

Características eletrônicas, síntese e aplicações de pontos quânticos

Alan Abdalad Vianna^{*1}, Ângelo Augusto Santos Marcolin^{† 1}, Bruno Sardinha Alves Pereira^{‡ 1}, Caroline Teixeira Lisboa^{§ 1}, Vitor Gabriel Fernandes^{¶ 1}, Vinícius Rodrigues Costa^{|| 1}, and Yasmin Michelin dos Santos^{** 1}

¹*Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 12602-810, Lorena, SP, Brasil*

7 de junho de 2017

Resumo

Introduza um resumo aqui.

Sumário

1	Introdução	2
2	Introdução à Mecânica Quântica e Física do Estado Sólido	3
2.1	Rede Cristalina	4
2.1.1	Rede de Bravais	4
2.1.2	Rede Recíproca	4
2.1.3	Primeira zona de Brillouin	5
2.2	Equação de Schrödinger e Análise da Partícula em uma Caixa	6
2.2.1	Hamiltoniano de um Cristal Perfeito	7
2.3	Potencial Periódico e Teorema de Bloch	9
2.3.1	Potencial Periódico	9
2.3.2	Teorema de Bloch	10
2.3.3	Condição de Contorno de Born-Von Karman	10
2.3.4	Prova do Teorema de Bloch	11

*alan@alunos.eel.usp.br

†angelo.marcolin@usp.br

‡bruno.sap@alunos.eel.usp.br

§caroline.tl@alunos.eel.usp.br

¶vitor.gf@alunos.eel.usp.br

||vinicius.rc@alunos.eel.usp.br

**yasmin.michelin@usp.br

2.4	Teoria de Bandas nos Sólidos	13
2.5	Condutores, semicondutores e isolantes	13
2.6	Semicondutores bulk	14
3	Desenvolvimento	17
3.1	Confinamento quântico e densidade de estados	17
	Referências	17

1 Introdução

De acordo com André Rezende [1], pontos quânticos são nanopartículas semicondutoras, que por terem o tamanho reduzido, se comportam como se estivesse sujeitas a um poço de potencial. Isso faz com que elétrons e buracos sofram um forte confinamento quântico nas três dimensões espaciais. Devido a esse confinamento, eles têm sua energia quantizada em valores discretos, como em um átomo, por isso também são chamados de átomos artificiais.

A história dessas nanopartículas começa em 1980 em um artigo publicado pelo físico russo, Ekimov. Seu trabalho foi baseado no estudo de efeitos quânticos de tamanho em cristais semicondutores microscópicos em três dimensões. Segundo Ekimov [2]:

"Apresentamos a descoberta e a espectroscopia de uma nova classe de objetos que exibem efeitos quânticos de tamanho: cristais microscópicos tridimensionais de compostos semicondutores crescidos em uma matriz dielétrica transparente."

Apesar de tratar como uma nova classe de objetos, Ekimov não os denomina nem os trata como pontos quânticos.

Durante seu estudo, ao realizar a absorção espectral de três amostras de cristais microscópicos com raios diferentes, observou uma dependência na posição espectral das linhas de absorção, onde supôs se tratar de um efeito quântico de tamanho ocorrido devido ao tamanho da partícula, e complementa:

"Tais portadores de carga na matriz dielétrica estão presos em um poço de potencial onde as paredes são limitadas pelo cristal microscópico."

Apesar de considerar esse poço de potencial simétrico e esférico, Ekimov não se aprofunda no tópico, deixando a discussão dos pontos quânticos como "um efeito quântico".

Foi apenas em 1984 que Louis Brus, ao apresentar uma relação entre o tamanho e o *gap* de energia das nanopartículas semicondutoras após aplicar um modelo esférico na função de onda de um semicondutor Bulk para uma partícula, começa a dar forma ao conceito que futuramente será denominado ponto quântico.

No artigo [3], Brus considera cristalitos suficientemente pequenos de modo que os níveis de energia Bulk não sejam válidos e afirma:

"Conforme os cristalitos se aproximam do tamanho da excitação 1S, as interações elétron-buraco com a superfície destes cristalitos dominam a dinâmica. Neste limite

molecular, a energia dependerá do tamanho e forma dos cristalitos e da natureza do material.”

Apesar dos avanços nos estudos de Brus, levou cerca de uma década para que o ponto quântico voltasse a ser estudado, quando Murray [4], durante seu estudo sobre evolução de propriedades de materiais pelo tamanho de cristalitos nanométricos, afirma que o regime de tamanhos intermediários dos cristalitos afetam o comportamento de materiais Bulk, emergindo a natureza discreta das propriedades moleculares deles.

O objetivo de Murray era estudar estes diferentes regimes para observar e, se possível, controlar certos comportamentos como efeitos ópticos de estados excitados altamente polarizados ou comportamento fotoquímico.

Já era conhecido que as propriedades físicas desses nanocristais semicondutores eram regidas por confinamentos espaciais de excitação e, apesar do progresso de certos semicondutores, a interpretação dos dados experimentais era complicada de ser analisada devido a problemas na superfície derivacional e baixa cristalinidade destes materiais.

Murray se concentrou na síntese e caracterização de nanocristais semicondutores de CdSe, devido às propriedades ópticas e eletroquímicas deste material, resultando futuramente em sínteses coloidais de compostos CdX (X= S, Se, Te) que permearam os estudos em pontos quânticos e suas aplicações.

As aplicações destes compostos foram se tornando cada vez mais amplas com o passar do tempo, porém, devido a toxicidade dos íons de Cádmio, ainda era inviável sua utilização na área biomédica.

