



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

**Estudo de Pontos Quânticos Semicondutores e
Semimagnéticos**

Ernesto Soares de Freitas Neto

Uberlândia, 18 de janeiro de 2013

Ernesto Soares de Freitas Neto

**Estudo de Pontos Quânticos Semicondutores e
Semimagnéticos**

Uberlândia
18 de janeiro de 2013

Ernesto Soares de Freitas Neto

Estudo de Pontos Quânticos Semicondutores e Semimagnéticos

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para a obtenção do Título de Doutor em Física, sob orientação do Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas.

Uberlândia
18 de janeiro de 2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU , MG, Brasil

F866e Freitas Neto, Ernesto Soares de, 1982-
2013 Estudo de pontos quânticos semicondutores e semimagnéticos
/ Ernesto Soares de Freitas Neto. - 2013.
200 f. : il.

Orientador: Noelio Oliveira Dantas.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.

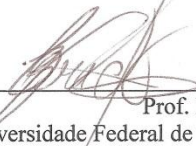
1. Física - Teses. 2. Pontos quânticos - Teses. 3. Espectroscopia Raman - Teses. 4. Fotoluminescência - Teses. 5. Ressonância paramagnética eletrônica - Teses. I. Dantas, Noelio Oliveira. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU: 53

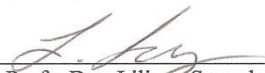
BANCA EXAMINADORA



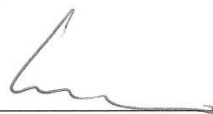
Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas
Universidade Federal de Uberlândia – UFU



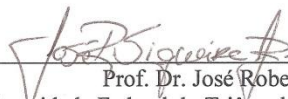
Prof. Dr. Erick Piovesan
Universidade Federal de Uberlândia – UFU



Profa. Dra. Liliana Sanz de La Torre
Universidade Federal de Uberlândia – UFU



Prof. Dr. Antonio Luciano de Almeida Fonseca
Universidade de Brasília - UNB



Prof. Dr. José Roberto Siqueira Junior
Universidade Federal do Triângulo Mineiro - UFTM

"A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original"

Albert Einstein

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus pelas oportunidades que me foram dadas, tornando possível a conclusão de mais uma etapa em minha vida.

À minha família pelo carinho, compreensão, apoio e companheirismo.

Ao Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas pela excelente orientação, dedicação, competência, ensinamentos e amizade durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Shiguelo Watanabe e ao Dr. Walter Elias F. Ayta, do Instituto de Física da USP em São Paulo, pela disponibilidade do equipamento para as medidas de Absorção Óptica.

Ao Prof. Dr. Sebastião William da Silva e ao Prof. Dr. Paulo César de Moraes, do Instituto de Física da Universidade de Brasília, pela disponibilidade do equipamento para as medidas de Espalhamento Raman.

Ao Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela colaboração nos trabalhos *“Carrier dynamics in the luminescent states of $Cd_{1-x}Mn_xS$ nanoparticles: effects of temperature and x-concentration”* e *“Magneto-optical properties of $Cd_{1-x}Mn_xS$ nanoparticles: influences of magnetic doping, Mn^{2+} ions localization, and quantum confinement”*

Ao Prof. Dr. Mikhail Igorevitch Vasilevskiy, do Departamento de Física da Universidade do Minho em Braga (Portugal), pelas simulações de espectros Raman teóricos no trabalho *“Resonant Raman scattering in CdS_xSe_{1-x} nanocrystals: effects of phonon confinement, composition, and elastic strain”*.

Ao Prof. Dr. Carlos Trallero Giner, do Departamento de Física Teórica da Universidade de Havana (Cuba), pelo suporte teórico no trabalho *“Temperature-dependent Raman study of thermal parameters in CdS quantum dots”*.

Ao Prof. Dr. Gilmar Eugênio Marques e ao Prof. Dr. Victor López Richard do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, pelo suporte teórico nos trabalhos *“Temperature-dependent Raman study of thermal parameters in CdS quantum dots”* e *“The migration of Mn^{2+} ions in $Cd_{1-x}Mn_xS$ nanocrystals: thermal annealing control”*.

Ao Prof. Dr. Ricardo Souza da Silva, do Departamento de Física da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, pela colaboração no trabalho *“The migration of Mn^{2+} ions in $Cd_{1-x}Mn_xS$ nanocrystals: thermal annealing control”*.

Ao Prof. Dr. Gilmar Eugênio Marques e ao Prof. Dr. Márcio Daldin Teodoro, do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, pela disponibilidade do

equipamento para as medidas de magneto-fotoluminescência que foram utilizadas no trabalho “*Magneto-optical properties of $Cd_{1-x}Mn_xS$ nanoparticles: influences of magnetic doping, Mn^{2+} ions localization, and quantum confinement*”.

Ao Prof. Dr. Marcelo de Assumpção Pereira da Silva, do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, por parte das medidas de AFM.

Ao Guilherme de Lima Fernandes, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, pelas medidas de AFM e MFM.

Ao Prof. Dr. Felipe Chen Abrego, do Centro de Ciências Naturais e Humanas da Universidade Federal do ABC, pelas medidas de EPR.

Ao Prof. Dr. Antônio Jeferson de Deus Moreno, do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Maranhão, pelas medidas de dilatometria utilizadas no trabalho “*Temperature-dependent Raman study of thermal parameters in CdS quantum dots*”.

Ao Prof. Dr. Newton Martins Barbosa Neto da Universidade Federal de Uberlândia e ao Prof. Dr. Ilde Guedes da Silva da Universidade Federal do Ceará, pela colaboração no trabalho “*Control of luminescence emitted by $Cd_{1-x}Mn_xS$ nanocrystals in a glass matrix: x concentration and thermal annealing*”.

Aos Professores que tive no Instituto de Física da UFU, pela oportunidade de aprender e conviver.

Aos Professores que tive na Escola Estadual Izoldino Soares de Freitas em Limeira do Oeste – MG, que sempre me incentivaram aos estudos. Igualmente, aos amigos conquistados desde esta época: Dower, Elissandro, Odeir e tantos outros.

Aos amigos no Instituto de Física da UFU: Deives, Édson (Balboa), Guilherme (Guima), Hélio, Marcelino, Vanderley (Mentor), Victor, Alessandra, Anielle, Elias, Élisson, Ricardo, Valdeir, Carlos Eduardo, Rodrigo, Gisele, Letícia, Márcia, Marlon, Sandra, Ronaldo, Vanessa, Terézio, Elessandro, Wesley, Charley, Flávio, Igor, Wagner, Bruno e tantos outros.

Aos funcionários do Instituto de Física da UFU: Lúcia, Fernanda, Jussara, Tassiana, Rosália, Rui, Edimar, André, Alessandro e Agrenor.

Ao CNPq e à FAPEMIG quanto à aprovação projetos de pesquisa para o LNMIS.

À FAPEMIG pela concessão da minha bolsa de doutorado destinada ao desenvolvimento desta tese.

À CAPES pelo apoio ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia.

CONTEÚDO

Lista de Figuras	I
Lista de Tabelas	IX
Resumo	X
Abstract	XI

CAPÍTULO I

I. Introdução	01
I.1. Pontos Quânticos Semicondutores	02
I.2. Pontos Quânticos Semimagnéticos	03
I.3. Objetivos desta Pesquisa	04

CAPÍTULO II

II. Modelos Teóricos	08
II.1. Estrutura de Bandas	08
II.2. Confinamento Quântico	11
II.2.1. Éxcitons	12
II.2.2. Raio de Bohr	13
II.2.3. Massa Efetiva	15

II.3. Regimes de Confinamento Quântico em Nanocristais	17
II.3.1. Confinamento Forte	19
II.3.2. Confinamento Intermediário	22
II.3.3. Confinamento Fraco	22
II.4. Interações de troca sp-d em pontos quânticos semimagnéticos	24
II.5. Fônons e Suas Relações de Dispersão em um Cristal	25
II.6. Teoria do Espalhamento Raman	28
II.6.1. Teoria Clássica do Espalhamento Raman	31
II.6.2. Teoria Quântica do Espalhamento Raman	33
II.6.3. Espalhamento Raman de Primeira Ordem em Nanocristais Semicondutores	38
II.6.4. Efeito da contração da rede sobre o Espalhamento Raman em nanocristais	39

CAPÍTULO III

III. Procedimentos Experimentais	44
III.1. Materiais e Métodos	44
III.1.1. Composição Química da Matriz Vítreas	44
III.1.2. Método de Fusão-Nucleação e Processamento das amostras	45

III.2. Absorção Óptica (AO)	46
III.3. Fotoluminescência (PL)	49
III.4. Microscopia de Força Atômica (AFM) e Magnética (MFM): Conceitos Básicos	52
III.5. Difractometria de Raio-X (DRX)	55
III.6. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	57

CAPÍTULO IV

IV. Resultados e Discussões	64
IV.1. Confirmação da contração da rede em nanocristais de CdSe por espalhamento Raman.	64
IV.2. Espalhamento Raman ressonante em nanocristais de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$: efeitos do confinamento de fônon, composição e <i>strain</i> elástico.	71
IV.3. Estudo Raman, dependente da temperatura, dos parâmetros térmicos em pontos quânticos de CdS.	90
IV.4. A migração dos íons Mn^{2+} em nanocristais de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$: Controle pelo tratamento térmico.	104
IV.5. Controle da luminescência emitida por nanocristais de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ em uma matriz vítrea: concentração x e recozimento térmico.	108
IV.6. Dinâmica de portadores nos estados luminescentes de nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$: efeitos da temperatura e da concentração x.	119
IV.7. Propriedades magneto-ópticas de nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$: influências da dopagem magnética, localização dos íons Mn^{2+} e confinamento quântico.	135

IV.8. Espalhamento Raman multi-fônon em nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ acopladas: dopagem magnética e recozimento térmico.	151
---	-----

CAPÍTULO V

V. Conclusões	174
Lista de publicações originadas desta Tese de Doutorado	177

Lista de Figuras

Figura I.1. Região de controle do gap de energia de vários semicondutores em função do tamanho do ponto quântico. Em $\bullet$ o gap do bulk, em $\blacktriangle$ o gap de pontos quânticos com raio de 10 nm e em $\blacktriangledown$ gap de pontos quânticos com raio de 3 nm. As retas tracejadas horizontais compreendem a região de comunicação óptica (HARRISON et al., 2000).	02
Figura II.1.1. Estrutura cristalina do tipo wurtzita (NEVES, 2002).	08
Figura II.1.2. Rede recíproca para uma estrutura do tipo wurtzita (NEVES, 2002).	09
Figura II.1.3. Estrutura de Bandas para a fase hexagonal do CdSe (NEVES, 2002).	09
Figura II.1.4. Estrutura de Bandas para a fase hexagonal do CdS (BERGSTRESSER and COHEN, 1967).	10
Figura II.2.1. Representação dos tipos de confinamento quântico e respectivas densidades de estados que os portadores podem apresentar para: (a)0D, (b)1D, (c)2D e (d)3D (GAPONENKO, 1998).	11
Figura II.2.1.1. Representação da formação de um éxciton, banda de valência, banda de condução e <i>gap</i> de energia. a) estado fundamental e b) estado excitado.	12
Figura II.2.2.1. Ilustração do modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio.	13
Figura II.2.3.1. Potencial periódico em 1D. Ao se deslocar da posição x para $x + a$, um elétron perceberá exatamente a mesma vizinhança, e conseqüentemente o mesmo potencial (OLIVEIRA, 2000).	16
Figura II.3.1.1. Esquema do espectro de energia de um semicondutor <i>bulk</i> (esquerda). As energias de elétrons e buracos em um ponto quântico (<i>quantum dot</i>) estão representadas no lado direito da figura (TSUDA, 1994).	21
Figura II.3.1.2. Representação esquemática do espectro contínuo, para o semicondutor “bulk”, comparado com o espectro discreto, para o QD (KLIMOV, 2003).	21
Figura II.3.3.1. Representação do diagrama de energia para os diferentes regimes de confinamento devido ao efeito de tamanho (NETO, 1992).	23
Figura II.5.1. Esquema do movimento vibracional dos átomos em uma cadeia diatômica linear. (a) representa o modo óptico transversal (TO), o qual possui a frequência ω_+ . (b) representa o modo acústico transversal (TA), o qual possui a frequência ω_- (KITTEL, 1978).	26
Figura II.5.2. Relações de dispersão em uma direção genérica no espaço de fase para uma rede cristalina contendo dois íons por célula primitiva. As três curvas mais	27

abaixo são os modos acústicos, os quais apresentam uma dependência linear com $\vec{q}$, para valores pequenos de $\vec{q}$. As três curvas mais acima são os modos ópticos, os quais geralmente podem ser excitados com o campo elétrico de uma onda luminosa (ASHCROFT et al., 1976).

Figura II.5.3. Relações de dispersão do semiconductor CdSe, fase cúbica (Zinc-Blend) calculadas pela Teoria da Perturbação do Funcional da Densidade (DAL CORSO et al., 1993). 28

Figura II.6.1. Esquema do Espalhamento Raman. Ω_i representa uma frequência vibracional do sistema (amostra). 29

Figura II.6.2. Mecanismos do Espalhamento Raman. Onde Ω_i representa uma frequência vibracional do sistema ou amostra. 29

Figura II.6.3. Espectro Raman de CCl_4 ($\lambda_{\text{exc}}=488\text{nm}$) (NAKAMOTO, 1997). 30

Figura II.6.1.1. Variação do elipsóide do tensor polarizabilidade durante as vibrações normais da água (H_2O). 32

Figura II.6.2.1. Diagrama esquemático do Espalhamento Raman Stokes de primeira ordem. 33

Figura II.6.2.2. Mecanismos do Espalhamento Raman Ressonante. Em (a) e (b) observa-se a ressonância com o fóton incidente e espalhado, respectivamente, para o processo Stokes. Em (c) e (d) observa-se a ressonância com o fóton incidente e espalhado, respectivamente, para o processo Anti-Stokes. 36

Figura III.3.1. Representação dos processos de excitação e relaxação dos portadores na Fotoluminescência (PL) de semicondutores (FILHO, 1993). 50

Figura III.3.2. (a-d) Possíveis maneiras para a recombinação radiativa de portadores. a) Recombinação banda a banda; b) Recombinação através de um nível doador c) Recombinação através de um nível aceitador; d) Recombinação não-radiativa através de um nível intermediário (FILHO, 1993). 51

Figura III.3.3. Diagrama esquemático da montagem da Técnica Experimental de Fotoluminescência (SILVA, 2004). 51

Figura III.4.1. Representação esquemática do princípio de operação do AFM/MFM (Catálogo do SPM-9600 – Shimadzu). 52

Figura III.4.2. Representação esquemática de um artefato da imagem AFM que é causado por efeitos de convolução entre a ponta de sondagem e o nanocristal (NC). No painel (a), uma parte do NC esférico está inserida dentro da superfície vítrea, em que sua altura é equivalente ao raio R . No painel (b), o NC esférico está depositado sobre a superfície de um substrato, de maneira que sua altura corresponde ao diâmetro $D = 2R$ (DANTAS et al., 2012). 54

Figura III.4.3. Processo esquemático da formação da imagem MFM em NCs DMS 55

com diferentes tamanhos e inseridos em uma matriz vítrea. A presença da magnetização em cada nanopartícula, bem como na ponta de sondagem, é representada pelos polos magnéticos: Norte (N) e Sul (S) (DANTAS et al., 2012).

Figura III.5.1. Representação da difração de raio-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distância d (NAVES, 2006). 56

Figura III.6.1. Movimento de precessão de um dipolo magnético em um campo magnético oscilando no plano xy com uma frequência angular ω , onde $\vec{H}_1 \ll \vec{H}_0$. 58

Figura III.6.2. Níveis de energia de um spin eletrônico $S = +1/2$ submetido a um campo magnético $\vec{H}$, para $g_e \geq 0$. 60

Figura III.6.3. Desdobramentos fino e hiperfino das linhas de absorção ressonante do íon Mn^{2+} , que possui $S = 5/2$ e $I = 5/2$ (IKEYA, 1993). 61

Figura III.6.4. Diagrama de blocos do espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica. Eletroímã (1), fonte (2), Klystron (3), guia de onda (4), cavidade ressonante (5), frequencímetro (6), amplificador Lock-in (7) e computador PC (8). 62

Figura IV.1.1. Imagem AFM 3D das amostras com NCs de CdSe crescidos na matriz vítrea SNAB, que foram tratadas termicamente a 560 °C por tempos de recozimento de $t_a = 6$ e 20 h. 65

Figura IV.1.2. Espectros AO em temperatura ambiente dos NCs de CdSe que foram tratados termicamente a 560 °C usando tempos de recozimento diferentes de $t_a = 0, 6, 12, 14, 18$ e 20 h. O espectro AO da matriz vítrea SNAB é também mostrado. As setas indicam as energias das transições excitônicas $1S_h - 1S_e$ nos NCs de CdSe. 66

Figura IV.1.3. Espectros Raman dos NCs de CdSe que foram submetidos ao tratamento térmico a 560 °C por tempos de recozimento de 6, 14, 22 e 28 h, respectivamente. 68

Figura IV.1.4. Deslocamentos do número de onda Raman dos NCs de CdSe que foram tratados termicamente a 560 °C por tempos de 6 (círculo), 12 (quadrado), 14 (triângulo), 18 (estrela) e 20 h (pentágono). A curva ajustada (linha sólida) é descrita pela equação $\omega_{LO}(R) = 218 \text{ cm}^{-1} - 82 \text{ nm}^2 \text{ cm}^{-1} / R^2$, onde R é o raio médio. Para comparação, o caso onde os NCs de CdSe estariam em condição de superfície livre (linha tracejada) é também mostrado. 69

Figura IV.2.1. Imagens AFM e distribuições de tamanho dos NCs de CdS_xSe_{1-x} que estão na superfície de uma amostra A (a) e de uma amostra B (b), submetidas ao recozimento térmico a 560 °C por 20 h e 28 h, respectivamente. 73

Figura IV.2.2. Espectros de absorção (temperatura ambiente) das amostras A (a) e B (b) submetidas ao recozimento térmico em 560 °C por várias horas. Para comparação, é também mostrado na parte inferior o espectro de absorção da matriz vítrea SNAB. 74

- Figura IV.2.3.** Espectros RRS não-polarizados (temperatura ambiente) das amostras A (a) e B (b) que foram submetidas ao recozimento térmico em 560 °C por várias horas. 77
- Figura IV.2.4.** Espectros de absorção das amostras A (a) e B (b) submetidas ao recozimento térmico por 20 h. As curvas Raman ressonante correspondendo às amostras A (c) e B (d) foram obtidas a partir de vários comprimentos de onda de excitação. 78
- Figura IV.2.5.** Espectros RRS experimentais ($\lambda_i = 488$ nm) com polarizações paralela $e_i \parallel e_s$ (a) e cruzada $e_i \perp e_s$ (b) que foram medidos em duas temperaturas diferentes (15 e 300 K) para as amostra B submetida ao recozimento térmico por 20 h. 79
- Figura IV.2.6.** Frequências (números de onda) dos fônons ópticos do material *bulk* e modos eletrostáticos de superfície das ligas de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ com diferentes composições. É também mostrado a diferença ($\Delta\omega_{LO}(x) = \omega_{LO}^{(\text{CdS})} - \omega_{LO}^{(\text{CdSe})}$) entre as frequências dos modos LO CdS-like e CdSe-like. As frequências dos modos de superfície foram calculadas assumindo $\epsilon_M = 2,25$ para o meio hospedeiro envolvente. 81
- Figura IV.2.7.** Espectros RRS experimental com $\lambda_i = 488$ nm (painel (a)) e calculado (painel (b)) da amostra A (recozida por 20 h) para duas polarizações (paralela $e_i \parallel e_s$ e cruzada $e_i \perp e_s$) da luz espalhada. A inserção mostra contribuições relativas dos diferentes modos de fônon confinado com momento angular (l_p) 0 e 2 para o espectro de polarização paralela. Foi assumido $\Delta R = 0,1\langle R \rangle$ para os espectros RRS calculados. 85
- Figura IV.2.8.** Espectros RRS experimental com $\lambda_i = 488$ nm (painel (a)) e calculado (painel (b)) da amostra B (recozida por 20 h) para duas polarizações (paralela $e_i \parallel e_s$ e cruzada $e_i \perp e_s$) da luz espalhada. A inserção mostra contribuições relativas dos diferentes modos de fônon confinado com momento angular (l_p) 0 e 2 para o espectro de polarização paralela. Foi assumido $\Delta R = 0,1\langle R \rangle$ para os espectros RRS calculados. 86
- Figura IV.3.1.** Difratogramas DRX (temperatura ambiente) do Si, CdS bulk e sistema composto PQs de CdS + Si. A inserção mostra uma comparação entre os picos DRX (1 0 0) e (0 0 2) do bulk e PQs de CdS com estrutura wurtzita. 92
- Figura IV.3.2.** (a) Espectro de AO a temperatura ambiente dos PQs de CdS que estão inseridos na matriz vítrea SNAB, que foram submetidos ao recozimento térmico a 560 °C por 6 h. O espectro AO da matriz SNAB (sem nanopartículas) é também mostrado para comparação. (b) Imagem AFM mostrando os PQs de CdS com raio médio $R=1.95$ nm. 93
- Figura IV.3.3.** Espectros Raman em função da temperatura: (a) fônon LO na amostra de CdS bulk e (b) fônon LO confinado em PQs de CdS inseridos na matriz vítrea SNAB. As linhas verticais tracejadas são as referências para observar os característicos reshifts nas ressonâncias de fônons LO que são induzidos pelo aumento na temperatura. 94

Figura IV.3.4. A dependência com a temperatura da frequência Raman LO, obtida a partir da Figura 3, é representada com símbolos quadrados a amostra de CdS bulk e com símbolos circulares para a amostra com PQs de CdS. O efeito de *strain* provocado pela matriz vítrea sobre os PQs é observado como um *blue shift* do modo LO confinado. As linhas sólidas representam os ajustes das frequências ω_L e $\omega_{L;l=0,N=1}$ de acordo com as Equações (4.3.1) e (4.3.4) para o bulk e os PQs, respectivamente. 96

Figura IV.3.5. Frequências LO confinadas $\omega_{L;l=0,N=1}(R,T)$ calculadas pela Equação (4.3.3) em função de T e para vários raios de nanopartículas são mostradas no painel (a). As frequências em função do raio R e para diferentes temperaturas são mostradas no painel (b). Neste cálculo, o valor da frequência $\omega_L(T)$ dada pela Equação (4.3.1) foi utilizada. No painel (a), as frequências Raman LO do bulk e as calculadas $\omega_L(T)$ são mostradas por quadrados abertos e por uma linha sólida azul, respectivamente. As mudanças de $\omega_{L;l=0,N=1}(R)$ para um raio $R = 20.0$ nm e para diferentes temperaturas são indicadas por símbolos diferentes no painel (b). 99

Figura IV.3.6. Dependência com a temperatura do coeficiente de expansão térmica linear para o CdS bulk, PQs de CdS com raio médio $R \sim 2.0$ nm e para a matriz vítrea SNAB. Os coeficientes $\alpha_B(T)$, $\alpha_D(T)$ e $\alpha'(T)$ foram calculados a partir das Equações (4.3.2), (4.3.4) e (4.3.5), respectivamente. Os círculos abertos são dados do CdS bulk obtidos a partir da Ref. (OSKOT-SKII et al., 1980). 101

Figura IV.4.1. Imagens de AFM mostrando morfologias 3D e 2D (inset) dos NCs de CdS (painéis a e b) e dos NCs de $\text{Cd}_{0.900}\text{Mn}_{0.100}\text{S}$ (painéis c e d), que foram submetidos ao recozimento térmico por 2 h e 20 h. O raios médios dos NCs estimados por estas imagens foram: $R \sim 2.0$ nm para NCs recozidos por 2 h; e $R \sim 2.2$ nm para NCs recozidos por 20 h. 105

Figura IV.4.2. (a) Espectros de AO dos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ inseridos na matriz vítrea SNAB com concentrações $x=0.000, 0.001, 0.050$ e 0.100 . Os picos de AO demonstram regimes de confinamento quântico e distribuições de tamanho relativamente estreitas. O deslocamento de energia dos picos de AO indicam a incorporação de Mn^{2+} nas nanopartículas. 106

Figura IV.4.3. (a) Espectros de EPR em temperatura ambiente de NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ selecionados que estão inseridos na matriz vítrea SNAB e com concentração $x = 0.001, 0.050$ e 0.100 . Painel (b) mostra uma ampliação em dois picos EPR, entre 835 e 850 mT, a fim de observar as diferenças de intensidade marcadas como I_{II} e I_I . 107

Figura IV.5.1. (a) Espectros de PL a temperatura ambiente dos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (não recozidos) inseridos na matriz vítrea SNAB referentes as amostras com $x = 0; 0,005; 0,050$ e $0,100$. (b) Diagrama esquemático mostrando as recombinações radiativas I , E_1 e E_2 por setas retas. As transições não-radiativas a partir do nível 4T_1 para os níveis de armadilha (1) e (2) são representadas por seta onduladas. (c) Intensidades relativas entre as emissões I e E_1 (linha sólida) e as emissões I e E_2 (linha tracejada). 111

Figura IV.5.2. Espectros de PL normalizados da amostra contendo NCs de $\text{Cd}_{0,950}\text{Mn}_{0,050}\text{S}$ em várias temperaturas (300, 120, 80 e 10 K). 113

Figura IV.5.3. Espectros de PL a temperatura ambiente das amostras contendo NCs de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$ que foram submetidas ao recozimento térmico por 00 h (como sintetizada), 02 h, 12 h e 20 h. 114

Figura IV.5.4. (a) Espectros de EPR a temperatura ambiente das amostras contendo NCs de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$ que foram submetidas ao recozimento térmico por 00 h (como sintetizadas) e 20 h. (b) As respectivas razões entre as intensidades III e II para uma região selecionada do espectro de EPR. 115

Figura IV.5.5. Imagens de MFM da amostra contendo NCs de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$ que foi submetida ao recozimento térmico a 560 °C por 20 h, mostrando uma alta densidade de nanopartículas. Em (a) o sinal das interações magnéticas é influenciado pela topografia da amostra; em (b) esta influência é nula pois a ponta magnética está elevada 50 nm com relação a superfície da amostra; em (c) é mostrado as ampliações dos quadrados (vermelho e verde) que estão localizados a esquerda e a direita no painel (a). 118

