrons de alta energia por reflexão (RHEED)**

As medidas de RHEED (*reflection high-energy electron diffraction*) são realizadas dentro da câmara de MBE durante o crescimento epitaxial, fornecendo uma informação *in situ* da camada crescida. Um feixe de elétrons produzido a partir de um filamento aquecido, com energia de 20 keV incide em um ângulo rasante à superfície da amostra. O padrão de difração é projetado em uma tela de fósforo e pode ser observado e/ou gravado através de uma câmera CCD acoplada. Esta medida permite o acompanhamento do processo de crescimento em tempo real além de permitir a posterior análise das imagens gravadas. O padrão de difração depende da direção de incidência do feixe na amostra (com relação a uma

orientação cristalina). Ele mostra-se uma ferramenta útil no monitoramento dos filmes crescidos com relação a sua uniformidade e qualidade. No caso, o monitoramento ocorreu no crescimento de substratos nominais (direção (001)) nas direções (110) e (011). Nestas direções, em que a superfície é atômica e plana, o padrão de difração é dado por linhas e é alterado quando ocorre a troca de material depositado. O padrão de linhas tem uma relação direta com o tipo de reconstrução cristalina da superfície. Por outro lado, na presença de rugosidades e/ou pontos quânticos, o padrão de difração é reproduzido na transmissão através destas irregularidades. Nestes casos há a alteração do padrão de difração, nestas mesmas direções, de linhas para pontos. A formação ou não dos pontos pode ser monitorada assim através da transição 2D-3D da morfologia na análise *in situ* do padrão de RHEED, assim como a eventual formação de facetas em determinada direção (TOWE; PAN, 2000).

## **6.2 Fotodetectores Infravermelho com Pontos Quânticos**

Já haviam sido reportados vários casos de absorção e fotocondutividade, no infravermelho médio e distante, em pontos quânticos de InAs e InGaAs. Assim sendo, mais recentemente, Ryzhii (apud XU et al, 1998) propôs e considerou teoricamente possível os fotodetectores infravermelho com pontos quânticos - QDIP. Na teoria, a corrente negra baixa, o ganho fotoelétrico e a maior sensibilidade previam um melhor desempenho dos QDIPs em relação aos QWIPs. Mas que na prática não se confirmou até o momento (XU et al, 1998).

### **6.2.1 Estrutura do Fotodetector com Pontos Quânticos**

Existem dois tipos de estruturas de QDIP. Esta classificação leva em conta o movimento dos fotoportadores, sendo que o fotodetector mais convencional consiste de uma estrutura onde o movimento dos portadores acontece perpendicular ao plano da camada dos pontos, quando aplicado um campo elétrico estático, como mostrado na Fig. 33 (a). Uma solução alternativa é a do movimento dos fotoelétrons com movimento paralelo ao plano (Fig. 33 (b)). Esta estrutura acredita-se que tenha potencial para um desempenho melhor, pois os elétrons têm uma leitura maior no plano paralelo da camada dos pontos. Os dispositivos com estrutura lateral apesar

de funcionarem a temperaturas altas, como 190 K, tem a desvantagem de no plano focal serem ineficientes. Por este fato o enfoque principal será dado à estrutura vertical (TOWE; PAN, 2000).

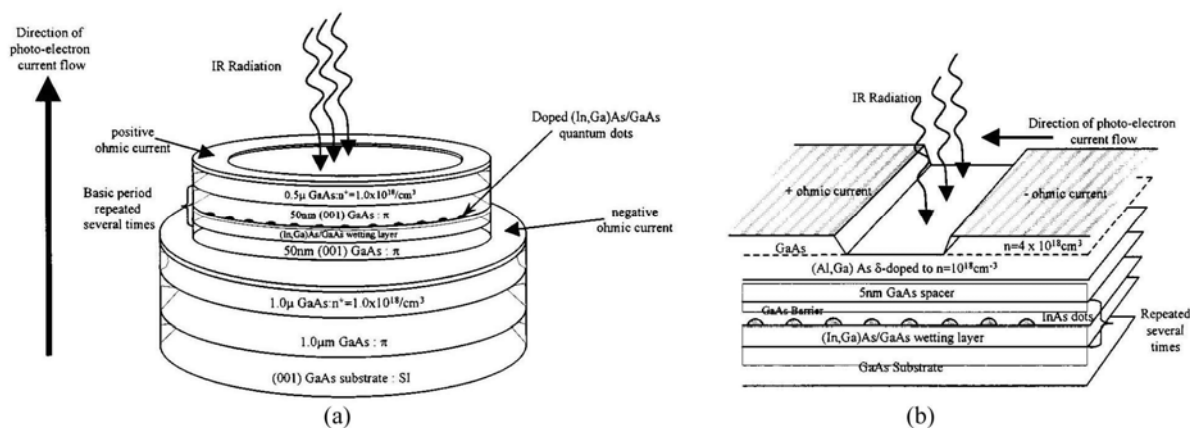


Figura 33 – Fotodetectores Infravermelho com Pontos Quânticos.

Fonte: TOWE; PAN, 2000

Um fotodetector com pontos quânticos consiste de um substrato com  $1.0 \mu\text{m}$  de GaAs, dopado do tipo n, sendo esta a camada mais abaixo. Logo após, está uma região ativa, sensível ao infravermelho, podendo ser composta ou por uma super-rede de pontos quânticos ou uma simples camada de pontos. As camadas geralmente são estruturas de (In,Ga)As-GaAs, ilhas de arseneto de índio com barreiras de arseneto de gálio. A barreira tem espessura de 40 nm, com a composição de índio chegando a 30%. A região ativa é coberta na sua superfície, por uma camada de GaAs também dopado do tipo n. A camada de pontos quânticos é dopada com silício. A parte de baixo e o topo são contatos ôhmicos que são formados por ligas de Ni-AuGe-Au. Para a composição da região sensível são colocadas monocamadas de InGaAs. Toda a estrutura é produzida a uma temperatura de  $500^\circ \text{C}$ , onde então são formadas as ilhas. Com essa formação o número máximo de elétrons será de cinco por ponto (TOWE; PAN; KENNERLY, 1998).