A fim de melhorar a estabilidade dos núcleos de nanocristais para redução da toxicidade, passou-se a introduzir camadas de átomos de semicondutores com *gap* de banda maior para encapsular o núcleo das nanopartículas, formando então nanocristais núcleo-casca. Como consequência desta mudança, a eficiência luminescente foi melhorada e estudada por Hines e Guyot-Sionnest em 1996 na caracterização da alta luminescência de nanocristais de CdSe encapsulados em ZnS.

Ao longo dos anos, foram realizadas melhorias como encapsulação dupla do núcleo, introdução de ácidos mercapto-carboxílicos que possibilitaram a solubilidade e eficiência fotoluminescente em solventes orgânicos e água, além de proporcionar uma gama de aplicações dos pontos quânticos.

Para entender melhor como os pontos quânticos podem ser utilizados nestas diversas aplicações, é necessário o entendimento de conceitos relacionados a mecânica quântica e física do estado sólido, que serão apresentados nas seções a seguir.

2 Introdução à Mecânica Quântica e Física do Estado Sólido

A mecânica quântica foi desenvolvida com o intuito de descrever fenômenos na escala microscópica, que não conseguiam ser explicados pela mecânica clássica, pois essa descreve apenas sistemas macroscópicos. A física do estado sólido utiliza os resultados da mecânica quântica para o estudo de sistemas com muitos átomos ligados entre si,

o que possibilitou o desenvolvimento tecnológico em diversas áreas, como eletrônica, biomedicina, nanociência, computação quântica, entre outros. [6]

2.1 Rede Cristalina

Rede cristalina é a designação dada para o conjunto ordenado de partículas que constituem um sólido. Cada cristal é constituído de células unitárias semelhantes que se repetem ao longo do material. A rede cristalina pode ser descrita pela rede de Bravais e pela rede recíproca. [7]

2.1.1 Rede de Bravais

Considerando-se uma rede cristalina infinita, o arranjo periódico dos átomos dessa rede pode ser descrito pela rede de Bravais, sendo que a posição de cada átomo é considerada um ponto em um espaço tridimensional (também pode ser representado na forma bidimensional). A rede de Bravais é o arranjo de todos esses pontos e a posição de cada ponto pode ser definida por um vetor \mathbf{R} :

$$\mathbf{R} = n_1 \cdot \mathbf{a}_1 + n_2 \cdot \mathbf{a}_2 + n_3 \cdot \mathbf{a}_3, \quad (2.1)$$

onde $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ são vetores não coplanares, ou seja, são linearmente independentes, e são conhecidos como vetores primitivos e n_1, n_2, n_3 são números inteiros. [10]

A rede de Bravais tem a característica de que independente do ponto escolhido para definir o vetor \mathbf{R} , há sempre uma preservação da orientação, ou seja, a rede cristalina é a mesma independente de onde se observa. [10]

2.1.2 Rede Recíproca

Dado o conjunto de pontos \mathbf{R} que constituem uma rede de Bravais e uma onda plana $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, tem-se que para certos vetores de onda \mathbf{G} , a onda plana assume a periodicidade da rede de Bravais. Esse conjunto de vetores, dado por \mathbf{G} , é conhecido como rede recíproca da rede de Bravais.

Como a questão da periodicidade é válida, a relação:

$$e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} = e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.2)$$

deve ser satisfeita, em que \mathbf{r} é o vetor correspondente à célula primitiva.

Para que (2.2) seja válida, tem-se que:

$$e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} * e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} = e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.3)$$

$$e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad (2.4)$$

Ou seja, a rede recíproca pode ser caracterizada pelo conjunto de vetores \mathbf{K} que satisfazem a relação (2.3).

A rede recíproca é gerada pela transformada de Fourier da rede de Bravais, uma vez que a transformada representa uma mudança de coordenadas de uma função periódica. [12] No caso da rede recíproca, ela representa uma mudança para o espaço do momento. [13] Como a rede recíproca é definida a partir da rede de Bravais, a segunda é conhecida como rede direta quando associada à rede recíproca. [10]

Os vetores da rede recíproca estão relacionados com os vetores primitivos a partir de:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (2.6)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (2.7)$$

e devem satisfazer

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (2.8)$$

onde δ_{ij} representa o *delta de Kronecker*, que obedece a seguinte relação:

$$\begin{cases} \delta_{ij} = 0, & \text{se } i \neq j \\ \delta_{ij} = 1, & \text{se } i = j \end{cases} \quad (2.9)$$

Pode-se escrever o vetor \mathbf{K} como:

$$\mathbf{K} = k_1 \cdot \mathbf{b}_1 + k_2 \cdot \mathbf{b}_2 + k_3 \cdot \mathbf{b}_3 \quad (2.10)$$

De (2.1) e (2.10), tem-se:

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} = (k_1 \cdot \mathbf{b}_1 + k_2 \cdot \mathbf{b}_2 + k_3 \cdot \mathbf{b}_3) \cdot (n_1 \cdot \mathbf{a}_1 + n_2 \cdot \mathbf{a}_2 + n_3 \cdot \mathbf{a}_3) \quad (2.11)$$

Aplicando a equação (2.8), obtém-se:

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} = 2\pi(k_1 \cdot n_1 + k_2 \cdot n_2 + k_3 \cdot n_3) \quad (2.12)$$