Figura IV.6.1. (a) Espectros AO em temperatura ambiente das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com diferentes concentrações x que estão inseridas na matriz vítrea SNAB. Os dois grupos de NPs (PQs e NCs bulk-like) são indicados pelas linhas tracejadas verticais. O espectro AO da matriz SNAB é também mostrado na parte debaixo para comparação. (b) Imagem MFM topográfica mostrando uma alta quantidade de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$ na superfície da amostra e (c) a correspondente imagem MFM de fase (elevação de 30 nm), onde o contraste entre os polos magnéticos Norte (N) e Sul (S) identifica a orientação do momento magnético total das NPs DMS. 121

Figura IV.6.2. Espectros PL (a) das NPs de CdS ($x = 0,000$) e (b) das NPs de $\text{Cd}_{0,950}\text{Mn}_{0,050}\text{S}$ em várias temperaturas, a partir de 20 K (no topo) até 300 K (parte inferior), como indicado pelas setas apontadas para baixo. Os aspectos de recombinação são representados no paine (c), onde as emissões a partir dos PQs e dos NCs bulk-like são claramente identificadas. Em adição, a emissão característica dos íons Mn^{2+} (${}^4\text{T}_1 - {}^6\text{A}_1$), $E_{\text{Mn}} \sim 2,12$ eV, quando eles estão substitucionalmente incorporados em semicondutores II-VI é também evidente. Na presente escala de energia, o nível ${}^6\text{A}_1$ dos íons Mn^{2+} está localizado no topo do estado fundamental do PQ. 124

Figura IV.6.3. Dependência com a temperatura da intensidade PL integrada das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com várias concentrações x : (a) $x = 0,005$; (b) $x = 0,050$; e (c) $x = 0,100$. PQs e NCs bulk-like são representados por símbolos de triângulos abertos e sólidos, respectivamente. Na inserção de cada painel, os símbolos quadrados representam a razão entre estas intensidades PL integradas (NCs bulk-like/PQs), onde o ajuste com uma componente Gaussiana foi usada para encontrar a temperatura correspondente ao valor máximo. As linhas verticais tracejadas mostram que cada uma destas temperaturas está próxima ao ponto de inflexão da intensidade PL integrada dos NCs bulk-like. 129

Figura IV.6.4. Intensidade PL integrada experimental das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ em função da temperatura recíproca: (a) $x = 0,000$; (b) $x = 0,005$; (c) $x = 0,050$; e (d) $x = 0,100$. Cada painel mostra as curvas de ajuste para equações especificadas. 132

Figura IV.7.1. Espectros AO a temperatura ambiente das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ inseridas na matriz vítrea SNAB. O painel (a) mostra os espectros das amostras crescidas que não receberam nenhum tratamento térmico. Para comparação, o espectro AO da matriz snab é também mostrado na parte debaixo. O painel (b) mostra espectros de duas amostras idênticas contendo a mesma dopagem magnética ($x = 0,100$), mas uma antes do recozimento térmico (BTA) e outra após o recozimento térmico (ATA) a 560°C por 6 h. Observe que o pico em $2,58\text{ eV}$, atribuído aos NCs bulk-like, não muda com a dopagem ou com o recozimento. 138

Figura IV.7.2. Espectros PL polarizados circularmente, σ^- (linhas sólidas) e σ^+ (linhas tracejadas), obtidos a $2,0\text{ K}$ com campo magnético $B = 15\text{ T}$, são mostrados no painel (a) para a amostra com NPs de CdS não-dopadas e no painel (b) para um amostra com NPs de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$ magnéticas. Os diferentes processos de recombinação são ilustrados no painel (c), onde as emissões dos PQs e dos NCs bulk-like são claramente identificadas. A emissão característica $E(\text{Mn}^{2+})$ dos íons Mn^{2+} ($^4\text{T}_1 - ^6\text{A}_1$), ocorrendo próxima de $2,12\text{ eV}$ quando eles estão incorporados em semicondutores II-VI, é aproximadamente ressonante com a emissão E_b dos NCs bulk-like. Os processos não radiativos associados com as divacâncias $V_{\text{Cd}} - V_{\text{S}}$ ocorrendo nestas estruturas são também indicados. 140

Figura IV.7.3. Espectros PL polarizados circularmente, σ^- (painel (a)) e σ^+ (painel (b)), obtidos a $2,0\text{ K}$ para as NPs de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$ sem tratamento térmico e excitadas com a linha 405 nm de uma fonte de laser. O painel (c) mostra uma comparação entre a razão das intensidades de emissão σ^- (símbolos preenchidos) e σ^+ (símbolos abertos) dos PQs e NCs bulk-like nas amostras com concentrações $x = 0,050$ (círculos) e $x = 0,100$ (triângulos) para valores de campos magnéticos crescentes. Nota-se que a dopagem magnética afeta fortemente a dependência magnética destas intensidades. 143

Figura IV.7.4. Dependência com o campo magnético do grau de polarização ($\rho(B)$) das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$: PQs (símbolos abertos) e NCs bulk-like (símbolos preenchidos). Para uma comparação, os graus de polarização para duas amostras idênticas com concentrações $x = 0,100$ são mostrados, mas um antes do recozimento térmico (BTA) e outro após o recozimento térmico (ATA) a 560°C por 6 h. 147

Figura IV.7.5. Imagens MFM de fase a temperatura ambiente ($150 \times 150\text{ nm}$) com uma elevação de 20 nm obtidas para as duas amostras com NPs de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$: (a) antes do recozimento térmico (BTA), e (c) após o recozimento térmico (ATA). Painel (b): Imagem MFM de fase ($30 \times 30\text{ nm}$) (sem elevação) de uma NP antes do recozimento térmico, onde o hexágono característico da estrutura wurtzita pode ser observado. Painel (d): Ilustrações esquemáticas mostrando a difusão dos íons Mn^{2+} a partir do núcleo para uma posição próxima da superfície de uma NP com estrutura hexagonal wurtzita que está ocorrendo durante o recozimento térmico da amostra. 149

Figura IV.8.1. Imagens MFM ($80 \times 80\text{ nm}$) obtidas em temperatura ambiente para as amostras contendo NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Painéis (a) e (b) mostram respectivamente 154

os sinais topográficos e de fase para a amostra com $x = 0,000$. Painéis (c) e (d) mostram o mesmo para a amostra com $x = 0,100$.

Figura IV.8.2. Representação esquemática dos processos de transferência de energia envolvendo as NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x \neq 0,000$) acopladas dos grupos A e B durante as medidas de espalhamento Raman Stokes. 156

Figura IV.8.3. Espectros Raman (temperatura ambiente) das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com diferentes concentrações x , como indicado nos painéis. 158

Figura IV.8.4. Espectros Raman (temperatura ambiente) das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com $x = 0,100$ após o recozimento térmico realizado a 560°C por 6 h. 162

Lista de Tabelas

Tabela II.1.1. Distribuição eletrônica do Cd (Cádmio) e Se (Selênio).	10
Tabela II.1.2. Distribuição eletrônica do Cd (Cádmio) e S (Enxofre).	11
Tabela II.3.1.1. Raízes das funções de Bessel χ_{nl} (GAPONENKO, 1998).	20
Tabela II.3.3.1. Alguns parâmetros para os semicondutores II–VI, massa efetiva dos elétrons (m_e^*), massa efetiva dos buracos pesados (m_{hh}^*) ambas em unidades da massa do elétron livre m_0 , constante dielétrica (ϵ), energia de ligação do éxciton (E_{ex}) e raio de Bohr efetivo (a^*) (GRAHN, 1999).	23
Tabela III.1.1.1. Cálculo da massa resultante referente à composição química da matriz vítrea SNAB e ponto de fusão de cada composto químico.	44
Tabela III.6.1. Parâmetros característicos para elétrons livres.	60
Tabela IV.1.1. Dependência do raio médio dos NCs de CdSe em função do tempo de recozimento.	67
Tabela IV.2.1. Parâmetros compilados a partir das Referências (MADELUNG, 1982; EFROS et al., 1996) referentes aos semicondutores CdS e CdSe em temperatura ambiente.	76
Tabela IV.2.2. Frequências dos picos Raman experimental e calculado.	87
Tabela IV.3.1 Parâmetros de Grüneisen modais e constantes de acoplamento anarmônico para o CdS.	102
Tabela IV.6.1. Comportamento das energias de ativação (E_A , E_B , E_C , $E_{A'}$, and $E_{B'}$) relacionadas aos canais não-radiativos das NPs de $Cd_{1-x}Mn_xS$ em função da concentração x . A partir dos PQs, as transferências de energia não-radiativa são indexadas como segue: (E_A) para níveis virtuais; (E_B) para a banda de condução dos bulk-like NCs; e (E_C) para os íons Mn^{2+} . Para os bulk-like NCs, as transferências de energia não-radiativa são indexadas como segue: ($E_{A'}$) para níveis virtuais; e ($E_{B'}$) para os íons Mn^{2+} .	133
Tabela IV.8.1. Frequências Raman ω_i ($i=1, 2, \dots, 8$) em cm^{-1} que foram também identificadas a partir do procedimento de ajuste para as NPs de $Cd_{1-x}Mn_xS$ dopadas com diferentes concentrações x .	160

Resumo

Neste trabalho nós utilizamos o método de Fusão-Nucleação para sintetizar pontos quânticos (PQs) semicondutores e semimagnéticos, CdSe , $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, CdS e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, em uma matriz vítrea. Nós investigamos estes PQs utilizando várias técnicas experimentais e modelos teóricos, obtendo um entendimento compreensivo das suas propriedades fundamentais. A contração da rede cristalina nos PQs de CdSe foi confirmada pela espectroscopia Raman, evidenciando que a matriz vítrea (material hospedeiro) desempenha um papel importante sobre os modos vibracionais dos nanocristais (NCs). Um avanço na síntese de PQs pseudo-binários de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ foi alcançado, obtendo um bom controle sobre a composição da liga em duas variações de dopantes precursores, enquanto o tamanho do PQ é controlado pelo recozimento. Os espectros Raman ressonantes destes PQs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ foram muito bem descritos pelo modelo da dinâmica de rede contínua, sugerindo a propagação de fônons ópticos dentro do NC. Ao estudar PQs de CdS por espectroscopia Raman dependente da temperatura, nós demonstramos que existe uma grande diferença entre os coeficientes de expansão térmica do PQ e do material *bulk*. As mesmas conclusões foram obtidas para os parâmetros de Grüneisen modais e para as constantes de acoplamento da anarmonicidade, de maneira que eles devem ser estimados independentemente dos parâmetros do *bulk* no estudo das propriedades térmicas dos PQs. Nós utilizamos a Ressonância Paramagnética Eletrônica para confirmar que a migração de íons Mn^{2+} em NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, do núcleo para a superfície, pode ser controlada por um recozimento térmico. Comprovamos ainda que a luminescência emitida pelos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ pode ser controlada pela modificação da concentração x e pelo recozimento térmico, em que a emissão dos íons Mn^{2+} (${}^4\text{T}_1-{}^6\text{A}_1$) é somente observada quando esta impureza magnética está substitucionalmente incorporada no núcleo do NC de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. A partir de medidas de fotoluminescência dependente da temperatura, nós desenvolvemos um modelo baseado em equações de taxa que descreve bem as transferências de energia envolvendo dois grupos acoplados de nanopartículas (NPs) de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Emissões adicionais a partir de níveis de defeitos profundos que foram atribuídos duas divacâncias energeticamente diferentes, $\text{V}_{\text{Cd}}-\text{V}_{\text{S}}$, na estrutura wurtzita das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, que podem ser controladas pela dopagem magnética. Ao estudar as propriedades magneto-ópticas das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, nós demonstramos que a *autopurificação* é o mecanismo dominante controlando o processo de dopagem em PQs semicondutores crescidos pelo método de fusão-nucleação. Nós demonstramos que o espalhamento Raman multi-fônon nas NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ acopladas, bem como a força do acoplamento entre elétrons e fônons ópticos, podem ser adequadamente sintonizados pela dopagem magnética com íons Mn^{2+} e por um recozimento térmico apropriado. Além disso, verificamos que a dopagem magnética induziu variações na interação de troca sp-d e na qualidade cristalina das NPs.

Palavras-chave

Pontos Quânticos, Espectroscopia Raman, Absorção Óptica, Fotoluminescência, Microscopia de Força Atômica, Microscopia de Força Magnética, Ressonância Paramagnética Eletrônica.

Abstract

In this work we have employed the Melting-Nucleation method in order to synthesize semiconductor and semimagnetic quantum dots (QDs), CdSe, $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, CdS and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, in a glass matrix. We have investigated these QDs by using several experimental techniques and theoretical models, reaching a comprehensive understanding of their fundamental properties. The lattice contraction in CdSe QDs was confirmed by Raman spectroscopy, evidencing that the glass matrix (host material) plays an important role on the vibrational modes of nanocrystals (NCs). Advancement in the synthesis of pseudo-binary $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ QDs was achieved by obtaining a good control on the alloy composition in two variants of precursor dopings, while the QD size is tuned by annealing. Resonant Raman spectra of these $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ QDs were very well described by the continuum lattice dynamics model, suggesting the propagation of optical phonons within the NC. By studying CdS QDs by temperature-dependent Raman spectroscopy, we have demonstrated that there is a large difference between the thermal expansion coefficients of QD and of bulk material. The same conclusions were obtained for the modal Grüneisen parameters and for the anharmonicity coupling constants, so that they have to be estimated independently of bulk parameters in the study of thermal properties of QDs. We have employed the Electron Paramagnetic Resonance in order to confirm that the migration of Mn^{2+} ions in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ NCs, from the core to the surface, can be controlled by a thermal annealing. We have proved yet that the luminescence emitted by $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ NCs can be controlled by changing the x concentration and by the thermal annealing, in which the emission of Mn^{2+} ions (${}^4\text{T}_1-{}^6\text{A}_1$) is only observed when this magnetic impurity is substitutionally into the core of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ NC. From temperature-dependent photoluminescence measurements, we have come up with a model based on rate equations that describes well the energy transfers involving two coupled groups of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ NPs. Further emissions from deep defect levels were attributed to two energetically different divacancies, $V_{\text{Cd}}-V_{\text{S}}$, in the wurtzite structure of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ NPs, which can be controlled by the magnetic doping. By studying the magneto-optical properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ NPs, we have demonstrated that the *self-purification* is the dominant mechanism controlling the doping process in semiconductor QDs grown by the melting-nucleation method. We have demonstrated that the multi-phonon Raman scattering in the coupled $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ NPs, as well as the coupling strength between electrons and optical phonons, can satisfactorily be tuned by the magnetic doping with Mn^{2+} ions and by an appropriate thermal annealing. Furthermore, we have verified that the magnetic doping have induced variations on the sp-d exchange interaction and in the crystalline quality of NPs.

Keywords

Quantum Dots, Raman Spectroscopy, Optical Absorption, Photoluminescence, Atomic Force Microscopy, Magnetic Force Microscopy, Electron Paramagnetic Resonance.

Capítulo I

I. Introdução

A principal motivação para o estudo de nanoestruturas está no fato de que, nesta escala de tamanho, os materiais apresentam propriedades únicas e muitas vezes surpreendentes, causadas por efeitos previstos pela mecânica quântica (FREITAS NETO, 2009). As possíveis aplicações de materiais com estas propriedades incluem: aumentar espetacularmente a capacidade de armazenamento e processamento de dados dos computadores; criar novos mecanismos para entrega de medicamentos, mais seguros e menos prejudiciais ao paciente do que os disponíveis hoje; criar materiais mais leves e mais resistentes do que metais e plásticos, para prédios, automóveis e aviões entre outros (VALADARES et al., 2005). Economia de energia, proteção ao meio ambiente, menor uso de matérias primas escassas, são possibilidades muito concretas dos desenvolvimentos em nanotecnologia que estão ocorrendo hoje e podem ser antevistos. Desta maneira, a nanociência e a nanotecnologia possuem um caráter fortemente interdisciplinar, envolvendo várias áreas do conhecimento como a física, a química, a medicina, a biologia, ciência dos materiais, dentre outras.

A viabilidade da nanociência e nanotecnologia foi possível devido à invenção de instrumentos que permitem manipular e obter imagens de materiais na escala nanométrica: os chamados microscópios de varredura por sonda (SPM, na sigla em inglês). Uma variação do SPM é o microscópio de força atômica (AFM, na sigla em inglês), no qual é possível obter imagens topográficas de uma superfície que contém nanoestruturas como, por exemplo, nanocristais semicondutores. Outra maneira de se visualizar nanoestruturas é através da utilização de um microscópio de transmissão eletrônica (TEM, na sigla em inglês), no qual a imagem é formada por elétrons que atravessam uma superfície muito fina. Existe, também, o microscópio de transmissão eletrônica de alta resolução (HRTEM, na sigla em inglês) com o qual é possível distinguir átomos individualmente em uma nanoestrutura. Outro fator de fundamental importância, que tornou a nanociência e a nanotecnologia possíveis, foram os recentes avanços das técnicas de síntese de novos materiais, as quais permitem a fabricação de nanomateriais com grande potencial para aplicações tecnológicas (VALADARES et al., 2005). Entretanto, existe ainda um grande desafio na obtenção de nanoestruturas com tamanhos e formas padronizados que possam ser reproduzidas de forma confiável.

De uma forma geral, a nanociência e a nanotecnologia são caracterizadas pela utilização de técnicas que permitem tanto visualizar como manipular a matéria na escala nanométrica, incluindo a manipulação direta de átomos (VALADARES et al., 2005).

I.1. Pontos Quânticos Semicondutores

Um dos mais promissores materiais da era da nanociência e nanotecnologia são os pontos quânticos semicondutores. Um ponto quântico é composto por apenas algumas centenas a algumas centenas de milhares de átomos (KLIMOV, 2003), sendo que muita vezes ele é chamado de “Átomo Artificial”. Os pontos quânticos, por apresentarem dimensões tão reduzidas (escala nanométrica), estabelecem aos seus portadores (elétrons, buracos ou éxcitons) confinamento quântico em todas as direções. Como já foi mencionado anteriormente, este confinamento altera fortemente as propriedades dos materiais. Neste contexto, encontram-se os pontos quânticos de calcogenetos de Cádmio, os quais possuem propriedades ópticas muito interessantes. A depender do tamanho e da forma, estes pontos quânticos podem absorver e emitir luz em toda a região do espectro eletromagnético visível (HARRISON et al., 2000), conforme ilustra a Figura I.1.

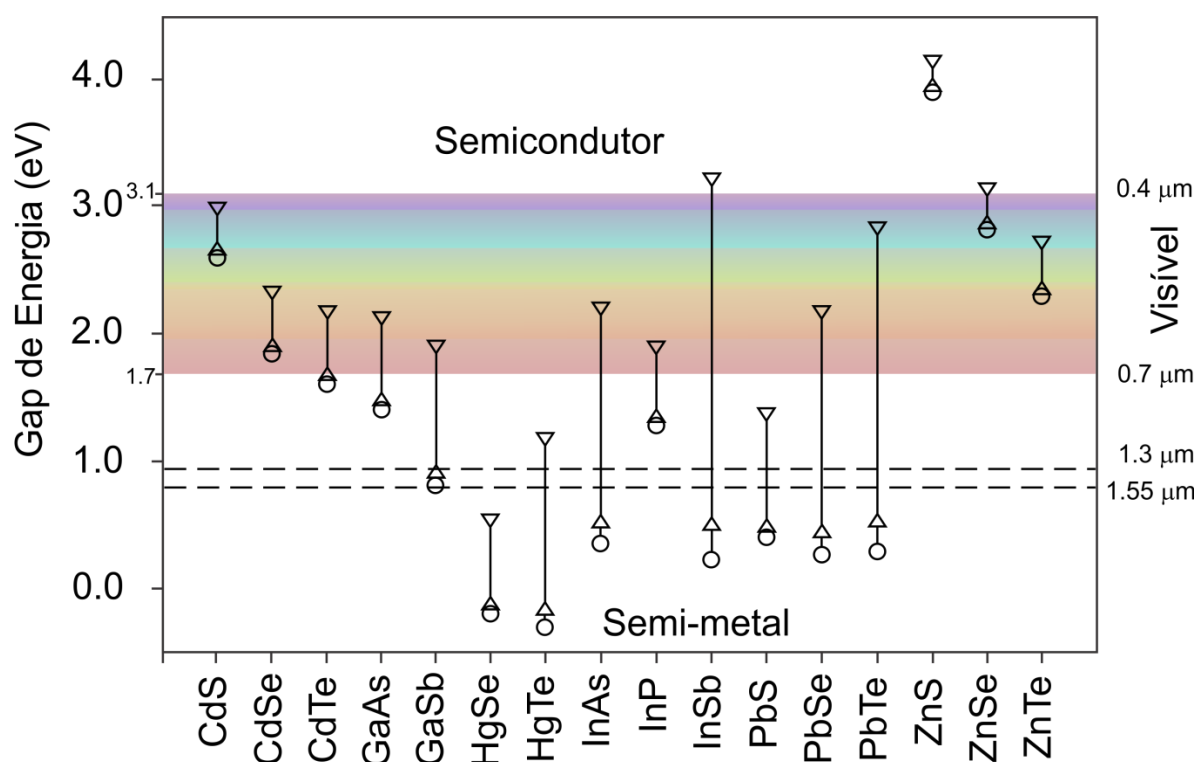


Figura I.1. Região de controle do gap de energia de vários semicondutores em função do tamanho do ponto quântico. Em $\circ$ o gap do bulk, em $\triangle$ o gap de pontos quânticos com raio de 10 nm e em ∇ gap de pontos quânticos com raio de 3 nm. As retas tracejadas horizontais compreendem a região de comunicação óptica (HARRISON et al., 2000).

Nos últimos anos, a fabricação de pontos quânticos tem despertado grande interesse na comunidade científica, principalmente devido a suas propriedades ópticas na região do visível, em que podem resultar em inúmeras aplicações tecnológicas. Na tentativa de produzir pontos quânticos que apresentem as propriedades físicas desejadas, muitos métodos de síntese vêm sendo utilizados, tais como: soluções coloidais (NORRIS et al., 2008); filmes finos (PACIFICI et al., 2007); implantação iônica em uma matriz transparente seguida por um tratamento térmico (ISHIZUMI et al., 2005), dentre outros.

Outra maneira de produzir pontos quânticos com um custo relativamente baixo, comparado com outras técnicas, é crescê-los em um sistema vítreo hospedeiro utilizando o Método de Fusão-Nucleação. Neste método, o controle do tamanho dos pontos quânticos é feito ajustando a temperatura e o tempo de tratamento térmico das amostras sintetizadas.

No universo das possíveis aplicações tecnológicas dos pontos quânticos, muitas delas talvez ainda inimagináveis, começam a surgir no horizonte algumas aplicações muito interessantes, as quais são resultados de intensas pesquisas científicas no decorrer dos últimos anos. Em 2007, pesquisadores do Laboratório Nacional Los Alamos, nos Estados Unidos, produziram pontos quânticos em que o núcleo é formado por CdS revestido por uma camada externa de ZnSe (KLIMOV et al., 2007). Eles mostraram que estes pontos quânticos podem ser usados como elementos ativos para a construção de novos lasers mais eficientes.

Existem também trabalhos em que nanocristais são usados como marcadores biológicos fluorescentes (BRUCHEZ et al., 1998), ou até mesmo para o diagnóstico, por imagem, de células cancerígenas (YONG et al., 2007). Em outro trabalho, pesquisadores do Instituto Indiano de Ciência conseguiram produzir pontos quânticos de CdS dopados com Mn^{2+} com os quais foi possível obter luz branca (NAG and SARMA, 2007). Os resultados desta pesquisa abrem as portas para a fabricação de LEDs (Light-Emitting Diodes) de luz branca, os quais são muito mais eficientes do que as lâmpadas fluorescentes e incandescentes e poderão representar um corte substancial no consumo de eletricidade para iluminação.

A fim de orientar as possíveis aplicações em dispositivos diretamente relacionados à nanociência e a nanotecnologia, um entendimento compreensivo das propriedades fundamentais dos pontos quânticos semicondutores deve certamente ser alcançado, motivando o desenvolvimento desta pesquisa.

I.2. Pontos Quânticos Semimagnéticos

Os materiais semimagnéticos são também conhecidos como semicondutores magnéticos diluídos (DMSs), nos quais uma impureza magnética é intencionalmente introduzida. Ou seja, uma pequena fração dos átomos nativos do semicondutor hospedeiro não magnético é substituída por átomos magnéticos. A principal característica desta nova classe de compostos é a possibilidade de existir uma interação de troca entre o subsistema eletrônico hospedeiro e os elétrons dos níveis d ou f parcialmente preenchidos do átomo magnético introduzido (ERWIN et al., 2005; NORRIS et al., 2008). Assim, esta interação de troca ativa o controle das propriedades ópticas e eletrônicas do material final ao utilizar campos externos em regimes dificilmente alcançados com outras classes de materiais.

Neste contexto, os pontos quânticos semimagnéticos possuem propriedades únicas devido ao efeito de confinamento quântico que promove a localização dos portadores de carga precisamente nos mesmos lugares das impurezas magnéticas (BEAULAC et al., 2008), tipicamente os íons Mn^{2+} ou Co^{2+} . Realmente, as propriedades únicas destes pontos quânticos semimagnéticos abre a possibilidade para diversas aplicações tecnológicas, tais como diodos emissores de luz, dispositivos spintrônicos, ou lasers de comprimento de onda sintonizável (RATH et al., 2010; BHATTACHARYYA et al., 2010; YU et al., 2010; NORRIS et al., 2008). Assim como nos pontos quânticos semicondutores, uma detalhada compreensão sobre os pontos quânticos semimagnéticos deve ser também obtida, visando controlar as propriedades fundamentais que podem ser exploradas em uma grande variedade de aplicações tecnológicas.

I.3. Objetivos desta pesquisa

Os objetivos gerais desta pesquisa são: (i) formar e crescer pontos quânticos semicondutores e semimagnéticos ($CdSe$, CdS_xSe_{1-x} , CdS e $Cd_{1-x}Mn_xS$) de alta qualidade em um sistema vítreo óxido pelo Método de Fusão-Nucleação; (ii) estudar estes pontos quânticos com a utilização de diversas técnicas experimentais visando obter um entendimento compreensivo das suas propriedades fundamentais.