### 6.2.2 Absorção Intersubnível

Dois dos sistemas com pontos mais estudados, com potencial para aplicações de detecção, são os sistemas (In,Ga)As-GaAs do tipo n e SiGe-Si do tipo-p. Do primeiro sistema, a variedade de diferenças de energia pode ser de 30 a 120 meV. Esta variação na transição de energia provavelmente é resultado na diferença de tamanho, formas e densidade de amostras formadas em diferentes condições. Para pontos com densidades de  $3 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$  e dopados com silicone, para dar uma densidade de portadores por volta de  $1,5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ , isto representa 5 elétrons por ponto. Para se obter informações sobre os níveis de energia dos pontos quânticos são empregados métodos que determinam suas características. Dentre alguns desses, o mais preciso e com medidas mais legíveis das transições é a espectroscopia de fotocorrente a baixa temperatura. Quando uma leitura mostra dois picos principais de absorção, isso sugere que pelo menos três níveis de energia estão envolvidos no processo de transição intersubníveis. Neste caso existem dois tipos de transições possíveis: quando elétrons são excitados do estado fundamental  $E_0$  para os estados  $E_1$  e  $E_2$ , mostrado na Fig. 34(a), ou quando a excitação acontece do estado fundamental  $E_0$  e do segundo estado confinado  $E_1$ , para o estado  $E_2$ , Fig. 34(b). O segundo tipo de transição é mais incomum, pelo fato de ter a energia entre  $E_0$  e  $E_1$  menor do que a de  $E_1$  e  $E_2$  (TOWE; PAN; KENNERLY, 1998).

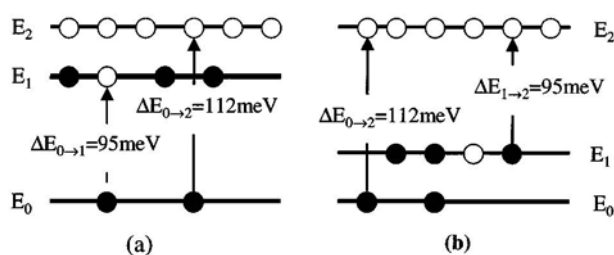


Figura 34 – Configuração da estrutura eletrônica intersubnível.

Fonte: TOWE; PAN, 2000

Neste ponto é necessário ressaltar que as regras da mecânica quântica para transições intersub-bandas em poços quânticos simétricos, não é válida para pontos quânticos porque a representação da estrutura da banda de condução é assimétrica, assim como o dos poços quânticos assimétricos. No caso dos pontos, isso pode ser confirmado por um forte efeito fotovoltaico na estrutura (TOWE; PAN, 2000).

### 6.2.3 Responsividade de Detectores com Poços Quânticos

A responsividade  $\mathcal{R}$  demonstra a eficiência de conversão, trazendo informações apenas da faixa de resposta do dispositivo sem considerar sua sensibilidade ou eficiência. Na Fig. 35 é mostrado a responsividade para um detector com pontos quânticos de 5 camadas (In,Ga)As-GaAs a baixa temperatura (30 K). A banda de absorção deste dispositivo tem um pico no ponto de comprimento de onda igual a  $10\mu\text{m}$ . Também demonstra a eficiência quântica, fazendo um cálculo usando a responsividade ( $\eta = \mathcal{R}hc / c\lambda g$ ). Existem três regiões distintas de responsividade em função da tensão: região de resposta baixa, região de resposta saturada e região de resposta avalanche. Na região de resposta baixa, a responsividade aumenta linearmente com a voltagem, sendo maior com tensão negativa nesta região, e na região saturada ela é mais ponderada. Após a saturação, ela aumenta rapidamente, com uma eficiência quântica chegando a quase 50%. Esta é a região de resposta avalanche, onde ocorre uma multiplicação de processos, que ocorrem normalmente quando elétrons fotoexcitados estão sujeitos a um campo elétrico muito forte (TOWE; PAN, 2000).

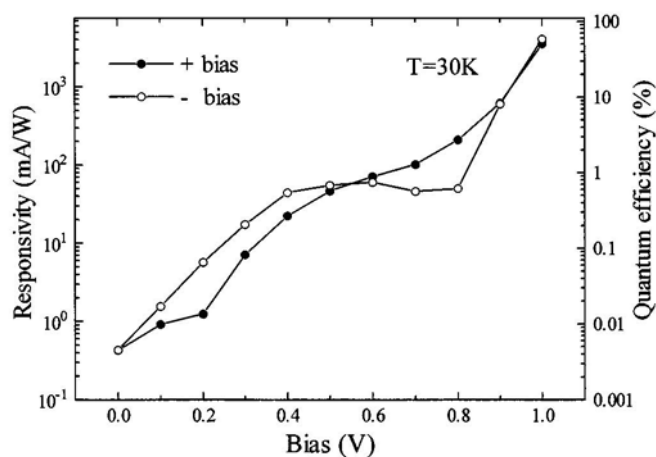


Figura 35 – Responsividade.

Fonte: TOWE; PAN, 2000.

Um aumento no número de camadas ativas pode aumentar a absorção, no entanto isso não aumenta os picos de responsividade dos dispositivos operando em



condições normais. Isso acontece porque um dispositivo com grande número de camadas precisa ser operado com tensão alta, o que acarreta no aumento da corrente negra (GOOSSEN; LYON; ALAVI, 1998).