Para que $e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = 1$, $\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}$ deve ser múltiplo inteiro de 2π . Como os coeficientes n_i são inteiros, os coeficientes k_i também deve ser. Então \mathbf{K} será um vetor da rede recíproca sempre que puder ser escrito como a combinação linear de vetores \mathbf{b}_i com coeficientes inteiros. Assim, a rede recíproca é uma rede de Bravais, ao considerar esses vetores como sendo os vetores primitivos. Um ponto importante é que a recíproca da rede recíproca corresponde a rede direta original. [10]

2.1.3 Primeira zona de Brillouin

A primeira zona de Brillouin representa a célula primitiva de Wigner-Seitz na rede recíproca. Ela é particularmente importante porque representa o conjunto de pontos no

espaço recíproco que não cruzam o plano de Bragg. As ondas que se propagam em um potencial periódico podem ser escritas como ondas de Bloch dentro das zonas de Brillouin. [11]

2.2 Equação de Schrödinger e Análise da Partícula em uma Caixa

A dualidade onda-partícula de um elemento na escala atômica é uma propriedade básica descrita pela mecânica quântica [8]. Quando as partículas são tratadas como ondas, a função de onda (Ψ) é utilizada para formalizar seu deslocamento e amplitude [9]. A densidade de probabilidade, $|\Psi|^2$, é utilizada quando se deseja encontrar a probabilidade de uma partícula estar em um determinado local.

Para conseguir descrever um sistema quântico matematicamente, Erwin Schrödinger desenvolveu a principal equação em torno da mecânica quântica, conhecida como equação de Schrödinger, que está escrita a seguir:

$$\mathcal{H} \cdot \Psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \cdot \Psi(\mathbf{r}) = E \cdot \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

Na equação (2.13), \mathcal{H} é o operador hamiltoniano - que será melhor explorado mais a frente - e o termo $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ é o operador momento, no qual ∇^2 é o Laplaciano que representa a segunda derivada. Além disso, $U(\mathbf{r})$ é o potencial da partícula numa dada posição \mathbf{r} .

O termo E é a energia da partícula no estado que ela se encontra, sendo um autovalor na equação de Schrödinger que está associado ao autovetor da função de onda.

Para analisar a energia do elétron, a partícula será confinada em um poço de potencial infinito, unidimensional em $x = [0, L]$. Será considerado que a partícula move-se livremente e que não há brechas na barreira de potencial, evitando assim o tunelamento quântico. Reescrevendo a equação (2.13) para o caso unidimensional e explicitando as condições de contorno:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x) + U(x) \cdot \Psi(x) = E \cdot \Psi(x), \text{ onde } V(0) = V(L) = \infty \text{ e } V(x) = 0, 0 < x < a \quad (2.14)$$

Rearranjando a equação (2.15)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x) - [E - U(x)] \cdot \Psi(x) = 0, \quad (2.15)$$

Pelo método de equações diferenciais de segunda ordem, sabemos que $\Psi(x) = e^{\lambda x}$ é uma boa proposta de solução para equação.

(2.16)

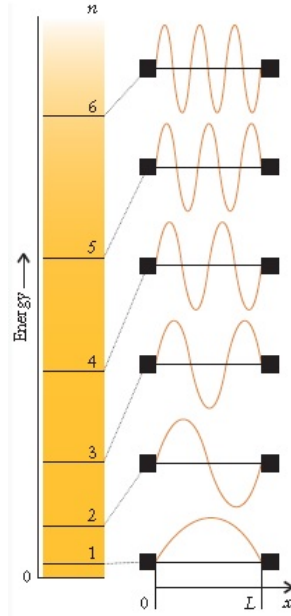
Onde, podemos escrever ainda

$$\Psi(x) = \left(\frac{1}{L} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \left(\frac{n \cdot \pi \cdot x}{L} \right), \text{ com } n = 1, 2, \dots \quad (2.17)$$

Sendo n o número quântico relacionado com o nível de energia em que a partícula

se encontra. Pode-se verificar uma equação de onda bem definida (autovetor) para cada valor de nível de energia do sistema (autovalor), exemplificado na figura 1 [18].

Figura 1: Formas da função de onda para valores de n entre 1 e 6



Pela definição clássica da função de onda $\Psi(\mathbf{x})$, temos:

$$\Psi(\mathbf{x}) = A \cdot \sin(k \cdot \mathbf{x}) + B \cdot \cos(k \cdot \mathbf{x}) \quad (2.18)$$

Pela equação de Schrödinger, (2.17) e das condições de contorno para o problema em questão, é possível concluir:

$$E = \frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \cdot \frac{n^2\pi^2}{L^2} = \frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2}, \text{ com } n = 1, 2, \dots \quad (2.19)$$

Como $n \in \mathcal{Z} - \{0\}$, a equação (2.18) mostra que somente alguns valores para energia são aceitos no confinamento dentro de uma caixa de tamanho L . A partir disso, conclui-se que os níveis de energia de uma partícula confinada são discretos e que a energia pode ser quantizada [18].

Para definir o operador hamiltoniano utilizado para descrever partículas num cristal, começaremos do cristal perfeito, que descreve de maneira geral as relações entre as partículas nesse sistema. A partir dele, serão feitas aproximações para que se chegue no hamiltoniano do elétron livre [7].

2.2.1 Hamiltoniano de um Cristal Perfeito

Para definir o operador hamiltoniano utilizado para descrever partículas num cristal, começaremos do cristal perfeito, que descreve de maneira geral as relações entre as partículas nesse sistema. A partir dele, serão feitas aproximações para que se chegue no hamiltoniano do elétron livre [7].