Apresentam-se a seguir os objetivos específicos para que se cumpram os objetivos gerais:

- ❖ Utilizar diferentes precursores para sintetizar os pontos quânticos em um sistema vítreo pelo Método de Fusão-Nucleação.
- ❖ Obter espectros de Absorção Óptica (AO) dos pontos quânticos.
- ❖ Estimar o tamanho médio dos pontos quânticos a partir dos dados de AO utilizando um modelo teórico de confinamento baseado na aproximação da massa efetiva.
- ❖ Realizar caracterizações morfológicas por Microscopia de Força Atômica (AFM), visando avaliar o tamanho médio e a distribuição de tamanho dos pontos quânticos.
- ❖ Avaliar o tamanho médio e distribuição de tamanho destes nanocristais a partir das imagens de AFM, verificando se estão em acordo com os resultados obtidos por AO.
- ❖ Obter espectros de Fotoluminescência (PL) dos pontos quânticos de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com diferentes concentrações x visando investigar os estados luminescentes.
- ❖ Obter espectros de Fotoluminescência Magneto-Circular (MCPL) a fim de investigar as propriedades magneto-ópticas dos pontos quânticos de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$.
- ❖ Obter espectros Raman dos pontos quânticos visando investigar as alterações nos seus espectros vibracionais induzidas por vários efeitos, tais como: confinamento de fônons, *strain* compressivo, e composição x nos nanocristais ternários de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, e possíveis processos multi-fônons entre outros.
- ❖ Obter espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) para os nanocristais de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ visando: confirmar a incorporação dos íons Mn^{2+} ; e avaliar possíveis processos de difusão desta impureza magnética pela rede cristalina das nanopartículas.

Referências Bibliográficas

- (BEAULAC et al., 2008) Beaulac, R.; Archer, P. I.; van Rijssel, J.; Meijerink, A.; Gamelin, D. R. *Nano Lett.* **8**, 2949 (2008).
- (BHATTACHARYYA et al., 2010) Bhattacharyya, S.; Estrin, Y.; Rich, D. H.; Zitoun, D. ; Koltypin, Y.; Gedanken, A. *J. Phys. Chem. C.* **114**, 22002 (2010).
- (BRUCHEZ et al., 1998) Bruchez Jr., M.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S. and Alivisatos, A. P.; Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels. *Science* **281**, 1332 (1998).
- (ERWIN et al., 2005) Erwin, S.C.; Zu, L.; Haftel, M.I.; Efros, A.L.; Kennedy, T.A.; Norris, D. *Nature* **436**, 91(2005).
- (FREITAS NETO, 2009) Freitas Neto, E. S. *Sínteses, Caracterizações e Estudo de Pontos Quânticos de Calcogenetos de Cádmio*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia (2009).
- (HARRISON et al., 2000) Harrison, M. T.; Kershaw, S. V.; Burt, M. G.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Eychmüller, A. and Weller, H.; *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72, 295.
- (ISHIZUMI et al., 2005) Ishizumi, A.; Matsuda, K.; Saiki, T.; White, C. W. ; Kanemitsu, Y. Photoluminescence properties of single Mn-doped CdS nanocrystals studied by scanning near-field optical microscopy. *Applied Physics Letters* **87**, 133104 (2005).
- (KLIMOV et al., 2007) Klimov, V. I.; Ivanov, S. A.; Nanda, J.; Achermann, M.; Bezel, I.; McGuire, J. A. and Piryatinski, A.; Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals. *Nature* **447**, 7143 (2007).
- (KLIMOV, 2003) Klimov, V. I.; Nanocrystal Quantum Dots. From fundamental photophysics to multicolor Lasing, *Los Alamos Science* **28**, (2003).
- (NAG and SARMA, 2007) Nag, A. ; Sarma, D. D.; White Light from Mn²⁺-Doped CdS Nanocrystals: A New Approach. *Journal of Physical Chemistry C* **111** (37), 13641-13644 (2007).
- (NORRIS et al., 2008) Norris, D. J.; Efros, A. L. and Erwin, S. C.; Doped Nanocrystals, *Science* **319**, 1776 (2008).
- (PACIFICI et al., 2007) Pacifici, D.; Lezec, H. J. and Atwater, H. A.; All-optical modulation by plasmonic excitation of CdSe quantum dots. *Nature Photonics* **1**, 402 - 406 (2007).
- (RATH et al., 2010) Rath, A. K.; Bhaumik, S.; Pal, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 113502 (2010).
- (VALADARES et al., 2005) Valadares, E. C.; Chaves, A. e Alves, E. G.; Aplicações da Física Quântica: Do Transistor à Nanotecnologia, Livraria da Física, São Paulo (2005).
- (YONG et al., 2007) Yong, K.; Qian, J.; Roy, I.; Lee, H. H.; Bergey, E. J.; Trampusch, K. M.; He, S.; Swihart, M. T.; Maitra, A. and Prasad, P. N.; Quantum Rod Bioconjugates as Targeted Probes for Confocal and Two-Photon Fluorescence Imaging of Cancer Cells. *Nano Letters* **7** (3), 761-765 (2007).

(YU et al., 2010) Yu, J. H.; Liu, X.; Kweon, K. E.; Joo, J.; Park, J.; Ko, K.-T.; Lee, D. W.; Shen, S.; Tivakornsasithorn, K.; Son, J. S.; Park, J.-H.; Kim, Y.-W.; Hwang, G. S.; Dobrowolska, M.; Furdyna, J. K.; Hyeon, T. *Nat. Mater.* **9**, 47 (2010).

Capítulo II

II. Modelos Teóricos

Neste capítulo são apresentados os modelos teóricos que servirão de base para o entendimento dos processos físicos presentes na formação e crescimento de pontos quânticos semicondutores e semimagnéticos. A seguir, tem-se uma revisão dos principais tópicos tratados neste trabalho, de forma resumida são apresentados os fundamentos teóricos a respeito de confinamento quântico em pontos quânticos, interação de troca sp-d em pontos quânticos semimagnéticos, relações de dispersão de fônons em um cristal e espalhamento Raman.

II.1. Estrutura de Bandas

A estrutura de bandas eletrônica de um semicondutor contém informações importantes sobre uma série de parâmetros essenciais para a caracterização do material e para a fabricação e aplicação de dispositivos feitos a partir deste. O conhecimento dos extremos de energia da banda de condução e da banda de valência, assim como os valores das massas efetivas de elétrons e dos buracos, são grandezas fundamentais, por exemplo, para o estudo de transições ópticas. O conhecimento da estrutura de bandas e, principalmente, da banda proibida, *gap*, de cada material, é indispensável.

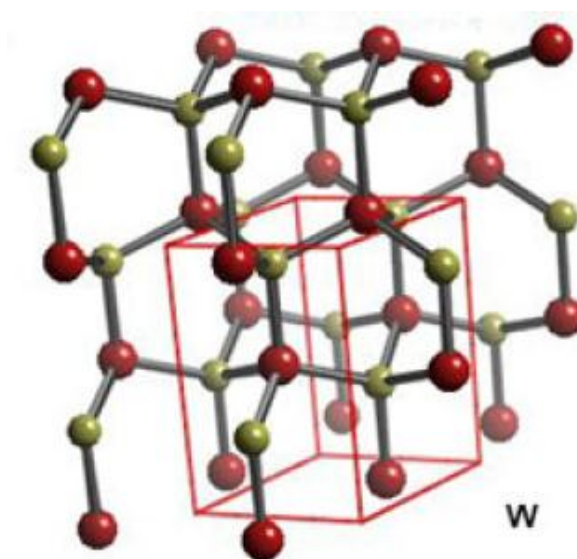


Figura II.1.1. Estrutura cristalina do tipo wurtzita (NEVES, 2002).

Os semicondutores do grupo II-VI CdS e o CdSe podem se apresentar de duas formas, Cúbica e Hexagonal. Utilizaremos informações da forma Hexagonal, por ser a mais comum em nanocristais de CdS, CdSe e $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ (CHANG et al., 1983), assim como $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, em que os compostos exibem uma estrutura que se denomina wurtzita (NEVES, 2002; WOGGON, 1997), Figura II.1.1, a qual consiste em duas redes hcp interpenetrantes, uma contendo o cátion e a outra o ânion. Como os átomos na wurtzita são coordenados tetraedricamente, essa estrutura é referida como similar à blenda de zinco (zinc-blend). A rede recíproca referente à wurtzita também é um hexágono conforme a Figura II.1.2.

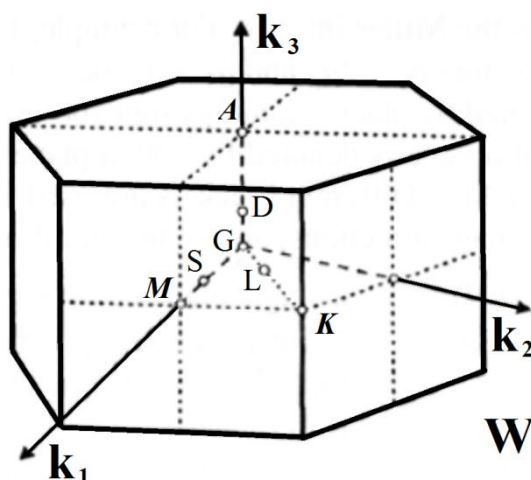


Figura II.1.2. Rede recíproca para uma estrutura do tipo wurtzita (NEVES, 2002).

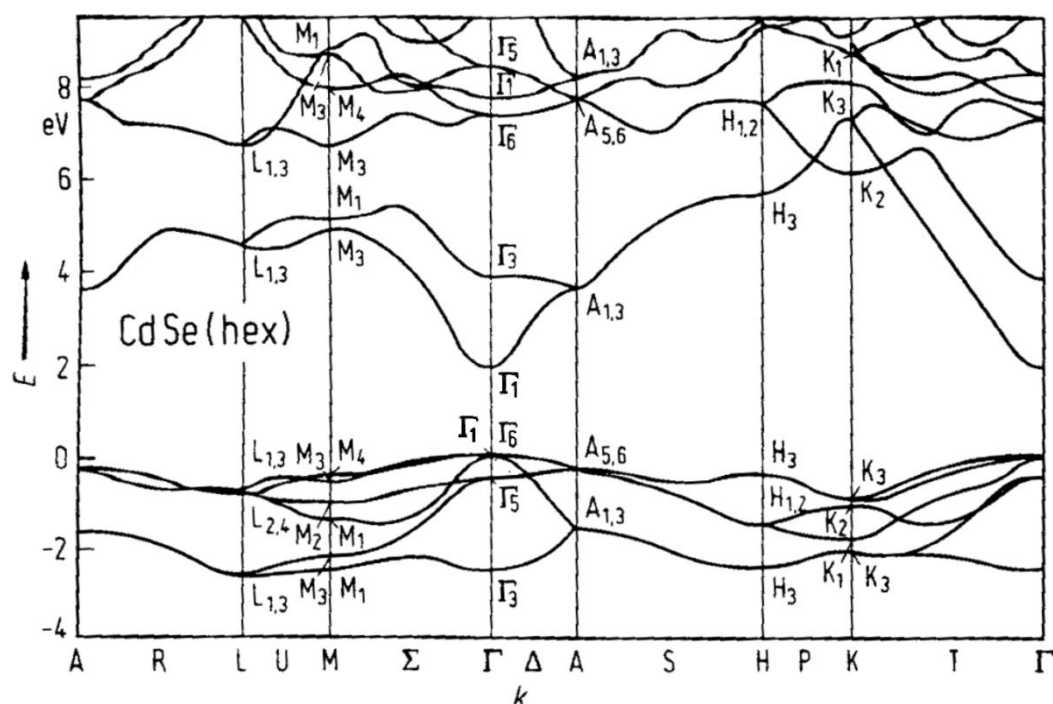


Figura II.1.3. Estrutura de Bandas para a fase hexagonal do CdSe (NEVES, 2002).

Na Figura II.1.3 está representado a estrutura de bandas do CdSe em fase hexagonal. Verifica-se que o gap de energia ocorre no centro da zona de Brillouin, ou seja, no ponto Γ e o seu valor, a temperatura ambiente, é $E_{g(\text{CdSe})} = 1,75 \text{ eV}$ (GRAHN, 1999).

Ao considerar o composto CdSe, em que os dois elétrons do orbital 5s do Cádmiu preencheram o orbital 4p do Selênio, a última banda completa, banda de valência, advém dos orbitais **p** e a primeira banda vazia, de condução, advém dos orbitais **s**. Assim, a banda de valência apresenta simetria **p** e a banda de condução apresenta simetria **s**, o que é verificado na Tabela II.1.1.

Tabela II.1.1. Distribuição eletrônica do Cd (Cádmiu) e Se (Selênio).

Camadas	Cd	Se
1	$1s^2$	$1s^2$
2	$2s^2 2p^6$	$2s^2 2p^6$
3	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$
4	$4s^2 4p^6 4d^{10}$	$4s^2 4p^4$
5	$5s^2$	

Na Figura II.1.4 visualiza-se a estrutura de bandas, para a fase hexagonal do CdS. Verifica-se que o CdS tem a mesma simetria de banda observada para o CdSe. Portanto, o CdS também possui gap de energia direto no ponto Γ e o seu valor a temperatura ambiente é próximo de $E_{g(\text{CdS})} = 2,58 \text{ eV}$ (BRUS, 1984).

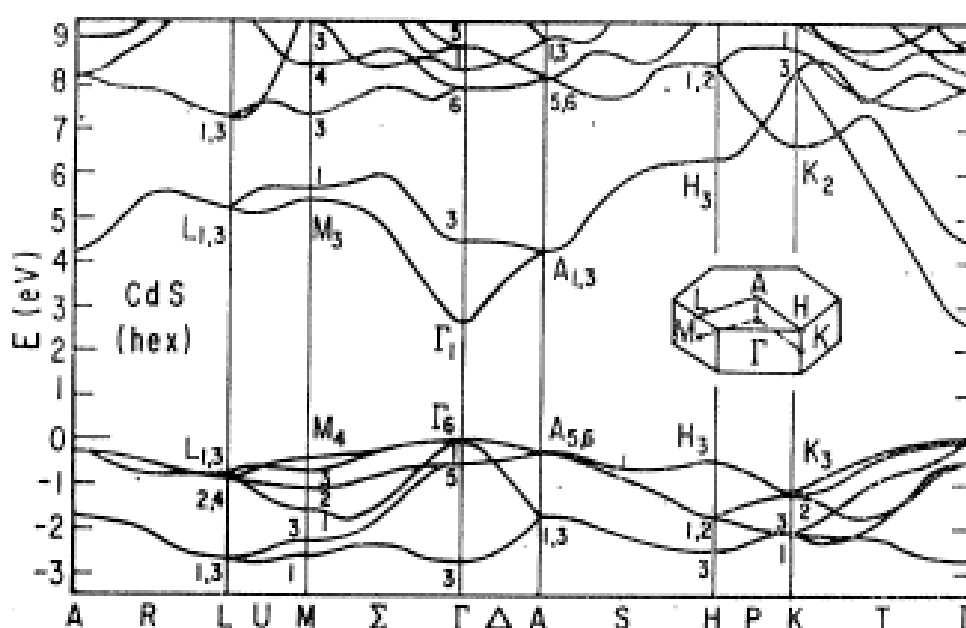


Figura II.1.4. Estrutura de Bandas para a fase hexagonal do CdS (BERGSTRESSER and COHEN, 1967).

A distribuição eletrônica do Cd (Cádmio) e do S (Enxofre), estão mostradas na Tabela II.1.2.

Tabela II.1.2. Distribuição eletrônica do Cd (Cádmio) e S (Enxofre).

Camadas	Cd	S
1	$1s^2$	$1s^2$
2	$2s^2 2p^6$	$2s^2 2p^6$
3	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$3s^2 3p^4$
4	$4s^2 4p^6 4d^{10}$	
5	$5s^2$	

II.2. Confinamento Quântico

O Confinamento Quântico altera de forma significativa as propriedades ópticas dos materiais, pois os leva a ter uma estrutura eletrônica que consiste em estados discretos, assemelhando-se aos estados eletrônicos de átomos e moléculas, diferente dos “quase-contínuos” de energia presentes em semicondutores tipo *bulk* (EFROS and EFROS, 1982). Os portadores confinados por terem seu movimento limitado ao interior de uma região reduzida geram um aumento da própria energia cinética. Isso faz com que os estados permitidos de energia sofram deslocamentos entre si, o que determina o deslocamento do *gap* de absorção para o azul (energias maiores) (PRIERO, 1998). Quanto menor o tamanho do material, maior é o afastamento entre os níveis de energia, tornando-os discretos.

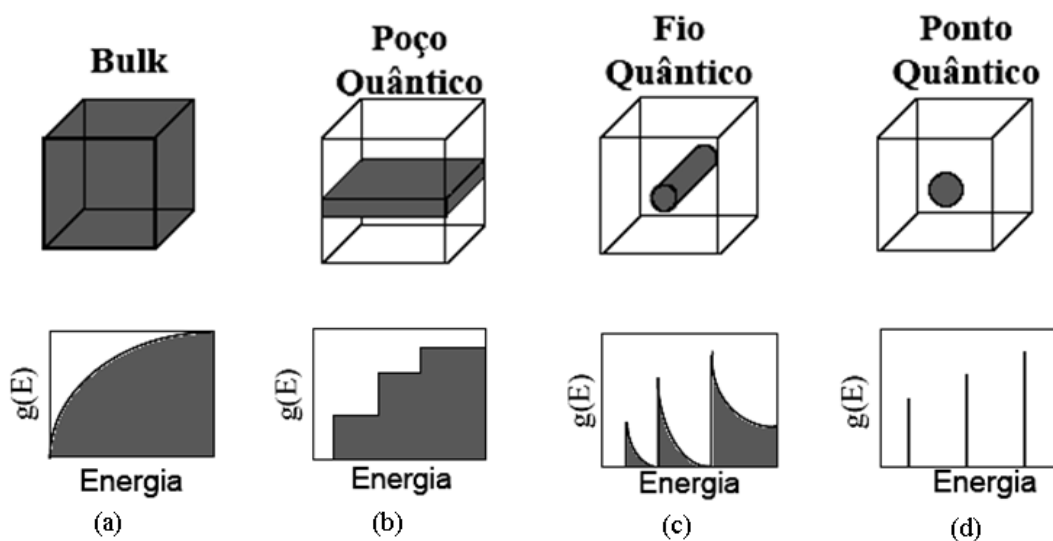


Figura II.2.1. Representação dos tipos de confinamento quântico e respectivas densidades de estados que portadores podem apresentar para: (a) 0D, (b) 1D, (c) 2D e (d) 3D (GAPONENKO, 1998).

Quando o tamanho da estrutura cristalina é reduzido para a escala nanométrica em uma das direções e esta é envolvida por um segundo material que atua como barreira de potencial, então a liberdade de movimento dos portadores naquela direção torna-se restrita (SILVA, 1999). Estes confinamentos resultam na quantização da energia e em vários tipos de densidade de estados para elétrons e buracos que são as características de maior interesse para a tecnologia de semicondutores de baixa dimensionalidade. A Figura II.2.1 apresenta os tipos de confinamento quântico com as respectivas densidades de estados. Antes de analisar o confinamento quântico em um nanocristal é preciso ter conhecimento de dos seguintes conceitos: Éxcitons, Raio de Bohr e Massa Efetiva.

II.2.1. Éxcitons

Quando o material é excitado, por exemplo, absorvendo luz, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. Este elétron pode permanecer ligado ao buraco através de uma atração eletrostática existente entre eles, do mesmo modo que um elétron permanece ligado a um próton. O sistema ligado elétron-buraco denomina-se éxciton, o qual modifica os espectros de absorção óptica, a baixas temperaturas, criando uma estrutura para energias abaixo do *gap* do material, onde se esperaria não haver absorção. Os níveis de éxciton em relação à banda de condução podem ser visualizados na Figura II.2.1.1 (KITTEL, 1978).

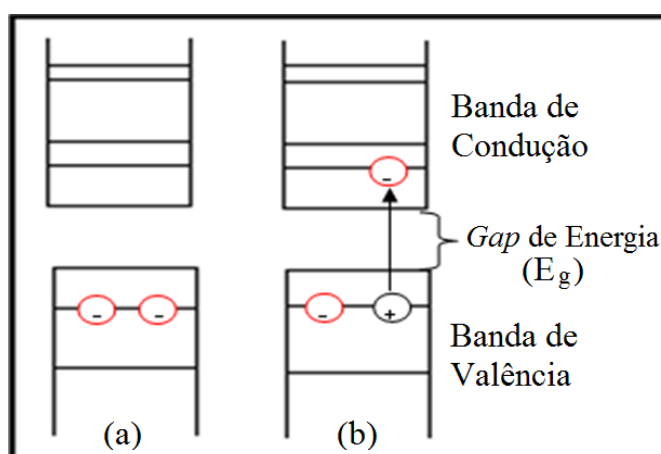


Figura II.2.1.1. Representação da formação de um éxciton, banda de valência, banda de condução e *gap* de energia: a) estado fundamental e b) estado excitado.

Os éxcitons são eletricamente neutros, mas podem se mover através de um cristal transportando energia de excitação. Eles também podem ser tratados em dois casos diferentes,

dependendo das propriedades do material em que ele é formado. Quando a constante dielétrica de um material é bastante pequena, a interação Coulombiana do par elétron-buraco é bastante forte de maneira que o éxciton formado possui um raio com a mesma ordem de grandeza de um parâmetro da rede cristalina. Estes tipos de éxcitons são chamados de éxcitons Frenkel e podem se propagar em um cristal como uma onda, porém o elétron fica sempre próximo do buraco (KITELL, 1978). Por outro lado, em semicondutores a constante dielétrica é geralmente grande e, portanto a interação Coulombiana do par elétron-buraco tende a ser bastante fraca resultando na formação de um éxciton com um raio bastante grande, comparado com um parâmetro da rede cristalina. Este tipo de éxciton é chamado de éxciton Mott-Wannier, em que na sua descrição o potencial cristalino do semiconductor pode ser incorporado nas massas efetivas do elétron e do buraco (AGUIAR, 1999). Dessa forma, conclui-se que o éxciton Mott-Wannier e o éxciton Frenkel são extremos opostos de um mesmo fenômeno (ASHCROFT and MERMIN, 1976).

II.2.2. Raio de Bohr

No modelo de Bohr do átomo de hidrogênio, o elétron se move no espaço livre a uma distância a_0 do núcleo, como ilustrado na Figura II.2.2.1:

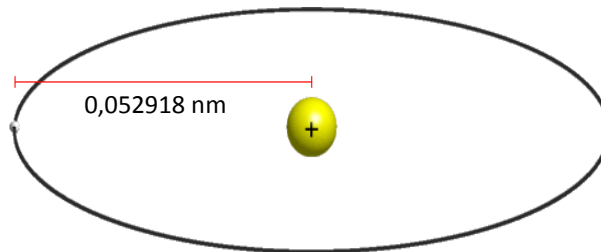


Figura II.2.2.1 Ilustração do modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio.

$$a_0 = a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_0e^2}. \quad (2.2.2.1)$$

A Equação (2.2.2.1) pode ser escrita em termos de h , $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ como:

$$a_B = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_0 e^2}. \quad (2.2.2.2)$$

Considere um átomo ou íon contendo somente um elétron. O núcleo de carga Ze é suficientemente pesado para se manter imóvel, de modo que a energia do elétron será dada por:

$$E = \frac{1}{2} m_0 v^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} . \quad (2.2.2.3)$$

Como o elétron descreve uma órbita circular de raio r , tem-se:

$$m_0 \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} . \quad (2.2.2.4)$$

No modelo de Bohr só são permitidas órbitas, nas quais o momento angular é quantizado, dada por:

$$L = m_0 v r = \frac{nh}{2\pi} , \quad (2.2.2.5)$$

onde $h = 6,6256 \times 10^{-34}$ J.s. e $n = 1, 2, \dots$

Das equações 2.2.2.4 e 2.2.2.5, obtêm-se os raios das órbitas permitidas, dado por:

$$r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m_0 Z e^2} \quad (2.2.2.6)$$

$$r = \frac{4\pi m^2 h^2 \epsilon_0}{m_0 Z e^2} .$$

Adotando-se o modelo de Bohr para o éxciton, enquanto o elétron se desloca de maneira orbital em torno do buraco, os dois transladam na estrutura cristalina da rede semicondutora, formando assim um átomo hidrogenóide. O éxciton é análogo a um átomo de hidrogênio e pode ser comparado ao estado eletrônico menos excitado de um sólido (WISE, 2000). A distância média entre os dois portadores, durante o movimento dos mesmos na rede cristalina, é denominada raio de Bohr do éxciton (a_{Bexc}) (PRIERO, 1998).

$$a_{Bexc} = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty\hbar^2}{m_0e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*} \right) = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty\hbar^2}{m_0e^2} \frac{1}{\mu^*} . \quad (2.2.2.7)$$

Onde ϵ_∞ é a constante dielétrica relativa do meio onde se encontra o elétron e o buraco, m_e^* e m_b^* as massas efetivas do elétron e do buraco, relativas a m_0 ; m_0 é a massa do elétron em repouso, e μ^* é a massa reduzida (REDÍGOLO, 2002). Tem-se que o raio de Bohr resultante para os éxcitons em semicondutores é muito maior do que o de um átomo de Hidrogênio, uma vez que, as massas efetivas dos portadores são menores que a de um elétron em repouso e ϵ_∞ é consideravelmente maior que 1 para um semicondutor (MENDES, 2004).

Por exemplo, os Raios de Bohr do éxciton para os semicondutores CdS e CdSe são 3,1 nm e 6,1 nm, respectivamente (GRAHN, 1999).

O Raio de Bohr do éxciton pode ser dividido em Raio de Bohr do elétron (a_{Be}) e Raio de Bohr do buraco (a_{Bb}), podendo estes, serem simplificados nas formas das equações:

$$a_{Be} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 \epsilon_\infty}{m_0 e^2 m_e^*} \rightarrow a_{Be} = a_B \frac{\epsilon_\infty}{m_e^*} \quad (2.2.2.8)$$

e

$$a_{Bb} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 \epsilon_\infty}{m_0 e^2 m_b^*} \rightarrow a_{Bb} = a_B \frac{\epsilon_\infty}{m_b^*} \quad (2.2.2.9)$$

Como será apresentada mais adiante, a classificação de um nanocristal semiconductor como ponto quântico depende diretamente da relação entre o seu tamanho e o seu raio de Bohr do éxciton, o qual é dado pela Equação (2.2.2.7).

II.2.3. Massa Efetiva

Os íons positivos que formam a rede cristalina geram o potencial cristalino que interage com cada elétron que desloca pelo material. Se só houvesse um único íon, a interação seria dada pela lei de Coulomb, proporcional ao produto das cargas e inversamente à distância. Mas o que se tem é um arranjo periódico de íons, cuja periodicidade se reflete no potencial cristalino, tornando-o uma função periódica da posição dos íons (OLIVEIRA, 2000).