#### 6.2.4 Detectores com Pontos Quânticos Fotovoltaicos

A região fotosensível dos fotodetectores com poços quânticos convencionais é feita de uma unidade, constituída de um poço quântico envolvido entre duas barreiras idênticas. Na grande maioria, a estrutura eletrônica desta região ativa é simétrica sobre um plano de simetria no ponto médio da região, fazendo com que a maioria dos dispositivos tenha características simétricas. Assim, qualquer característica assimétrica será colocada intencionalmente no dispositivo. Para ocasionar essa assimetria, são colocadas barreiras com *gaps* diferentes em torno do poço ou é feita uma dopagem nas barreiras de forma não uniforme. O resultado dessas ações é um campo elétrico na região ativa da estrutura do poço. Isso proporciona ao dispositivo operar como um detector fotovoltaico, ou seja, nenhuma tensão externa é necessária para a sua operação. Fotodetectores com pontos quânticos são intrinsecamente fotovoltaicos. Esta propriedade é originária da forma geométrica dos pontos, pois suas estruturas físicas não possuem um plano de simetria perpendicular com a direção de crescimento. O que faz com que acabem tendo um campo elétrico embutido. A forma dos pontos, entretanto pode aumentar o grau de assimetria da estrutura da banda das camadas do detector. A seguir na Fig. 36 b, é possível ver a assimetria das bandas, mostrado esquematicamente em relação a estrutura de detecção (TOWE; PAN, 2000).

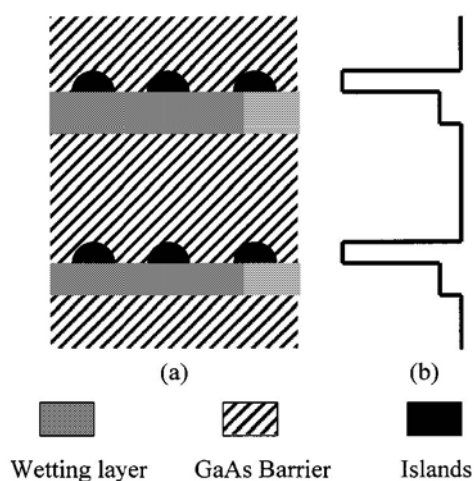


Figura 36 – Esquema das bandas de uma região ativa.

Fonte: TOWE; PAN, 2000.

### 6.2.5 Corrente Negra

A corrente negra em um fotodetector é definida como uma corrente que se origina de fontes que não sejam de fotoexcitação. Em geral, a corrente negra em QDIP demonstra a mesma física do que ocorre em poços quânticos, possuindo três componentes: o componente termiônico, o componente de tunelamento auxiliado termicamente e o componente independente de temperatura. No primeiro, os portadores são termalmente excitados até o estado contínuo, acima da barreira, onde eles se tornam parte da corrente. Este componente depende exponencialmente da temperatura e tem o domínio da corrente negra a temperaturas acima de 50 K. Para o tunelamento auxiliado termicamente, os portadores são termicamente excitados para os estados mais altos, abaixo do topo do poço, onde podem tunelar através da barreira e chegar ao estado contínuo. A parte referente ao componente independente de temperatura se refere à contribuição do tunelamento de portadores entre poços ou pontos. Entretanto, mesmo sabendo-se disso, nenhum modelo satisfatório foi desenvolvido para explicar a corrente negra em dispositivos com pontos quânticos. Isto se deve ao fato de que as estruturas das bandas dessas nanoestruturas dependem de muitos fatores que são difíceis de controlar experimentalmente, mesmo nos dias atuais (LEVINE, 1993).

A Fig. 37 mostra a corrente negra em um dispositivo com estrutura (In,Ga)As-GaAs com 20 camadas a varias temperaturas. O que pode ser observado é que a baixa temperatura, o componente que domina a corrente negra é o tunelamento auxiliado. Em temperaturas extremamente baixas, como 30 K, o componente independente de temperatura pode ser observado com maior intensidade do que os demais. Com a temperatura crescente, a corrente negra aumenta exponencialmente com a tensão, indicando que a emissão termiônica é a principal fonte de corrente negra (TOWE; PAN, 2000).

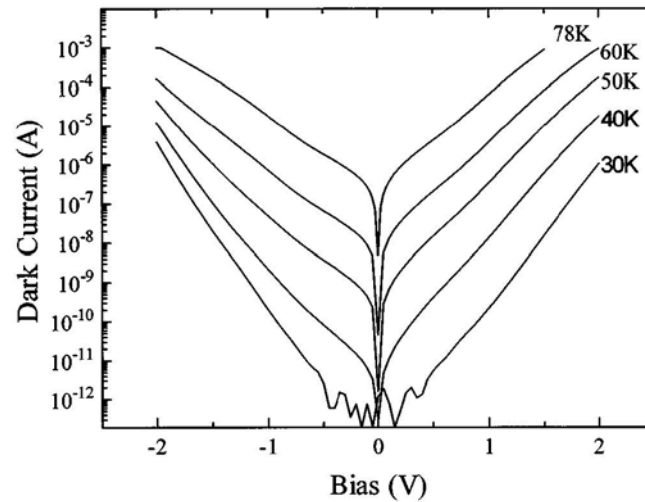


Figura 37 – Corrente negra.

Fonte: TOWE; PAN, 2000.

### 6.2.6 Detecção de Ruídos e Ganho Óptico

A medição de corrente de ruído ( $I_s$ ) pode ser feito usando um analisador de espectro, a partir daí é possível determinar o ganho óptico (GUNAPALA et al., 1993). Uma formulação geral de corrente de ruído é dada a seguir:

$$I_s = \sqrt{4cgI_D\Delta f}$$

Em modo fotovoltaico, o total de ruído é dominado pelo ruído termal e a corrente será:

$$I_{th} = \sqrt{\frac{4kT}{R_0}\Delta f}$$

O sinal será maior que o ruído apenas se mais que um fotoelétron for coletado em cada amostra de intervalo. Para definir-se a eficiência quântica  $\eta$  é necessário considerar um fluxo de fótons  $\Phi_s$  incidindo em um detector e que o numero de elétrons coletados no intervalo  $\tau_d$  seja  $\bar{n}$ :

$$\frac{\bar{n}}{\tau_d} \equiv \eta\Phi_s$$

A Fig. 38 mostra o ganho como uma função da tensão para um QDIP de cinco camadas, à temperatura de 30 K. O transporte eletrônico demonstra ser bem mais fácil sobre tensão positiva, mas em ambos os casos o ganho é maior com o aumento da tensão. O tempo de vida estimado para o portador fica em torno de alguns picosegundos (TOWE; PAN, 2000).