O hamiltoniano do cristal perfeito [19] é dado por:

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_j \frac{p_j^2}{2m_j} + \frac{1}{2} \sum_{j',j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_j - R_{j'}|} - \sum_{j,i} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_{i'}|} \quad (2.20)$$

Na expressão (2.19), ϵ_0 representa a permissividade no vácuo, r_i representa a posição do i -ésimo elétron, R_j representa a posição do j -ésimo núcleo, Z_j representa o número atômico do núcleo, p_i e p_j representam o operador momento dos elétrons e o operador momento do núcleo, respectivamente. Além disso, os índices i' e j' são índices não identicos a i e j .

Para solucionar o hamiltoniano, leva-se em conta que os elétrons nas camadas totalmente preenchidas estão muito próximos ao núcleo, considerando-os como um pacote. Essa junção de elétrons mais internos com o núcleo atômico forma o que se chama por íon-núcleo.

A partir disso, serão aplicadas duas aproximações para facilitar a solução do hamiltoniano. A primeira será a aproximação de Born-Oppenheimer. [14]

Essa aproximação divide os átomos em duas grandes regiões. A primeira região trata o núcleo como uma partícula estática no espaço. Já a segunda região lida somente com as partículas na superfície do sistema.

Aplicando a aproximação de Born-Oppenheimer ao hamiltoniano, pode-se separar os cálculos entre os íons-núcleo e os elétrons na camada de valência. Assim, simplifica-se o hamiltoniano como uma soma de hamiltonianos da relação entre os elétrons de valências, entre os íons-núcleo e entre ambas regiões, da seguinte maneira:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ions}(\mathbf{R}_j) + \mathcal{H}_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{j_0}) + \mathcal{H}_{e-ion}(\mathbf{r}_i, \delta\mathbf{R}_j) \quad (2.21)$$

Nessa expressão, $\mathcal{H}_{ions}(\mathbf{R}_j)$ é o hamiltoniano referente às interações entre os íons-núcleo que se movimentam devido aos seus potenciais iônicos; $\mathcal{H}_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{j_0})$ é o hamiltoniano referente às interações elétron-elétron, considerando os íons-núcleo estáticos e congelados na posição de equilíbrio \mathbf{R}_{j_0} ; $\mathcal{H}_{e-ion}(\mathbf{r}_i, \delta\mathbf{R}_j)$ é o hamiltoniano que descreve a interação elétron-íon, caracterizando a variação na energia eletrônica causada pelo deslocamento $\delta\mathbf{R}_j$ dos íons-núcleo em relação ao seu ponto de equilíbrio \mathbf{R}_{j_0} .

Escrevendo o hamiltoniano do cristal perfeito, retirando os termos referentes unicamente ao núcleo e mantendo as interações elétron-elétron, obtém-se:

$$\mathcal{H}_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} - \sum_{j,i} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_{j_0}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_{i'}|} \quad (2.22)$$

Para simplificar a equação (2.21), será utilizada a aproximação *mean-field* [15]. Essa aproximação consiste na escolha de um local arbitrário para o elétron no sistema e na consideração de que os outros graus de liberdade se encontram estáticos se utilizarmos seu valor médio. Aplicando o hamiltoniano somente em um elétron, tem-se que:

$$\mathcal{H}_{1e} = \frac{p^2}{2m} \quad (2.23)$$

Considerando que o operador momento, na mecânica quântica, é definido por [16]:

$$p = -i\hbar \frac{d}{dx} \Rightarrow p^2 = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \Rightarrow p^2 = -\hbar^2 \nabla^2 \quad (2.24)$$

Aplicando (2.23) em (2.22), tem-se:

$$\mathcal{H}_{1e} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (2.25)$$

Define-se assim, o operador hamiltonia para o caso considerado. Aplicando a equação de Schrödinger ao caso do elétron livre, no qual o potencial $U(\mathbf{r})$ é igual a zero, tem-se que:

$$\mathcal{H} \cdot \Psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) = E \cdot \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

Com autovalores de energia dados por:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.27)$$

Em uma rede cristalina, o elétron sofre influência de um potencial. Esse potencial pode ser tratado como um potencial periódico [10] em alguns casos e será explicado a seguir.

2.3 Potencial Periódico e Teorema de Bloch

Para entender as propriedades eletrônicas dos pontos quânticos, uma análise de semicondutores Bulk (não confinados) é necessária. Como calcular o estado eletrônico para esses materiais é algo complexo, utilizam-se aproximações. Uma dessas aproximações consiste na observação do comportamento de um elétron, assumindo que todos os outros fazem parte dos íons que criam o potencial periódico.

2.3.1 Potencial Periódico

A hamiltoniana [10] de um sólido contém tanto os potenciais monoeletrônicos quanto os potenciais de par. O primeiro descreve as interações dos elétrons com os núcleos e o segundo, as interações entre os elétrons.

Para o elétron independente, essas interações são representadas por um potencial efetivo monoeletrônico $U(\mathbf{r})$. Independente da forma desse potencial, se o cristal for perfeitamente periódico, ele deve satisfazer a seguinte equação:

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{R}) \quad (2.28)$$

Para o caso do elétron livre, $U(\mathbf{R})$ é zero, caracterizando o caso mais simples de um periódico. Assim, a equação de Schrödinger para o elétron livre se reduz à equação (2.27). O vetor \mathbf{r} está relacionado à célula primitiva, enquanto \mathbf{R} indica os pontos de uma rede de Bravais [7].

