

Materiais opto-eletrônicos PMT2200- Ciência dos Materiais



Cláudio Geraldo Schön

Luz

- Nome dada à porção do espectro das radiações eletromagnéticas com comprimento de onda situados aproximadamente entre 300 e 700nm.
- A luz é um importante meio de transmissão de informações → opto-eletrônica.
 - recepção (detectores, células solares)
 - transmissão (fibras ópticas)
 - produção (LEDs, lasers)

Relações fundamentais

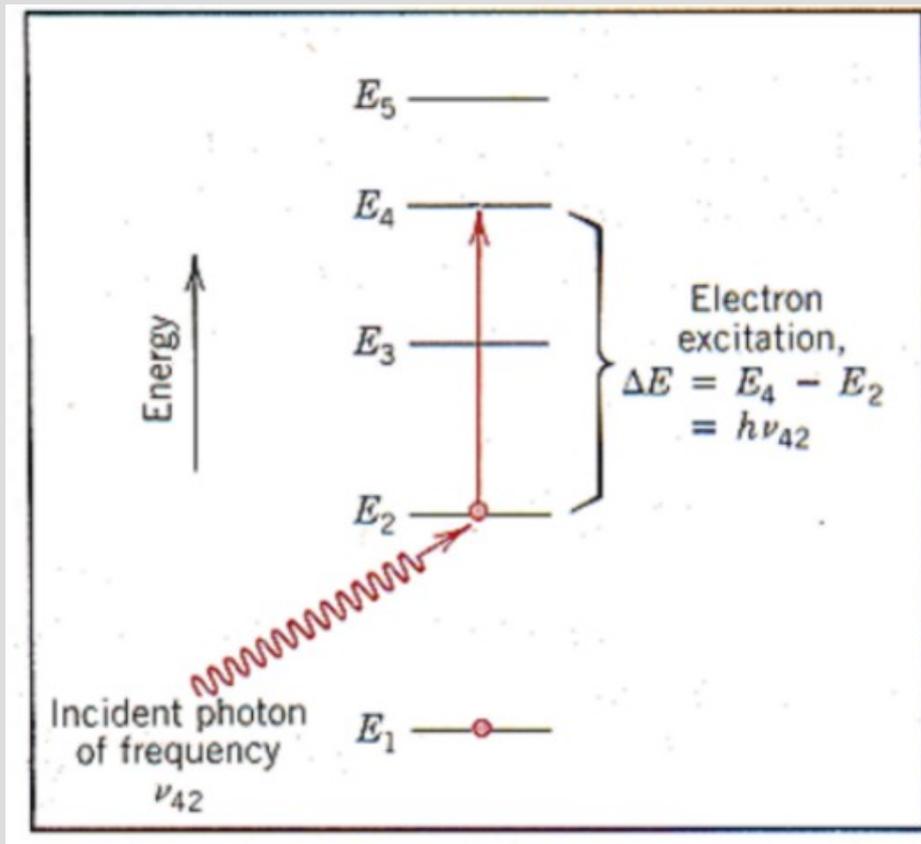
- Velocidade da luz no vácuo $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$
- Freqüência \times Comprimento de onda $\nu = \frac{c}{\lambda}$
- Energia (lei de Planck) $E = h \nu = \frac{hc}{\lambda}$

$h = 6,6260693 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$ (constante de Planck)

$c = 2,99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Interação da luz com a matéria- transições eletrônicas

➤ A absorção (e a emissão) de radiação eletromagnética envolve transições entre diferentes estados de energia da matéria, no caso da radiação visível estas transições geralmente envolvem os estados eletrônicos.



- Ilustração esquemática da absorção de um fóton por um átomo isolado através da promoção de um elétron de um nível de energia para outro. A energia do fóton ($h\nu_{42}$) deve ser exatamente igual à diferença de energia entre os dois estados ($E_4 - E_2$). Assim:

$$\Delta E = E_4 - E_2 = h \nu_{42}$$

Conversão de luz

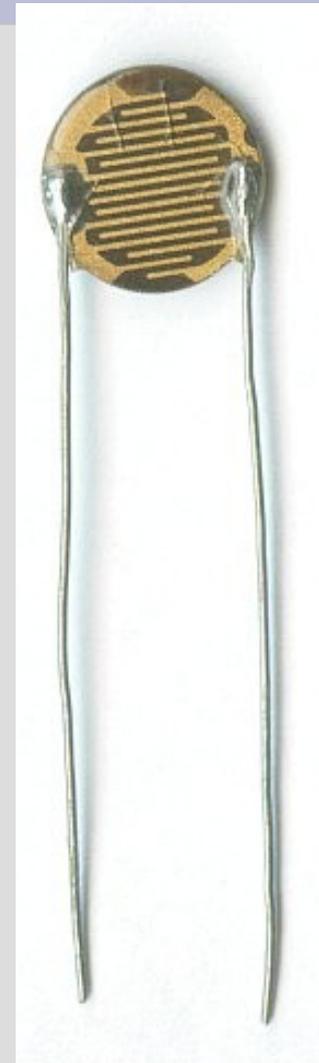
- Detecção de luz
 - Fotodiodos,
 - Fototransistores,
 - Células fotomultiplicadoras
 - Fotoresistores
- Produção de energia
 - Células solares

Efeito da luz sobre um semi-condutor

- Como vimos anteriormente, a absorção de radiação envolve transições entre estados energéticos do material
- No caso de semi-condutores por exemplo, se a energia do fóton for suficiente (ou seja, maior que E_{gap}), ele poderá ser absorvido promovendo um elétron da banda de valência para a banda de condução.
- Isto produz dois portadores de carga: um elétron livre (n) e um buraco (p).
- Logo, a condutividade de um semi-condutor deve ser influenciada pela presença de radiação → princípio de funcionamento do **fotoresistor**.

Fotoresistores

- Semi-condutores intrínsecos ou extrínsecos com a habilidade de apresentar variações extremas da resistividade em função do fluxo luminoso incidente.
- Exemplo: CdS, CdSe
 - 100 Ω em luz brilhante
 - 10 M Ω na escuridão

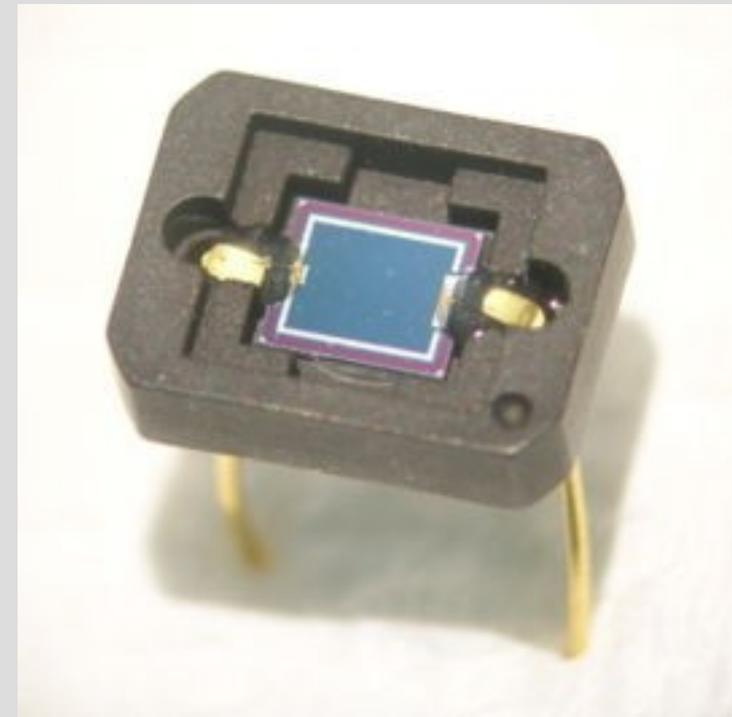


Efeito da luz sobre uma junção pn

- Como no caso do semi-condutor isolado, luz incidindo sobre uma junção pn também pode gerar portadores de carga.
- Se o evento de absorção ocorrer na zona de depleção ou a um comprimento de difusão dela, os portadores serão acelerados pelo campo elétrico característico desta zona, produzindo uma corrente elétrica.
- Princípio de funcionamento do **fotodiodo** (e por consequência, das células solares)

Fotodiodos

- Fotodiodos podem ser operados sem a aplicação de tensão (*zero bias*) ou em polarização reversa (*reverse bias*).
- No primeiro caso, chamado de modo fotovoltaico, a luz produz uma corrente elétrica (efeito fotovoltaico).
- No segundo caso, chamado de modo fotocondutivo, a polarização reversa induz pouca corrente (a corrente de saturação), porém ela expande a zona de depleção, aumentando a sensibilidade do dispositivo.
- Fotodiodos trabalhando no modo fotovoltaico tem melhor relação sinal/ruído, porém o tempo de resposta é melhor no modo fotocondutivo pois sua capacitância é menor.



Fotodiodos de avalanche

- Um ganho adicional de sensibilidade pode ser obtido operando-se o fotodiodo em uma tensão reversa próxima da tensão de quebra do dielétrico (proximadamente de 100 a 200V no silício).
- Os portadores gerados por um fóton podem induzir o que se chama de uma quebra em cascata, onde eles vão sucessivamente promovendo mais elétrons da banda de valência para a banda de condução e o seu número é multiplicado.
- Ganhos típicos dos fotodiodos de avalanche são de 100 a 1000 elétrons/fóton absorvido.
- Ganhos ainda maiores podem ser obtidos operando-se o fotodiodo acima da tensão de quebra do dielétrico → exemplo, contadores Geiger.