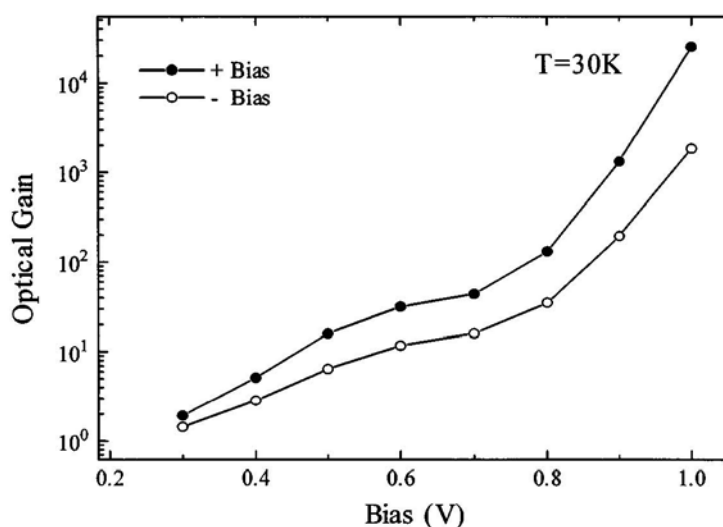


Figura 38 – Ganho óptico.

Fonte: TOWE; PAN, 2000.

### 6.2.7 Detectividade

Detectividade é um tipo de medida de qualidade universal para detectores. A expressão usada para calcular a detectividade é dada a seguir:

$$D^* = \frac{\Re \sqrt{A \Delta f}}{I_n}$$

onde  $A$  é área ativa do dispositivo.

A Fig. 39 mostra o cálculo da detectividade a temperaturas de 40 e 78 K para um sistema (In,Ga)As-GaAs de 20 camadas. Os picos de detectividade a 78 K chegam perto dos valores teóricos encontrados em detectores com poços quânticos do tipo n, com o mesmo comprimento de onda. Esses dados e outros já reportados,

tornam evidente que a performance dos QDIPs estão atrasados em relação aos com poços, de idênticos comprimentos de ondas (TOWE; PAN, 2000).

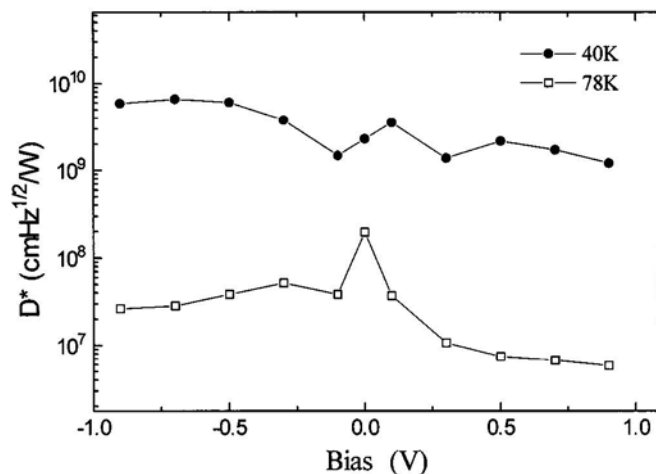


Figura 39 – Detectividade.

Fonte: TOWE; PAN, 2000.

Um bom fotodetector deve ter alta detectividade e baixa corrente negra. Na seção de absorção intersubníveis, foi mostrado que a estrutura da banda de condução nos QDIPs consiste de pelo menos três estados ligados e um estado contínuo acima da barreira. Se assumirmos que a configuração eletrônica de um ponto quântico é  $2n$  para o nível de energia  $n$ , o máximo número de elétrons para o estado fundamental será dois, para o primeiro estado excitado será quatro e será seis para o segundo (Fig. 34). A força de oscilação é maior para transição entre os níveis  $E_0$  e  $E_1$ . Portanto, a absorção mais forte acontece entre o estado fundamental totalmente ocupado e o primeiro estado excitado, contanto que este tenha pelo menos dois espaços vazios. Caso existam mais de seis elétrons por ponto, então a transição entre  $E_0$  e  $E_1$  não poderá acontecer, neste caso acontecerá transições  $E_0 \rightarrow E_2$  e  $E_0 \rightarrow E_c$ , que são fracas e não tem tanta sensibilidade, causando responsividade baixa (TOWE; PAN, 2000).

Segundo Levine (1993), os fotodetectores com poços quânticos de estados ligados ao contínuo, conseguem uma responsividade muito maior do que qualquer outro QWIP. Como os detectores com pontos quânticos são, em sua maioria, baseados em transições de estados ligados, onde os elétrons fotoexcitados precisam transpor uma barreira para formar uma fotocorrente, não causa surpresa

que tenham um desempenho menor. Considerando isto, se torna essencial uma mudança na estrutura dos pontos para as transições ligadas ao contínuo ou ao quasi-contínuo.

De acordo com a descrição completa da síntese dos pontos quânticos, a construção dos dispositivos, os efeitos captados da interação com a luz e as propriedades físicas dos materiais, é possível determinar os dados necessários para a implementação de um simulador. No próximo capítulo é apresentada uma idéia geral da parte pratica do trabalho, usando os dados de todos os capítulos anteriores.

## **7 PROPOSTA DO PROTÓTIPO DE INTEGRAÇÃO**

Este capítulo apresenta uma proposta inicial do protótipo onde deverão ser feitas a modelagem, simulações e comparações com dados experimentais qualitativamente e quantitativamente visando auxiliar na continuidade deste trabalho para projetos futuros.

Seguindo-se a linha da multidisciplinaridade observa-se a possibilidade de se desenvolver softwares que resolvam equações complexas e que originou o conceito de Nanotecnologia Computacional. Softwares de CAD molecular, de modelagem molecular, que incluem pacotes computacionais na área os quais permitem desenvolver programas semi-empíricos que desenvolvidos e, juntamente com ferramentas correlatas, podem permitir aos pesquisadores um planejamento de fabricação de sistemas moleculares, no caso fotodetectores infravermelhos, onde a ciência da computação encontra o elo de ligação para o avanço de novas tecnologias que vem emergindo como um distinto e crescente ninho tecnológico.