2.3.2 Teorema de Bloch

O teorema de Bloch [10] afirma que os autoestados Ψ podem ser escritos como uma onda plana vezes uma função de periodicidade para elétrons independentes, considerando que sobre eles atua um potencial periódico em uma rede de Bravais

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \cdot u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

As equações (2.27) e (2.28) implicam em:

$$\Psi_{nk}(\mathbf{R} + \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \cdot u_{nk}(\mathbf{R} + \mathbf{r}) \quad (2.30)$$

$$\Psi(\mathbf{R} + \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \cdot \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.31)$$

Os subíndices n e k serão explicados no final da prova do Teorema de Bloch, mas sua omissão não comprometerá o entendimento do desenvolvimento a seguir.

2.3.3 Condição de Contorno de Born-Von Karman

Serão aplicadas as condições de contorno para que as funções de onda sejam periódicas.

No caso tridimensional,

$$\begin{cases} \Psi(x+L, y, z) = \Psi(x, y, z) \\ \Psi(x, y+L, z) = \Psi(x, y, z) \\ \Psi(x, y, z+L) = \Psi(x, y, z) \end{cases} \quad (2.32)$$

A equação (2.5) é conhecida como condição de contorno de Born-Von Karman de periodicidade macroscópica. Como nem sempre a rede de Bravais é cúbica, generaliza-se a condição de contorno para:

$$\Psi(\mathbf{r} + Ni \cdot \mathbf{a}_i) = \Psi(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3, \quad (2.33)$$

no qual \mathbf{a}_i são os vetores primitivos da rede direta e Ni são números inteiros, de forma que:

$$N1 \cdot N2 \cdot N3 = N, \quad (2.34)$$

onde N é o número total de células primitivas no cristal.

Aplicando o Teorema de Bloch, obtém-se:

$$\Psi(\mathbf{r} + Ni \cdot \mathbf{a}_i) = e^{iNi \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} \cdot \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.35)$$

A equação (2.34) será válida para:

$$e^{iNi \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} = 1, \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.36)$$

A partir do mesmo desenvolvimento feito em (2.12),

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \mathbf{k}i \quad (2.37)$$

Substituindo (2.36) em (2.35), tem-se que:

$$e^{i \cdot N i 2\pi \cdot \mathbf{k}i} = 1 \quad (2.38)$$

Uma exponencial complexa pode ser escrita em função de senos e cossenos, através da fórmula de Euler. Observa-se que a relação acima será válida sempre que 2π estiver sendo multiplicado por um número inteiro. Como Ni é um número inteiro e $\mathbf{k}i$ também, pode-se definir $\mathbf{k}i$ em função de Ni :

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N i} \cdot \mathbf{b}_i, \text{ onde } m_i \text{ inteiro.} \quad (2.39)$$

É definido que o elemento de volume, ou seja, o menor volume $\Delta \mathbf{k}$ da rede recíproca é formado pelo paralelepípedo com arestas $\frac{\mathbf{b}_i}{N i}$, que pode ser escrito pelo produto misto:

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{\mathbf{b}_1}{N 1} \cdot \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N 2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N 3} \right) = \frac{1}{N} \cdot \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) \quad (2.40)$$

O vetor de onda pode ser escrito como $k = \frac{2\pi}{a}$, em que a é o parâmetro de rede da célula unitária. Assim, obtém-se $k^3 = \frac{8\pi^3}{a^3}$, ou seja, $k^3 = \frac{8\pi^3}{v}$, em que v é o volume de uma célula primitiva na rede direta. Esse volume também é dado por $v = \frac{V}{N}$, onde V representa o volume associado ao número de sítios da rede. Como o produto misto dos vetores \mathbf{b}_i representa o volume k^3 . Logo, a equação (2.39) pode ser reescrita por:

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{8\pi^3}{V} \quad (2.41)$$

Ao construir o teorema de Bloch para esse volume, ele se torna válido para toda a rede cristalina devido a sua periodicidade.

2.3.4 Prova do Teorema de Bloch

Para realizar a prova desse teorema, parte-se do princípio de que qualquer função que atenda às condições de Born-Von Karman pode ser expandida em ondas planas, sendo que essa expansão é feita por séries de Fourier.

Expandindo o potencial com periodicidade na rede de Bravais e a função de onda em ondas planas, obtém-se, respectivamente:

$$\begin{aligned} U(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \\ \Psi(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (2.42)$$

onde $C_{\mathbf{K}}$ e $U_{\mathbf{K}}$ são coeficientes.

Assim, tem-se

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Psi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} &= \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}} i \mathbf{k} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ \frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}^2} &= - \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}} k^2 e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}\end{aligned}\quad (2.43)$$

Substituindo as equações de (2.42) na equação de Schrödinger (2.15), tem-se que

$$\sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}} k^2 e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \cdot \frac{\hbar^2}{2m} + \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}} i \mathbf{k} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = E \cdot \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.44)$$

Reorganizando os termos para que se consiga colocar $e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ em evidência:

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left[C_{\mathbf{k}} \left(\frac{k^2 \hbar^2}{2m} - E \right) + \sum_{\mathbf{K}} \mathbf{U}_{\mathbf{K}} \cdot C_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} \right] = 0 \quad (2.45)$$

Como a equação (2.44) é válida para todo \mathbf{r} , então

$$\left(\frac{k^2 \hbar^2}{2m} - E \right) + \sum_{\mathbf{K}} \mathbf{U}_{\mathbf{K}} \cdot C_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = 0 \quad (2.46)$$

A equação (2.45) é análoga à equação de Schrödinger só que para o espaço recíproco [7]. Um resultado importante obtido a partir dessa equação é que o coeficiente $C_{\mathbf{k}}$ se relaciona com os demais coeficientes [10]. Ou seja, $C_{\mathbf{k}}$ acopla-se com $C_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}$, $C_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_2}$, etc. Isso significa que um ponto $C_{\mathbf{k}}$ da rede sofre influência de todos os outros pontos, gerando uma sobreposição das funções de onda. Isso fornece uma introdução aos níveis de energia [23]. É interessante observar que para $U_{\mathbf{K}} = 0$, a energia obtida é a do elétron livre.