Fotodiodos - materiais

Material	Faixa de comprimentos de onda
Silício	190 a 1100 nm
Germânio	400 a 1700 nm
$(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{As}$	800 a 2600 nm
PbS	< 1000 a 3500nm

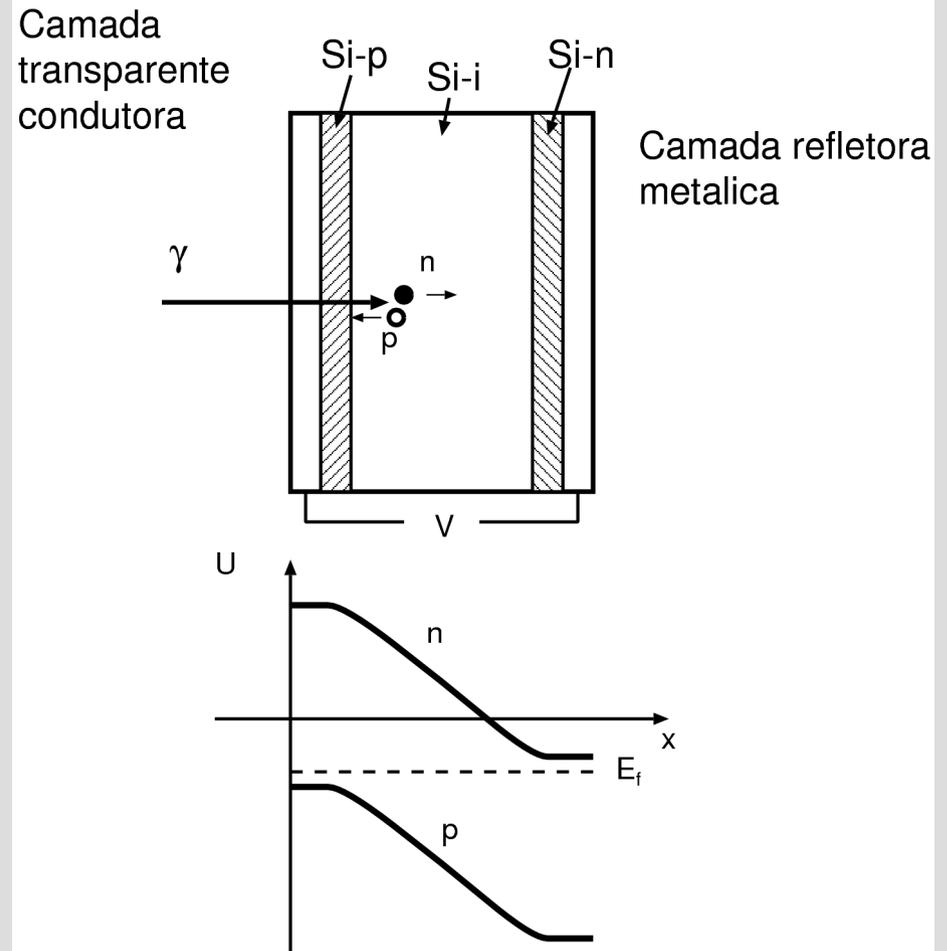
O silício tem gap maior que o germânio, o que resulta em melhor relação sinal/ruído, porém o germânio pode ser usado para comprimentos de onda na faixa do μm .

Células solares

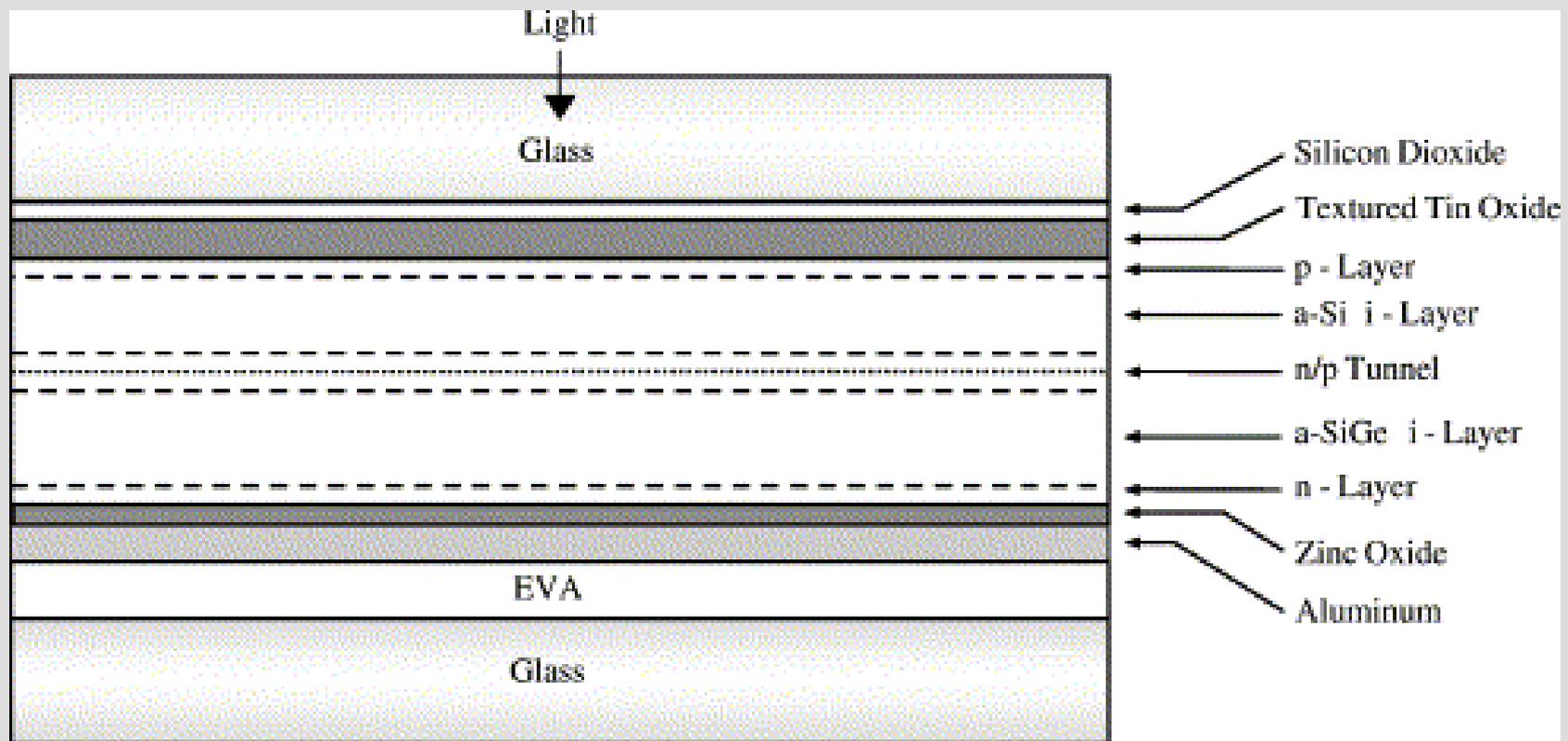
- Tecnicamente são fotodiodos com uma grande área para captura de fótons, dedicados à produção de energia elétrica em larga escala.
- Células solares são encontradas em quatro gerações de desenvolvimento
 - 1ª geração (wafer de silício, 86% do mercado)
 - 2ª geração (filmes finos semi-condutores, p-Si, a-Si, CdS/Cu(In,Ga)Se₂ - CIGS, CdS/CdTe)
 - 3ª geração (fotoeletroquímicas, orgânicas, poliméricas, nanocristais)
 - 4ª geração (camadas multi-espectrais de polímeros com nanocristais)

Representação esquemática de uma CS

- Geralmente são arranjos de de junções p-i-n.
- As três camadas em contato ajustam seus níveis de energia para equalizar a energia de Fermi (equilíbrio eletrônico).
- Surge um gradiente de potencial que acelera os portadores de carga criados na camada i pelo fóton incidente.
- Se o circuito for fechado surgirá uma corrente proporcional à taxa de conversão de fótons em pares elétron-buraco.



Uma célula solar real (de 2a geração)



Fonte: D. E. Carlson "Monolithic amorphous silicon alloy solar modules" *Solar energy materials & solar cells* v. **78** (2003) pp. 627-645.