A modelagem e as simulações são propriamente considerados como experimentos numéricos, possuindo certas vantagens sobre experimentos convencionais, ajudando no entendimento da optoeletrônica (TOSHIKI, 2004).

### **7.1 Linguagem C #**

C#, pronunciado "C Sharp", é uma moderna linguagem orientada a objeto criada pela Microsoft, fazendo parte da plataforma .NET. Para isto a Microsoft se baseou nas linguagens de programação C++ e Java para a criação do C#. Esta ultima que proporciona ferramentas e serviços que exploram a computação e as

comunicações. Ela é projetada para trazer desenvolvimento rápido para o programador C++, pois traz um alto grau de fidelidade e facilidades. As construções da linguagem C# podem ser convertidas em serviços *Web*, podendo rodar em qualquer sistema operacional através da internet. A nova economia *Web* exige que os desenvolvedores produzam revisões incrementais para um programa ao invés de uma nova versão completa. C# é uma linguagem que foi projetada para tais exigências, pois a programação é feita utilizando um menor número de códigos proporcionando menos oportunidades de erros.

As linguagens existentes foram desenvolvidas antes da internet ou em seu começo. Como os programadores C# podem utilizar um *framework* para construção de aplicações na plataforma .NET, essa linguagem se torna a melhor forma de trabalhar com as novas tecnologias *Web*. Isso porque a plataforma .NET pode transformar qualquer componente em um serviço *Web*. Essa ligação da linguagem com a *Web* é o que vem lhe dando destaque, pois se torna um campo de grandes possibilidades dos programadores atuais, devido ao fato de vários serviços ligados a área que vêm surgindo a todo o momento.

Em se tratando de erros, C# foi projetada para eliminar aqueles mais comuns das linguagens tradicionais como o C++. Alguns exemplos desses erros simples, mas que podem se tornar muito custosos de se corrigir na produção, são o gerenciamento manual da memória e a inicialização de variáveis. C# tem recursos automáticos para esses problemas, proporcionando ao desenvolvedor focar na criação de códigos de qualidade.

A implementação foi desenvolvida utilizando a linguagem C#, pela similaridade com C e C++. Mas principalmente levando-se em conta também o ambiente Visual C#, onde todo o código foi desenvolvido, que possibilita a criação de uma interface amigável e redução de erros. A interface é produzida utilizando-se uma IDE (Interactive Development Environment) com uma grande quantidade de ferramentas úteis que facilitam o uso do programa para o usuário final. Para a criação dos gráficos foi utilizada a tecnologia GDI+, derivada de seu antecessor GDI (Graphics Device Interface). O GDI+ consiste de um conjunto de classes – *gdipluss.dll* – do *Windows .NET Server*, que dentre uma infinidade de recursos foram



utilizadas as funções para geração de retângulos (graf.FillRectangle) e desenho de linhas (graf.DrawLine), esta ultima que é feita na ligação entre dois pontos.

## 7.2 Visão da Implementação da Ferramenta

Através do aprofundamento dos capítulos anteriores estudados propõem-se o início do desenvolvimento de um *Computer Aided Molecular Design* - CAMD, ferramenta aplicada a simulação e implementação de fotodetectores infravermelhos. Para tanto, até o momento foi possíveis o desenvolvimento de apenas um pequeno módulo e a interface (Fig. 40) do simulador.



Figura 40 - Interface do simulador.

A implementação deste módulo se resume a dois dados de entrada (banda de medida e área ativa), que gera um gráfico da detectividade em função da tensão. Os resultados apresentam inicialmente certas semelhanças com os obtidos na prática por TOWE (2000), como o modo fotovoltaico apresentando o melhor rendimento e uma queda na detectividade perto de 0,4 e 1,0 V (Fig. 41).