Imagine uma rede cristalina unidimensional ao longo do eixo x , com os íons separados por uma distância a . A posição de qualquer íon nesta rede será dada por $\vec{R} = na\vec{i}$ com n inteiro. Considere então um elétron que se encontra em uma posição x , medida a partir da origem, por exemplo, $x = a/3$. Nesta posição o elétron “sente” um certo valor do potencial cristalino, devido a *todos* os íons da rede. Admita então que o elétron se desloque da posição x para a posição $x + a = 4a/3$. O potencial cristalino que o elétron sente em x será idêntico ao que ele sentirá em $x + a$, devido à sua periodicidade que é exatamente o espaçamento entre os íons, a qual pode ser dada por:

$$V(x) = V(x + a). \quad (2.2.3.1)$$

Para um cristal real em três dimensões, substituí-se x pelo vetor posição do elétron no espaço $\vec{r}$ e a pelo vetor posição de um íon qualquer na rede $\vec{R}$, obtendo-se:

$$V(x) = V(\vec{r} + \vec{R}). \quad (2.2.3.2)$$

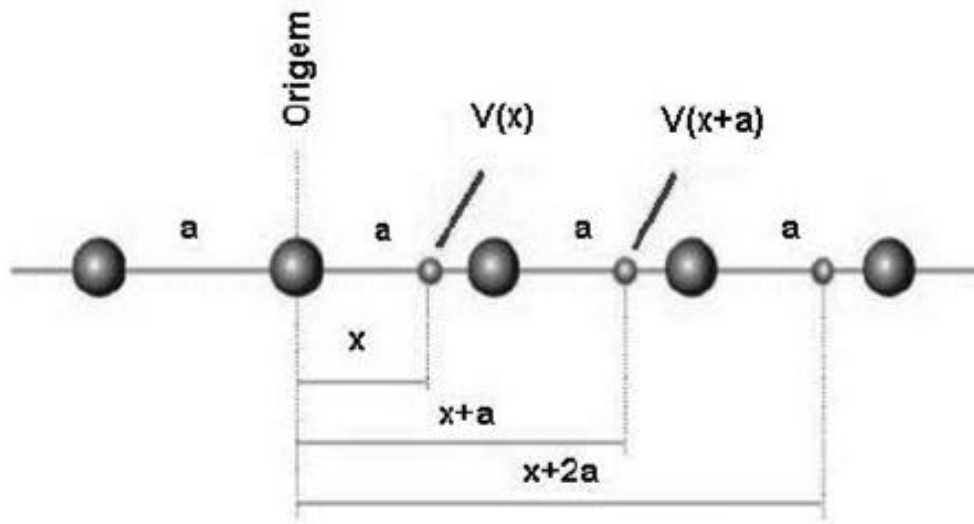


Figura II.2.3.1. Potencial periódico em 1D. Ao se deslocar da posição x para $x + a$, um elétron perceberá exatamente a mesma vizinhança, e conseqüentemente o mesmo potencial (OLIVEIRA, 2000).

A propriedade de periodicidade do potencial é de suma importância ao se estudar os sólidos cristalinos. Ressalta-se que não há necessidade de se conhecer a dependência de V com r , mas apenas que a função $V(\vec{r})$ seja periódica. Se o elétron fosse livre, seu espectro de energia seria contínuo e ele poderia ter qualquer valor de energia ou equivalentemente estar em qualquer estado k . Ao considerar-se o potencial cristalino, como efeito geral da sua periodicidade, o espectro das energias permitidas para o elétron é *desdobrado em regiões permitidas e proibidas energeticamente*.

Na descrição de um elétron, em uma banda, usa-se a descrição de um elétron livre, substituindo-se a sua massa real m por uma quantidade chamada de massa efetiva m^* , obtendo-se:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (2.2.3.3)$$

O significado de massa efetiva poderá ser exemplificado através de um sistema massa-mola (oscilador harmônico) de constante elástica K , em que a frequência de oscilação ω é dada por:

$$\omega = \frac{2\pi}{T}. \quad (2.2.3.4)$$

Sabe-se que a frequência angular é também dada por:

$$\omega^2 = \frac{K}{m} . \quad (2.2.3.5)$$

Através das Equações (2.2.3.4) e (2.2.3.5), obtém-se:

$$m = K \left(\frac{T}{2\pi} \right)^2 . \quad (2.2.3.6)$$

O que aconteceria se a experiência fosse repetida dentro de um líquido, como por exemplo, um tanque com água? Obviamente o período de oscilação mudaria e conseqüentemente o valor medido da massa. Qual o significado desse novo valor de massa? De certa forma esse novo valor refletirá as propriedades do líquido, ou seja, o valor da massa medido embute as *interações* do objeto que se move com o meio no qual ele está inserido. Diz-se então que se mediu uma *massa efetiva*. A massa efetiva é a massa real do objeto, *revestida* das interações entre ele e o meio. O mesmo ocorre com o elétron no metal, como não se conhecem os detalhes das interações entre o elétron e os íons da rede, inclui-se tudo isso dentro da massa do elétron, que passa então a ser chamada de massa efetiva.

A massa efetiva é uma característica intrínseca de cada banda de energia, ou seja, cada uma possui o seu próprio valor de massa efetiva. Ela está associada à curvatura da banda e pode ser definida por:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{(\partial^2 E / \partial k^2)_{k=k_0}} , \quad (2.2.3.7)$$

onde k_0 corresponde a um máximo ou a um mínimo de uma banda. As curvaturas de cada banda variam com a direção de $\vec{k}$, obtendo-se, desta forma, vários valores de massas efetivas para elétrons e buracos.

II.3. Regimes de Confinamento Quântico em Nanocristais

Um nanocristal semicondutor esférico de raio R é considerado um ponto quântico se

$$l_c \ll R \approx a_0 , \quad (2.3.1)$$

onde l_c é o parâmetro de rede do semicondutor e a_0 é o raio de Bohr dos portadores fotoexcitados, ou seja, em comparação com uma célula unitária, um ponto quântico tem um tamanho macroscópico de raio R , mas em qualquer outra escala macroscópica ele é

considerado pequeno (REDÍGOLO, 2002). A principal consequência da condição dada pela desigualdade é que os estados deste sistema podem ser descritos como estados de Bloch, onde as funções de onda de uma partícula são dadas por

$$\Psi(\vec{r}) = \phi(\vec{r})u(\vec{r}) \quad , \quad (2.3.2)$$

onde $\phi(\vec{r})$ é a função envelope e $u(\vec{r})$ é a função de Bloch que descreve a periodicidade da rede, isto é, $u(\vec{r} + \vec{n}) = u(\vec{r})$ ($\vec{n}$ é um vetor da rede de Bravais).

De outra forma, essa aproximação significa que a dimensão de alguns parâmetros de rede é suficiente para que sua estrutura seja suposta como cristalina e semelhante àquela de um semicondutor *bulk*, ou seja, mesmo que os estados eletrônicos acabem sendo perturbados pelo confinamento, a extensão do nanocristal é suficiente para que os núcleos atômicos se mantenham essencialmente nas mesmas posições da rede cristalina de um semicondutor *bulk* (EFROS and EFROS, 1982). Dessa maneira, a aproximação da massa efetiva se torna válida e o problema é simplificado.

Assim para encontrar as autofunções e os respectivos autovalores, deve-se resolver o Hamiltoniano que governa a função envelope dos mesmos, isto é

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b^*} \nabla_b^2 + V(\vec{r}_e) + V(\vec{r}_b) - \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_b|} \quad , \quad (2.3.3)$$

onde:

$-\frac{\hbar^2}{2m_i^*} \nabla_i^2$ representa a energia cinética do elétron e do buraco respectivamente;

$V(\vec{r}_i)$ representa o potencial experimentado pelo elétron e buraco respectivamente;

$-\frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_b|}$ representa a interação coulombiana entre o elétron e o buraco;

ϵ representa a constante Dielétrica do Semicondutor.

Dependendo da relação entre o raio R do nanocristal e o raio de Bohr dos éxcitons (a_{exc}) três regimes de confinamento são definidos. (i) Se $R \ll a_{exc}$, tem-se um regime de forte confinamento e ocorre a quantização de elétrons e buracos; (ii) Se $R \approx a_{exc}$, tem-se um regime de confinamento intermediário e somente os elétrons têm o seu movimento quantizado; e (iii) Se $R \gg a_{exc}$, obtém-se o regime de confinamento fraco e somente os éxcitons tem o seu movimento confinado.

II.3.1. Confinamento Forte

Com a condição $R \ll a_{\text{exc}}$, tem-se o confinamento dos elétrons e buracos. Nesse caso, considera-se que as respectivas energias de confinamento dos buracos e dos elétrons ($\approx \hbar^2/m_i^* R^2$) sejam dominantes em relação à energia de interação Coulombiana ($\approx e^2/\epsilon R$).

Observa-se que a energia devida à quantização depende de $1/R^2$ e a energia devida à interação elétron-buraco depende de $1/R$. Com isso para nanocristais muito pequenos, a energia devida à quantização é muito maior do que a de interação elétron-buraco, assim pode-se desprezar o termo que carrega $1/R$ (EFROS and EFROS, 1982) e o Hamiltoniano do sistema fica

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b^*} \nabla_b^2 + V(\vec{r}_e) + V(\vec{r}_b) \quad (2.3.1.1)$$

Observa-se que o movimento dos dois portadores fica desacoplado e o problema se resume no tratamento dos movimentos isolados de cada portador em um poço de potencial esférico infinito, satisfazendo às seguintes condições de contorno (TSUDA, 1994).

$$\begin{cases} V_r = 0, & r_{eb} < R \\ V_r = \infty, & r_{eb} > R \end{cases} \quad (2.3.1.2)$$

Assim, as autofunções e os autovalores do elétron são determinados pela seguinte equação.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla^2 \phi_e(\vec{r}) = (E_e - E_g) \phi_e(\vec{r}), \quad (2.3.1.3)$$

onde E_g é a energia do gap do material semiconductor *bulk*.

De mesma maneira, obtém-se a equação de autovalores para um buraco, dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_b^*} \nabla^2 \phi_b(\vec{r}) = E_b \phi_b(\vec{r}). \quad (2.3.1.4)$$

O problema fica satisfatoriamente definido quando consideradas as condições de contorno para $\phi_e(\vec{r})$ e $\phi_b(\vec{r})$:

$$\phi_e(\vec{r}) = \phi_b(\vec{r}) = 0 \rightarrow \text{para } |\vec{r}| \geq R. \quad (2.3.1.5)$$

Resultando em uma autofunção dada por

$$\phi_{nlm}(\vec{r}) = \frac{1}{R} \left(\frac{2}{r} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{J_{l+1/2}(k_{nl}r)}{J_{l+3/2}(k_{nl}R)} Y_{l,m}(\Theta, \Phi) \quad , \quad (2.3.1.6)$$

onde $Y_{l,m}(\Theta, \Phi)$ são os harmônicos esféricos, l é numero quântico associado ao momento angular orbital do estado, m é a projeção de l em uma determinada direção e $J_l(k_{nl}r)$ é a função de Bessel esférica de ordem l .

A condição de contorno 2.3.1.5 é satisfeita quando

$$J_l(k_{nl}R) = 0 \quad . \quad (2.3.1.7)$$

Se χ_{nl} é a enésima raiz de J_l então se tem:

$$k_{nl}R = \chi_{nl} \rightarrow k_{nl} = \frac{\chi_{nl}}{R} \quad (2.3.1.8)$$

Com a energia de confinamento para os portadores sendo dada por:

$$E_{nl}^e = E_g + \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_e} \quad (2.3.1.9)$$

$$E_{nl}^b = -\frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_b} \quad (2.3.1.10)$$

ou seja:

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_b} \quad (2.3.1.11)$$

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2\mu R^2} \quad (2.3.1.12)$$

onde $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_b}$. Algumas raízes das funções de Bessel são mostradas na Tabela II.3.1.1.

Tabela II.3.1.1. Raízes das funções de Bessel χ_{nl} (GAPONENKO, 1998).

L	n=1	n=2	n=3
0	3,142 (π)	6,283 (2π)	9,425 (3π)
1	4,493	7,725	10,904
2	5,764	9,095	12,323
3	6,988	10,417	
4	8,183	11,705	
5	9,356		
6	10,513		
7	11,657		

Os autoestados nl são normalmente identificados com a seguinte notação: $1S_i$, $1P_i$, $1D_i$, $1F_i$, etc. onde n é o número principal de quantização orbital, l dá a simetria angular da função envelope e i identifica se o estado é de condução ou de valência. Na Figura II.3.1.1. dois níveis de menor energia obtidos através das Equações 2.5.1.9 e 2.5.1.10 são mostrados esquematicamente.

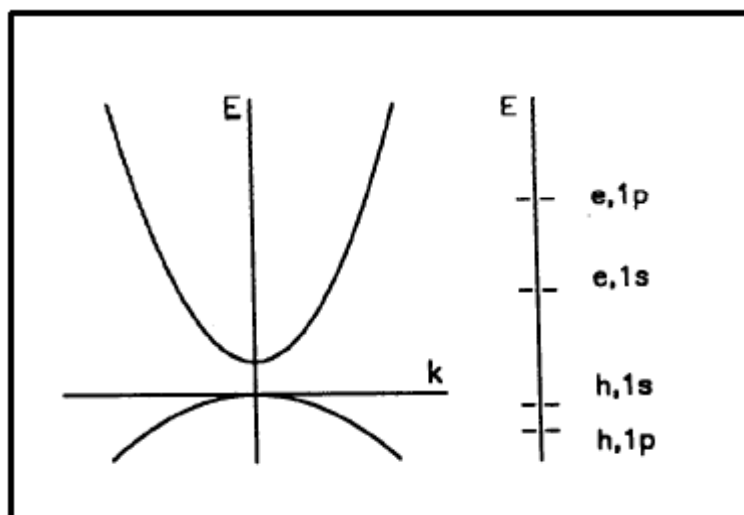


Figura II.3.1.1. Esquema do espectro de energia de um semiconductor *bulk* (esquerda). As energias de elétrons e buracos em um ponto quântico (*quantum dot*) estão representadas no lado direito da figura (TSUDA, 1994).

Observa-se, na Figura II.3.1.1, que o efeito do confinamento quântico de elétrons e buracos faz com que a energia da transição entre os seus primeiros estados confinados ($h - 1s$, e $- 1s$ na notação da figura) seja maior do que a energia do “gap” do semiconductor *bulk* (transição em $k = 0$). Isto significa que o espectro de absorção de um QD, apresenta um limiar em um valor de energia que é maior do que aquele apresentado pelo semiconductor *bulk*, sofrendo um *blue shift* (deslocamento para o azul) que pode ser visualizado na Figura II.3.1.2.

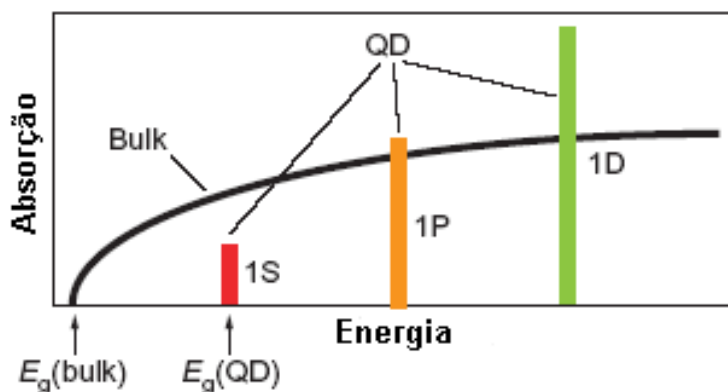


Figura II.3.1.2. Representação esquemática do espectro contínuo, para o semiconductor *bulk*, comparado com o espectro discreto, para o QD (KLIMOV, 2003).

II.3.2. Confinamento Intermediário

Este caso é mais complexo que o anterior, pois o potencial de interação Coulombiana (REYNOSO, 1996) já não pode ser desprezado em comparação com a energia de confinamento.

O confinamento do movimento eletrônico é descrito do mesmo modo que no caso anterior, porém, para os buracos a situação se altera. Efros e Efros (EFROS and EFROS, 1982) e Brus (BRUS, 1984) estudaram este caso considerando que o elétron é mais leve que o buraco, tendo assim uma energia cinética maior, cujo potencial agindo sobre o buraco pode ser visto como uma média sobre o movimento do elétron. Brus avaliou a energia de interação Coulombiana utilizando as funções de onda para o caso de confinamento forte como uma primeira aproximação e obteve para a energia da primeira transição o valor:

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1.8 \frac{e^2}{\epsilon R} . \quad (2.3.2.1)$$

II.3.3. Confinamento Fraco

Neste caso os estados dos portadores são os mesmos do semiconductor *bulk*, de maneira que não ocorre o confinamento dos portadores individualmente. Entretanto, o movimento global dos portadores pode ser afetado pela superfície do nanocristal, resultando na formação de um éxciton confinado para o estado de menor energia. A função de onda do éxciton é representada por

$$\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_b) = \varphi(\vec{r}) \psi_{nlm}(\vec{R}) , \quad (2.3.3.1)$$

onde $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_b$, $\vec{R} = [(m_e^* \vec{r}_e + m_b^* \vec{r}_b)/(m_e^* + m_b^*)]$ e $\varphi(\vec{r})$ é a função de onda do movimento relativo correspondente ao estado fundamental ou excitado do éxciton.

As energias das transições são governadas pela massa total do éxciton e a função envelope descreve o movimento do centro de massa dentro das condições de contorno impostas pela superfície do nanocristal.

Assim, a energia da transição será dada por

$$E_{conf} = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2} , \quad (2.3.3.2)$$

onde $M = m_e^* + m_b^*$ e E_{ex} é a energia de ligação do éxciton no material *bulk*.

Esse tipo de confinamento é observado em materiais como CuCl e o CuBr, onde o éxciton possui uma energia de ligação razoável. Já no caso de semicondutores tais como o CdS e o CdSe, onde o éxciton é fracamente ligado (28 meV para o CdS e 15 meV para o CdSe), é mais provável que a superfície provoque a dissociação do que a ocorrência de um confinamento notável do seu movimento de translação.

Na Figura II.3.3.1 tem-se uma representação simplificada das modificações introduzidas nos diagramas de níveis de energia devido ao efeito do tamanho.

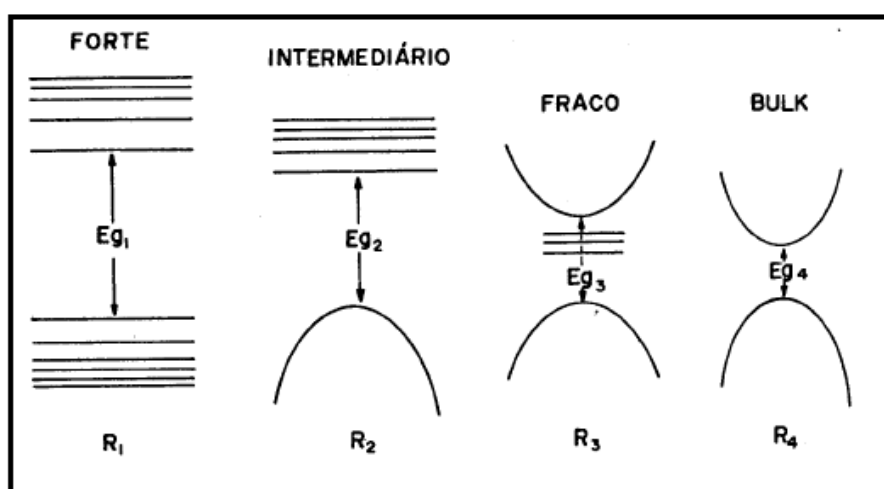


Figura II.3.3.1. Representação do diagrama de energia para os diferentes regimes de confinamento devido ao efeito de tamanho (NETO, 1992).

Tabela II.3.3.1. Alguns parâmetros para os semicondutores II–VI, massa efetiva dos elétrons (m_e^*), massa efetiva dos buracos pesados (m_{hh}^*) ambas em unidades da massa do elétron livre m_0 , constante dielétrica (ϵ), energia de ligação do éxciton (E_{ex}) e raio de Bohr efetivo (a^*) (GRAHN, 1999).

Material	m_e^*	m_{hh}^*	ϵ	E_{ex} (meV)	a^* (nm)
ZnS	0,34	1,76	8,9	49	1,7
ZnO	0,28	0,59	7,8	42,5	2,2
ZnSe(cúbica)	0,16	0,78	7,1	35,9	2,8
CdS	0,21	0,68	9,4	24,7	3,1
ZnTe	0,12	0,6	8,7	18,0	4,6
CdSe	0,11	0,45	10,2	11,6	6,1
CdTe	0,096	0,63	10,2	10,9	6,5
HgTe	0,031	0,32	21,0	0,87	39,3

Verifica-se que a redução de tamanho do material semiconductor provoca uma progressiva passagem de estados contínuos a discretos nos níveis de energia, com um aumento da energia do “gap” para as transições óticas permitidas (NETO, 1992). Outra característica, a ser ressaltada, é a presença dos níveis de éxciton logo abaixo da banda de

condução para o regime de confinamento fraco. Estes níveis não ocorrem para os regimes de confinamento forte e intermediário, devido à alta energia cinética dos portadores, que impede que os mesmos fiquem em um estado ligado.

Na Tabela II.3.3.1 são listadas mais algumas propriedades para os semicondutores II-VI, conforme os parâmetros: massa efetiva para buracos e elétrons, constante dielétrica, entre outros.

II.4. Interações de troca sp-d em pontos quânticos semimagnéticos

O Hamiltoniano para um éxciton em um semicondutor dopado (DMS ou semimagnético) sob a ação de um campo magnético externo é dado por (BEAULAC et al., 2010; EFROS et al., 1996; EFROS and ROSEN, 2000)

$$H = H_0 + H_{\text{int}} + H_{\text{sp-d}} + H_{\text{eh}} \quad (2.4.1)$$

onde H_0 descreve as energias cinética e potencial do éxciton em um cristal perfeito, H_{int} descreve a interação intrínseca do éxciton com o campo magnético externo, $H_{\text{sp-d}}$ descreve as interações de troca (sp-d) magnética entre portadores de carga não-pareados (elétron (e) e buraco (h)) e os dopantes magnéticos, e H_{eh} descreve as interações de troca elétron-buraco ($e-h$).

O termo H_{int} é independente da concentração de dopante magnético e pode ser considerado como uma contribuição intrínseca para o desdobramento Zeeman total observado em semicondutores dopados. Em primeira aproximação, ele dá origem ao desdobramento Zeeman linear dos níveis de spin descrito pela seguinte expressão (BEAULAC et al., 2010)

$$H_{\text{int}} = g_e \mu_B \boldsymbol{\sigma}_e \cdot \mathbf{B} + g_h \mu_B \boldsymbol{\sigma}_h \cdot \mathbf{B} \quad (2.4.2)$$

onde μ_B é a constante magnetron de Bohr, g_i e $\boldsymbol{\sigma}_i$ são respectivamente o fator g de Landé e o operador spin para o elétron (ou buraco), e $\mathbf{B}$ é o campo magnético externo. Claramente, o termo $H_{\text{sp-d}}$ é diretamente dependente da presença dos dopantes magnéticos, uma vez que ele é tradicionalmente expressado na forma de Heisenberg dado por (BEAULAC et al., 2010; FURDYNA, 1988; KACMAN, 2001)

$$H_{\text{sp-d}} = - \sum_n J(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \mathbf{S}_n \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (2.4.3)$$

onde J é uma constante de troca Heisenberg, $\boldsymbol{\sigma}$ é o spin do portador (elétron ou buraco) em uma posição $\mathbf{r}$ na rede, e $\mathbf{S}_n$ é o spin do dopante magnético localizado na posição $\mathbf{R}_n$. A

soma nesta expressão é feito em todos os sítios dos dopantes. H_{sp-d} não possui a simetria completa da rede do semicondutor, mas ao usar uma aproximação de campo médio, uma simples expressão para contribuição da troca portador-dopante ao desdobramento Zeeman é então obtida. Portanto, o desdobramento Zeeman excitônico total (intrínseco + sp-d) é dado por (BEAULAC et al., 2010)

$$\Delta E_{Zeeman} = \Delta E_{int} + \Delta E_{sp-d} = g_{exc} \mu_B B + x \langle S_z \rangle N_0 (\alpha - \beta) \quad (2.4.4)$$

onde g_{exc} é o valor de g excitônico, x é a fração molar do cátion dopante, $\langle S_z \rangle$ é a projeção média do spin do dopante ao longo da direção do campo magnético B , N_0 é a densidade de cátions da rede, α e β são as constantes de acoplamento de troca do par dopante-portador para o elétron da banda de condução e para o buraco da banda de valência, respectivamente.

Embora a maioria dos estudos de pontos quânticos semimagnéticos (dopados) tem usado os valores de α e β correspondendo ao material *bulk*, tem sido sugerido que estas energias de troca possam realmente ser dependentes do tamanho (BEAULAC et al., 2010).

No limite de campo magnético externo igual à zero ($B=0$), as orientações de spin aleatórias de um conjunto (*ensemble*) de cátions dopantes (tipicamente, Mn^{2+} ou Co^{2+}) levam a uma anulação total do termo de troca na Equação (2.4.4), ou seja, $\Delta E_{sp-d} = 0$. Em contraste, quando os spins dos cátions dopantes estão alinhados por um campo magnético externo, suas energias de troca se somam construtivamente resultando em um desdobramento Zeeman dependente da fração molar x do cátion dopante ($\Delta E_{sp-d} \neq 0$), que pode ser muito maior que o termo intrínseco $\Delta E_{int} = g_{exc} \mu_B B$. Portanto, ΔE_{Zeeman} é dependente do valor esperado de spin ($\langle S_z \rangle$) dos cátions dopantes ao longo da direção do campo magnético B aplicado. Por convenção, $\langle S_z \rangle$ é definido como uma quantidade negativa (BEAULAC et al., 2010; FURDYNA and KOSSUT, 1988).

II.5. Fônons e Suas Relações de Dispersão em um Cristal

A quantização de uma onda eletromagnética é realizada pelos fótons, como bem conhecido. De forma análoga pode-se quantizar as vibrações da rede cristalina através de quase-partículas denominadas fônons. Um fônon é um *quantum* de um modo normal de vibração. A energia de um fônon é dada por $\hbar \omega_{ph}(\vec{q})$, onde $\omega_{ph}(\vec{q})$ é a sua frequência de vibração. Estas frequências dos fônons obedecem às relações de dispersão (acústica ou óptica)

características de cada cristal semiconductor. Dessa forma, os fônons cujas frequências satisfazem uma relação de dispersão *acústica (óptica)* são chamados de *fônons acústicos (fônons ópticos)*.

Pode-se considerar que existem muitos osciladores harmônicos em uma rede cristalina, utilizando a aproximação harmônica. Cada modo normal de vibração da rede representa um oscilador harmônico. Sabe-se da mecânica quântica que com a resolução da Equação de Schrödinger para um oscilador harmônico obtêm-se os seus autovalores de energia, as quais são dadas por:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega. \quad (2.5.1)$$

Como um fônon é um *quantum* de energia desses modos normais de vibração, pode-se escrever que a energia total dos fônons será dada por:

$$E = \sum_{\vec{q}} \left(n_{\vec{q}} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{ph}(\vec{q}), \quad (2.5.2)$$

onde $n_{\vec{q}}$ é o número de fônons com energia $n_{\vec{q}} \hbar \omega_{ph}(\vec{q})$.