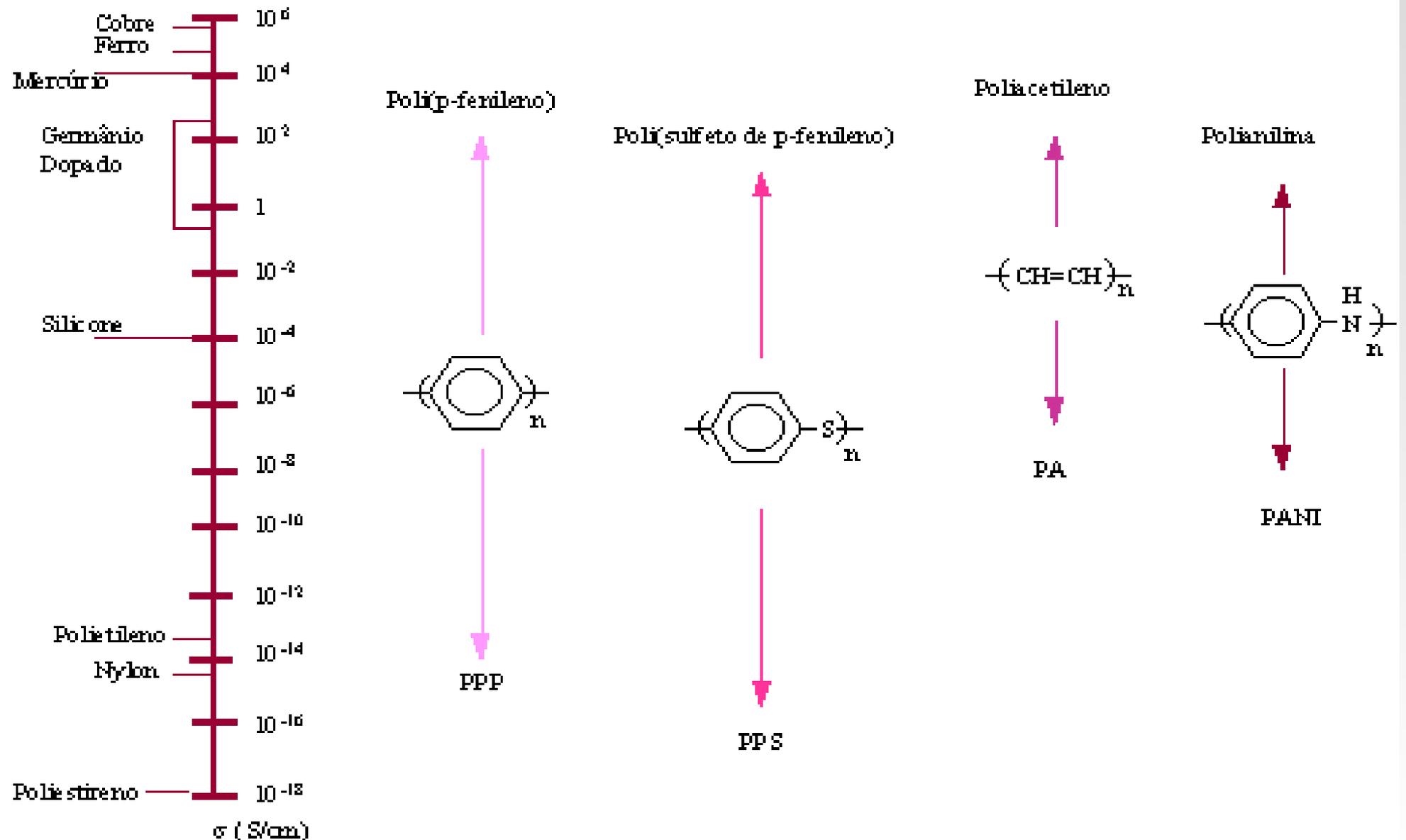
Uma célula solar real (de 2ª geração) - descrição

- A camada texturizada de SnO submicrocristalino tem por objetivo espalhar a luz para o interior da célula aumentando a eficiência.
- A junção frontal é obtida depositando ~10 nm de a-SiC dopado com B, ~160 nm de a-Si e então ~10 nm de silício microcristalino ($\mu\text{c-Si}$) dopado com P.
- A junção posterior é obtida depositando ~10 nm de a-SiC dopado com B, ~100nm de uma liga amorfa de Si e Ge e ~10nm de a-Si dopado com P.
- A função da junção pn central é formar uma camada de recombinação (pn tunnel) que conecta eletricamente a junção frontal à junção posterior em série.
- Abaixo disto é depositada uma camada altamente refletora formada por ~100nm de ZnO e ~300nm de Al.
- A proteção contra o ambiente é feita com uma camada de acetato de vinil etileno (EVA) e duas placas de vidro resistente ao choque térmico de 3mm de espessura.
- As camadas de silício amorfo são na realidade uma liga de silício com hidrogênio, contendo varios atomos % de H.

Células solares poliméricas (de 3ª geração)

- Apesar da liderança de mercado, as células solares da 1ª geração ainda possuem graves limitações, que restringem a expansão da tecnologia solar na rede de produção de energia:
 - Restrições devidas à massa das estruturas (críticas em aplicações espaciais)
 - Restrições de custo de produção (requer silício refinado em grandes quantidades)
- Esta é a justificativa para o desenvolvimento de pesquisa científica em tecnologias alternativas, dentre as quais, as células solares poliméricas.

Polímeros condutores



Polímeros conjugados

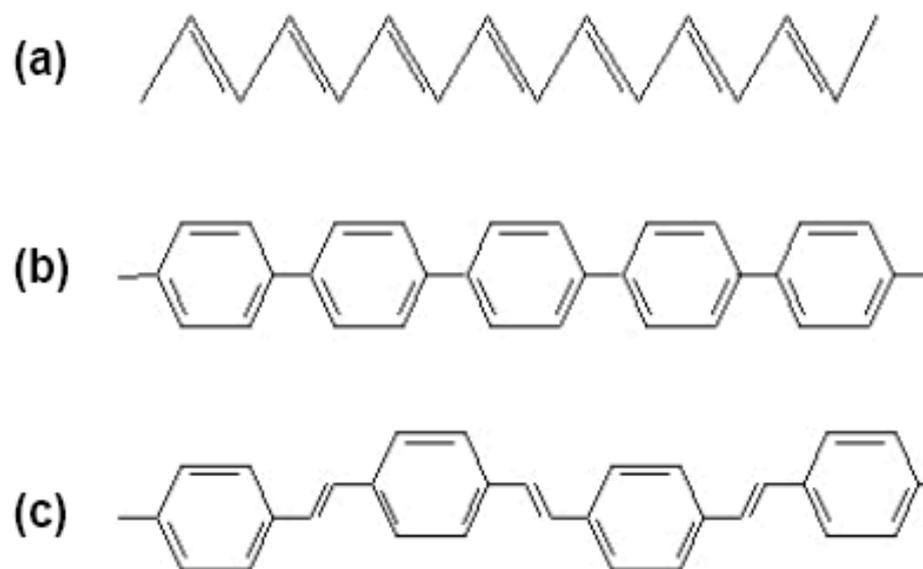


Figura 1.1. Segmentos das estruturas químicas dos polímeros conjugados: (a) Poliacetileno, (b) Polifenileno e (c) Poli(fenileno-vinileno).

Polímeros que apresentam ligações duplas conjugadas ao longo da cadeia. Na conjugação as ligações entre átomos de carbono são alternadamente simples e duplas.

Polímeros conjugados e condução elétrica

- Cada ligação contém uma ligação “sigma” (σ) que forma uma ligação química forte. Por outro lado, cada ligação dupla contém uma ligação “pi” (π) menos fortemente localizada e, por isso, mais fraca.
- Entretanto, não basta que o polímero tenha ligações duplas conjugadas. Para que ele se torne condutor elétrico, tem que ser perturbado, tanto por meio da remoção de seus elétrons (oxidação) como por meio da inserção de elétrons (redução).

Dopagem de polímeros

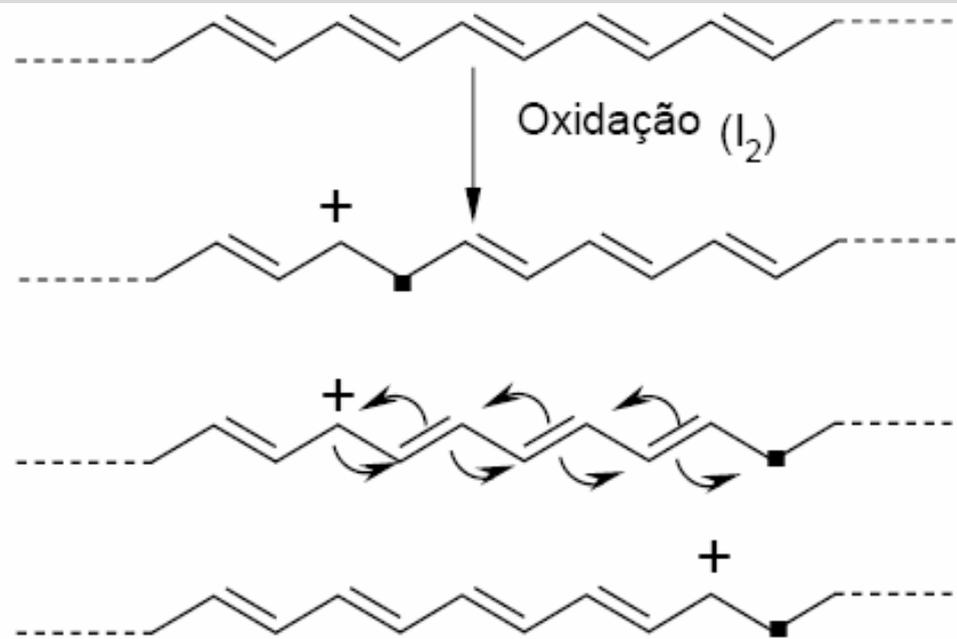


Figure 6 - Migração de um cátion radical no PA, ao mesmo tempo que ocorre a migração dos elétrons localizados nas duplas ligações

