

MODELAMENTO MATEMÁTICO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO  
A DOIS FÓTONS EM CRISTAIS DE SAIS DE PRATA

A.W. Mól, V. Baranauskas, A.F. Fausto\*

Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica  
Faculdade de Engenharia Elétrica - UNICAMP  
13.081 - Campinas, SP - Caixa Postal 6101

\*Departamento de Física Nuclear, Laboratório de Dosimetria  
Instituto de Física - USP

SUMMARY

We have developed a mathematical modeling of a two-photon absorption effect in Silver-Halides crystals seeking for a better understanding of the sensibilization process. The complete solution allow to establish a relationship between the probability of trapping a photoelectron generated in the forbidden transition with the crystal constants and the incident energy density. We have observed a strong non-linear dependence, that could be approximated by a quadratic function only for small exposition times.

INTRODUÇÃO

Os Sais de Prata são amplamente empregados em emulsões fotográficas de uso em microeletrônica. Um fato notável é que estes cristais apresentam propriedades semicondutoras e portanto caracterizam-se por possuir bandas de energia de condução, valência e região proibida. Isto faz com que nas aplicações convencionais para que uma imagem latente possa ser gravada, sejam utilizadas fontes de luz com fótons de energia maior que a banda de energia proibida dos cristais.

Recentemente, Ref. [1,2] propôs-se a possibilidade de exploração da radiação coerente do laser como meio de se aprimorar a técnica litográfica. Neste trabalho desenvolvemos o modelamento matemático geral do efeito de absorção a dois fótons para um

melhor entendimento do processo de sensibilização destes cristais.

EFEITO DE ABSORÇÃO A DOIS FÓTONS

Genericamente um semiconductor intrínseco não apresenta absorção óptica mensurável quando iluminado com fonte convencional de energia de fóton ( $h\nu$ ) menor que a sua banda de energia proibida ( $E_g$ ). A absorção somente ocorrerá com a formação de pares elétron-buraco se a energia dos fótons ( $h\nu_1$ ) for maior que  $E_g$ , conforme representado na Fig. (1a). Predominantemente uma transição (formação do par elétron-buraco) ocorre com a absorção de apenas um único fóton. Com o advento dos lasers, efeitos produzidos por processos envolvendo dois fótons, tornaram-se observáveis. Por exemplo, dois fótons podem cooperar na excitação de um único elétron, com uma energia duas vezes maior que a de um simples fóton. Consequentemente uma radiação coerente com energia  $h\nu_2 < E_g$ , para a qual o semiconductor deveria ser transparente, pode ser absorvida através do fenômeno cooperativo, conforme é visto na Fig. (1b). Neste caso a excitação pode ser modelada como uma transição via um estado virtual de energia ( $E = h\nu_2$ ) acima do estado inicial. Este tipo de transição envolve "estados virtuais" e não requer a presença de níveis de impurezas dentro da região proibida, Ref. [3]. Esta geração de pares pode ser detectada como uma foto-corrente, como fotoluminescência