Pode reescrever a função de onda como:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} \cdot e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} \quad (2.47)$$

Trazendo $e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ para fora do somatório:

$$\Psi(\mathbf{r}) = e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \cdot \left(\sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} \cdot e^{-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \right) \quad (2.48)$$

Da equação (2.47), tem-se que a função de periodicidade u é dada por:

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} \cdot e^{-i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.49)$$

Assim, provou-se o teorema de Bloch, ao encontrar uma função de periodicidade u que satisfaça a equação (2.27).

Como o problema foi analisado para um volume fixo, que diz respeito à região da célula unitária (equação (2.40)), tem-se infinitas soluções para \mathbf{k} com autovalores discretos, indexados pelo índice de bandas n . As energias $E_n(\mathbf{K})$ varia de forma contínua à medida que \mathbf{k} varia e representam os níveis de energia para o elétron em um potencial periódico. Em relação a n , a energia varia de forma discreta. Ao atribuir os índices n

para as funções de onda e para os níveis de energia, obtém-se $E_n \mathbf{k}$. As informações que essas funções contêm são chamadas de estrutura de banda. Para cada n , o conjunto de níveis eletrônicos é chamado de banda de energia [10].

2.4 Teoria de Bandas nos Sólidos

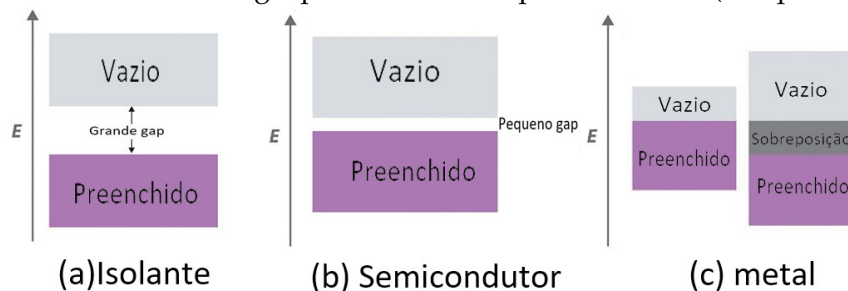
A equação de Schrödinger mostra que átomos confinados possuem níveis de energia quantizados, conforme foi abordado anteriormente para o caso do elétron confinado em uma caixa. Num cristal, existem aproximadamente 10^{23} átomos por centímetro cúbico. Como os átomos em um material estão próximos um do outro, as funções de onda dos elétrons se superpõem, principalmente as dos elétrons da camada de valência. O princípio de exclusão de Pauli afirma que eles não podem ocupar os mesmos níveis de energia e, juntamente com a ação de um potencial, é criada uma distribuição de níveis, conhecida como banda de energia. As regiões energeticamente proibidas são chamadas de *gaps* de energia [11].

2.5 Condutores, semicondutores e isolantes

As bandas de energia [11] são preenchidas de formas distintas para os diferentes tipos de materiais. O mapeamento das bandas de energia de ponto a ponto nas zonas de Brillouin gera estruturas de banda.

Denomina-se por banda de condução, a banda de energia que é ocupada por elétrons que possuem energia maior que o nível de Fermi, promovendo a condutividade no material. Já a banda de valência é ocupada por elétrons que estão mais afastados do núcleo que os demais, sendo menos energética que a banda de condução.

Figura 2: Bandas de energia para diferentes tipo de material (Adaptado de [24])



Metais

Para que o elétron possa conduzir num metal ele precisa possuir energia acima da energia de Fermi, E_f . Nesse tipo de material existem estados livres adjacentes aos estados com a energia de Fermi, já que existe superposição entre as bandas de valência e condução. Portanto, muito pouca energia é necessária para que se faça um elétron de um metal conduzir. A figura 2 ilustra as bandas de energia num metal.

Isolantes

No caso dos isolantes existe um grande gap de energia entre as bandas de valência e condução, sendo necessária muita energia para que um elétron conduza. A figura ?? ilustra as bandas de energia um isolante.

Semicondutores

Finalmente, para os semicondutores, categoria à qual os pontos quânticos pertencem, existe, como nos isolantes, um gap de energia entre as bandas de valência e condução. Porém, o gap para esses materiais é menor do que nos isolantes. Sendo assim, é possível que alguns elétrons da camada de valência saltem para a de condução se alguma energia for fornecida ao semicondutor. Essa energia pode ser, por exemplo, térmica ou eletromagnética. A figura ?? ilustra as bandas de energia de um semicondutor.

2.6 Semicondutores bulk

Quando as dimensões dos materiais são reduzidas à nanoescala, propriedades interessantes aparecem. O impacto desse confinamento depende de cada material e da propriedade a ser analisada. Para a análise das propriedades ópticas de nanocristais semicondutores, por exemplo, leva-se em consideração o raio de Bohr, pois essa dimensão descreve espacialmente os éxcitons. O confinamento espacial deles é conhecido como confinamento quântico e será abordado mais adiante. Para entendê-lo, é necessária uma abordagem da estrutura e das transições eletrônicas de semicondutores bulk.