Estrutura eletrônica dos polímeros condutores

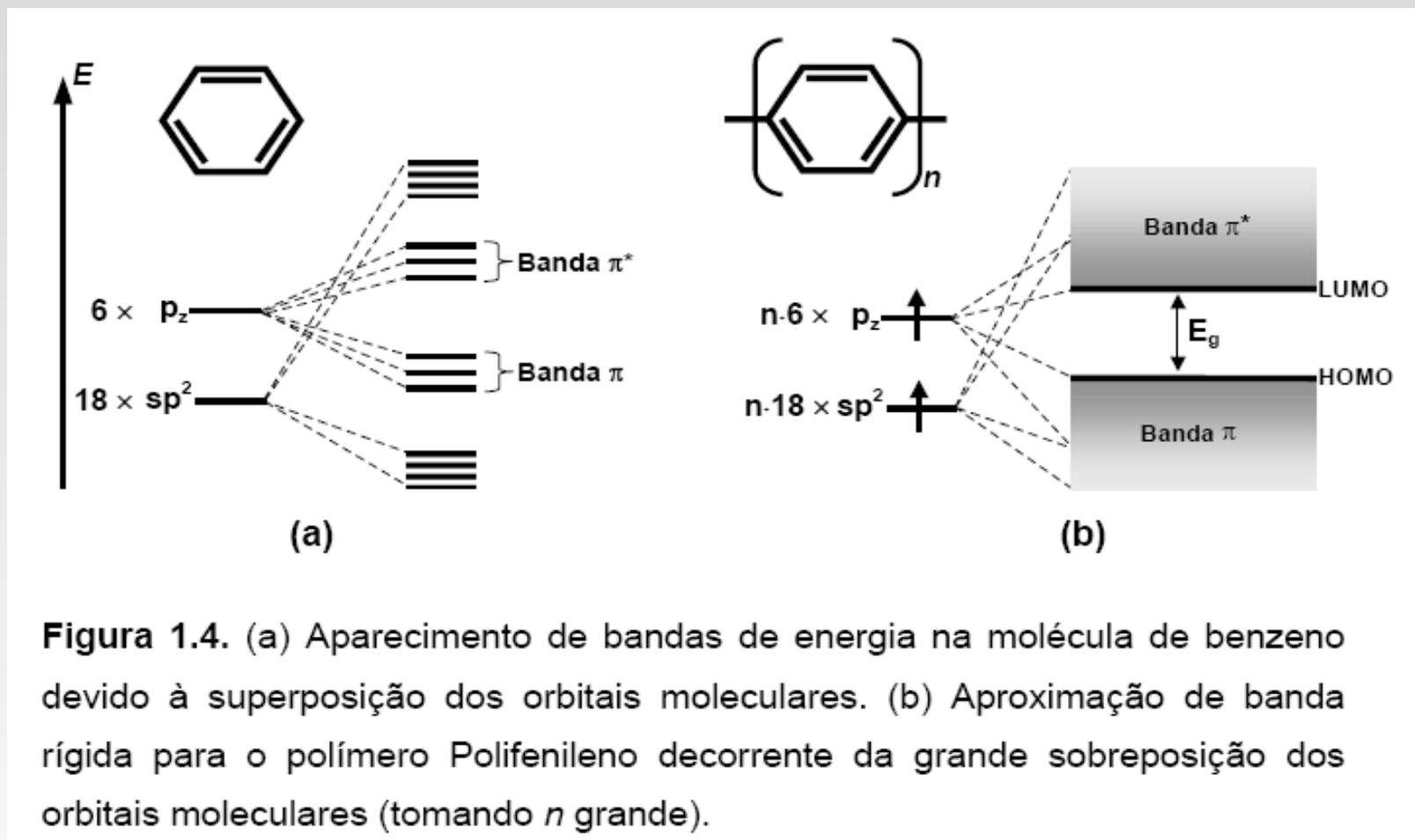
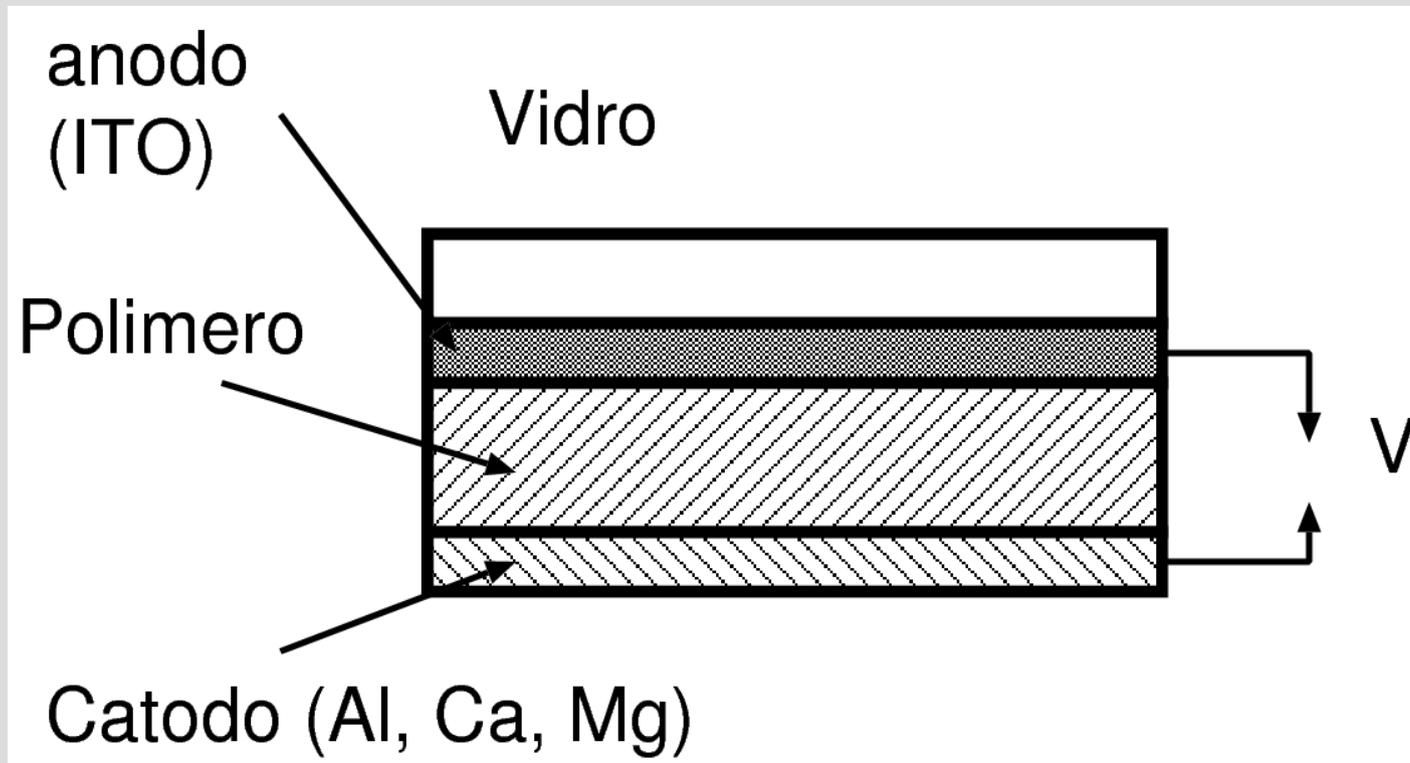


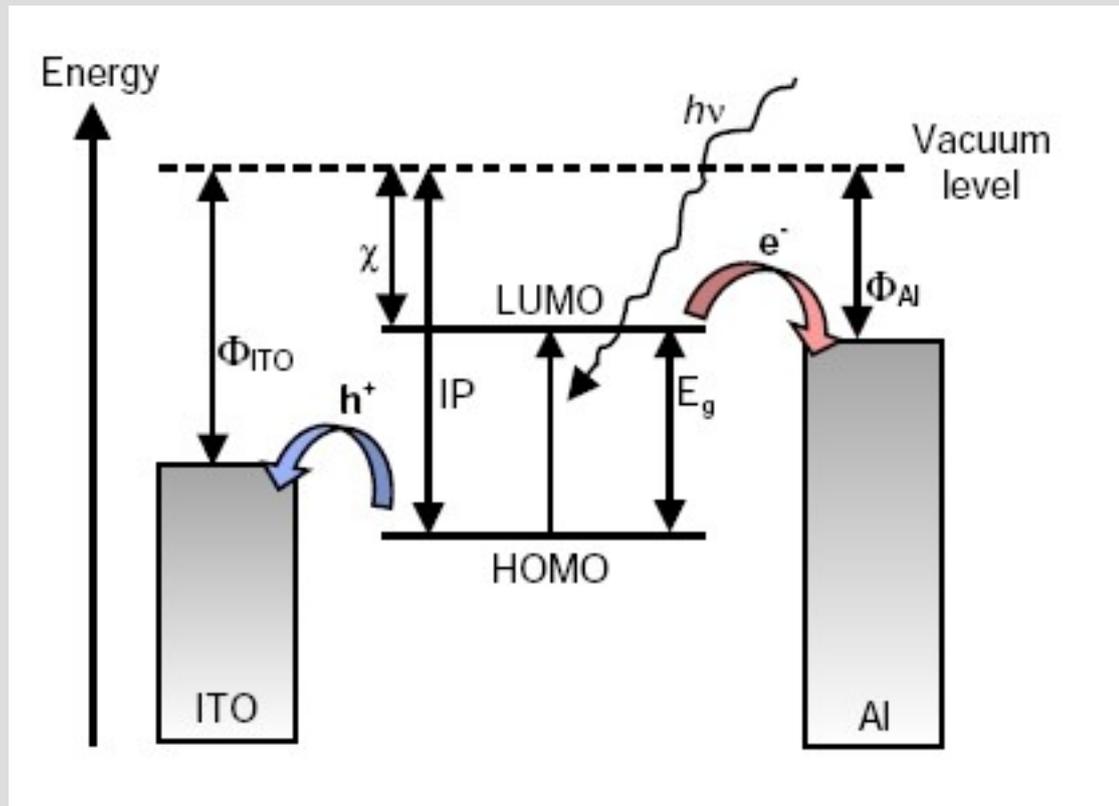
Figura 1.4. (a) Aparecimento de bandas de energia na molécula de benzeno devido à superposição dos orbitais moleculares. (b) Aproximação de banda rígida para o polímero Polifenileno decorrente da grande sobreposição dos orbitais moleculares (tomando n grande).