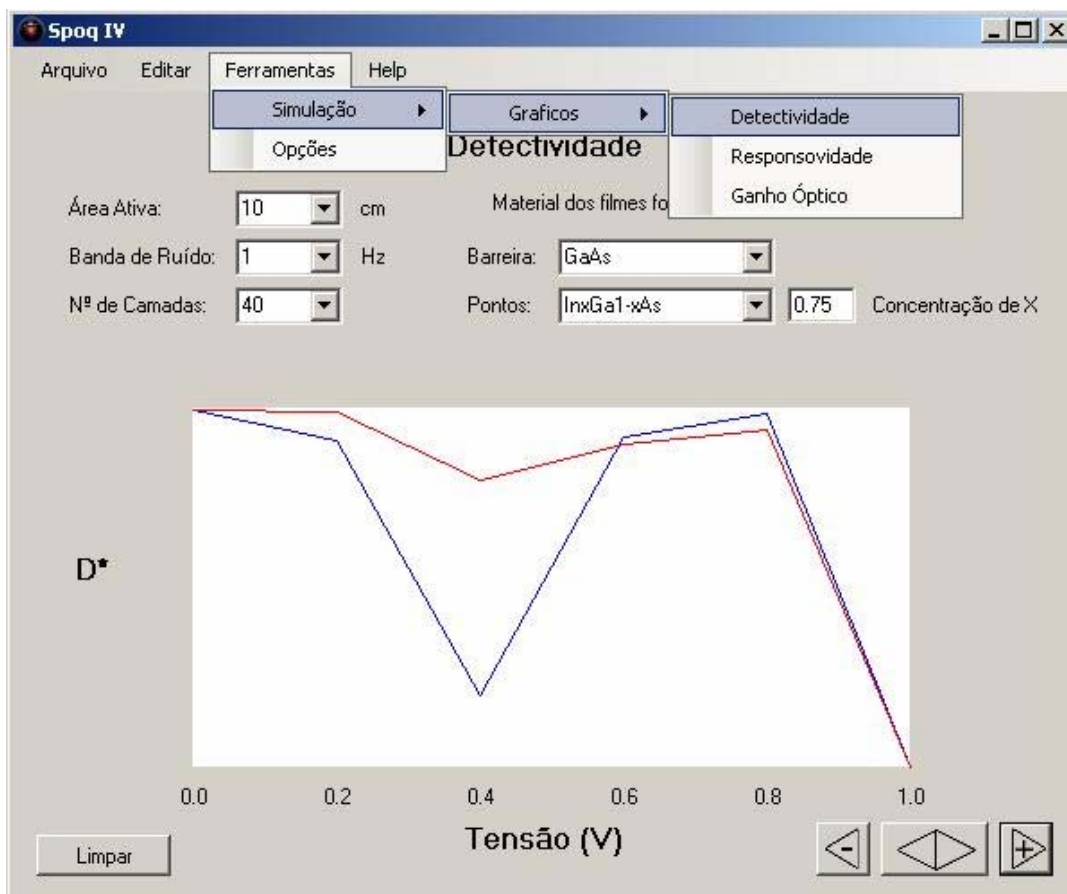


Figura 41 - Módulo implementado do simulador.

## **8. CONCLUSÃO**

A nanociência e nanotecnologia são áreas que estão em recente desenvolvimento, que pelo enorme potencial de impacto científico, tecnológico e econômico, tem merecido especial atenção. Ao lado da simples busca pela miniaturização dos dispositivos, o principal interesse reside na possível exploração de novos efeitos que ocorrem em escala nanométrica, notadamente pela explícita manifestação de efeitos quânticos e pelo aumento da contribuição relativa dos átomos da superfície desses materiais. O desenvolvimento desta área está intimamente ligado ao progresso instrumental recente, que possibilitou ao homem não apenas a visualização como também a manipulação controlada de átomos individuais. As aplicações possíveis dessas tecnologias representam uma nova fronteira do conhecimento em que os limites entre as disciplinas tradicionais, como física, química e biologia se diluem em uma convergência de modelos, técnicas e interesses comuns.

Este trabalho procurou preparar uma área e o seu ambiente computacional de forma a desenvolver uma infra-estrutura e início de uma ferramenta necessária para estabelecer esta tecnologia. Observa-se que o grande desafio da Ciência da Computação em relação à área de nanotecnologia está em construir macro dispositivos com precisão em nível atômico. A utilização de softwares que permitam a visualização dos sistemas moleculares que compõem um determinado objeto seria extremamente útil. Estes softwares são desenvolvidos com base em algumas técnicas e análises mais complexas. Particularmente as que envolvem busca em grandes espaços de configurações, podem limitar o tamanho do sistema que pode ser efetivamente resolvido.

Neste trabalho foi estudado e abordado o progresso e os avanços necessários para o desenvolvimento de detectores com pontos quânticos de alta performance. Os QDIP são, em sua maioria, baseados em transições de estados ligados, onde os elétrons fotoexcitados carecem transpor uma barreira para formar uma fotocorrente, apresentando um desempenho menor que os com poços quânticos ligados ao contínuo. Considerando isto, se torna essencial uma mudança na estrutura dos pontos para as transições ligadas ao contínuo ou ao quasi-contínuo. Outro problema abordado foi a densidade dos pontos, limitada à  $1 \times 10^{11} / \text{cm}^2$  por camada, fator esse que pode ser relacionado, até o momento, como um dos responsáveis pela baixa responsividade dos dispositivos.

A corrente negra esta associada com a dopagem, pela razão dos estados dos pontos quânticos serem muito pequenos, fazendo com que o estado excitado facilmente se torne cheio. Isso resulta em uma corrente negra excessiva. Assim, as condições impostas acabam sendo bastante rigorosas no que se refere ao controle de átomos dopantes necessários para um detector com pontos quânticos. Como o processo de dopagem é uniforme em relação ao plano de crescimento, havendo uma distribuição randômica dos pontos e uma variação nos tamanhos, isso pode resultar que alguns pontos sejam pouco dopados, ou dopados em excesso. No caso deste ultimo, os portadores irão começar a ocupar os estados excitados, resultando em corrente negra indesejada.

O principal desafio na fabricação de detectores com pontos quânticos de alto desempenho está ligado à formação dos pontos. Até o momento não se consegue controlar precisamente o processo de auto-organização para que resulte em pontos com tamanho, forma e densidade desejada, como conseqüência, acaba sendo muito complexo modificar e aperfeiçoar a sua estrutura eletrônica.

Concluindo, os tipos de detectores com pontos quânticos desenvolvidos até o momento, são claramente inferiores aos já relatados QWIP. Entretanto, devido ao alto potencial teórico dos pontos quânticos a tendência é que estes sejam uma alternativa emergente. Existem também vantagens dessas nanoestruturas, como incluir aos detectores infravermelho a capacidade de detectar radiação normal incidente, tornar o processo de fabricação dos dispositivos mais simplificados,

flexibilidade na operação com comprimentos de ondas desejados e uma capacidade fotovoltaica intrínseca. Portanto, os caminhos a serem tomados para o desenvolvimento encentram-se no controle do tamanho dos pontos, aumento da densidade, dopagem uniforme com o número de átomos impuros desejado e a regulagem da localização dos pontos. O que se pode ter certeza é que a optoeletrônica e os dispositivos eletrônicos terão uma relação tão comum com os pontos quânticos, quanto se tem com os poços nos dias de hoje.

Como trabalhos futuros é sugerido a continuidade deste estudo e o desenvolvimento da ferramenta de forma a consolidar este trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, Oswaldo Luiz; RONCONI, Célia Machado; GALEMBECK, André. Decomposição de Precursores Metalorgânicos: Uma Técnica Química de Obtenção de Filmes Finos. **Química Nova**. v.25, n.1, Fev 2002.

ATKINS, Peter; DE PAULA, Julio. **Físico-Química**. v.2, Rio de Janeiro: LTC, 2004. 593p.