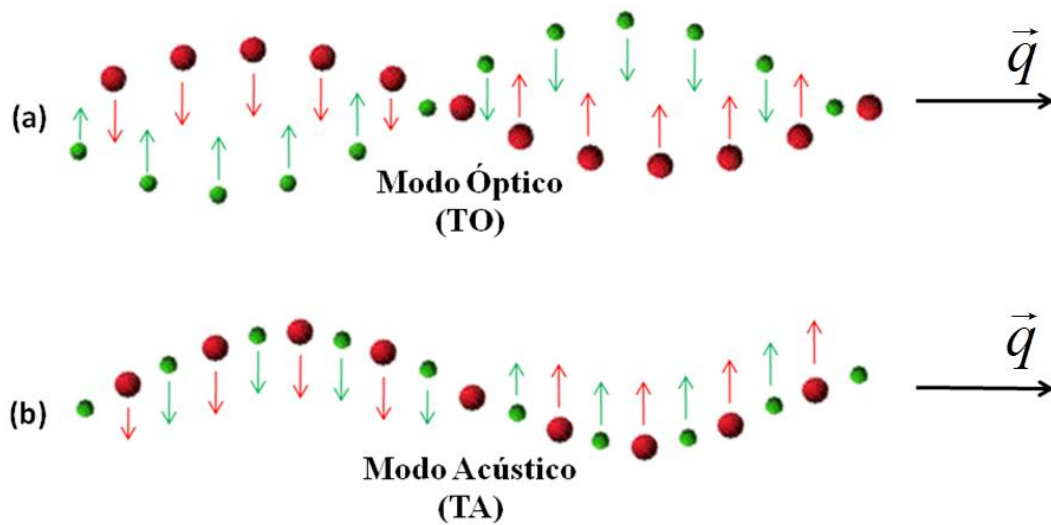


Figura II.5.1. Esquema do movimento vibracional dos átomos em uma cadeia diatômica linear. (a) representa o modo óptico transversal (TO), o qual possui a frequência ω_+ . (b) representa o modo acústico transversal (TA), o qual possui a frequência ω_- (KITTEL, 1978).

Em um cristal, os fônons ópticos ou acústicos também podem ser classificados de acordo o movimento de vibração dos átomos em relação ao vetor de onda $\vec{q}$ dos fônons. Como um exemplo ilustrativo, a Figura II.5.1 mostra os modos vibracionais transversais de movimento dos átomos em uma cadeia diatômica linear (FREITAS NETO, 2009). Observa-se na Figura II.5.1 que o movimento de vibração dos átomos acontece numa direção

perpendicular ao vetor de onda $\vec{q}$ da onda progressiva de fônons. Por este motivo, os dois modos normais de vibração são chamados de transversais: Modo Óptico Transversal (TO) e Modo Acústico Transversal (TA). Além destes modos transversais de vibração (TO e TA), existem também os modos longitudinais de vibração, conhecidos como: Modo Acústico Longitudinal (LA) e Modo Óptico Longitudinal (LO). Estes modos vibracionais são chamados de longitudinais, pois neste caso o movimento de vibração dos átomos acontece na mesma direção do vetor de onda $\vec{q}$ da onda progressiva de fônons.

Para cada valor de $\vec{q}$ existem $3p$ modos normais de vibração, onde p é o número de íons que estão na base ou célula primitiva do cristal. Sendo que, deste total de modos normais ($3p$), 3 são modos acústicos e $(3p-3)$ são modos ópticos (ASHCROFT and MERMIN, 1976). Tipicamente, para um cristal contendo dois átomos por célula primitiva ($p = 2$), têm-se seis relações de dispersão para fônons: uma acústica longitudinal (LA), uma óptica longitudinal (LO), duas acústicas transversais (TA) e duas ópticas transversais (TO). Apresenta-se, na Figura II.5.2, um exemplo típico onde aparecem essas seis curvas de dispersão para os fônons em uma direção geral do espaço $\vec{q}$.

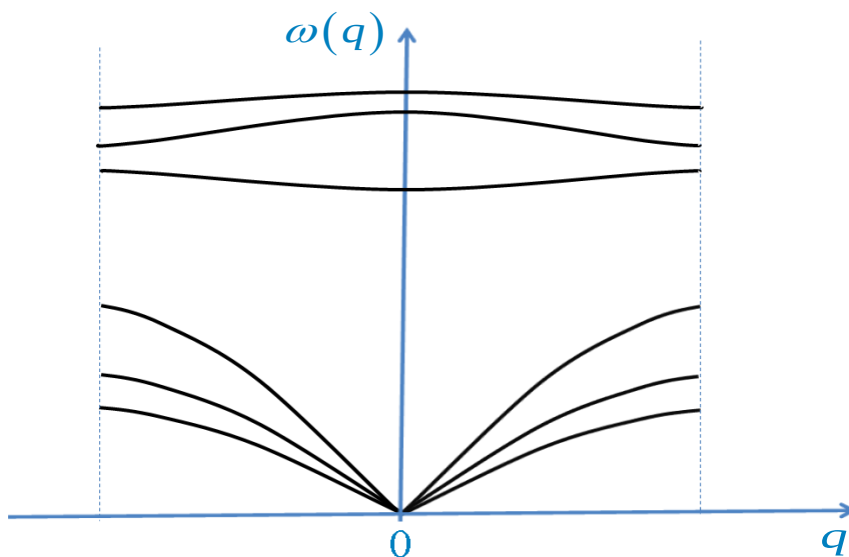


Figura II.5.2. Relações de dispersão em uma direção genérica no espaço de fase para uma rede cristalina contendo dois íons por célula primitiva. As três curvas mais abaixo são os modos acústicos, os quais apresentam uma dependência linear com $\vec{q}$, para valores pequenos de $\vec{q}$. As três curvas mais acima são os modos ópticos, os quais geralmente podem ser excitados com o campo elétrico de uma onda luminosa (ASHCROFT and MERMIN, 1976).

Dal Corso, Baroni, Resta, e Gironcoli (DAL CORSO et al., 1993), utilizando a Teoria da Perturbação do Funcional da Densidade (DFPT na sigla em inglês), determinaram as relações de dispersão de fônons para alguns semicondutores do grupo II-VI. Apresenta-se na

Figura II.5.3 o resultado obtido por eles para o semiconductor CdSe, na fase cúbica (Zinc-blend), em direções de alta simetria. Observam-se, na Figura II.5.3, as seis relações de dispersão calculadas: três acústicas (uma LA, e duas TA), e três ópticas (uma LO, e duas TO).

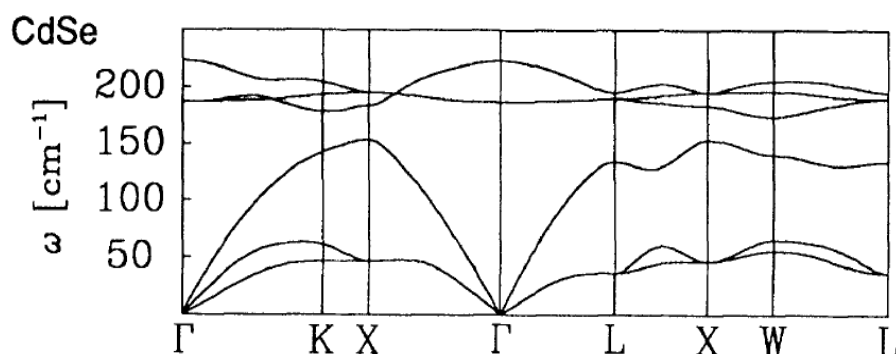


Figura II.5.3. Relações de dispersão do semiconductor CdSe, fase cúbica (Zinc-Blend) calculadas pela Teoria da Perturbação do Funcional da Densidade (DAL CORSO et al., 1993).

II.6. Teoria do Espalhamento Raman

Considere uma radiação monocromática (laser), com frequência ω_0 , incidindo sobre um material (sólido, líquido ou gasoso). Caso a frequência do laser não coincida com nenhuma das frequências naturais do sistema (material), não ocorrerá absorção de radiação e conseqüentemente não poderá haver emissão estimulada. Mesmo assim, através de uma análise espectroscópica, verifica-se que a luz espalhada contém, além de uma componente mais intensa de frequência igual à do laser, ω_0 , outras componentes menos intensas de frequências $\omega_0 \pm \Omega_i$ (TEIXEIRA DIAS, 1986). A componente da luz que tem a mesma frequência do laser (ω_0) trata-se de um espalhamento elástico e é chamado de Espalhamento Rayleigh, enquanto que a componente com frequência deslocada em relação ao laser ($\omega_0 \pm \Omega_i$) trata-se de um espalhamento inelástico e é chamado de Espalhamento Raman ou Efeito Raman. Este efeito primeiramente foi postulado por Smekal em 1923, mas somente em 1928 foi observado pelo físico indiano C. V. Raman (RAMAN, 1928). Devido à descoberta do efeito que leva o seu nome, C. V. Raman ganhou o prêmio Nobel de física em 1930.

O Espalhamento Raman (ER) consiste de um espalhamento inelástico da luz que ocorre quando a radiação eletromagnética interage com os modos normais de vibração de um material (LEITE, 2005). A Figura II.6.1 representa esquematicamente o mecanismo do ER.

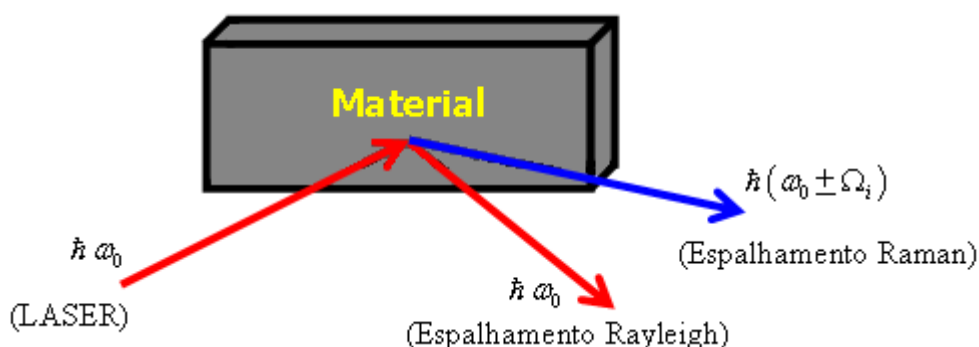


Figura II.6.1. Esquema do Espalhamento Raman. Ω_i representa uma frequência vibracional do sistema ou amostra.

O ER possui duas componentes opostas, sendo elas: Stokes e Anti-Stokes. A primeira ocorre quando o fóton espalhado possui frequência menor que a frequência do fóton incidente. A segunda componente ocorre quando a frequência do fóton espalhado é maior que a frequência do fóton incidente. O ER é o resultado da interação fóton-fônon, na qual pode ocorrer a criação de fônons ópticos no sistema (componente Stokes) ou a aniquilação de fônons no sistema (componente Anti-Stokes). Quando no ER ocorre criação ou aniquilação de apenas um fônon óptico tem-se o Espalhamento Raman de primeira ordem. No entanto, é possível ocorrer um ER onde dois fônons participam, sendo este chamado de Espalhamento Raman de segunda ordem. A Figura II.6.2 representa o mecanismo das componentes Stokes e Anti-Stokes para o ER de primeira ordem.

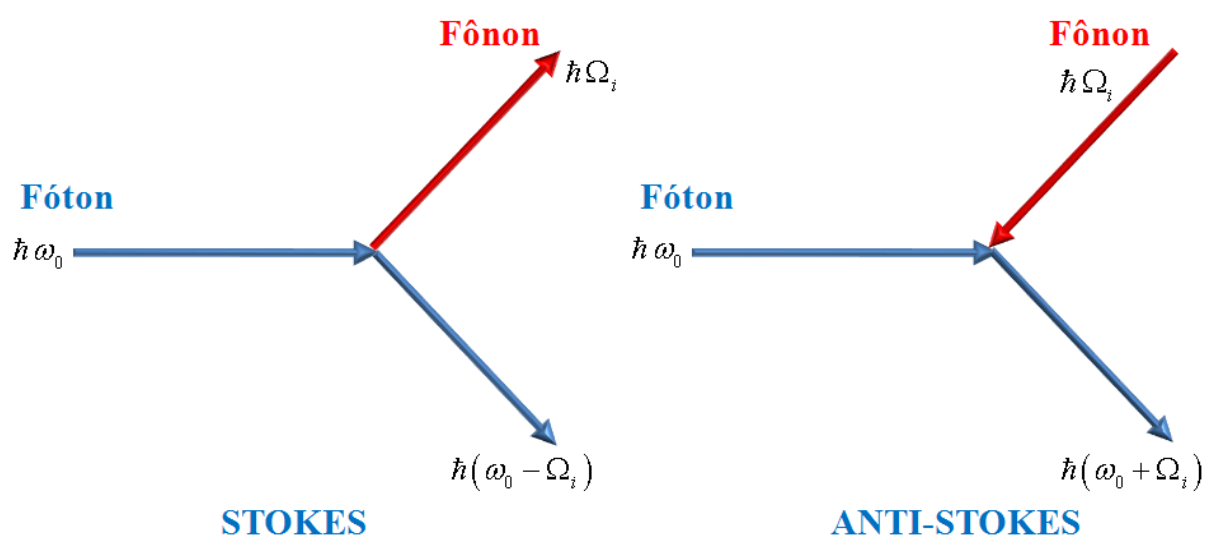


Figura II.6.2. Mecanismos do Espalhamento Raman. Onde Ω_i representa uma frequência vibracional do sistema ou amostra.

No ER Stokes a interação do fóton incidente, o qual tem energia $\hbar\omega_0$, com o sistema resulta na criação de um fônon óptico com energia $\hbar\Omega$, dessa forma o fóton espalhado tem energia dada por $\hbar(\omega_0 - \Omega)$. Enquanto que no ER Anti-Stokes ocorre aniquilação de um fônon

óptico do sistema, onde a sua energia $\hbar\Omega$ é somada com a energia do fóton incidente, resultando em um fóton espalhado com energia $\hbar(\omega_0 + \Omega)$. Podem-se observar claramente as componentes Stokes e Anti-Stokes no exemplo de um espectro Raman mostrado na Figura II.6.3.

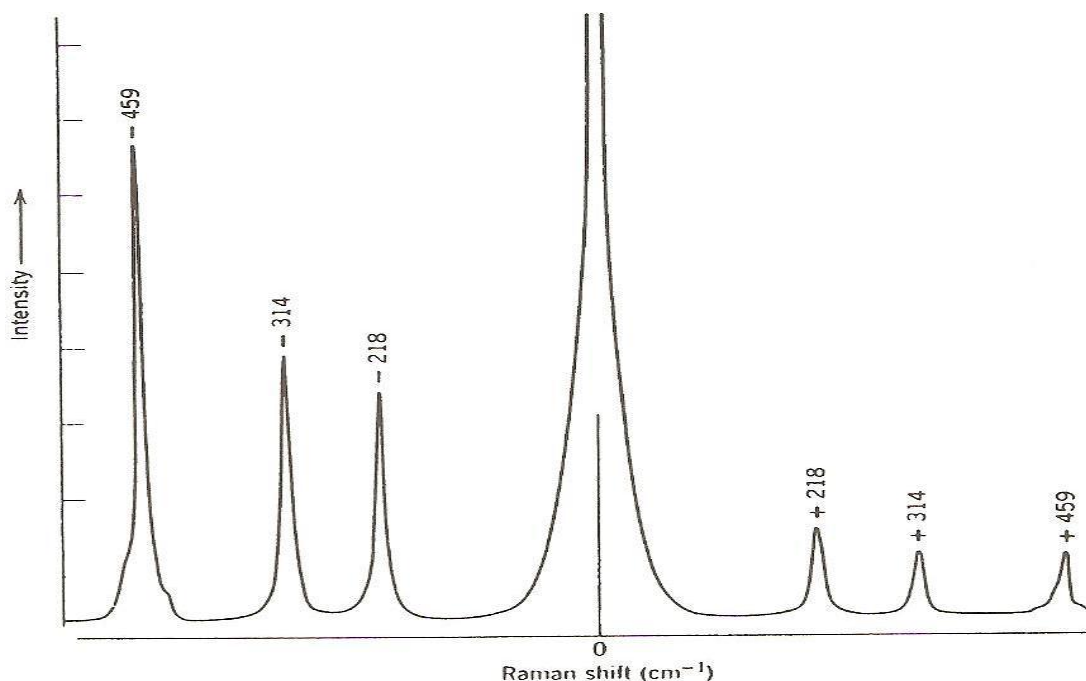


Figura II.6.3. Espectro Raman de CCl₄ ($\lambda_{\text{exc}}=488\text{nm}$) (NAKAMOTO, 1997).

A banda de espalhamento Rayleigh se encontra no centro (posição 0) e é muito mais intensa que as componentes do Espalhamento Raman. Observa-se claramente a distribuição simétrica das frequências das componentes Raman Stokes (com menores frequências) e Anti-Stokes (com maiores frequências) em volta da banda de Rayleigh (no centro e mais intensa). A intensidade das bandas de Raman não depende do comprimento de onda de excitação do laser. No entanto as bandas Stokes são mais intensas, devido a sua maior probabilidade de ocorrência. Tal fato acontece, pois a razão entre as intensidades das componentes Raman Stokes e Anti-Stokes varia com a temperatura de acordo com a expressão (KONDRATYEV, 1967):

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = e^{-\hbar\omega/K_B T} \quad (2.6.1)$$

Ao aumentar-se a temperatura do sistema, aumenta-se também a probabilidade de ocorrer um ER Anti-Stokes, o que resulta em um aumento da intensidade desta componente.

II.6.1. Teoria Clássica do Espalhamento Raman

Classicamente, o Espalhamento Raman está ligado à variação do momento de dipolo induzido no material pelo campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética. De fato, esta variação do momento de dipolo induzido está relacionada à variação do tensor polarizabilidade conforme a expressão que já foi vista

$$\vec{P}_{ind} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} . \quad (2.6.1.1)$$

Em geral, o tensor polarizabilidade depende de uma coordenada generalizada Q de um determinado modo normal de vibração do material. Dessa forma pode-se expandir o tensor polarizabilidade em série de Taylor da coordenada Q em torno da posição de equilíbrio, como segue

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_0 Q + \dots . \quad (2.6.1.2)$$

Nesta expansão consideraremos pequenas oscilações, de modo que os termos de segunda ordem ou maior possam ser desprezados. O campo elétrico $\vec{E}$ da radiação eletromagnética e a coordenada Q podem ser escritos na forma

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad \text{e} \quad Q = Q_0 \cos(\Omega t), \quad (2.6.1.3)$$

onde ω_0 é a frequência da radiação eletromagnética, Ω é a frequência do modo normal de vibração e Q_0 é a amplitude desta vibração.

Ao substituir as Equações (2.6.1.2) e (2.6.1.3) na (2.6.1.1) tem-se

$$\begin{aligned} \vec{P}_{ind} &= \left[\vec{\alpha}_0 + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \cos(\Omega t) + \dots \right] \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t), \\ \vec{P}_{ind} &= \vec{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \cos(\Omega t). \end{aligned} \quad (2.6.1.4)$$

Ao usar a relação trigonométrica $2 \cos(a) \cos(b) = \cos(a+b) + \cos(a-b)$, pode-se escrever que: $\cos(\omega_0 t) \cos(\Omega t) = \frac{1}{2} \{ \cos[(\omega_0 + \Omega)t] + \cos[(\omega_0 - \Omega)t] \}$. Substituindo este resultado na Equação (2.6.1.4), finalmente, obtém-se:

$$\vec{P}_{ind} = \vec{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 \{ \cos[(\omega_0 + \Omega)t] + \cos[(\omega_0 - \Omega)t] \}. \quad (2.6.1.5)$$

Observa-se, na Equação (2.6.1.5), que o primeiro termo dá origem ao Espalhamento Rayleigh, pois este possui apenas a frequência (ω_0) da radiação eletromagnética incidente. Fica evidente que o Espalhamento Raman é gerado pelos termos com frequências ($\omega_0 + \Omega$), para a componente Anti-Stokes, e ($\omega_0 - \Omega$), para a componente Stokes. Verificamos também que para que ocorra o Espalhamento Raman é necessário que

$$\left(\frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial Q} \right)_0 \neq 0, \quad (2.6.1.6)$$

ou seja, mesmo com o pequeno deslocamento da coordenada Q em relação à posição de equilíbrio, é necessário que exista uma variação do tensor polarizabilidade. Ao lembrar da forma geométrica deste tensor de 2ª ordem, a qual é um elipsóide, conclui-se que um modo normal de vibração do material será ativo para o Espalhamento Raman somente se o elipsóide variar em tamanho, forma ou orientação durante a vibração. Como já foi visto anteriormente a coordenada generalizada Q é dada pela expressão: $Q = Q_0 \cos(\Omega t)$. Apresenta-se, como exemplo na Figura II.6.1.1, a variação do elipsóide de polarizabilidade dos três modos normais de vibração da água em função desta coordenada generalizada, para os valores: $Q = 0$ (no equilíbrio) e $Q = \pm Q_0$ (nos dois extremos da vibração).

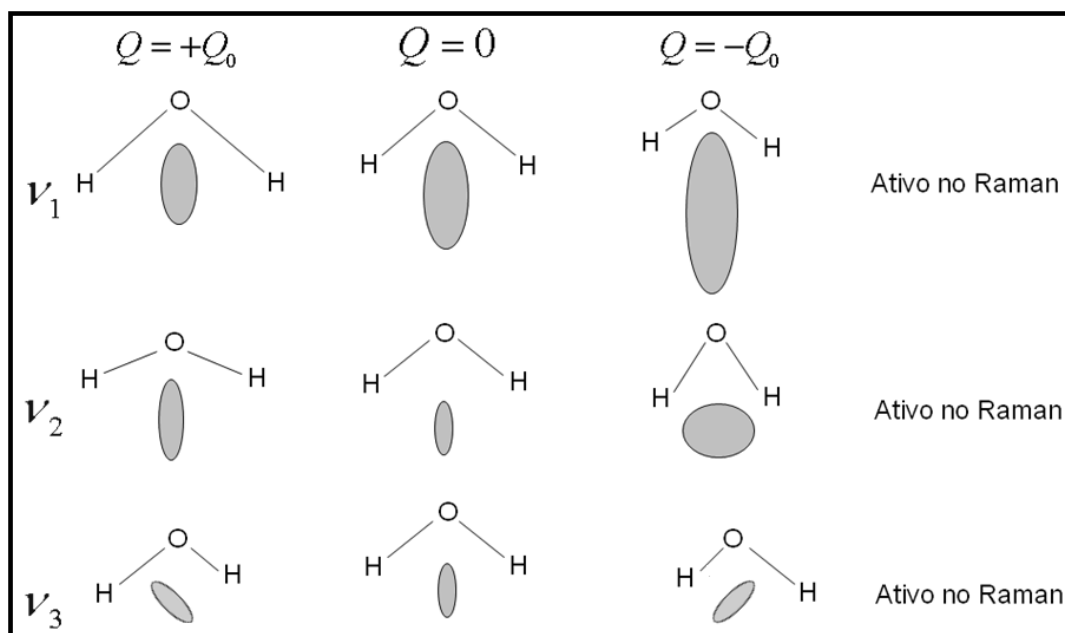


Figura II.6.1.1. Variação do elipsóide do tensor polarizabilidade durante as vibrações normais da água (H_2O).

Observa-se que as frequências normais de vibração ν_1 e ν_2 são ativas em Raman, pois durante as vibrações ocorrem mudanças na forma e no tamanho do elipsóide, ou seja, nos

elementos α_{xx} , α_{yy} e α_{zz} do tensor polarizabilidade. Já a frequência normal de vibração ν_3 é ativa em Raman, pois ocorrem mudanças na orientação do elipsóide (α_{yz}) durante a vibração.

A teoria clássica descreve muito bem as frequências do Espalhamento Raman, no entanto, esta teoria não é capaz de estabelecer uma relação entre as intensidades das componentes Stokes e Anti-Stokes assim como a relação que foi apresentada na Equação (2.6.1). Apresenta-se a seguir a teoria quântica do Espalhamento Raman de primeira ordem.

II.6.2. Teoria quântica do Espalhamento Raman

Na teoria quântica do espalhamento da luz em sólidos, o Hamiltoniano H é formado por duas partes (LOUDON, 2001) e é escrito na forma:

$$H = H_0 + H_1, \quad (2.6.2.1)$$

onde H_0 é formado pela soma do Hamiltoniano do material (H_m) com o Hamiltoniano do campo da radiação eletromagnética (H_r), ou seja, $H_0 = H_m + H_r$. A parte H_1 é dada por: $H_1 = H_{mr} + H_{ep}$, onde H_{mr} é o Hamiltoniano que descreve a interação material-radiação e H_{ep} é o Hamiltoniano que descreve a interação elétron-fônon. Em geral H_1 é bastante pequeno, quando comparado com H_0 , de forma que possa ser tratado como uma perturbação do sistema.

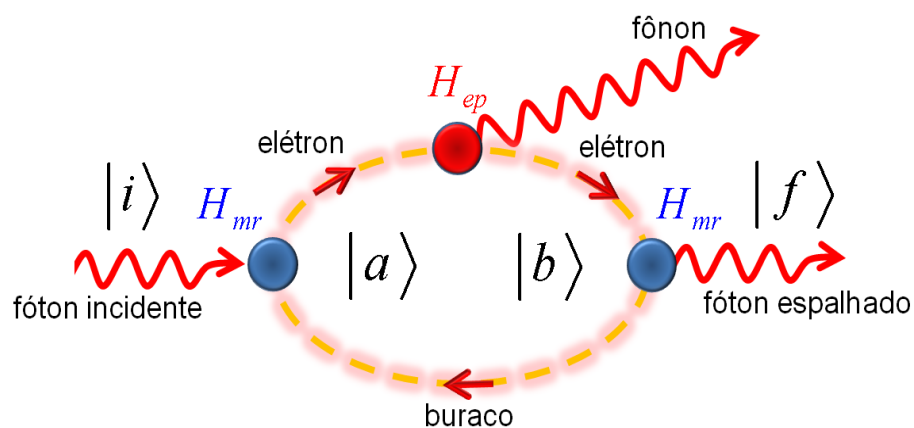


Figura II.6.2.1. Diagrama esquemático do Espalhamento Raman Stokes de primeira ordem.