Células solares poliméricas (de 3^a geração) - princípios



ITO: Óxido de índio e estanho

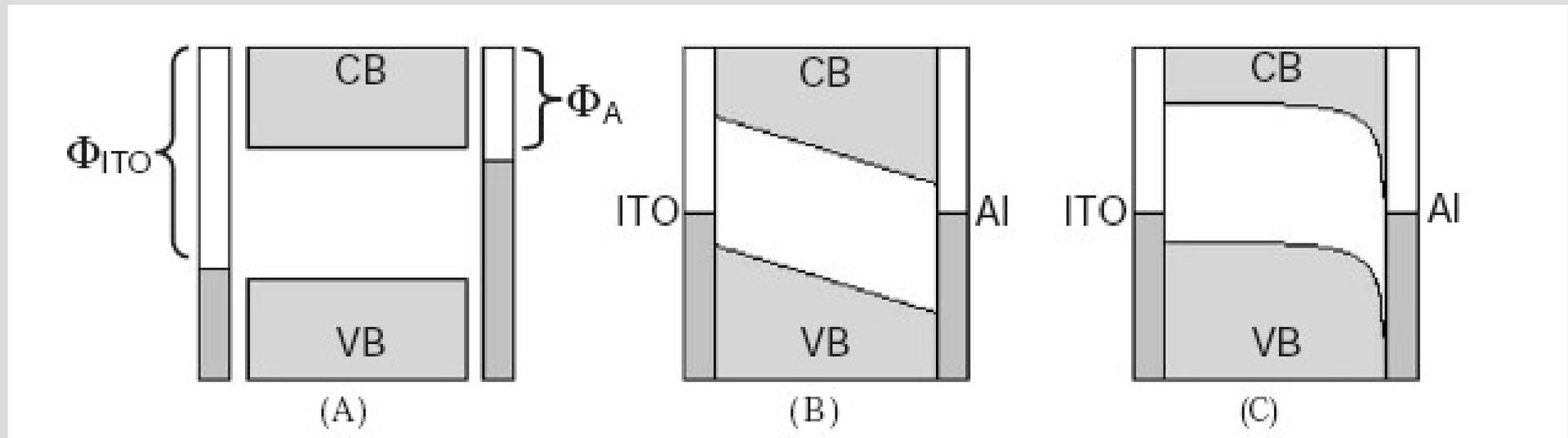
Células solares poliméricas (de 3ª geração) - princípios



ITO: Óxido de índio e estanho
HOMO - Maior orbital molecular ocupado
LUMO - Menor orbital molecular desocupado
 Φ_{ITO} - Função-trabalho do ITO
 Φ_{Al} - Função-trabalho do Alumínio
 h^+ - buraco

Fonte: H. Spanggaard e F. C. Krebs "A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaic cells" *Solar Energy Materials & Solar Cells* v. **83** (2004) pp. 125-146.

Células solares poliméricas (de 3^a geração) - princípios



(A) – Célula desconectada

(B) – Célula curto-circuitada, com polímero isolante.

(C) – Célula curto-circuitada, com polímero condutor (mecanismo de condução por propagação de buracos)

Fonte: H. Spanggaard e F. C. Krebs “A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaic cells” *Solar Energy Materials & Solar Cells* v. **83** (2004) pp. 125-146.

Efeito fotoelétrico e a função-trabalho

- Superfícies condutoras emitem elétrons quando luz de energia ($h\nu$) maior que um determinado valor, chamado de função de trabalho (Φ), incide sobre elas. Observa-se experimentalmente que a energia cinética máxima dos elétrons emitidos é

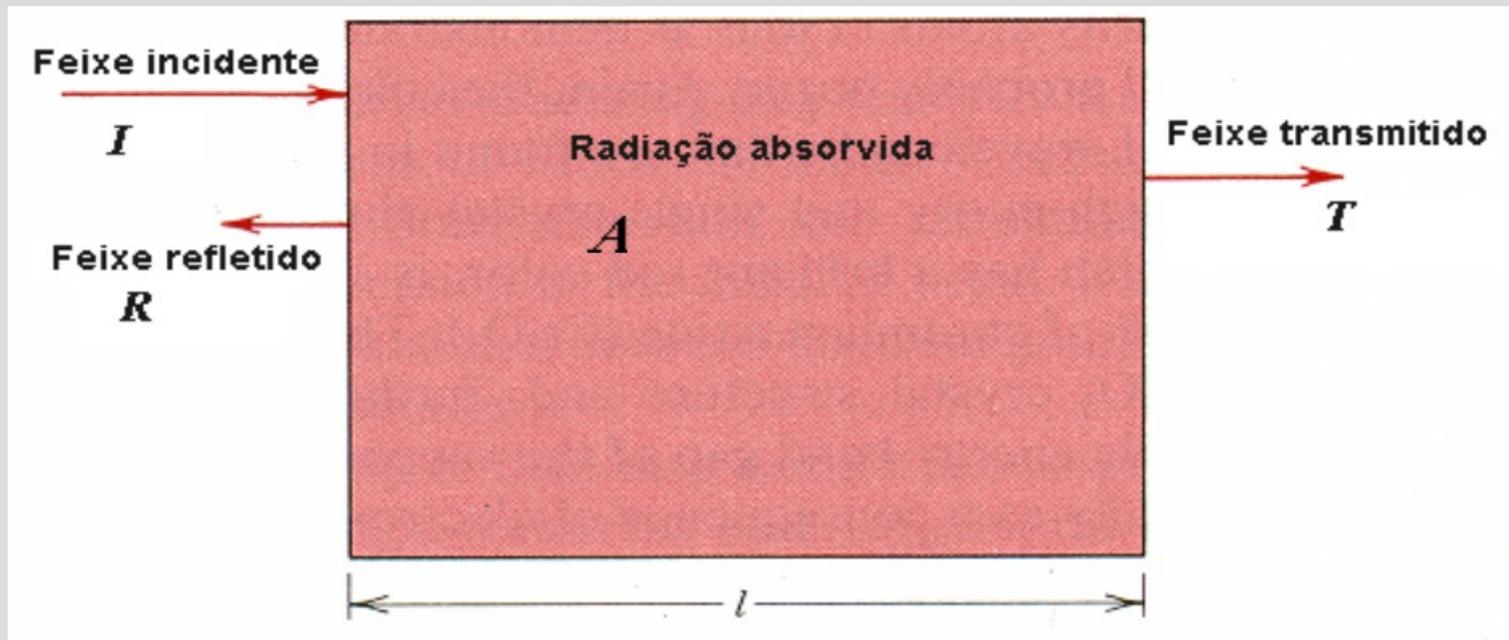
$$K_{\max} = h\nu - \Phi.$$

- ✓ Φ é função do material, sendo a energia mínima necessária para liberar um elétron do metal, ou seja, a diferença de energia entre o nível de Fermi e o potencial do vácuo.
- ✓ K_{\max} aumenta linearmente com a frequência da luz incidente, não dependendo da sua intensidade.
- Se ν é mantido constante, a magnitude da corrente dos elétrons emitidos é proporcional à intensidade da luz incidente.
- Entre a incidência da luz e a emissão dos elétrons transcorre um intervalo de tempo muito pequeno ($< 10^{-9}$ s).
- Em 1905, utilizando a descrição quântica da luz, Albert Einstein apresentou a teoria do Efeito Fotoelétrico; por essa teoria, que prova a natureza quântica da luz, ele recebeu em 1922 o prêmio Nobel de física.