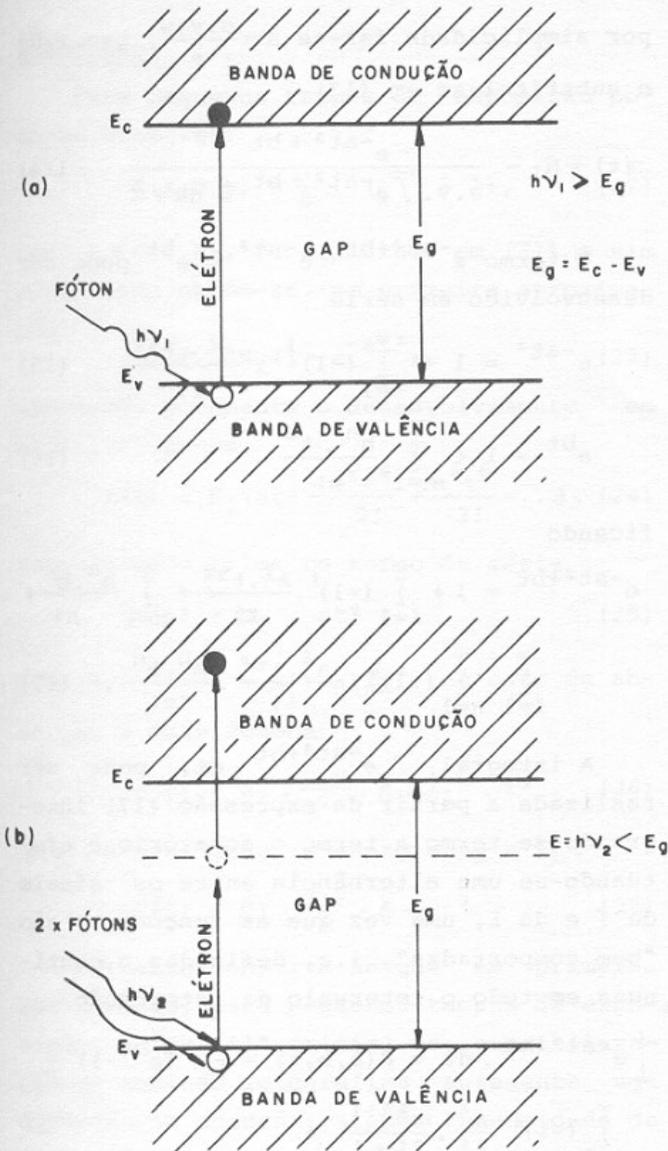


Fig. (1) - (a) Diagrama de bandas de energia para o processo de absorção a um fóton.  
 (b) Diagrama de bandas de energia para o processo de absorção a dois fótons via um estado virtual de energia.

de fótons de energia maior que a dos fótons incidentes, Ref. [4], ou como no caso particular dos Sais de Prata, através também da formação de átomos de Prata na superfície do cristal, conforme mecanismo relatado na Ref. [5]. A partir de estudos experimentais,

Ref. [6], a probabilidade ( $w$ ) para que um processo cooperativo a dois fótons possa ocorrer, depende quadraticamente da intensidade de excitação incidente ( $I_L$ ):

$$w = k \cdot I_L^2 \text{ transições/segundo} - \text{cm}^3 \quad (1)$$

onde  $k$  é uma constante de proporcionalidade dependente dos parâmetros do cristal sob investigação, podendo ser determinada experimentalmente.

MODELAMENTO MATEMÁTICO APLICADO AOS CRISTAIS DE PRATA.

Consideramos um feixe de fótons coerentes incidente sobre um cristal de Prata. Em regime contínuo aparecerá uma densidade volumétrica de elétrons gerados  $\eta_e$  a partir da absorção simultânea de dois fótons, que será proporcional à probabilidade de transição ( $w$ ):

$$\eta_e(t) = w \cdot t \text{ elétrons/cm}^3 \quad (2)$$

Como a mobilidade destes elétrons é relativamente alta, o processo de neutralização com íons de  $\text{Ag}^+$  torna-se altamente provável de ocorrer na superfície do cristal onde os elétrons ficam armadilhados temporariamente em centros ativos. Portanto, a probabilidade de recombinação por segundo ( $W$ ), entre os elétrons ( $e^-$ ) e íons  $\text{Ag}^+$  será proporcional à velocidade média ( $v$ ) dos elétrons, a secção eficaz de captura ( $\sigma$ ) de  $e^-$  por íons  $\text{Ag}^+$  e a densidade de íons  $\text{Ag}^+$  existente no cristal naquele instante.

$$W(t) = \sigma \cdot v \cdot |N_I - \eta(t)| \quad (3)$$

probabilidade de recombinação/seg

onde  $N_I$  é a densidade inicial de íons de  $\text{Ag}^+$  e  $\eta(t)$  é a densidade de átomos de  $\text{Ag}$  já formados pelo processo de recombinação com  $e^-$ .

Portanto, a taxa de formação de átomos de  $\text{Ag}$  por unidade de tempo deverá ser o produto da densidade líquida de elétrons no cristal, ou seja, a densidade de elétrons fotogerados menos os que já se recombinaram com íons de Prata, pela probabilidade

de recombinação ( $e^- - Ag^+$ ):

$$\frac{d\eta(t)}{dt} = W(t) \cdot |\eta_e(t) - \eta(t)|. \quad (4)$$

Estamos admitindo que todos os elétrons fotogerados se recombinaram preferencialmente com íons de  $Ag^+$  e não com outros buracos ou impurezas, uma vez que a densidade inicial de íons  $Ag^+$  é muito grande.