Analisa-se agora o Espalhamento Raman de primeira ordem, no qual envolve a participação de apenas um fônon óptico. A Figura II.6.2.1 apresenta um diagrama esquemático do ER Stokes de primeira ordem. No diagrama da Figura II.6.2.1, o sistema inicialmente encontra-se no estado $|i\rangle$, no qual existe um fóton incidente com energia $\hbar\omega_i$ e o

material se encontra no estado fundamental. Em seguida o sistema passa para o autoestado $|a\rangle$, onde o material absorve o fóton incidente criando assim um par elétron-buraco. Depois o sistema passa para o autoestado $|b\rangle$, no qual ocorre a criação de um fônon óptico com energia $\hbar\omega_{ph}$ (se fosse um processo Anti-Stokes ocorreria a aniquilação de um fônon óptico). Por fim, no autoestado $|f\rangle$, acontece a recombinação do par elétron-buraco criando assim o fóton espalhado com energia $\hbar\omega_s$.

Os autoestados $|x\rangle$ (onde $x = i, a, b, f$) do Hamiltoniano do sistema não-perturbado (H_0) neste processo de ER com um fônon óptico descrito acima são definidos como:

$$|i\rangle = |n_i, 0, n, \phi_0\rangle$$

$$|a\rangle = |n_i - 1, 0, n, \phi_e\rangle \quad (2.6.2.2)$$

$$|b\rangle = |n_i - 1, 0, n \pm 1, \phi_e\rangle \quad (2.6.2.3)$$

$$|f\rangle = |n_i - 1, 1, n \pm 1, \phi_0\rangle . \quad (2.6.2.4)$$

Os termos dentro de cada Ket representam, respectivamente, o número de fótons incidentes, o número de fótons espalhados, o número de fônons e o estado eletrônico. Para o terceiro termo dentro dos kets $|b\rangle$ e $|f\rangle$, o sinal positivo (+) representa a componente Stokes e o sinal negativo (−) a componente Anti-Stokes. Os autovalores de energia para estes autoestados são dados por:

$$E_i = n_i \hbar\omega_i + n \hbar\omega_{ph} + \varepsilon^{(v)}(k_0) \quad (2.6.2.5)$$

$$E_a = (n_i - 1) \hbar\omega_i + n \hbar\omega_{ph} + \varepsilon^{(c)}(k_0) \quad (2.6.2.6)$$

$$E_b = (n_i - 1) \hbar\omega_i + (n \pm 1) \hbar\omega_{ph} + \varepsilon^{(c)}(k_0) \quad (2.6.2.7)$$

$$E_f = (n_i - 1) \hbar\omega_i + \hbar\omega_s + (n \pm 1) \hbar\omega_{ph} + \varepsilon^{(v)}(k_0) , \quad (2.6.2.8)$$

onde $\hbar\omega_i$ é a energia do fóton incidente, $\hbar\omega_{ph}$ é a energia do fônon, $\varepsilon^{(v)}(k_0)$ e $\varepsilon^{(c)}(k_0)$ são as energias dos elétrons na banda de valência e condução, respectivamente, e $\hbar\omega_s$ é a energia do fóton espalhado.

No ER Stokes, parte da energia do fóton incidente é usada na criação de um fônon óptico, conseqüentemente o fóton espalhado possui energia menor que o fóton incidente. No ER Anti-Stokes, como ocorre a aniquilação de um fônon óptico no sistema, a sua energia é acrescentada à energia do fóton incidente, de modo que o fóton espalhado tem energia maior

que o fóton incidente. Podemos escrever as equações que descrevem estas conservações, como segue:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\omega_{ph} \quad (2.6.2.9)$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_s \pm \vec{q}_{ph} \quad (2.6.2.10)$$

As Equações (2.6.2.9) e (2.6.2.10) exprimem a conservação da energia e do momento linear, respectivamente. O sinal positivo é usado para o processo Stokes, e o sinal negativo é usado para o processo Anti-Stokes. O fônon óptico (criado ou aniquilado) possui frequência e vetor de onda ω_{ph} e $\vec{q}_{ph}$, respectivamente. O vetor de onda do fóton incidente vale $\vec{k}_i$ e o vetor de onda do fóton espalhado vale $\vec{k}_s$.

Através da teoria da perturbação dependente do tempo de terceira ordem é possível estabelecer uma relação entre a intensidade da luz espalhada em função da energia da luz incidente E_i (energia de um laser, por exemplo). Tal relação pode ser escrita na forma (MARTIN and FALICOV, 1983; LOUDON, 1986):

$$I(E_i) \propto \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{mr}^{abs} | b \rangle \langle b | H_{ep} | a \rangle \langle a | H_{mr}^{ems} | i \rangle}{(E_i - E_a - i\Gamma_r)(E_i - E_b - i\Gamma_r)} \right|^2, \quad (2.6.2.11)$$

onde H_{mr}^{abs} e H_{mr}^{ems} são os Hamiltonianos de absorção e emissão, respectivamente, durante a interação material-irradiação. A interação elétron-fônon é descrita pelo Hamiltoniano H_{ep} , como já mostrado anteriormente. Γ_r é o termo de amortecimento que está relacionado ao tempo de vida do estado intermediário.

Analisaremos agora os dois termos do denominador da Equação (2.6.2.11), $(E_i - E_a - i\Gamma_r)$ e $(E_i - E_b - i\Gamma_r)$. Ao substituir, no primeiro termo, os valores das energias E_i e E_a das Equações (2.6.2.5) e (2.6.2.6), respectivamente, obtém-se:

$$\begin{aligned} E_i - E_a &= n_i \hbar\omega_i + n \hbar\omega_{ph} + \varepsilon^{(v)}(k_0) - \left[(n_i - 1) \hbar\omega_i + n \hbar\omega_{ph} + \varepsilon^{(c)}(k_0) \right] \\ E_i - E_a &= n_i \hbar\omega_i + n \hbar\omega_{ph} + \varepsilon^{(v)}(k_0) - n_i \hbar\omega_i + \hbar\omega_i - n \hbar\omega_{ph} - \varepsilon^{(c)}(k_0) \\ E_i - E_a &= \hbar\omega_i - \left[\varepsilon^{(c)}(k_0) - \varepsilon^{(v)}(k_0) \right] \\ E_i - E_a &= \hbar\omega_i - \Delta\varepsilon. \end{aligned} \quad (2.6.2.12)$$

Da mesma forma, substituindo os valores das energias E_i e E_b das Equações (2.6.2.5) e (2.6.2.7), respectivamente, obtém-se:

$$\begin{aligned}
E_i - E_b &= n_i \hbar \omega_i + n \hbar \omega_{ph} + \varepsilon^{(v)}(k_0) - \left[(n_i - 1) \hbar \omega_i + (n \pm 1) \hbar \omega_{ph} + \varepsilon^{(c)}(k_0) \right] \\
E_i - E_b &= n_i \hbar \omega_i + n \hbar \omega_{ph} + \varepsilon^{(v)}(k_0) - n_i \hbar \omega_i + \hbar \omega_i - n \hbar \omega_{ph} \mp \hbar \omega_{ph} - \varepsilon^{(c)}(k_0) \\
E_i - E_b &= (\hbar \omega_i \mp \hbar \omega_{ph}) - \left[\varepsilon^{(c)}(k_0) - \varepsilon^{(v)}(k_0) \right], \tag{2.6.2.13}
\end{aligned}$$

mas a partir da Equação (2.6.2.9), temos: $\hbar \omega_s = \hbar \omega_i \mp \hbar \omega_{ph}$, que é a energia do fóton espalhado, em que, desta forma, encontra-se:

$$E_i - E_b = \hbar \omega_s - \Delta \varepsilon. \tag{2.6.2.14}$$

A Equação (2.6.2.12) estabelece a condição de ressonância na intensidade da luz espalhada, entre o fóton incidente e a energia de transição eletrônica, $\Delta \varepsilon = \varepsilon^{(c)}(k_0) - \varepsilon^{(v)}(k_0)$, assim como a Equação (2.6.2.14) também descreve uma ressonância entre o fóton espalhado e esta transição eletrônica. Quando a energia do fóton incidente ($\hbar \omega_i$) se aproxima da energia de transição eletrônica ($\Delta \varepsilon$) o sinal Raman é amplificado. Da mesma forma quando a energia do fóton espalhado ($\hbar \omega_s$) se aproxima da energia de transição eletrônica ($\Delta \varepsilon$) também ocorre amplificação do sinal Raman. Observamos assim que tanto para o processo Stokes quanto para o processo Anti-Stokes pode acontecer ressonância com o fóton incidente ou com o fóton espalhado. Sempre que ocorrem estas ressonâncias com uma energia de transição eletrônica o Espalhamento Raman é chamado de Ressonante, caso não ocorra o Espalhamento Raman é chamado de Normal. A Figura II.6.2.2 apresenta os mecanismos do Espalhamento Raman Ressonante para os processos Stokes e Anti-Stokes.

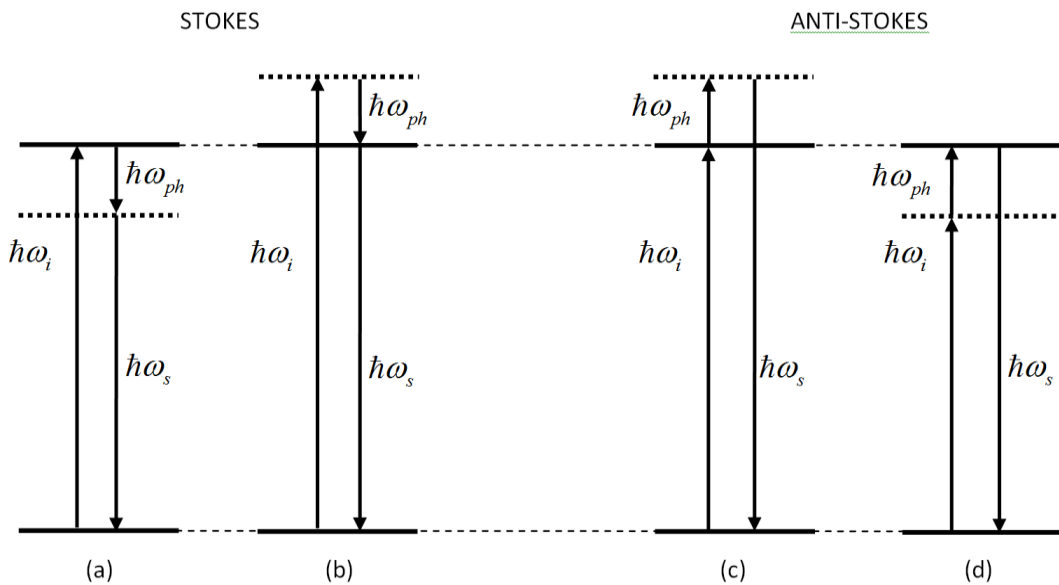


Figura II.6.2.2 Mecanismos do Espalhamento Raman Ressonante. Em (a) e (b) observa-se a ressonância com o fóton incidente e espalhado, respectivamente, para o processo Stokes. Em (c) e (d) observa-se a ressonância com o fóton incidente e espalhado, respectivamente, para o processo Anti-Stokes.

É importante deixar claro que a Figura II.6.2.2 é um esquema do processo total, envolvendo fótons, elétrons e fônons, e que as linhas horizontais não representam os níveis de energia do elétron, uma vez que nos estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ o elétron está no mesmo estado $|\Phi_e\rangle$, como pode ser visto nas Equações (2.6.2.3) e (2.6.2.4) (LEITE, 2005).

Ao analisar a Equação (2.6.2.14) verifica-se que a diferença de energia $(E_i - E_b)$ pode assumir dois valores devido ao sinal $(\mp)$. O sinal negativo $(-)$ e positivo $(+)$ referem-se às componentes Stokes [S] e Anti-Stokes [AS] do Espalhamento Raman, respectivamente. Dessa forma, substituindo os resultados das Equações (2.6.2.14) e (2.6.2.13) na (2.6.2.12) podem-se escrever as intensidades das componentes Stokes ($I_{[S]}$) e Anti-Stokes ($I_{[AS]}$) como segue:

$$I_{[S]}(E_i) \propto \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{mr}^{abs} | b \rangle \langle b | H_{ep} | a \rangle \langle a | H_{mr}^{ems} | i \rangle}{(\hbar\omega_i - \Delta\varepsilon - i\Gamma_r)(\hbar\omega_i - \hbar\omega_{ph} - \Delta\varepsilon - i\Gamma_r)} \right|^2, \quad (2.6.2.15)$$

$$I_{[AS]}(E_i) \propto \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{mr}^{abs} | b \rangle \langle b | H_{ep} | a \rangle \langle a | H_{mr}^{ems} | i \rangle}{(\hbar\omega_i - \Delta\varepsilon - i\Gamma_r)(\hbar\omega_i + \hbar\omega_{ph} - \Delta\varepsilon - i\Gamma_r)} \right|^2. \quad (2.6.2.16)$$

Observa-se que o denominador da Equação (2.6.2.16) é maior que o da (2.6.2.15), de forma que a componente Stokes possui uma intensidade maior que a Anti-Stokes, em que está de acordo com resultados experimentais.

Através da teoria quântica do Espalhamento Raman é possível mostrar que a razão entre as componentes Stokes e Anti-Stokes varia com a temperatura de acordo com a relação (LEITE, 2005):

$$\frac{I_{[AS]}}{I_{[S]}} = \frac{f(E_{ph})}{f(E_{ph}) + 1}, \quad (2.6.2.17)$$

onde

$$f(E_{ph}) = \frac{1}{e^{(E_{ph}/K_B T)} - 1} \quad (2.6.2.18)$$

é a função de distribuição de Bose-Einstein.

Conclui-se então, que a teoria quântica descreve o Espalhamento Raman de uma maneira mais satisfatória que a teoria clássica, pois ela explica inclusive o comportamento da razão entre as intensidades $I_{[S]}$ e $I_{[AS]}$ observado experimentalmente.

II.6.3. Espalhamento Raman de Primeira Ordem em Nanocristais Semicondutores

Em cristais muito pequenos, considerando que sejam esféricos, podemos analisar uma quantidade interessante que é a razão superfície-volume (Z), definida como: $Z = \text{área da superfície} / \text{volume}$. Substituindo a área da superfície e o volume de uma esfera: $Z = 4\pi R^2 / 4\pi R^3 / 3$, obtém-se:

$$Z = \frac{3}{R}. \quad (2.6.3.1)$$

Na escala de tamanho nanométrica (ou seja, em nanocristais), como essa quantidade Z é muito grande, surge efeitos de confinamento quântico que afetam fortemente as propriedades ópticas dos materiais, principalmente devido ao aparecimento de polarização na superfície do nanocristal e formação de estados de superfície (BANYAI and KOCH, 1993). São as interações do nanocristal com o material que o envolve que causam estes efeitos de superfície mencionados.

Tanaka, Onari e Arai fizeram medidas de Espalhamento Raman para estudar os estados vibracionais de nanocristais de CdSe crescidos em uma matriz vítrea germanata (GeO_2) (TANAKA et al., 1992). Eles observaram um *red shift* (deslocamento pra o vermelho) na frequência de fônon e um aumento na largura do pico Raman, em relação ao material *bulk*, com o aumento da razão superfície-volume (Z), ou seja, com o decréscimo do raio do nanocristal. Neste trabalho eles mostraram que uma relaxação da regra de seleção $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ baseada no confinamento de fônon com dispersão de fônon negativa é a causa deste “redshift” dependente do tamanho observado.

Chamberlain, Trallero-Giner e Cardona (CHAMBERLAIN et al., 1995), no desenvolvimento da teoria do Espalhamento Raman envolvendo um fônon (primeira ordem) para microcristais semicondutores, obtiveram uma completa descrição dos modos normais de vibração de estruturas esféricas crescidas em um material hospedeiro. Considerando a relaxação da regra de seleção $\mathbf{q} = \mathbf{0}$, ou interação polar Frölich entre o campo induzido pelo movimento vibracional e a distribuição de carga, eles obtiveram para os fônons com dispersão negativa uma frequência dependente do tamanho dada por:

$$\omega(R) = \left[\omega_L^2 - \beta_L^2 \left(\frac{\mu_{n_p}}{R} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (2.6.3.2)$$

onde ω_L é a frequência de fônon óptico longitudinal (LO) do material *bulk*, β_L é o parâmetro que descreve a dispersão do fônon (assumida como sendo parabólica), μ_{n_p} é a n_p -ésima raiz da equação $\tan \mu = \mu$, e R é o raio do microcristal ou de um ponto quântico. A Equação (2.6.3.2) mostra claramente que a frequência de vibração do fônon diminui com o decréscimo do raio do ponto quântico, explicando assim o *red shift* em relação ao material *bulk*.

II.6.4. Efeito da contração da rede sobre o Espalhamento Raman em nanocristais

Analisa-se agora a influência dos efeitos da contração da rede cristalina de um nanocristal semiconductor sobre os seus modos normais de vibração dos fônons que podem ser observados por Espalhamento Raman.

Scarmarcio, Lugara, e Manno (SCARMARCIO et al., 1992) observaram nos espectros Raman de nanocristais de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ crescidos em uma matriz vítrea borosilacata ($\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) um *blue shift* na frequência de vibração do fônon em relação ao material *bulk*, diferentemente do *red shift* citado na seção II.6.3. Eles mostraram que este *blue shift* está relacionado a um *strain* compressivo sobre o nanocristal, causado pela matriz hospedeira, e que este efeito é dependente do tamanho do nanocristal.

Em outro trabalho, Hwang e colaboradores (HWANG et al., 1996) utilizaram a espectroscopia Raman para estudar o comportamento dos modos normais de fônons em pontos quânticos de CdSe crescidos em diferentes matrizes vítreas: borosilacata ($\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) e silicata (SiO_2). Considerando os fônons com dispersão negativa, bem como o efeito de contração da rede cristalina dos nanocristais causada pelas interações termodinâmicas com o material hospedeiro (matriz vítrea), eles mostraram que as frequências vibracionais dos fônons dependem do raio do ponto quântico segundo a expressão:

$$\omega(R) \cong \omega_L \left\{ 1 - 3\gamma(\alpha' - \alpha)(T - T_g) \right\} - \omega_L \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\beta_L \mu_{n_p}}{\omega_L} \right)^2 - \gamma k b \right\} \frac{1}{R^2}, \quad (2.6.4.1)$$

onde ω_L é a frequência de fônon óptico longitudinal (LO) do material *bulk*, γ é o parâmetro de Grüneisen, α' e α são os coeficientes lineares de expansão térmica do vidro hospedeiro e do ponto quântico, respectivamente, T e T_g são a temperatura em que foi feita a medida e a temperatura de tratamento térmico, respectivamente, β_L é o parâmetro que descreve a dispersão do fônon (assumida como sendo parabólica), μ_{n_p} é a n_p -ésima raiz da equação

$\tan \mu = \mu$, k é a compressibilidade do material, e b é o parâmetro que descreve a dependência com o tamanho da tensão superficial do nanocristal.

A Equação (2.6.4.1) explica o comportamento do *blue shift* na frequência de vibração dos fônons, em relação ao material *bulk*, em função do tamanho raio do ponto quântico, quando este está sob a ação de um *strain* compressivo. É interessante verificar o comportamento desta equação quando os pontos quânticos estão em condição de superfície livre. Neste caso temos $\alpha' = \alpha$ e $b = 0$, sendo possível reescrever na forma:

$$\begin{aligned}\omega(R) &\cong \omega_L \left\{ 1 - 3\gamma(\alpha' - \alpha)(T - T_g) \right\} - \omega_L \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\beta_L \mu_{n_p}}{\omega_L} \right)^2 - \gamma k b \right\} \frac{1}{R^2} \\ \omega(R) &\cong \omega_L \{1 - 0\} - \omega_L \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\beta_L \mu_{n_p}}{\omega_L} \right)^2 - 0 \right\} \frac{1}{R^2} \\ \omega(R) &\cong \omega_L - \omega_L \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\beta_L \mu_{n_p}}{\omega_L R} \right)^2 \right\} \\ \omega(R) &\cong \omega_L \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\beta_L \mu_{n_p}}{\omega_L R} \right)^2 \right\}.\end{aligned}\tag{2.6.4.2}$$

Como o termo dentro dos parênteses na Equação (2.6.4.2) é pequeno, verifica-se que o termo dentro das chaves pode ser escrito, aproximadamente, como a seguinte expansão em série de Taylor: $\left(1 - \frac{1}{2}x\right) \cong (1 - x)^{1/2}$, onde $x = \left(\frac{\beta_L \mu_{n_p}}{\omega_L R}\right)^2$. Assim a Equação (2.6.4.2) pode ser

escrita na forma: $\omega(R) \cong \omega_L \left\{ 1 - \left(\frac{\beta_L \mu_{n_p}}{\omega_L R} \right)^2 \right\}^{1/2}$. De onde finalmente, obtém-se a expressão:

$$\omega(R) \cong \left\{ \omega_L^2 - \beta_L^2 \left(\frac{\mu_{n_p}}{R} \right)^2 \right\}^{1/2}.\tag{2.6.4.3}$$

O resultado obtido na Equação (2.6.4.3) é exatamente o mesmo resultado obtido por Chamberlain, Trallero-Giner, e Cardona conforme foi mostrado na Equação (2.6.3.2).

Referências Bibliográficas

- (AGUIAR, 1999) Aguiar, M. C. de O.; Dissertação mestrado: *Dinâmica excitônica em poços quânticos semicondutores*. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Instituto de Física “Gleb Wataghin”, IFGW, (1999).
- (ASHCROFT and MERMIN, 1976) Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D.; *Solid State Physics*, Thonson (1976).
- (BANYAI and KOCH, 1993) Banyai, L.; Koch, S. W.; *Semiconductor Quantum Dots*, World Scientific, Singapore (1993).
- (BEAULAC et al., 2010) Beaulac, R.; Ochsenein, S. T.; Gamelin, D. R. *Colloidal Transition-Metal-Doped Quantum Dots*, In: Nanocrystal Quantum Dots, second edition, V. I. Klimov (Ed.). New York: CRC Press (2010).
- (BERGSTRESSER and COHEN, 1967) Bergstresser, T. K.; Cohen, M. L.; Electronic Structure and Optical Properties of Hexagonal CdSe, CdS and ZnS. *Physical Review* **164** (3), 1069 -1080 (1967).
- (BRUS, 1984) Brus, L. E.; Electron-electron and Electron-hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State. *Journal of Chemical Physics* **80** (9), 4403 - 5409 (1984).
- (CHAMBERLAIN et al., 1995) Chamberlain, M. P.; Trallero-Giner, C.; Cardona, M.; Theory of one-phonon Raman scattering in semiconductor microcrystallites. *Physical Review B* **51**, 1680 - 1693 (1995).
- (CHANG et al., 1983) Chang, K. J.; Froyen, S.; Cohen, M. L.; Electronic Band Structures for Zinc-Blend and Wurtzite CdS. *Physical Review B* **28** (8), 4736 – 4743 (1983).
- (DAL CORSO et al., 1993) Dal Corso, A.; Baroni, S.; Resta, R. ; Gironcoli, S.; *Ab initio* calculation of phonon dispersions in II-VI semiconductors. *Physical Review B* **47**, 3588-3592 (1993).
- (EFROS and EFROS, 1982) Efros, Al. L. ; Efros, A. L.; Interband Absorption Light in a Semiconductor Sphere. *Soviet Physics of Semiconductors* **16**, 772 - 775 (1982).
- (EFROS and ROSEN, 2000) Efros, Al. L.; Rosen, M. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 475 (2000).
- (EFROS et al., 1996) Efros, Al. L.; Rosen, M.; Kuno, M.; Nirmal, M.; Norris, D.J.; Bawendi, M. *Phys. Rev. B* **54**, 4843 (1996).
- (FARIA, 2000) Faria, C. O. *Simulação da Cinética de Crescimento de Pontos Quânticos Semicondutores em Vidros*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas (2000).
- (FREITAS NETO, 2009) Freitas Neto, E. S. *Sínteses, Caracterizações e Estudo de Pontos Quânticos de Calcogenetos de Cádmio*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia (2009).

(FURDYNA and KOSSUT, 1988) Furdyna, J.K.; Kossut, J., Eds. *Diluted Magnetic Semiconductors*. In: Semiconductors and Semimetals; Willardson, R.K.; Beer, A.C., Eds. New York: Academic Press, Vol. 25 (1988).

(FURDYNA, 1988) Furdyna, J.K. *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988).

(GAPONENKO, 1998) Gaponenko, S. V.; *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, Cambridge University Press, Cambridge, (1998).

(GRAHN, 1999) Grahm, H. T.; *Introduction to Semiconductor Physics*. New York: World Scientific Publishing, 183p.(1999).

(HWANG et al., 1996) Hwang, Y. N.; Shin, S.; Park, H. L.; Park, S. H. and Kim, U.; Effect of lattice contraction on the Raman shifts of CdSe quantum dots in glass matrices. *Phys. Rev. B* **54**, 15120 (1996).

(KACMAN, 2001) Kacman, P. *Semicond. Sci. Technol.* **16**, R25 (2001).

(KITTEL, 1978) Kittel, C.; *Introdução a Física do Estado Sólido*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 572p, (1978).

(KLIMOV, 2003) Klimov, V. I.; Nanocrystal Quantum Dots. From fundamental photophysics to multicolor Lasing, *Los Alamos Science* **28** (2003).

(KONDRATYEV, 1967) Kondratyev, V.; *The Structure of Atoms and Molecules* – Ed. Mir Publishers, Moscow (1967).

(LEITE, 2005) Leite, C. F.; Tese de Doutorado: *Estudo de Elétrons e Fônons em Nanotubos de Carbono por Espalhamento Raman Ressonante*. Departamento de Física. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG (2005).

(LOUDON, 1986) Loudon, R.; *The Quantum Theory of Light*, segunda edição, Editora Oxford Science (1986).

(LOUDON, 2001) Loudon, R.; *Advances in Physics* **50**, 813 (2001).

(MARTIN and FALICOV, 1983) Martin, R. M. ; Falicov, L. M.; *Light Scattering in Solids I*, editado por M. Cardona, PP 79-101. Springer-Verlag, Berlin (1983).

(MENDES, 2004) Mendes Júnior, D. R.; *Crescimento e Caracterização de Nanocristais Semicondutores em Matrizes Vítreas*. 110 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Uberlândia (2004).

(NAKAMOTO, 1997) Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York (1997).

(NASCIMENTO, 2000) Nascimento, L. F. N.; *Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos e Sílico-Sulfatos de Íons Alcalinos*. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo – USP. Instituto de Física (2000).