- Estrutura Eletrônica de Semicondutores bulk

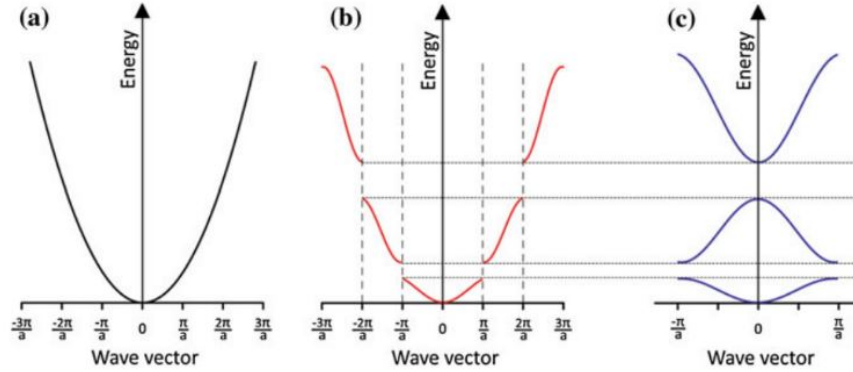
Diferentemente do que ocorre para o elétron livre, um potencial periódico atua sobre o elétron em um semicondutor. Devido à periodicidade da rede e ao teorema de Bloch, sabe-se que a autofunção que satisfaz a propriedade de translação da rede é a função de onda de Bloch, definida anteriormente pela equação (2.29).

Novamente, para um elétron livre, a relação de dispersão é dada pela equação (2.26), reescrita abaixo:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.50)$$

Essa relação pode ser observada na figura 3

Figura 3: (a) Dispersão de energia para um elétron livre. (b) Dispersão de energia para um elétron perturbado por um potencial periódico. (c) Banda de energia para a primeira zona de Brillouin.

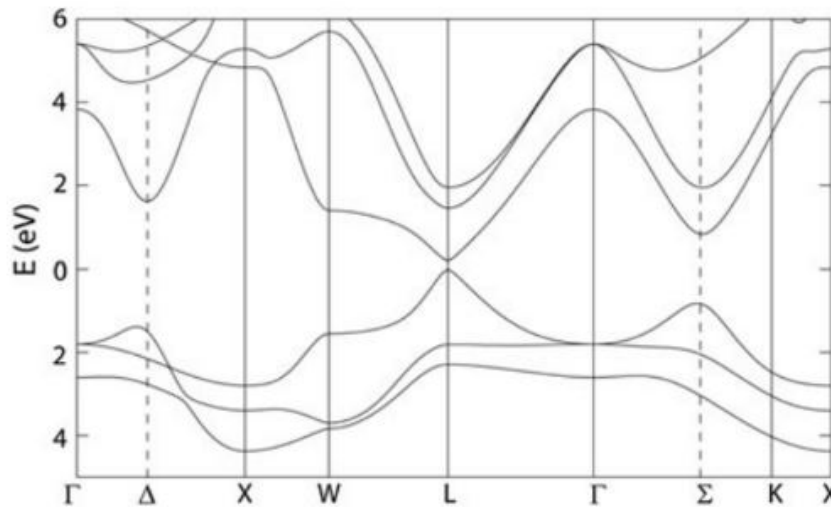


Ao perturbar a rede cristalina com um potencial periódico, ocorre uma mudança na relação de dispersão para o elétron. Essa perturbação provoca um gap de energia na região de degenerescência. Diz-se que um estado quântico é degenerado quando mais de uma função de onda está associada à mesma energia. Esse fenômeno pode ser observado na figura 3b. Os gaps de energia ocorrem para $\frac{n\pi}{a}$ porque os elétrons são refletidos, e essa reflexão é conhecida como reflexão de Bragg.

A dispersão de energia pode ser restringida para valores de K entre $-\frac{n\pi}{a} < K < \frac{n\pi}{a}$, devido à periodicidade em K proporcionada pelo teorema de Bloch. Esse intervalo é conhecido como primeira zona de Brillouin. Quando a dispersão de energia é representada nela, tem-se a representação em zona reduzida. Considerando mais de um elétron nesse intervalo, configura-se a banda de energia, mostrada na figura 3c.

Essa análise foi feita para o caso unidimensional. Para o caso tridimensional, a interpretação é mais complexa. Um exemplo desse último caso é mostrado na 4.

Figura 4: Estrutura de banda para o PbSe



É válido ressaltar que as estruturas de bandas também podem ser calculadas por modelos teóricos, como o método k.p e o DFT (teoria do funcional de densidade).

O método utilizado para o cálculo da estrutura de banda dos pontos quânticos é o *one-band mass effective model* [25]. Como o grau de dificuldade desses métodos é alto, uma abordagem mais profunda sobre eles não será realizada neste trabalho.

- Transições eletrônicas para semicondutores bulk

Um semicondutor ideal na temperatura de zero Kelvin comporta-se como um isolante (estado fundamental). Ou seja, a banda de valência está totalmente preenchida e a banda de condução, vazia.

Ao receber energia, alguns elétrons saltam para a banda de condução, fazendo com que buracos se desloquem para a banda de valência [22]. Buracos são orbitais vazios em uma banda de energia, que respondem a campos elétricos e magnéticos como se possuíssem carga +e [11]. O par elétron-buraco é chamado de éxciton e sua interação se dá pelo potencial de Coulomb [22].