Fim da 1^a parte

Interação da luz com a matéria

- Transmissão, reflexão e absorção



$$I_0 = I_R + I_A + I_T$$

Interação da luz com a matéria

- Definimos:

- Transmitância (T)

$$T = \frac{I_T}{I_0}$$

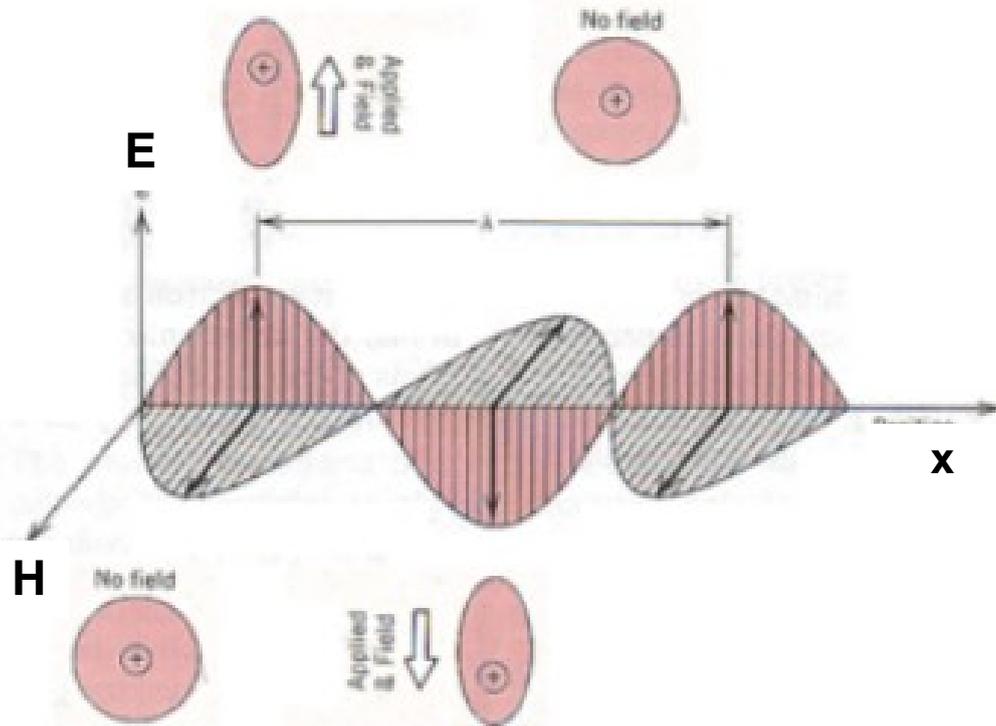
- Reflectância (R)

$$R = \frac{I_R}{I_0}$$

- Absorvância (A)

$$\frac{I_A}{I_0} \equiv A = 1 - T - R$$

Interação da luz com a matéria – polarização eletrônica



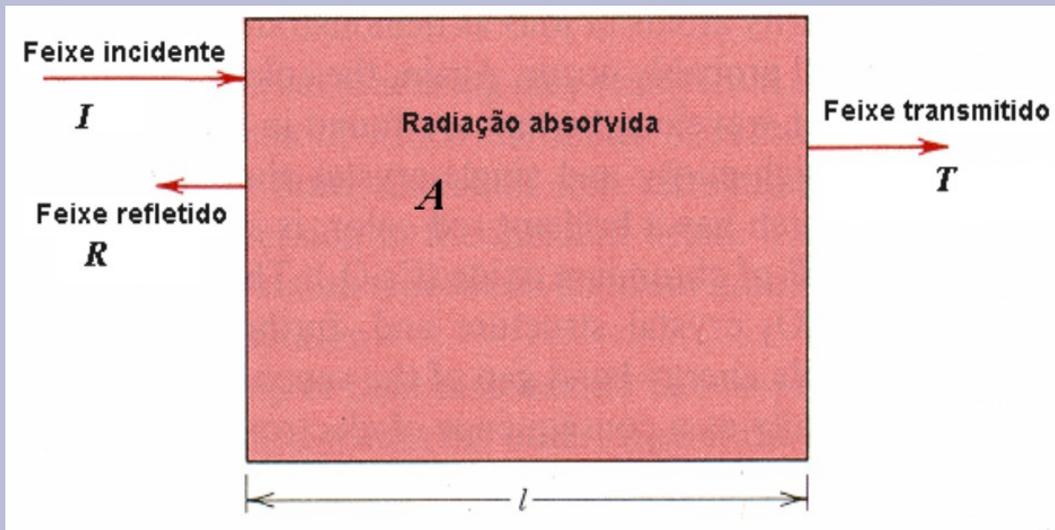
Duas conseqüências da polarização elétrica

- parte da energia da radiação pode ser absorvida.
- a velocidade de propagação da onda diminui quando ela atravessa o meio → refração.

Velocidade de propagação da luz em um meio material:

$$v = \frac{1}{\epsilon \mu} = \frac{c}{\epsilon_r \mu_r}$$

Transmissão de luz



- Transmissão da luz por incidência normal através de um meio transparente no qual existe reflexão nas duas faces (aquela em que a luz incide, e aquela por onde a luz sai) e absorção pelo meio.

$$I_T = I_0 (1 - R)^2 \exp(-\beta l) \quad \beta \text{ é o coeficiente de absorção do meio.}$$

se R for desprezível, temos :

$$I_T = I_0 \exp(-\beta l) \quad (\text{lei de Beer-Lambert})$$

Exercício

Relacione a intensidade luminosa ao número de fótons com um dado comprimento de onda λ , derive a equação de Beer-Lambert em relação à variável da distância (l) e dê uma interpretação física para o coeficiente de absorção do meio (β).

Transmissão de luz

- Como mencionado anteriormente, a luz é um meio muito eficiente de transmissão de informações.
- Para isto é necessário que a luz seja transportada (transmitida) de um ponto a outro.
 - Refração
 - Reflexão
 - Interferência
 - Difração
 - Dispersão

Refração

- A velocidade de propagação da luz em um sólido transparente (v) é menor que a velocidade de propagação da luz no vácuo (c) ou no ar. Por essa razão, o feixe de luz muda de direção na interface de um sólido com o vácuo ou com o ar.
- O índice de refração de um material é definido como :

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\sqrt{\epsilon \mu}}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = \sqrt{\epsilon_r \mu_r}$$

- O valor do termo ($\epsilon_r \mu_r$) (também chamado de constante dielétrica eletrônica) depende do número de elétrons que interagem com a luz por unidade de comprimento e de suas polarizabilidades.

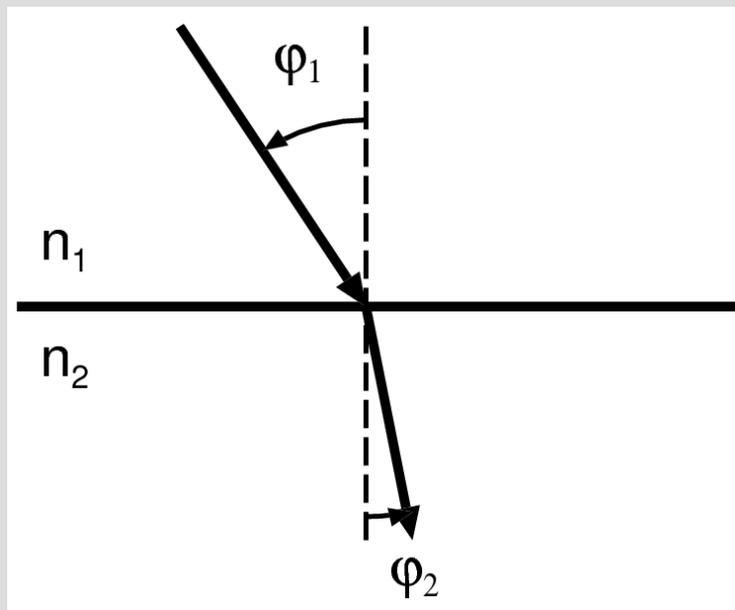
Índices de refração

- Índices de refração elevados são favorecidos por :
 - ✓ Fatores de empacotamento elevados (= altas densidades)
 - ✓ Massas atômicas ou moleculares elevadas
 - ✓ Presença de íons facilmente polarizáveis

Material	Composição	Densidade	n
Quartzo	SiO ₂	2,65	1,544 - 1,553
Cristobalita	SiO ₂	2,32	1,484 - 1,487
Tridimita	SiO ₂	2,28	1,469 - 1,471
Sílica Vítreo	SiO ₂	2,20	1,46
Al ₂ O ₃ (córindon)	Al ₂ O ₃	3,80	1,76
		Raio do Ânion (Å)	
Williaumita	NaF	1,33	1,336
Halita	NaCl	1,81	1,554

Lei de Snell-Descartes

- A lei de Snell-Descartes fornece uma relação simples entre o ângulo de refração de um feixe de luz atravessando uma interface entre dois meios:



$$\frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2} = \frac{n_2}{n_1}$$

Obs.: Como ε_r depende da frequência (vide aula dielétricos), o índice de refração também dependerá → dispersão