Juntando-se (2), (3) e (4) segue:

$$\frac{d\eta(t)}{dt} = \sigma \cdot v \cdot |N_I - \eta(t)| \cdot |w \cdot t - \eta(t)|. \quad (5)$$

Fazendo uma troca de variáveis

$$z = N_I - \eta(t) \rightarrow dz = -d\eta(t), \quad (6)$$

substituindo em (5) e reagrupando:

$$\frac{dz}{dt} + \sigma \cdot v \cdot (w \cdot t - N_I) = -\sigma \cdot v \cdot z^2 \quad (7)$$

A expressão (7) é uma equação diferencial de Bernoulli, podendo portanto ser reduzida a uma equação diferencial linear de primeira ordem pela transformação:

$$\frac{1}{z} = u \rightarrow z^{-2} \cdot \frac{dz}{dt} = -\frac{du}{dt}, \quad (8)$$

substituindo em (7) e simplificando

$$\frac{du}{dt} + u \cdot \sigma \cdot v \cdot (N_I - w \cdot t) = \sigma \cdot v. \quad (9)$$

A equação (9) é do tipo

$$\frac{dy}{dx} + y P(x) = Q(x). \quad (10)$$

e  $\int P(x) \cdot dx$  é um fator de integração de (10) e sua primitiva será:

$$y \cdot e^{\int P(x) \cdot dx} = \int Q(x) \cdot e^{\int P(x) \cdot dx} \cdot dx + C. \quad (11)$$

Fazendo uso de (11)

$$u \cdot e^{\sigma \cdot v \cdot (-\frac{w}{2} \cdot t^2 + N_I \cdot t)} =$$

$$= \sigma \cdot v \cdot \int e^{\sigma \cdot v \cdot (-\frac{w}{2} \cdot t^2 + N_I \cdot t)} \cdot dt + C. \quad (12)$$

retornando as variáveis originais e rearranjando a expressão (12)

$$\eta(t) = N_I - \frac{e^{-\sigma \cdot v \cdot (\frac{w}{2} t^2 - N_I \cdot t)}}{\sigma \cdot v \cdot \int e^{-\sigma \cdot v \cdot (\frac{w}{2} t^2 - N_I \cdot t)} \cdot dt + C}, \quad (13)$$

por simplicidade faz-se  $a = \frac{\sigma \cdot v \cdot w}{2}$ ,  $b = \sigma \cdot v \cdot N_I$  e substitui-se em (13)

$$\eta(t) = N_I - \frac{e^{-at^2 + bt}}{\sigma \cdot v \cdot \int e^{-at^2 + bt} \cdot dt + C} \quad (14)$$

O termo  $e^{-at^2 + bt} = e^{-at^2} \cdot e^{bt}$  pode ser desenvolvido em série

$$e^{-at^2} = 1 + \sum_{\ell=1}^{\infty} (-1)^{\ell} \cdot \frac{a^{\ell} \cdot t^{2\ell}}{\ell!}, \quad (15)$$

$$e^{bt} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b^n \cdot t^n}{n!}, \quad (16)$$

ficando

$$e^{-at^2 + bt} = 1 + \sum_{\ell=1}^{\infty} (-1)^{\ell} \cdot \frac{a^{\ell} \cdot t^{2\ell}}{\ell!} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b^n \cdot t^n}{n!} + \sum_{\ell=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{\ell} \cdot \frac{a^{\ell} \cdot t^{2\ell}}{\ell!} \cdot \frac{b^n \cdot t^n}{n!}. \quad (17)$$