A energia mínima necessária para a formação do éxciton é dada por:

$$E = \hbar\omega = E_g + E_{e,kin} + E_{h,kin} \quad (2.51)$$

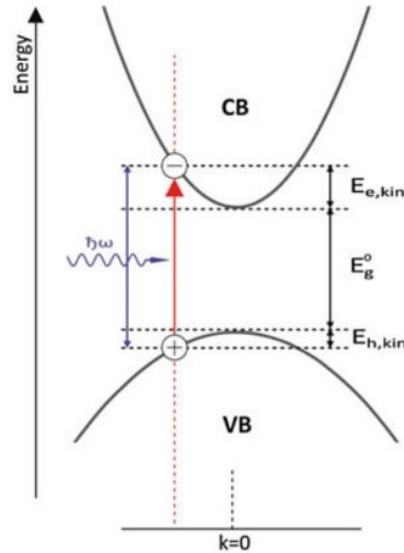
onde E_g representa o *gap* de energia fundamental do semicondutor, $E_{e,kin}$ representa a energia cinética do elétron e $E_{h,kin}$, a energia cinética do buraco.

Da conservação de momento, tem-se:

$$\hbar\mathbf{k}_{cb} = \hbar\mathbf{k}_{vb} + \hbar\mathbf{k}_{foton} \quad (2.52)$$

O termo \mathbf{k}_{vb} é o vetor de onda para o elétron na banda de valência, \mathbf{k}_{cb} , o do buraco na banda de valência, e \mathbf{k}_{foton} , do fóton que tem momento desprezível. Assim a relação $\mathbf{k}_{cb} = \mathbf{k}_{vb}$ deve ser satisfeita, como observado na figura 5

Figura 5: Representação de um elétron absorvendo energia e saltando para a banda de condução. Forma-se um buraco na banda de valência.



3 Desenvolvimento

3.1 Confinamento quântico e densidade de estados

O confinamento quântico é um dos fenômenos mais estudados em nanotecnologia e é causado pelo confinamento espacial dos portadores de carga em uma ou mais direções por barreiras de potencial (Miller, et al. 1984). O confinamento resulta na mudança de parâmetros referentes à estrutura eletrônica de um material. O tamanho de uma partícula interfere diretamente na sua estrutura de banda e causa mudança nas propriedades do material, como será visto adiante. (Takagahara and Takeda 1992a Wise 2000 Zhao et al. 2004).

Efeitos quânticos começam a se tornar relevantes quando a dimensão dos pontos quânticos se aproxima do raio de Bohr do éxciton do material na forma bulk (aB). O tamanho do raio de Bohr do éxciton do material bulk pode ser definido como:

Referências

- [1] de Figueiredo Oliveira, André Rezende. Caracterização Óptica de Pontos Quânticos Semicondutores de CdS em Matrizes Poliméricas.
- [2] Ekimov, Alexey I., and Alexei A. Onushchenko. Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals. *Jetp Lett* 34.6 (1981): 345-349.
- [3] Brus, Louis E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of chemical physics* 80.9 (1984): 4403-4409.

- [4] Murray, CBea, David J. Norris, and Mouni G. Bawendi. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society* 115.19 (1993): 8706-8715.
- [5] Zhu, Jun-Jie, et al. Quantum dots for DNA biosensing. Vol. 165. Springer, 2013.
- [6] Band, Yehuda B., and Yshai Avishai. Quantum mechanics with applications to nanotechnology and information science. Academic Press, 2013.
- [7] Oliveira, Ivan S., and Vitor LB De Jesus. Introdução à física do estado sólido. Editora Livraria da Física, 2005.
- [8] Eisberg, Robert Martin; Resnick, Robert - Física Quântica
- [9] C.W. Sherwin- "Introduction to quantum mechanics- Holt, Rinehart & Winston of Canada Ltd (1959).
- [10] Ashcroft, Neil W., and N. David Mermin. Física do estado sólido. Cengage Learning, 2011.
- [11] Kittel, Charles. Introdução à física do estado sólido. Grupo Gen-LTC, 2006.
- [12] Thompson, D. The reciprocal lattice as the Fourier transform of the direct lattice. *American Journal of Physics* 64.3 (1996): 333-334.
- [13] Wang, Gwo-Ching, and Toh-Ming Lu. RHEED Transmission Mode and Pole Figures: Thin Film and Nanostructure Texture Analysis. Cap. 2. Springer Science & Business Media, 2013.
- [14] I. Prigogine, Stuart A. Rice. *Advances in Chemical Physics, Volume 57*. Wiley Interscience, 2007.
- [15] Dagotto, Elbio. Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance: The Physics of Manganites and Related Compounds. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003
- [16] Rodrigues, Rafael de Lima. Mecânica Quântica na Descrição de Schrödinger. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 19, n 1, p.68-83, 1997
- [17] Eisberg, Robert Martin Resnick, and Cota Araiza Robert. Física cuántica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas. 1994.
- [18] Atkins, Peter, and Loretta Jones. Chemical principles: The quest for insight. Macmillan, 2007.
- [19] Peter, Y. U., and Manuel Cardona. Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties. Springer Science & Business Media, 2010.
- [20] Dagotto, Elbio. Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance: the physics of manganites and related compounds. Vol. 136. Springer Science & Business Media, 2013.
- [21] de Lima Rodrigues, Rafael. Mecânica Quântica na Descrição de Schrödinger. *Revista Brasileira de Ensino de Física* 19.1, 1997.
- [22] Silva, Jusciane da Costa e. Confinamento Quântico em Hetero-estruturas Semicondutoras de Baixa Dimensionalidade. Universidade Federal do Ceará, 2008.

-
- [23] H. Ibach and Hans Lüth, Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science, Springer-Verlag, 2nd Ed., 1995
 - [24] Averill, B. A., and P. Eldredge. Principles of General Chemistry (v. 1.0). Creative Commons licensed (2012): 2991.
 - [25] Sattler, Klaus D. Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots. CRC Press, 2016.