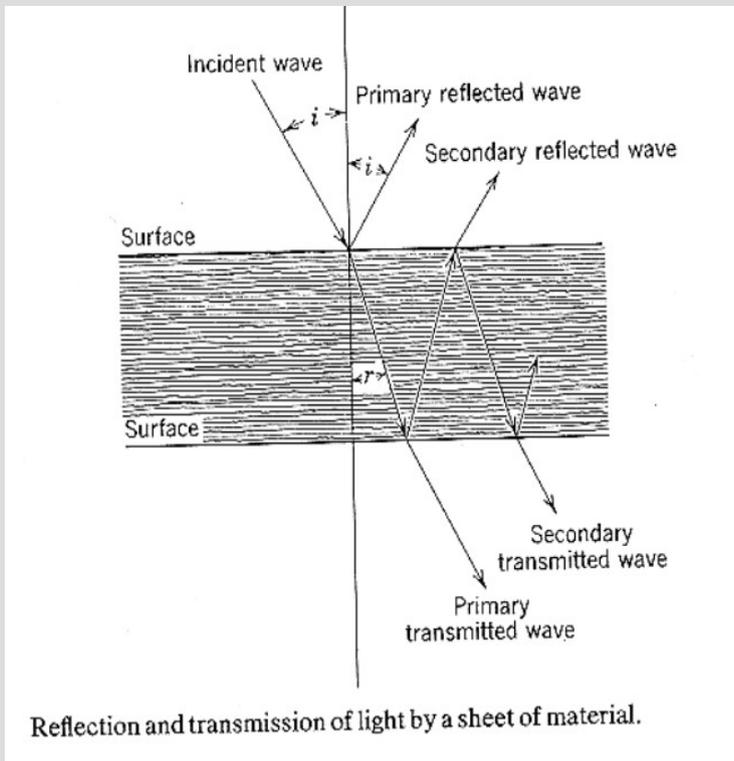
Reflexão

Quando a luz passa de um meio, com índice de refração n_1 , para outro meio, com índice de refração n_2 , parte da luz é refletida na interface entre os dois meios, mesmo se ambos forem transparentes.

A **refletividade** (R) é dada por :

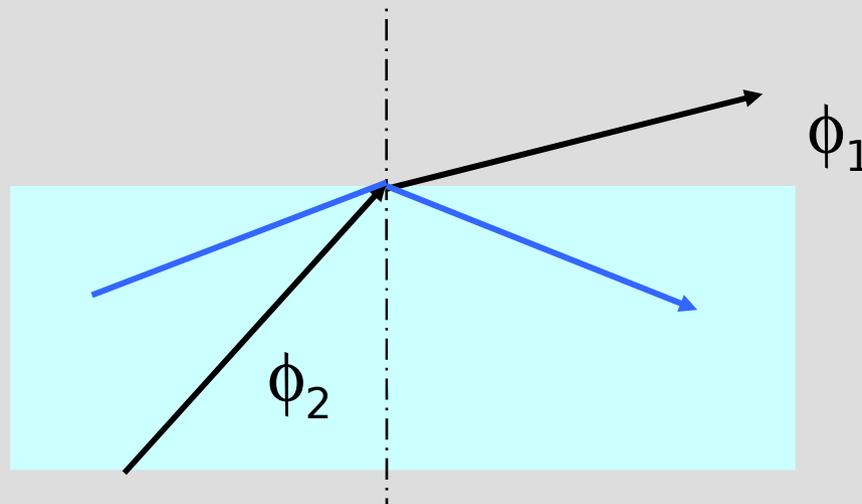
$$R = [(n_2 - n_1) / (n_2 + n_1)]^2$$

Obs.: Esta fórmula só é válida para a incidência normal da luz (isto é, quando o feixe é perpendicular à superfície)



Reflexão total

Quando a luz passa de um meio mais denso (= com maior índice de refração) para um meio menos denso (= com menor índice de refração) o feixe é desviado da direção perpendicular para um ângulo mais rasante à superfície em relação ao do feixe incidente. Se o ângulo incidente ultrapassar um determinado valor crítico, o feixe de luz será totalmente refletido na superfície e não deixará o meio mais denso → reflexão total. Este fenômeno é aproveitado na construção de fibras ópticas.

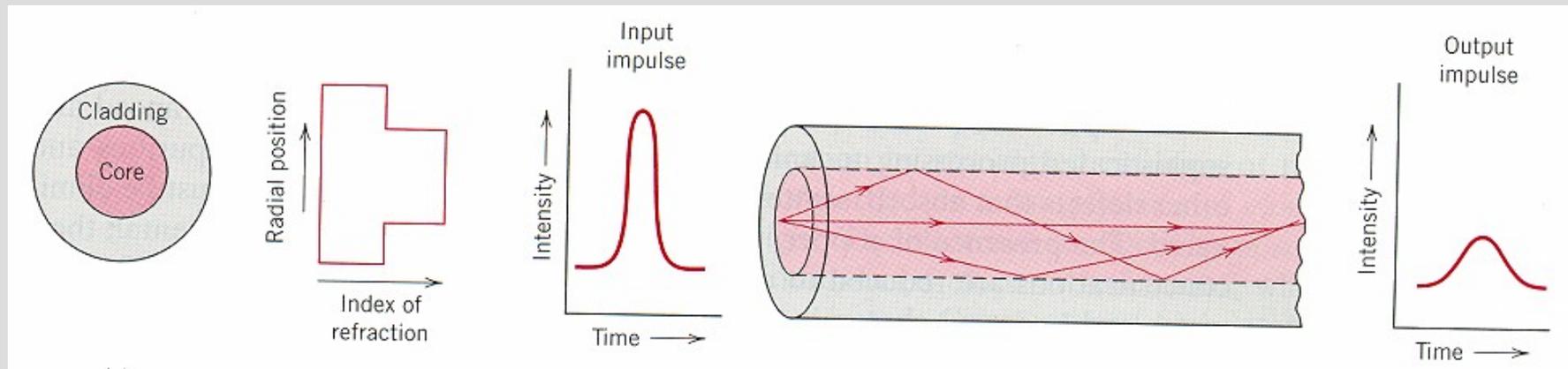


Fibras ópticas

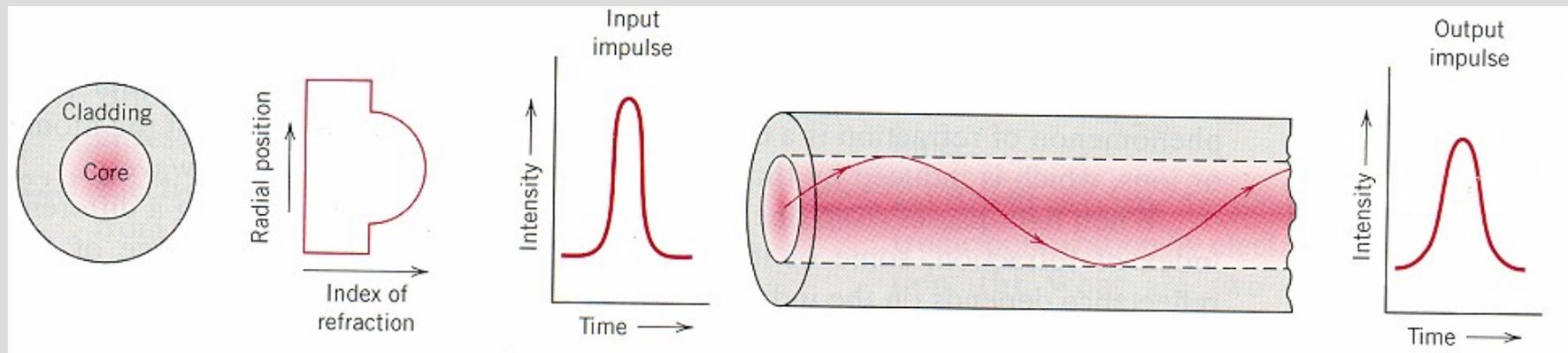
- São fibras poliméricas ou de sílica desenhadas para transportar luz entre suas extremidades.
- Para fibras de grande diâmetro ($>10\mu\text{m}$) a propagação da luz pode ser compreendida como uma consequência da reflexão total do feixe incidente.
- Fibras de pequeno diâmetro devem ser tratadas como guias de onda e são estudadas por meio da solução das equações de Maxwell (eletrodinâmica clássica).

Fibras ópticas

Fibra óptica tipo degrau (step)



Fibra óptica tipo gradiente (graded)



Exercício

Fibras ópticas são dispositivos nos quais as propriedades ópticas dos materiais empregados tem importância fundamental. O fenômeno mais relevante neste caso é o da reflexão total. Vamos discutir isto em maior detalhe com base no seguinte exercício:

a. calcule uma expressão para o ângulo crítico de reflexão total em função dos índices de refração, n_1 e n_2 de dois meios transparentes (suponha que n_2 (núcleo) $>$ n_1 (casca)).

b. a tecnologia de fibras ópticas trabalha com um índice, chamado de "abertura numérica", definido como $AN = \sqrt{(n_2)^2 - (n_1)^2}$. Com base na expressão obtida em a) interprete o significado físico deste parâmetro.

c. fibras ópticas podem ser fabricadas de materiais cerâmicos (p. ex., vidro no núcleo, $n_2 = 1,493$ e vidro dopado com boro na casca, $n_1 = 1,490$) ou materiais poliméricos (p. ex., PMMA no núcleo, $n_2 = 1,49$ e PTFE na casaca, $n_1 = 1,36$). Como se pode ver a abertura numérica de fibras poliméricas é muito maior que a de fibras cerâmicas. Mesmo assim a atenuação em fibras poliméricas é cerca de 100 vezes mais intensa que nas fibras cerâmicas, por outro lado a atenuação em fibras poliméricas pode ser consideravelmente reduzida pelo uso de polímeros fluorados também no núcleo. O que pode justificar este comportamento (dica: a frequência de vibração correspondente a ligações -C-H se situa na faixa do infravermelho próximo, já a das ligações -Si-O-Si- e -C-F se situam no início da faixa do ultravioleta)?