- (NETO, 1992) Neto, J. A. M.; *Desenvolvimento e Caracterização de Nanoestruturas do Tipo $CdTe_xS_{1-x}$ em Vidros Borosilicatos*. 104f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (1992).
- (NEVES, 2002) Neves, A. A. R. *Nanocristais Coloidais de Semicondutores II-VI e IV-VI*. 113f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (2002).
- (OLIVEIRA, 2000) Oliveira, I. S.; *Física Moderna: Para Iniciados, Interessados e Aficionados*. Rio de Janeiro: CBPF, 487p. (2000).
- (PRIERO, 1998) Priero, R. E. M.; Tese de doutorado: *Dinâmica de Femtossegundos em Pontos Quânticos de CdTe*. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Instituto de Física “Gleb Wataghin”, IFGW, 1998.
- (RAMAN, 1928) Raman, C. V.; *Indian J. Phys.* **2**, 387 (1928).
- (REDÍGOLO, 2002) Redígolo. M. L.; *Caracterização Óptica de Pontos Quânticos de CdTe em Matrizes Vítreas*. 150f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (2002).
- (REYNOSO, 1996) Reynoso, V. C. R.; *Estudo do Controle do Crescimento de Nanoestruturas Semicondutoras do tipo CdTe e $CdTe_xS_{1-x}$ em Matrizes Vítreas Borosilicatos*, Tese de Doutorado em Física – Unicamp (1996).
- (SCARMARCIO et al., 1992) Scarmarcio, G.; Lúgara, M. ; Manno, D.; Size-dependent lattice contraction in CdS_xSe_{1-x} nanocrystals embedded in glass observed by Raman scattering. *Phys. Rev. B* **45**, 13792 (1992).
- (SILVA, 1999) Silva, M, J. *Crescimento e Caracterização de Pontos Quânticos de InAs Auto-Formados*. 1999. 109f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1999.
- (TANAKA et al., 1992) Tanaka, A.; Onari, S.; Arai, T. Raman Scattering from CdSe microcrystals embedded in a germanate glass matrix. *Phys. Rev. B* **45**, 6587 (1992).
- (TEIXEIRA DIAS, 1986) Teixeira Dias, J. J. C.; *Espectroscopia Molecular*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1986).
- (TSUDA, 1994) Tsuda, S.; Tese de Doutorado: *Espectroscopia de Femtossegundos em Vidros Dopados com CdS_xSe_{1-x} e Pontos Quânticos de CdTe*. Instituto de Física Gleb Wataghin. Universidade Estadual de Campinas – Unicamp (1994).
- (WISE, 2000) Wise, F.W.; Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement, *Acc. Chem. Res.* **33**, 236803.1-236803.4 (2000).
- (WOGGON, 1997) Woggon, U.; *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*, Berlin: Springer- Verlag, 251p (1997).

Capítulo III

III. Procedimentos Experimentais

Neste capítulo, são descritos os detalhes experimentais quanto à síntese e caracterização dos pontos quânticos semicondutores e semimagnéticos (ou semicondutores magnéticos diluídos) inseridos em uma matriz vítrea.

III.1. Materiais e Métodos

III.1.1. Composição Química da Matriz Vítrea

Para escolha da composição química da matriz vítrea, denominada como SNAB, foi necessário um estudo a respeito das características e funções de cada composto. Selecionados os compostos de interesse e suas respectivas quantidades, as matrizes vítreas foram então sintetizadas. Em seguida, observou-se a qualidade das mesmas, em que apresentaram livres de higroscopicidade, totalmente transparentes e sem a presença de bolhas. Estas propriedades das matrizes vítreas são indispensáveis para o crescimento de pontos quânticos.

Tabela III.1.1.1. Cálculo da massa resultante referente à composição química da matriz vítrea SNAB e ponto de fusão de cada composto químico.

SNAB: 40SiO ₂ .30Na ₂ CO ₃ .1Al ₂ O ₃ .29B ₂ O ₃ (mol%)				
Fórmula Química (mol%)	Peso Molecular (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Massa Parcial (g)	Fator x Massa Parcial = Massa Resultante (g)
40SiO ₂	60,08	1710	$0,40 \times 60,08 = 24,0320$	$4 \times 24,0320 = 96,1280$
30Na ₂ CO ₃	105,99	270	$0,30 \times 105,99 = 31,7970$	$4 \times 31,7970 = 127,1880$
1Al ₂ O ₃	101,96	2072	$0,01 \times 101,96 = 1,0196$	$4 \times 1,0196 = 4,0784$
29B ₂ O ₃	69,62	450	$0,29 \times 69,62 = 20,1898$	$4 \times 20,1898 = 80,7592$
Massa Total Parcial (g)			77,0384g	Fator = 4
Massa Total Resultante (g)				308,1536g

A utilização de reagentes químicos de purezas relativamente altas, 99,9%; e precisão na pesagem desses elementos foram fatores determinantes quanto às características das matrizes vítreas. Para isto foi utilizada uma balança de quatro casas decimais, de forma a garantir a estequiometria. A Tabela III.1.1.1 apresenta os cálculos efetuados para se obter as quantidades desejadas de cada composto químico presente na matriz vítrea SNAB.

III.1.2. Método de Fusão-Nucleação e Processamento das Amostras

Os compostos na forma de pó são adequadamente pesados, seguindo a estequiometria descrita na seção III.1.1, misturados e homogeneizados. Em seguida, são fundidos em fornos de alta temperatura, utilizando cadinhos de platina, de alumina ou de porcelana. Essa fusão pode ser efetuada em diferentes condições atmosféricas apropriadas aos objetivos da pesquisa. Pode-se, por exemplo, fundir a composição química sem dopantes intencionais (matriz vítrea), utilizando fornos de alta temperatura que têm como elementos de aquecimento, resistências elétricas ou barras de carbeto de silício e sem vácuo. Logo após a fusão da composição química, o *melt* resultante é entornado sobre uma chapa metálica à temperatura ambiente ou previamente aquecida ou resfriada a temperaturas pré-determinadas, para atingir taxas de resfriamentos apropriados. O esfriamento rápido, *quenching*, é feito para se evitar a precipitação dos íons Cd^{2+} , S^{2-} , Se^{2-} e Mn^{2+} e também o crescimento descontrolado das nanoestruturas. O esfriamento lento favorece a rápida nucleação dos cristais e torna impossível o controle do crescimento dos nanocristais.

Esse *melt* solidifica-se, tornando-se um vidro (sólido não cristalino que apresenta a propriedade de transição vítrea). A dopagem da matriz vítrea sintetizada, pelo método de fusão, é efetuada refundindo-a, já triturada, com a adição do dopante. Adotando-se o mesmo procedimento de resfriamento, o *melt* da matriz vítrea dopada é entornado sobre uma chapa metálica a uma temperatura apropriada aos objetivos da pesquisa. Obtendo-se, desta forma, um vidro dopado com compostos químicos pré-determinados. Pode-se também sintetizar a matriz vítrea dopada partindo da composição química da matriz sem refundi-la, apenas acrescentado o dopante na composição básica. Este é outro procedimento adotado para sintetizar vidros dopados. A metodologia adotada na síntese de materiais vítreos depende, basicamente, dos objetivos da pesquisa.

Adotaram-se diferentes metodologias, quanto a dopagem, para sintetizar os pontos quânticos de CdSe , $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, CdS ou $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ na matriz vítrea SNAB, como descritas em

detalhe no Capítulo IV. A seguir são descritos os procedimentos gerais adotados nesta Tese de Doutorado para sintetizar os pontos quânticos semicondutores e semimagnéticos pelo método de fusão-nucleação.

Pesou-se a composição da matriz vítrea. Misturaram-se bem todos os compostos desta matriz em um recipiente limpo e seco. Fundiu-se o material previamente homogeneizado a 1200°C por 30 min em um forno de carvão de silício, utilizando um cadinho de platina. Entornou-se o *melt* sobre uma placa latão à temperatura ambiente, obtendo desta forma, placas de vidro com espessura em torno de 2 mm. Em seguida, esta matriz vítrea sintetizada foi pulverizada utilizando um almofariz e um pistilo de porcelana.

Pesaram-se diferentes concentrações de dopantes e os colocaram separadamente em cadinhos de porcelana. Adicionou-se 30g de matriz vítrea a cada concentração de dopante. Fundiu-se o vidro triturado e dopado a 1200°C por 30 min, entornou-se o *melt* da matriz vítrea em uma chapa de latão a 15°C e o prensou com outra placa semelhante à mesma temperatura.

Submeteram-se os vidros dopados a tratamentos térmicos apropriados favorecendo a nucleação e o crescimento de pontos quânticos provenientes das diferentes dopagens. Esses tratamentos térmicos ocorreram a uma temperatura constante de 560°C, a qual se encontra dentro da faixa de temperatura de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_f) da matriz vítrea. Uma vez a temperatura e o tempo de tratamento térmico influenciam o tamanho e a dispersão dos pontos quânticos na matriz vítrea, procurou-se produzir estruturas nanocristalinas com menores tamanhos e dispersão possíveis. Após a síntese, as amostras vítreas contendo os pontos quânticos semicondutores ou semimagnéticos foram submetidas a um processo de polimento meticuloso, assegurando que a rugosidade da superfície vítrea é menor do que o tamanho médio da nanoestrutura.

A seguir são descritas as técnicas de caracterização que foram utilizadas nesta Tese de Doutorado para investigar os pontos quânticos semicondutores e/ou semimagnéticos, são elas: Absorção óptica (AO); Fotoluminescência (PL); Microscopia de Força Atômica (AFM) e Magnética (MFM); Difractometria de Raios-X (DRX); e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

III.2. Absorção Óptica (AO)

A análise da uniformidade de tamanhos dos nanocristais pode ser encontrada por análise do espectro de absorção. Por exemplo, o deslocamento para o vermelho dos espectros

de absorção são evidências experimentais claras do efeito do confinamento nos pontos quânticos. O espectro de absorção óptica de um determinado material, nas regiões dos espectros infravermelho, visível e ultravioleta, também pode identificar os agentes modificadores. Através de Espectros de Absorção Óptica, é possível acompanhar a cinética de crescimento de nanocristais em matrizes vítreas, observando a evolução da(s) banda(s) de absorção.

É preciso considerar que nos vidros dopados com semicondutores (VDS), o tamanho dos nanocristais não é único. Os níveis eletrônicos em um ponto quântico são dependentes do seu tamanho e por isso é de se esperar que a distribuição de tamanhos também exerça uma forte influência na determinação das propriedades ópticas dos VDS. Devido a essa não uniformidade, o espectro de absorção dessas amostras não apresenta aquela estrutura constituída por uma série de picos de absorção isolados associada a um sistema ideal de ponto quântico. O espectro de absorção de um ponto quântico é formado por diversas linhas de transições e o ponto de interesse em diversas aplicações não está exatamente na largura das linhas e sim na superposição entre elas, ou seja, na resolução espectral entre linhas vizinhas. Para entender melhor essa questão é necessário examinar os efeitos da distribuição de tamanhos sobre o espectro total de um sistema de pontos quânticos.

A relevância do tempo de tratamento térmico na determinação do perfil de distribuição de tamanhos é apontada, em algumas referências, onde se mostra que tratamentos realizados em um intervalo de tempo curto e a temperaturas relativamente baixas resultam em uma distribuição Gaussiana. No caso de tratamentos térmicos com tempo mais prolongado (mais de 12 horas) e/ou temperaturas elevadas, a distribuição resultante é aquela conhecida como de Lifshitz-Slyezov, que se diferencia da Gaussiana por envolver uma etapa de crescimento competitivo, quando os cristais maiores crescem em detrimento dos menores, ou seja, ocorre uma transferência de massa dos cristalitos menores para os maiores (REDÍGOLO, 1998).

As propriedades ópticas da matéria podem ser modificadas através de inclusões ou exclusões de agentes modificadores, como: dopantes e/ou íons modificadores e, também no caso de cristais, imperfeições na rede cristalina. Esse fenômeno pode ser observado em materiais e substâncias orgânicas e inorgânicas, como também em sólidos cristalinos e amorfos. O deslocamento para comprimentos de ondas menores dos espectros de absorção são evidências experimentais claras do efeito do confinamento nos nanocristalitos, os pontos quânticos (MEDEIROS et al., 1991). O deslocamento dos espectros está relacionado ao tamanho dos nanocristalitos nas amostras, de modo que o deslocamento se dá para energias maiores nos nanocristalitos menores e para energias menores nos nanocristalitos maiores.

Sólidos cristalinos e amorfos têm sido estudados particularmente no que se refere à absorção da luz por dopantes ou impurezas de íons modificadores e defeitos que existam naturalmente na matéria ou que, em laboratórios, podem ser introduzidos nos sólidos. A absorção da radiação no ultravioleta (UV), visível (V) ou infravermelho (IV) pode ser observada com a irradiação da amostra por raios-X, partículas nucleares e às vezes com luz UV.

O espectro de absorção óptica na região da luz infravermelha é capaz de identificar grupos moleculares constituintes da matéria ou a presença de elementos estranhos, via modos vibracionais. Esse é um dos métodos de identificar a presença da molécula H-O-H (água) e sua quantidade. Já na região do visível e ultravioleta, os fótons incidentes são capazes de provocar excitações eletrônicas dos constituintes intrínsecos e extrínsecos da matéria. Essas excitações eletrônicas, como também, as vibrações e torções nas ligações interatômicas dos constituintes intrínsecos e extrínsecos da matéria, são detectados através do espectro de absorção óptica.

Os espectros de absorção óptica, de uma determinada amostra, são obtidos através de espectrofotômetros apropriados para cada região espectral de interesse. A maioria dos espectrofotômetros registra diretamente a grandeza absorbância ou densidade óptica em função do número de onda dos fótons incidentes na amostra. A absorbância ou densidade óptica representa o decréscimo de intensidade de fótons ao atravessar a matéria. Segundo a Lei de Beer, o decréscimo da intensidade dos fótons ao atravessar uma amostra de espessura x é diretamente proporcional à intensidade dos fótons incidentes, dada por:

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I, \quad (3.2.1)$$

onde I é a intensidade da luz incidente. Então,

$$I = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (3.2.2)$$

onde α é definido como sendo o coeficiente de absorção óptica que tem a dimensão [distância]⁻¹.

A absorbância A (ou densidade óptica) tem como definição: $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$, conseqüentemente sua relação com o coeficiente de absorção óptica α é dada por:

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I} = \frac{2,303}{x} \log \frac{I_0}{I} = \frac{2,303}{x} A. \quad (3.2.3)$$

Na absorção óptica, pode-se ter a absorbância ou densidade óptica A em função do comprimento de onda ou em função da energia dos fótons incidentes. A energia está relacionada com o comprimento de onda pela seguinte fórmula:

$$E(\text{eV}) = \frac{1239,8}{\lambda(\text{nm})}. \quad (3.2.4)$$

Através de Espectros de Absorção Óptica (EAO), é possível acompanhar a cinética de crescimento de nanocristais em matrizes vítreas, observando a evolução da(s) bandas de absorção, quanto à posição, forma e largura de banda, em função de tratamentos térmicos prévios os quais as amostras dopadas e co-dopadas foram submetidas. Portanto, podem-se tirar as seguintes conclusões básicas, a respeito da cinética de crescimento de nanocristais em vidros, utilizando Espectros de Absorção Óptica:

- (i) Quando a Banda de Absorção Óptica (BAO) desloca-se para comprimentos de ondas crescentes, mantendo constantes a intensidade e a largura de banda, pode-se concluir que houve um crescimento do tamanho médio dos raios dos nanocristais iniciais na matriz vítrea em função dos tratamentos térmicos sucessivos;
- (ii) Quando a BAO desloca-se para comprimentos de ondas crescentes, aumentando a intensidade e mantendo a largura de banda constante, pode-se concluir que houve um crescimento do tamanho médio dos raios dos nanocristais iniciais como também aumento da densidade deles na matriz vítrea em função dos tratamentos térmicos sucessivos;
- (iii) Quando a BAO desloca-se para comprimentos de ondas crescentes ou não, mantendo a mesma intensidade ou não e a largura de banda aumenta, pode-se concluir que houve a formação de diferentes tamanhos de nanocristais em torno de um raio médio, que absorvem energia bem próxima, formando uma banda de absorção, relativamente, mais larga. Isto, também, em função de tratamentos térmicos.

III.3. Fotoluminescência (PL)

A técnica de fotoluminescência consiste essencialmente na criação do par elétron-buraco através da absorção da luz incidente em um cristal. O feixe incidente deve possuir fótons com energia, $\hbar\omega_0$, maior que o *gap* (E_g) do cristal, suficiente para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução. Ao ocorrer esse processo, o cristal se torna

excitado, uma vez que o elétron, na banda de condução, e o buraco, na banda de valência, possuem excesso de energia em relação ao estado fundamental do sistema. O comportamento inicial dos portadores recém criados envolve um processo denominado de termalização.

Neste processo, ocorre a relaxação do elétron, para o fundo da banda de condução, e do buraco, para o topo da banda de valência, através da emissão de fônons (recombinação não-radiativa). Posteriormente, esses elétrons e buracos se recombinam por emissão espontânea de luz, emitindo fótons, característicos do material, com energia correspondente ou não ao valor do *gap* (GFROERER, 2000). Essa luz emitida é coletada e analisada espectralmente.

A Figura III.3.1 ilustra o processo de absorção de fótons, com energia $h\nu_0$, para a criação do par elétron-buraco, seguido da termalização, que posiciona os portadores nas extremidades das bandas e a recombinação radiativa, onde ocorre a emissão de fótons a serem detectados e analisados espectralmente. Através de Espectros de Fotoluminescência, também, é possível acompanhar a cinética de crescimento de nanocristais em matrizes vítreas, através da evolução da(s) bandas de emissão, quanto à posição, forma e largura de banda, em função de tratamentos térmicos prévios aos quais as amostras dopadas foram submetidas.

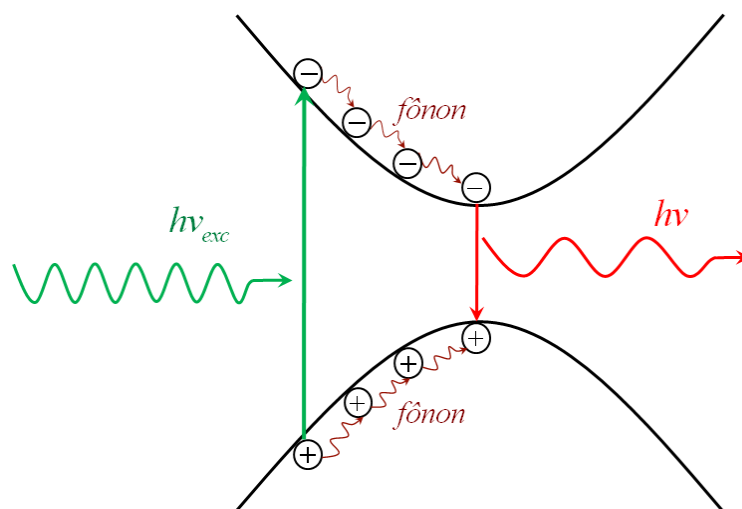


Figura III.3.1. Representação dos processos de excitação e relaxação dos portadores na Fotoluminescência (PL) de semicondutores (FILHO, 1993).

Os processos de recombinação na PL podem ocorrer diretamente entre portadores ocupando o mínimo de energia das respectivas bandas ou precedida da captura do portador por estados que, eventualmente, estejam presentes, por influência de impurezas e/ou defeitos, no *gap* do material. Os níveis D (doador) e A (aceitador), presentes no *gap*, ilustram a possibilidade de existência de defeitos ou impurezas no cristal. As presenças desses níveis criam novas vias de recombinação radiativa: transição da banda de condução para o nível aceitador, transição do nível doador para a banda de valência e transição do nível doador para

o nível aceitador (FILHO, 1993). A Figura III.3.2 ilustra alguns tipos de transições radiativas que podem ser estudadas pela técnica de fotoluminescência.

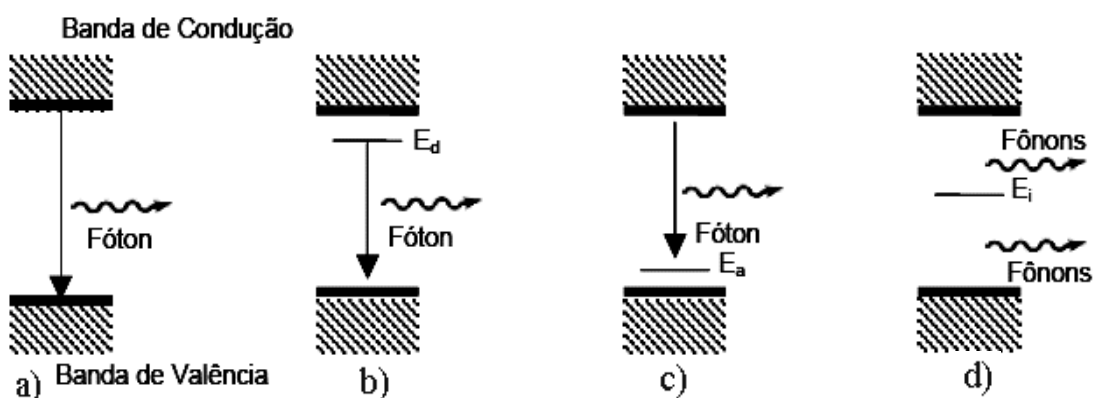


Figura III.3.2. (a-d) Possíveis maneiras para a recombinação radiativa de portadores. a) Recombinação banda a banda; b) Recombinação através de um nível doador c) Recombinação através de um nível aceitador; d) Recombinação não-radiativa através de um nível intermediário (FILHO, 1993).

A Figura III.3.3 ilustra esquematicamente a montagem da técnica de fotoluminescência. Durante a aquisição de espectros de PL a amostra é colocada em um criostato óptico formando um ângulo de 45° com o feixe do laser. A linha de um laser (He-Cd, por exemplo) é focalizada na amostra por um conjunto de lentes biconvexas. A luminescência proveniente da amostra é modulada por um *chopper*, sendo utilizados filtros de cor para eliminar o sinal do laser espalhado. O sinal luminescente da amostra é capturado por um detector de Ge resfriado a nitrogênio líquido, acoplado na saída do espectrômetro e por um amplificador *lock-in*, onde é realizada a leitura dos dados em um microcomputador.

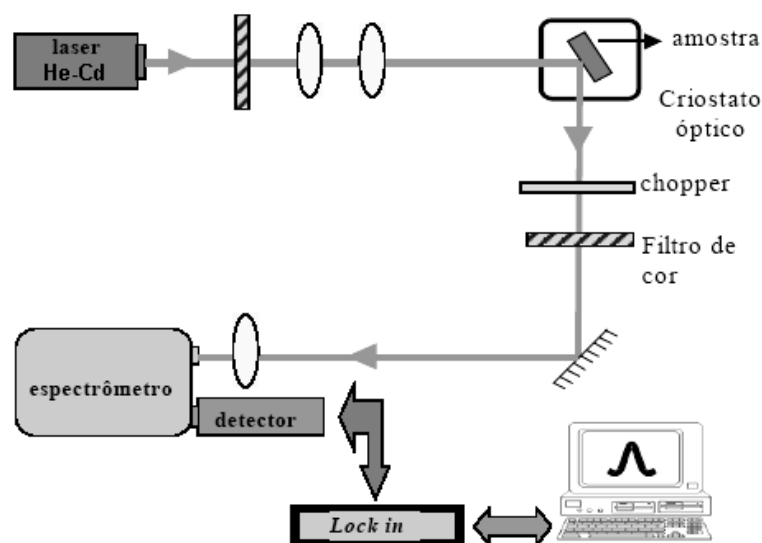


Figura III.3.3. Diagrama esquemático da montagem da Técnica Experimental de Fotoluminescência (SILVA, 2004).

III.4. Microscopia de Força Atômica (AFM) e Magnética (MFM): Conceitos Básicos

AFM e MFM são dois diferentes tipos das técnicas de microscopia de varredura por sonda, em que uma ponta de sondagem varre a amostra a fim de formar uma imagem de sua superfície, tipicamente em dimensões micro ou nanométricas. A imagem obtida por estas técnicas pode ser entendida em muitos aspectos como uma consequência das interações entre a superfície da amostra e a ponta de sondagem. Existe uma grande variedade de causas para estas interações, tais como (DANTAS et al., 2012): (i) forças de polarização, forças eletrostáticas, forças de contato mecânico ou forças de van der Waals entre outras para a AFM; e (ii) forças magnéticas para a MFM.

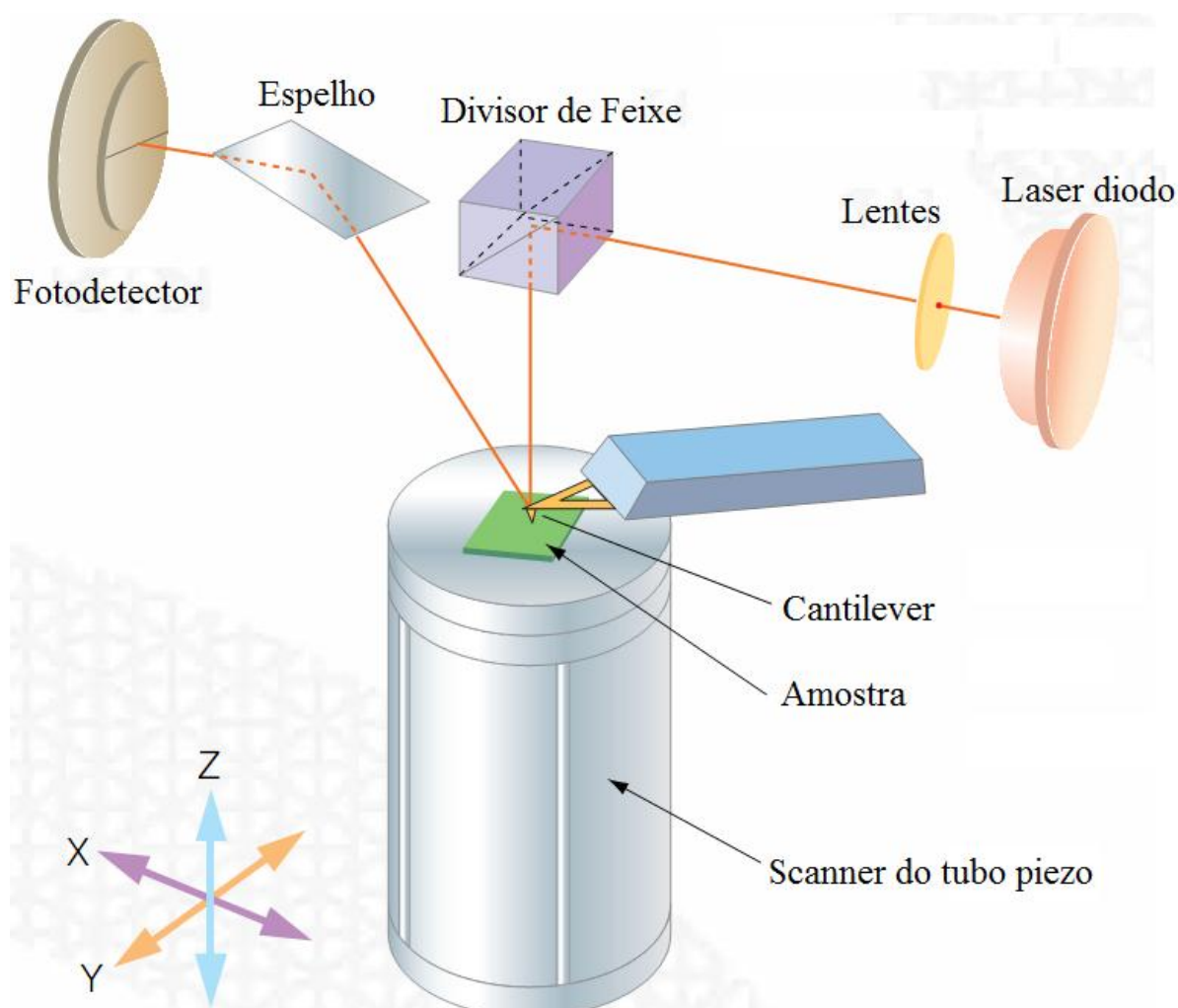


Figura III.4.1. Representação esquemática do princípio de operação do AFM/MFM (Catálogo do SPM-9600 – Shimadzu).