AVANÇOS TECNOLÓGICOS, **Nanotecnologia**.  
Disponível em: [www.inovacaotecnologica.com.br/noticias](http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias)  
Acesso: julho de 2006.

BOCKRIS, John O.; REDDY, Amulya K.N. **Modern Electrochemistry**, Plenum/Rosetta, Vol.2, 1977

BRADY, J. E.; HUMISTEN, G. E. **Química Geral**, 2ª ed, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1994.

COHEN-TANNOUJDI C, B.; DIU E F. LALOË, **Quantum mechanics**. v. 1 e 2, New York: Wiley, 1977.

DALVEN, R. **Introduction to Applied Solid State Physics**. New York, EUA: PlenumPress, 1981.

EISBERG, Robert Martin. **Fundamentos da Física Moderna**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.

ELLIOTT, S. R. **The physics and chemistry of solids**. New York: John Wiley & Sons, 2000.

ESPECTRO. **Espectro Eletromagnético**, setembro 2002.

Disponível em: <http://www.cena.usp.br>

Acesso: setembro de 2006

FELTRE, Ricardo. **Química**. v.1, São Paulo: Moderna, 1995. 467p.

FILHO, Alberto M. **Ondas Eletromagnéticas**. 2006.

Disponível em: [www.ecientificocultural.com/ECC2/artigos/polar03.htm](http://www.ecientificocultural.com/ECC2/artigos/polar03.htm)

Acesso em: agosto 2006

GODOY, Marcio Peron Franco de. **Propriedades de pontos quânticos de InP/GaAs**. Tese de doutorado em Física – Universidade Estadual de Campinas - 2006

GOOSSEN, K. W.; LYON, S. A.; ALAVI, K. Photovoltaic Quantum Well Infrared Photodetector. **Applied Physics Letters**. v.52, n.20, 1701-1703p, may 1988.

GUNAPALA, S. D.; BANDARA, K. M. S. V.; LEVINE, B. F; SARUSI, G.; PARK, J. S.; LIN, T. L.; PIKE, W. T.; LIU, J. K. High Performance InGaAs/GaAs Quantum Well Infrared Photodetector. **Applied Physics Letters**. v.74, n.25, p.3431-3433, jun. 1994.

HECHT, Eugene. **Óptica**. 2.ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2002. 790p.

JACOBUS, Swart W. **“Oficina de Microfabricação: Projeto e Construção de CIs MOS”** Livro Texto e Laboratório – Universidade de Campinas - 2006

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**, Seventh Edition, New York, EUA: John Wiley & Sons, 1996.

LANCIOTTI Jr, Francesco; CHIQUITO, Adenilson J.. Super-redes Semicondutoras: Um Laboratório de Mecânica Quântica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.26, n.4, Out/Dez 2004.

LEVINE, B. F. Quantum-well Infrared Photodetectors. **J. Appl. Phys.** American Institute of Physics. v.74, n.8, p.1-81, jan 1993.

LEVINE, I. **Physical Chemistry**, 4ª ed, New York: Mc Graww Hill, 1995.

LORRAIN, Paul; CORSON, Dale. **Campos e Ondas Eletromagnéticas**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2000. 819p.

MANDEL, F. **Quantum Field Theory**. revised edition, Wiley, 1984.

MARLETTA, Alexandre. **Propriedades Ópticas de Semicondutores Orgânicos à Base de Polímeros Emissores de Luz** – Tese de doutorado em Física – USP – 2001

MATTUCK, R. D. **A Guide to Feynman Diagrams in the Many Body Problem**. 2a ed., McGraw Hill. 1974.

MILLA, Augusto M. Alcalde. **Efeitos de Não-parabolicidade das Taxas de Transição Intra e Intersub-banda em Poços Quânticos Via Emissão de Fônons Óticos**. 1996. 77p. Tese (Mestrado em Física), Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

NETTO, Luiz Ferraz. **Espectroscopia**, 2006.  
Disponível em: <http://www.feiradeciencias.com.br>  
Acesso: setembro de 2006.

NETTO, Carmo Gallo. **Química – da teoria à realidade**. v.1, São Paulo: Scipione, 1996. 446p.

NOYES, William A. The Electronic Theories of Lewis and Kossel. **Science**, v.81, n.2113, p. 628-629, jun 1935.

OLIVEIRA, R. M. de. **Propriedades Elétricas e Ópticas de junções PIN de materiais Semicondutores II-V sobre substratos de GaAs orientados nas direções [311]a e [211]a**. 2003. 90p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – USP, SP.

PAULING, L. **General Chemistry**, New York: Dover 1970.

PETER, Y. Yu. **Fundamentals of Semiconductors**, Springer. 1996.

PHILLIPS, J. C. Bonds and bands in semiconductors. **Science**, v.169, p.1035, 1970.



PUERTAS, Ana Alejandra. **Enlaces Químicos**. Panamá.  
Disponível em: <http://www.oei.org.co/fpciencia/art08.htm>  
Acesso em: setembro 2006

RESNICK, Robert; HOLLIDAY, David. **Física 4**. Rio de Janeiro: LTC, 2004. 412p.

REZENDE, Sergio M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2.ed. São Paulo: UFPe, 2004.

ROSA, PEDROSÉRGIO – **Lois De Broglie e as Ondas da Matéria** 2004 – 200p  
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Campinas –  
Campinas - <http://ghc.ifc.unicamp.br/Teses/Pedro-Sergio-Rosa.pdf>

RUSSEL, J. B. **Química Geral**, 2 ed, São Paulo: Mc Graww Hill 1994.

SAKURAI, J. J. **Modern Quantum Mechanics**. Addison-Wesley, 1994.

SCHRODINGER, Erwin C. **Science Theory and Man**. New York: Dover, 1957. 223p.

De SOUZA, Marcio Scarpim. **Desenvolvimento de fotodetectores de infravermelho distante utilizando transições intrabanda em poços quânticos múltiplos de GaAs/AlGaAs**. 2006. 151p. Tese (Mestrado em Engenharia Elétrica). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

TOSHIKI, Tajima. **Computational Plasma Physics**. Kioto, Japão: Westview Press, 2004. 528p.