Fonte: Prof. Dr. Júlio R. Bartoli, FEQ/UNICAMP

Geração de luz

- Luz pode ser gerada por diversos processos.
 - Filamentos incandescentes
 - Arcos voltaicos (Lâmpadas halogêneas)
 - Plasma (lâmpadas fluorescentes)
 - Eletroluminescência (LEDs, Diodos laser)
- No contexto da opto-eletrônica, apenas a eletroluminescência tem importância fundamental.
- Por limitação de espaço iremos nos restringir aqui apenas aos LEDs.

Fotoluminescência e semi-condutores

- Em princípio o processo de recombinação de um elétron livre e um buraco pode resultar na emissão de um fóton com energia mínima E_{gap} .
- No caso de junções pn com polarização direta eventos de recombinação estão acontecendo a todo momento. Porque então alguns diodos não emanam uma luz contínua como no caso dos LEDs?

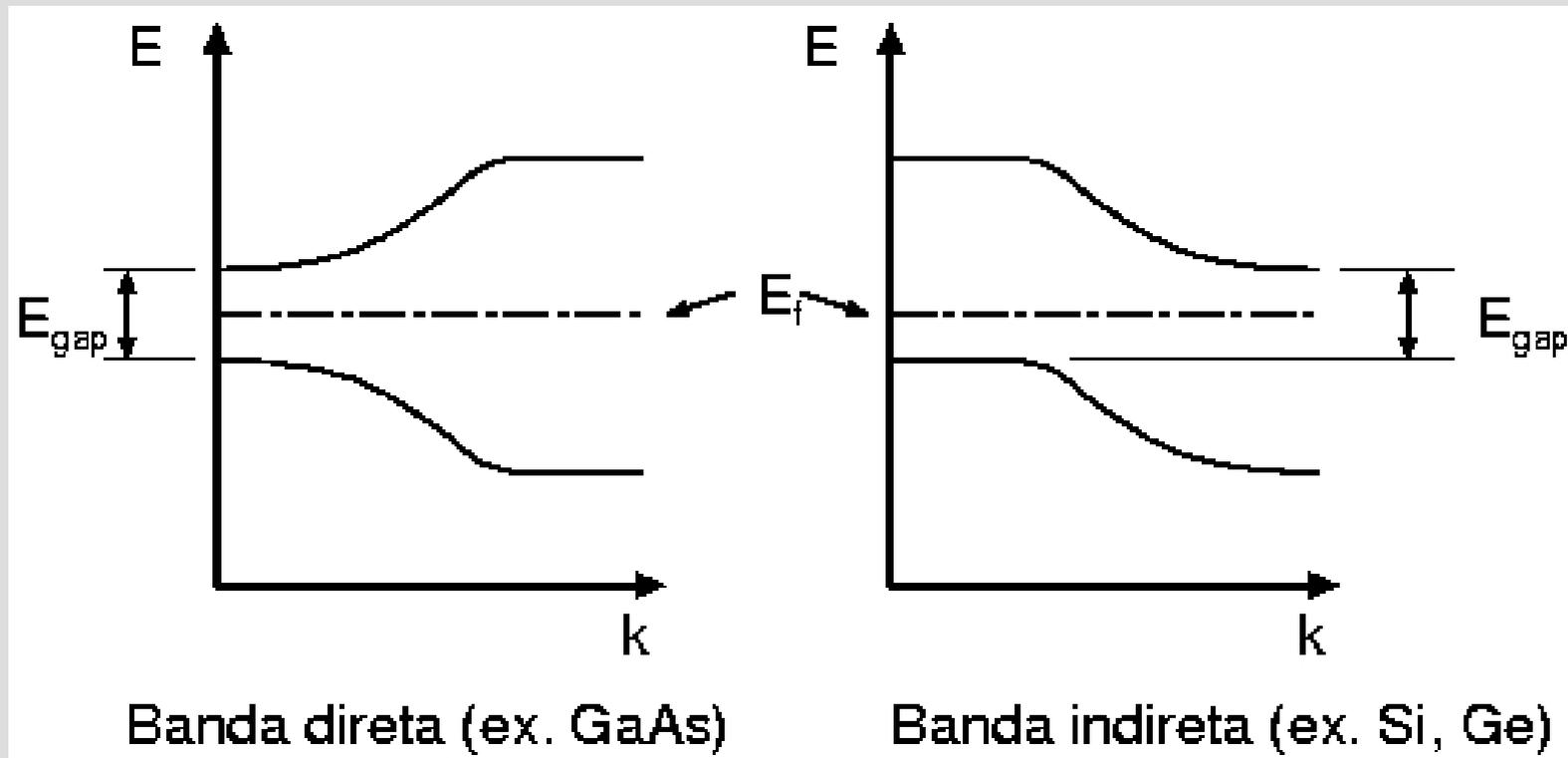
Semi-condutores de banda proibida direta e indireta

- A resposta a esta pergunta envolve uma consideração especial a respeito da estrutura eletrônica dos semi-condutores.
- Devido à natureza ondulatória dos elétrons, sua energia é função de um vetor de onda (\vec{k}) .
- A estrutura de bandas do semi-condutor (na verdade, de qualquer material) também será função deste vetor de onda.

Semi-condutores de banda direta e indireta

- A relação das bandas de valência e de condução com o vetor de onda separa os semi-condutores em duas classes:
 - Semi-condutores de banda direta → o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução situam-se no mesmo vetor \vec{k}
 - Semi-condutores de banda indireta → o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução situam-se em diferentes vetores \vec{k}

Semi-condutores de banda direta e indireta



Representação esquemática da estrutura eletrônica de semi-condutores de banda direta e indireta.

Semi-condutores de banda indireta

- O vetor de onda de uma onda representa o momento linear carregado por ela. Uma transição entre vetores de onda diferentes, portanto, requer uma mudança de momento linear do elétron.
- A conservação de momento portanto obriga a emissão de uma partícula com momento suficiente (igual à diferença dos dois vetores de onda). Fótons não carregam momento suficiente para atender a este requisito.
- Os eventos de recombinação em um semi-condutor de banda indireta geralmente envolvem a emissão de um fônon na superfície ou em defeitos cristalinos e são, portanto, **não radiativas**. Eles, portanto, não podem ser geralmente usados na fabricação de LEDs.

Dislocation Engineered LEDs

- Silício e germânio, portanto, não são materiais eficientes para a produção de luz.
- Praticamente 90% do mercado de semi-condutores, entretanto, baseia-se em dispositivos de silício.
- Isto levou à pesquisa de soluções para o problema de construir LEDs compatíveis com a tecnologia do silício.
- Uma das técnicas mais criativas é a introdução controlada de um anel de discordância no silício, cujo campo de deformação eleva a energia da banda de condução em até 0,75 eV.
- A tecnologia é complexa, mas em palavras simples podemos dizer que os portadores ficam confinados no interior do anel, sendo impedidos de atingir os centros onde poderiam recombinar por uma transição não radiativa → emissão de fótons → DELEDs.

Organic LEDs (OLEDs)

- Assim como no caso das células solares poliméricas, polímeros condutores podem ser usados na geração de luz por eletroluminescência → OLEDs
- Os polímeros condutores passaram a ser considerados como uma nova classe de materiais, por combinarem a flexibilidade e a facilidade de processamento típicas dos polímeros com as propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas de metais e semicondutores.
- Em termos tecnológicos, esses polímeros tornam realidade várias aplicações que seriam impossíveis com outros tipos de materiais, ou proporcionam a redução de custos de produtos já existentes.

OLEDs - Aplicações



Bibliografia

- Básica (muito limitada)
 - Callister, Cap. 22
- Intermediária
 - Resende, S. M. “A física de materiais e dispositivos eletrônicos” Editora da UFPE, Recife (1996), Cap. 8.
 - Rosenberg, H. M. “The solid state” Oxford Science Publ., 3rd ed., Oxford Univ. Press – Oxford (1988), Cap. 10.
 - Rangel, A.; Oliveira, A. & Marzano, E. L. “Polímeros semi-condutores” seminário apresentado à disciplina de pós-graduação PMT-5854 “Tecnologia de polímeros” ministrada pelo Prof. Dr. Hélio Wiebeck.
- Avançada
 - Artigos de revisão citados durante a aula.
 - Homewood, K. P. & Lourenço, N. A. “Light from Si via dislocation loops” *Materials Today* vol 8 (2005) pp. 34-39.

Leituras adicionais

- <http://en.wikipedia.org/wiki/LED> (acesso em 28/05/2007)
- http://en.wikipedia.org/wiki/Indirect_bandgap (acesso em 28/05/2007)
- http://en.wikipedia.org/wiki/Direct_band_gap (acesso em 28/05/2007)
- http://en.wikipedia.org/wiki/Optical_fibers (acesso em 28/05/2007)
- http://en.wikipedia.org/wiki/Solar_cells (acesso em 28/05/2007)