A integral,  $\int e^{-at^2 + bt} \cdot dt$ , pode ser realizada a partir da expressão (17) integrando-se termo a termo o somatório e efetuando-se uma alternância entre os sinais de  $\int$  e de  $\Sigma$ , uma vez que as funções são "bem comportadas", i.e. definidas e contínuas em todo o intervalo de integração

$$\int e^{-at^2 + bt} \cdot dt = F(a, b, t) = \frac{1}{b} \cdot (e^{bt} - 1) + \sum_{\ell=1}^{\infty} (-1)^{\ell} \frac{a^{\ell}}{\ell!} \cdot \frac{t^{2\ell+1}}{2\ell+1} + \sum_{\ell=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{\ell} \frac{a^{\ell} \cdot b^n}{\ell!} \cdot \frac{t^{2\ell+n+1}}{2\ell+n+1}. \quad (18)$$

Portanto,  $\eta(t)$  é da forma

$$\eta(t) = N_I - \frac{e^{-at^2 + bt}}{\sigma \cdot v \cdot F(a, b, t) + C} \quad (19)$$

Da condição de contorno:  $p/t=0 \rightarrow \eta(t)=0$ , substituindo em (19) e avaliando  $F(a, b, 0)$ , obtém-se

$$C = \frac{1}{N_I} \quad (20)$$

Logo, a solução completa será

$$\eta(t) = N_I \cdot \left[ 1 - \frac{e^{-at^2 + bt}}{\sigma \cdot v \cdot N_I \cdot F(a, b, t) + 1} \right] \quad (21)$$

DISCUSSÃO

Para pequenos tempos de exposição pode-se escrever:

$$F(a,b,t) \cong \frac{1}{b} \cdot (e^{bt} - 1), \quad (22)$$

como  $b = \sigma \cdot v \cdot N_I$ , substituindo em (21) e simplificando obtém-se, em primeira aproximação

$$\eta(t) \cong N_I (1 - e^{-at^2}), \quad (23)$$

aplicando novamente o desenvolvimento em série, chega-se

$$\eta(t) \cong N_I (at^2 - \frac{a^2 t^4}{2!} + \frac{a^4 t^6}{3!} - \dots). \quad (24)$$

tomando-se o primeiro termo da série

$$\eta(t) \cong N_I \cdot at^2, \quad (25)$$

como  $a = \frac{\sigma \cdot v \cdot w}{2}$  e  $w = k \cdot I_L^2$ , no caso de absorção a dois fótons

$$\eta(t) \cong N_I \cdot \frac{\sigma \cdot v}{2} \cdot k \cdot I_L^2 \cdot t^2, \quad (26)$$

sendo a densidade de energia  $\rho_E = I_L \cdot t$

$$\eta(t) \cong N_I \cdot \frac{\sigma \cdot v}{2} \cdot k \cdot \rho_E^2. \quad (27)$$

Portanto, observa-se que em primeira aproximação, para pequenos tempos de exposição, o "perfil" inicial de sensibilização da emulsão fotográfica apresenta uma dependência quadrática com a intensidade de excitação da fonte e conseqüentemente com a densidade de energia  $\rho_E$  entregue pela mesma.

REFERÊNCIAS

[1] A.W. Mól, G.P. Thim, S. Kobayashi, F.R.

Clayton, V. Baranauskas, Técnica de Fotolitografia Coerente, Rev. Brasil. Apl. Vac., vol. 6, nrs 1 e 2, p. 95, 1986.

[2] A.W. Mól, V. Baranauskas, Construção de um Laser de N<sub>2</sub> TEA para aplicações em Microeletrônica, Rev. Brasil. Apl. Vac., vol. 6, nrs 1 e 2, p. 150, 1986.

[3] R. Braunstein, N. Ockman, Optical Double-photon Absorption in Cds, Phys. Rev. 134, A 499, 1964.

[4] S.Wang, C.C. Chang, Coherent Fluorescence from Zinc Sulfide Excited by Two-Photon Absorption, Appl. Phys. Letters 12, pp. 193-195, 1968.

[5] N.F. Mott, R.W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals, Capítulo 7, Dover Publications, Inc., New York, 1964.

[6] N.G. Bason, A.Z. Grasyuk, I.G. Zubarev, V.A. Katulin, O.N. Krokhin, Semiconductor Quantum Generator with Two-Photon Optical Excitation, Sov. Phys. JETP (Tradução) 23, pp. 366-371, 1966.

AGRADECIMENTO

Os autores desejam expressar seu agradecimento ao apoio parcial proveniente do CNPq durante a realização deste trabalho, assim como à UNITRON COMPUTADORES.