TOWE, Elias; PAN, Dong. Semiconductor Quantun-Dot Nanostructures: Their Application in a New Class of Infrared Photodetectors. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Eletronics**, v.6, n.4, p.408-421, may/jun 2000.

TOWE, Elias; PAN, Dong; KENNERLY, Steve. Normal-Incidence Intersubband (In,Ga)As/GaAs Quantum Dot Infrared Photodetector. **Applied Physics Letters**. v.73, n.14, 1937-1939p, oct 1998.

XU, S. J.; CHUA S. J.; MEI, T.; WANG, X. C.; ZHANG, X. H.; KARUNASIRI, G.; FAN, W. J.; WANG, C. H.; JIANG, J.; WANG, S.; XIE, X. E. Characteristics of InGaAs Quantum Dots Infrared Photodetectors. **Applied Physics Letters**. v.73, n21, 3153-3155p, nov 1998.

WILLIAN, D. Callister Jr., **Introdução à Ciência e Engenharia de Materiais**. LTC, 2000.

WIKIPÉDIA, 2006. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org>  
Acesso em: julho 2006

# **ANEXO A - Introdução aos Tipos de Ligações Químicas**

## **LIGAÇÕES ATÔMICAS**

Na natureza existem cerca de 90 tipos de átomos quimicamente diferentes, mas a união desses átomos, que pode acontecer de muitas maneiras, leva a formação de milhões de substâncias químicas diferentes. É preciso salientar que os átomos quando se unem estão seguindo uma tendência natural segundo a qual todas as coisas procuram atingir um estado de equilíbrio e estabilidade. Os gases nobres sendo átomos muito estáveis ou pouco reativos não sofrem esse tipo de atração, hoje se sabe que em condições ambientes apenas estes são formados por átomos isolados, os demais elementos se atraem mutuamente e a outros átomos de elementos diferentes. Essas atrações mantêm os átomos unidos através de ligações químicas que são fundamentalmente de natureza elétrica (FELTRE, 1995).

Segundo Lewis e Kossel os átomos ao se unirem procuram perder, ganhar ou compartilhar elétrons na última camada, até atingir a configuração eletrônica estável de um gás nobre (NOYES, 1935). Desta forma, pode-se dizer que a ligação química ocorre na camada eletrônica mais externa e que dois átomos unidos trocam elétrons entre si ou os usam em sociedade (PUERTAS). Surge daí três tipos de ligações químicas: iônica, covalente e metálica.

### **Ligações iônicas**

Este tipo de ligação ocorre quando um átomo entrega definitivamente um, dois ou mais elétrons a outro átomo (FELTRE, 1995). Essa ligação é devido à atração eletrostática entre íons de cargas opostas, por este motivo esta ligação é muito forte, apresentando ponto de fusão alto, possuem pouca condutividade, formando assim bons isolantes e com a ausência de elétrons livres resulta numa boa transparência óptica (REZENDE, 2004).

A ligação iônica se estabelece entre elementos de características opostas, os metais, por terem baixo potencial de ionização são melhores doadores de elétrons, e

os não-metais, que com alta afinidade eletrônica acabam sendo melhores receptores (NETTO, C., 1996).

### Ligações covalentes

Na ligação covalente os átomos compartilham elétrons entre si, ou seja, é a união entre átomos estabelecida por pares de elétrons de modo que cada par seja formado por elétrons de cada um dos átomos. Ao formarem a molécula, os átomos se unem para atingirem um nível de energia mínimo, caracterizando um equilíbrio máximo entre as forças de atração e de repulsão elétricas (Fig. 42) existentes entre os núcleos e os elétrons das duas eletrosferas (FELTRE, 1995). Os sólidos covalentes têm em geral um ponto de fusão menor que os iônicos, porém tem maior dureza. Cabe salientar que alguns materiais covalentes são os semicondutores silício, germânio, GaAs, InSb e etc. (REZENDE, 2004).

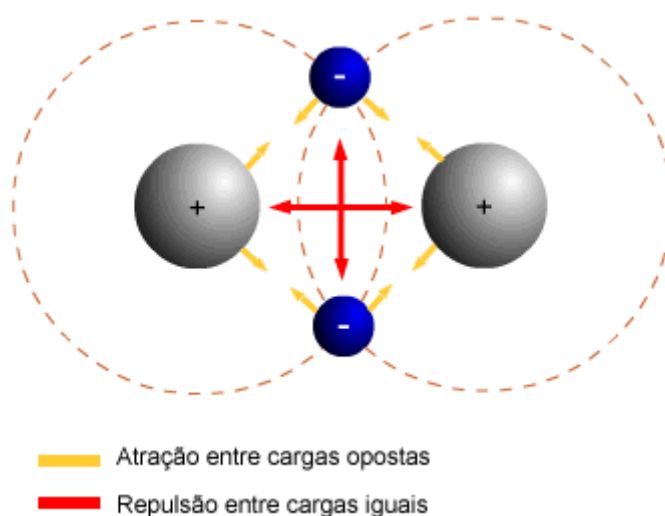


Figura 42 – Ligação covalente.

Fonte: FELTRE, 1995, p.135.

### Ligação metálica

Em geral, os átomos dos metais têm apenas 1, 2 ou 3 elétrons na última camada eletrônica; esta camada está normalmente afastada do núcleo atômico, portanto, os elétrons estão fracamente ligados a ele. Quando postos juntos, estes átomos liberam seus últimos elétrons que ficam “passeando” entre eles. O metal

seria então um aglomerado de átomos neutros e cátions, mergulhado numa “nuvem” ou “mar” de elétrons livres (FELTRE, 1995). Este mar negativo de elétrons tende a manter juntos os íons positivos devido à atração eletrostática, desta forma a ligação é razoavelmente fraca, resultando em ponto de fusão baixo, maleabilidade, ductibilidade e grande condutividade térmica e elétrica (REZENDE, 2004).