A Figura III.4.1 ilustra esquematicamente o princípio de operação do AFM/MFM com os seguintes componentes básicos: (i) Scanner do tubo piezo, um mecanismo que é

controladamente deslocado em escalas micrométricas (nas direções X, Y e Z) quando uma voltagem é aplicada entre seus eletrodos; (ii) Cantilever, uma estrutura flexível com uma extremidade livre onde a “Ponta de Sondagem” é fixada; (iii) Laser diodo, cujo feixe é focalizado (por lentes e divisor de feixe) sobre a extremidade livre do Cantilever (parte de trás), que reflete o feixe em direção ao Espelho e o Fotodetector; (iv) Fotodetector, onde as variações na posição do feixe refletido são relacionadas às deflexões no Cantilever. Na AFM, estas deflexões são diretamente causadas por mudanças na altura da amostra, enquanto que na MFM é um resultado das interações entre as magnetizações da ponta e da amostra.

Nas medidas AFM a qualidade da imagem pode ser diminuída devido à presença de artefatos, que podem ser provocados por vários fatores, entre eles: (i) ponta de sondagem com tamanho e forma inapropriados para as dimensões que estão sendo analisadas; (ii) características específicas da amostra investigada; e (iii) configuração de operação inadequadas ou calibração. Mesmo embora seus efeitos possam ser minimizados por vários métodos, estes artefatos de imagem não podem ser evitados.

A Figura III.4.2 ilustra um tipo específico de artefato da imagem AFM que é comum para nanopartículas, quando o nanocristal (NC) é relativamente menor do que a ponta de sondagem. Na Figura III.4.2a, uma vez que uma parte da nanopartícula está inserida dentro da superfície vítrea da amostra, a altura do NC pode ser assumida como sendo equivalente ao seu raio R . Em contraste, na Figura III.4.2b, a altura do NC corresponde ao seu diâmetro $D = 2R$ pois a nanopartícula está depositada sobre a superfície de um substrato. Nós podemos claramente observar que o artefato da imagem é um resultado de efeitos de convolução entre a ponta de sondagem e o NC, de acordo com a trajetória descrita pela extremidade da ponta, durante o escaneamento do lado esquerdo para o direito como indicado pelas setas na Figura III.4.2. Como um resultado, a imagem de um NC esférico é comparável a uma lente convexa, um efeito que pode ser reduzido (mas não completamente removido) ao utilizar uma ponta de sondagem ultrafina. Em outras palavras, é interessante notar que este artefato de imagem ocorre somente na direção do plano X-Y, mas não na direção Z vertical. Por exemplo, quando medimos nanopartículas globulares (esféricas) com um diâmetro conhecido de 2 nm, é normal encontrar características na imagem AFM tendo 2 nm de altura mas 10–20 nm de largura (EATON and WEST, 2010; VALLIERES et al., 2007; ABDELHADY et al., 2005; MARGEAT et al., 1998). Assim, o recurso coerente a fim de avaliar o tamanho das nanopartículas é a medida na direção Z vertical da imagem AFM, que não é influenciada pelos mencionados efeitos de convolução.

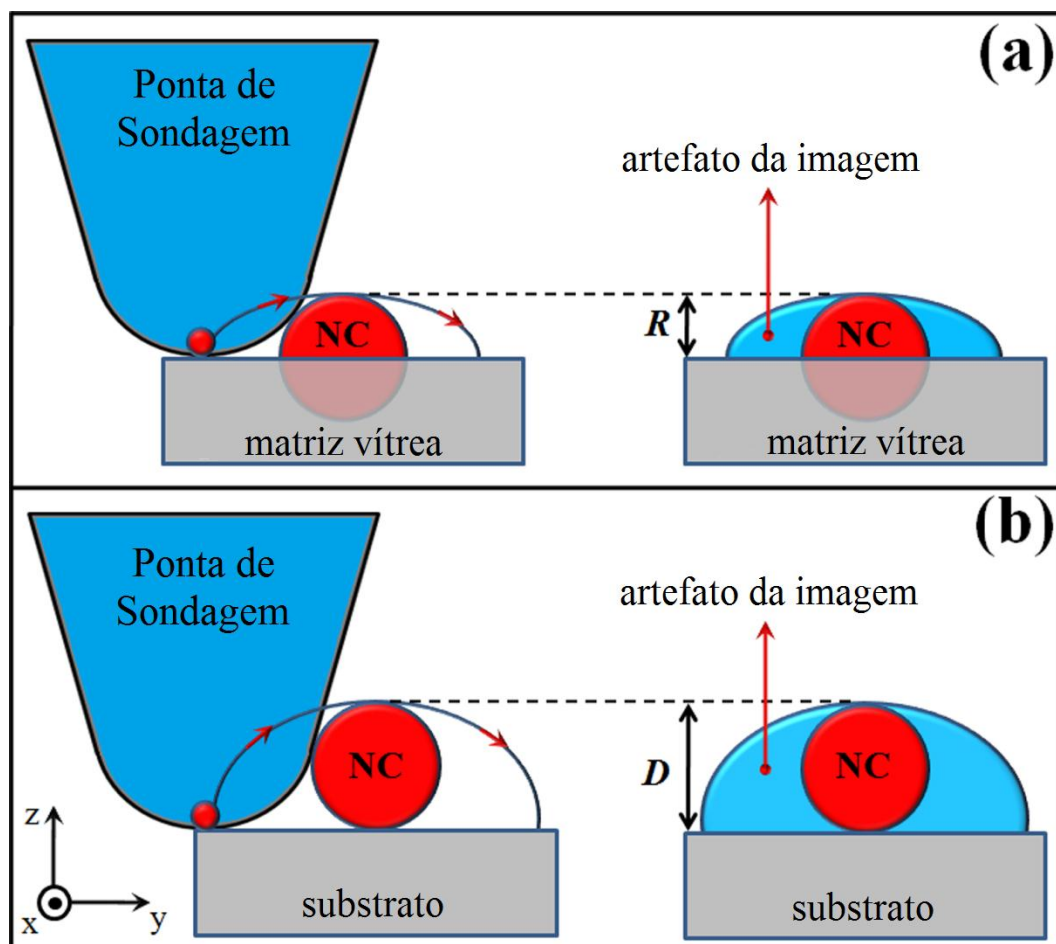


Figura III.4.2. Representação esquemática de um artefato da imagem AFM que é causado por efeitos de convolução entre a ponta de sondagem e o nanocrystal (NC). No painel (a), uma parte do NC esférico está inserida dentro da superfície vítrea, em que sua altura é equivalente ao raio R . No painel (b), o NC esférico está depositado sobre a superfície de um substrato, de maneira que sua altura corresponde ao diâmetro $D = 2R$ (DANTAS et al., 2012).

Usualmente, as medidas AFM são realizadas em conjuntos (*ensembles*) de nanopartículas aproximadamente esféricas, de maneira que a partir da distribuição de altura na imagem é possível avaliar o tamanho médio dos NCs: (i) raio médio R dos NCs inseridos dentro da superfície vítrea, como mostrado na Figura III.4.2a; ou (ii) diâmetro médio D dos NCs depositados sobre a superfície do substrato, como ilustrado na Figura III.4.2b. A fim de obter estas medidas de altura, uma variedade de modos vem sendo desenvolvidos, podendo ser dividido em modos que medem a deflexão estática do cantilever do AFM e aqueles que medem a oscilação dinâmica do cantilever (EATON and WEST, 2010).

Neste contexto e como uma variante da AFM, a técnica MFM utiliza uma ponta de sondagem magnetizada com uma oscilação dinâmica do cantilever em uma elevação constante a partir da superfície da amostra. Assim, o momento magnético total de cada nanopartículas (localizada próximo da superfície da amostra) pode interagir com a ponta do MFM causando deflexões adicionais no cantilever. Consequentemente, a fase e a amplitude

de oscilação do cantilever são alteradas, permitindo a formação de imagens baseadas nas informações magnéticas obtidas para a superfície da amostra. Este processo é representado na Figura III.4.3 para NCs com tamanhos diferentes inseridos em uma superfície vítrea, onde o momento magnético total de cada nanoestrutura formada por um semiconductor magnético diluído (DMS) é assumido ser bem definido como ilustrado pelos polos magnéticos Norte (N) e Sul (S). Estes polos magnéticos são também usados para representar a orientação da magnetização da ponta: (S) na base da ponta próxima do cantilever; e (N) na extremidade da ponta próxima da superfície da amostra. A Figura III.4.3 mostra as forças magnéticas (atrativa ou repulsiva) entre a ponta magnetizada e dos NCs DMS, cuja convolução entre seus momentos magnéticos produzem o contraste característico na imagem MFM.

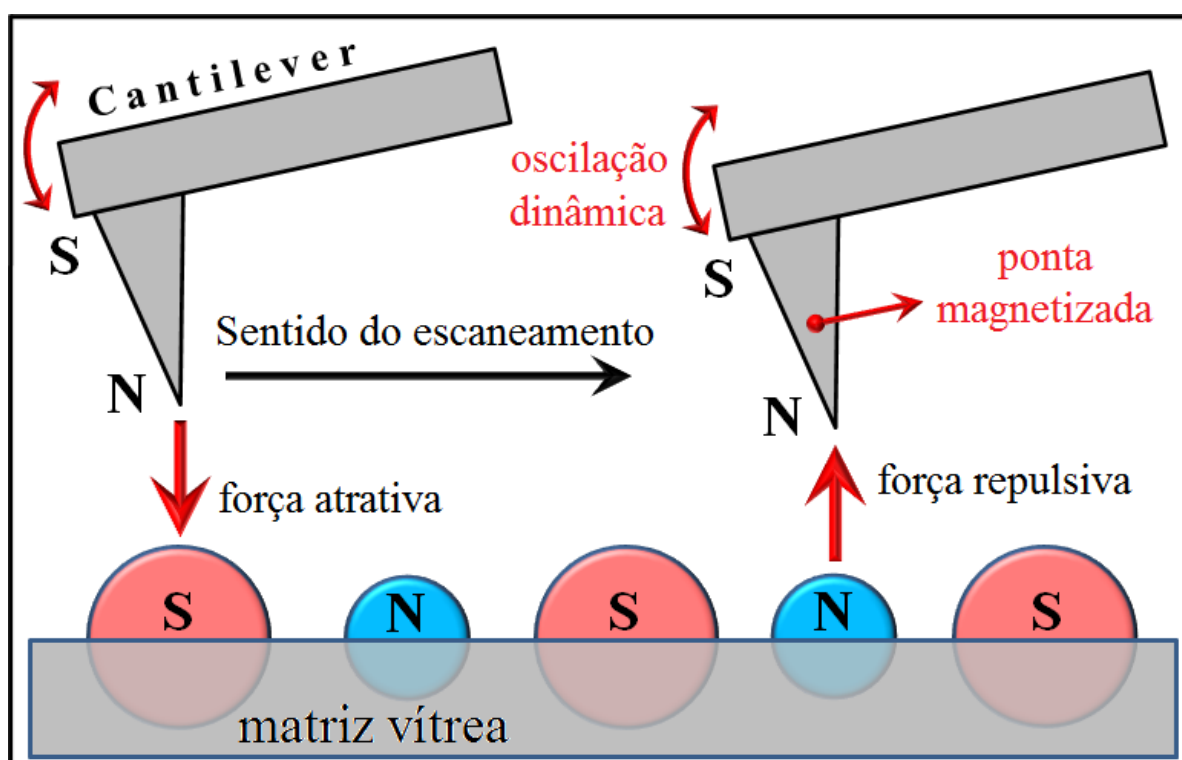


Figura III.4.3. Processo esquemático da formação da imagem MFM em NCs DMS com diferentes tamanhos e inseridos em uma matriz vítrea. A presença da magnetização em cada nanopartícula, bem como na ponta de sondagem, é representada pelos polos magnéticos: Norte (N) e Sul (S) (DANTAS et al., 2012).

III.5. Difractometria de Raio-X (DRX)

Difração é um fenômeno que ocorre com as ondas quando elas passam por um orifício ou contornam um objeto cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda. Por volta de 1912, Max Von Laue concebeu a possibilidade de realizar

difração de Raios-X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. As primeiras experiências foram realizadas por dois alunos de Laue, Walter Friedrich e Poul Knipping. Um ano depois, Willian Henry Bragg apresentou uma explicação simples para os feixes de Raio-X difratados por um cristal. Ele supôs que as ondas incidentes são refletidas especularmente (o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão) por planos paralelos no interior do cristal, uma que cada plano reflete apenas uma pequena parte da radiação. Os feixes difratados são formados quando as reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva (NAVES, 2006). Os planos paralelos de rede são separados por uma distância interplanar d , como indicado na Figura III.5.1.

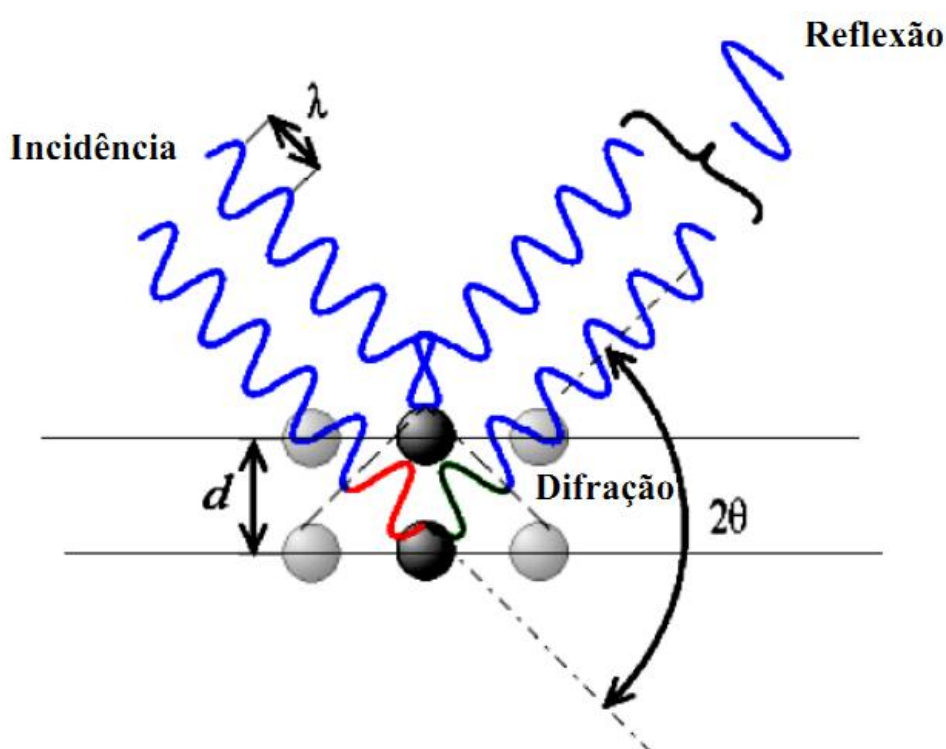


Figura III.5.1. Representação da difração de raio-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distância d (NAVES, 2006).

A diferença de caminho para os dois feixes, incidentes e difratados, é $2d_{hkl} \sin \theta$, onde θ é o ângulo medido a partir do plano de átomos. A interferência construtiva da radiação provenientes de planos sucessivos ocorre quando a diferença desse caminho for igual a um número inteiro de comprimentos de onda (λ), escrita como:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.5.1)$$

A Equação 3.5.1 apresenta a lei de Bragg, com $d = 1/|H_{hkl}|$ onde h , k , e l são os índices de Miller, $\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ é o vetor de difração, $\vec{a}^* = (\vec{b} \times \vec{c})/\nu$, $\vec{b}^* = (\vec{c} \times \vec{a})/\nu$ e $\vec{c}^* = (\vec{a} \times \vec{b})/\nu$, são vetores recíprocos da rede cristalina, $\nu = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$ é o volume da

célula unitária. A lei de Bragg é, portanto, uma consequência direta da periodicidade da rede cristalina.

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raio-X é a mais a mais indicada na determinação de fases cristalinas presentes em materiais vítreos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda do raio-X. Ao incidir um feixe de raio-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. As vantagens da técnica de DRX para a caracterização de fase são: a simplicidade e a confiabilidade dos resultados obtidos, a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e a análise quantitativa destas fases.

Os Raios-X são radiações eletromagnéticas que resultam da excitação de átomos (ou íons) no interior de uma fonte selada e mantida em alto vácuo, consiste basicamente de um filamento aquecido (cátodo), que é uma fonte de elétrons, e de um alvo metálico (ânodo) de natureza diversa (Cu, Co, etc). A aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo faz com que os elétrons emitidos pelo filamento incandescente sejam acelerados em direção a esse último, colidindo com o alvo metálico, à transformação da energia cinética adquirida em calor, havendo excitação dos elétrons em níveis mais energéticos.

Cada elemento ou substância possui uma característica única, quanto à posição angular e intensidade do perfil de difração, que é a sua impressão digital (NAVES, 2006). Cada elemento em uma mistura produz um difractograma único e independente de outros elementos presentes. A partir do difractograma obtido pela interferência dos Raios-X refletidos pelos planos cristalinos da amostra, compara-se a localização dos picos com os valores da ficha padrão ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), de maneira que a estrutura cristalina do material pode ser identificada.

III.6. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) foi descoberta por Zavoisky em 1945 e consiste na absorção ressonante da energia de microondas por *spins* de elétrons não pareados em um campo magnético (IKEYA, 1993).

Usualmente, o experimento de RPE é realizado em sistemas paramagnéticos que se encontram no estado fundamental, no qual existe degenerescência dos níveis de energia eletrônicos, quando não há nenhum campo magnético externo.

Quando existem elétrons não pareados em um material, seus spins estão alinhados aleatoriamente na ausência de um campo magnético. Entretanto, quando se aplica um campo magnético estático sobre este material, cada spin orienta-se em uma direção preferencial e, como o número quântico de spin de um elétron é $1/2$, pode-se considerar que cada um descreve um movimento de precessão, “girando” no sentido horário ou anti-horário em torno da direção do campo aplicado. A espectroscopia de RPE mede, essencialmente, a energia necessária para reverter o spin de um elétron não pareado.

O termo ressonância está ligado ao fato de que o fenômeno ocorre quando há sintonia entre a frequência natural de precessão dos momentos magnéticos ($\vec{\mu}$), na presença de um campo magnético estático $\vec{H}_0$, e a frequência de excitação gerada pela aplicação de um campo magnético oscilante $\vec{H}_1$ perpendicular a $\vec{H}_0$, conforme ilustrado na Figura III.6.1. As frequências de ressonância associadas a spins nucleares e eletrônicos encontram-se nas faixas de rádio frequências (MHz) e micro-ondas (GHz), respectivamente.

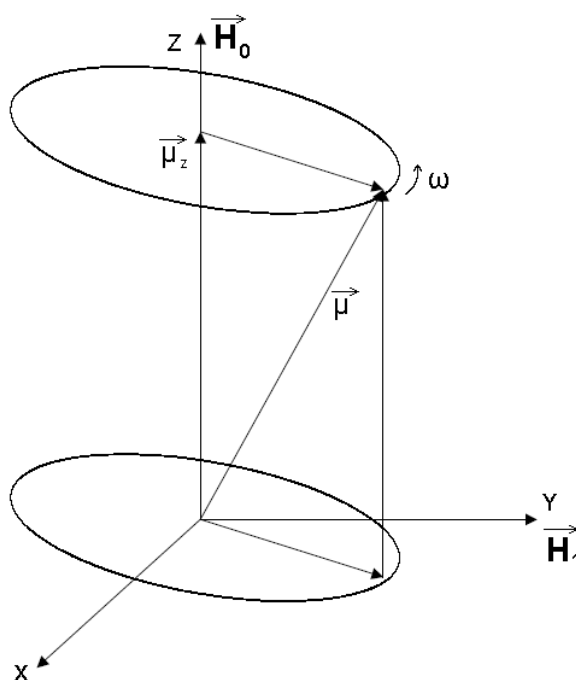


Figura III.6.1. Movimento de precessão de um dipolo magnético em um campo magnético oscilando no plano xy com uma frequência angular ω , onde $\vec{H}_1 \ll \vec{H}_0$.

A Ressonância Magnética tem contribuído de forma significativa como um método de investigação científica em diversas áreas da Física. Isto se deve a sua capacidade em separar as diversas componentes da suscetibilidade magnética do sistema em estudo, mesmo aquelas mais fracas. Um exemplo típico é a observação do fraco paramagnetismo nuclear do ferro em contraste com o forte ferromagnetismo eletrônico. Através da Ressonância Magnética obtêm-

se informações estruturais tais como estruturas cristalinas, estrutura eletrônica, estado de oxidação e transição de fase.

Os princípios fundamentais da RPE podem ser descritos classicamente da seguinte forma: qualquer carga girando comporta-se como um ímã, com seus pólos na direção do eixo de rotação. Um elétron possui um momento magnético angular intrínseco rotacional $\vec{S}$, chamado spin e conseqüentemente um momento magnético $\vec{\mu}_e$ que é proporcional e colinear com $\vec{S}$. A relação entre estas grandezas é chamada razão giromagnética ($\gamma = \mu_e/S$). Quanto à quantização, o vetor spin $\vec{S}$ (1/2) pode assumir os valores $\pm 1/2$ em unidades múltiplas de $\hbar$. Se um sistema que contém elétrons desemparelhados, ou seja, com spin $\neq 0$, é colocado em um campo magnético externo $\vec{H}$, a energia do sistema será dada por:

$$S = \frac{1}{2}, E = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H} = -g_e \beta \vec{S} \cdot \vec{H} = \pm \frac{1}{2} g_e \beta H, \quad (3.6.1)$$

onde g_e é a constante chamada fator-g de Landé e β é o magnéton de Bohr para o elétron.

Todo spin eletrônico ($S = 1/2$) é então orientado na mesma direção (paralela) ou direção oposta (antiparalela) em relação à $\vec{H}$. Na ausência de um campo magnético, os elétrons ficam orientados aleatoriamente. Sob a ação um campo magnético aplicado, $\vec{H}$ existem duas populações de spins e uma diferença de energia, ΔE igual a:

$$\Delta E = g_e \beta H. \quad (3.6.2)$$

No equilíbrio a razão entre as populações de dois estados é dada pela lei de Maxwell-Boltzmann:

$$\frac{n^+}{n^-} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{K_B T}\right) \cong 1 - \frac{\Delta E}{K_B T}. \quad (3.6.3)$$

Onde K_B é constante de Boltzmann e n^+ e n^- são populações de elétrons com spin $+1/2$ e $-1/2$, respectivamente.

Ao se submeter um sistema de spins eletrônicos a um campo magnético $\vec{H}$ e a uma luz incidente de frequência ν , perpendicular ao campo magnético, o spin do elétron pode mudar da direção antiparalela para a direção paralela. Isso ocorre quando o fator de energia $h\nu$ é tal que a condição $\vec{H}$ é atingida. Essa é a condição de ressonância que implica em absorção de energia, conforme está ilustrado na Figura III.6.2.

O retorno do elétron ao estado de spin inicial está associado ao equilíbrio de Boltzmann. Esse libera sua energia $h\nu$ que é dissipada através da estrutura. Isso é

denominado relaxação spin-rede e caracterizada pelo tempo T_1 . O retorno ao estado inicial também ocorre por troca de energia entre os spins, sem perda de energia para a rede e, é chamado de relaxação spin-spin, caracterizada pela constante de tempo T_2 (ALTSHULER and KOZIREV, 1964). A Tabela III.6.1 mostra os parâmetros que caracterizam os elétrons livres desemparelhados.

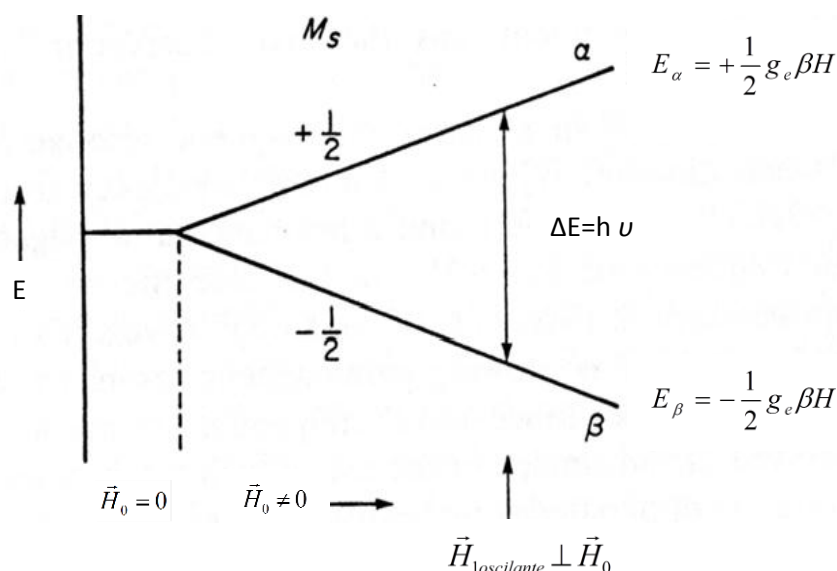


Figura III.6.2. Níveis de energia de um spin eletrônico $S = +1/2$ submetido a um campo magnético $\vec{H}$, para $g_e \geq 0$.

A autorrotação de um núcleo carregado positivamente é denominada spin nuclear, o qual produz uma corrente elétrica circular e, portanto, um campo magnético na vizinhança, como para o caso de um spin eletrônico (IKEYA, 1993). O campo magnético induzido pelo spin nuclear também pode contribuir para as transições Zeeman entre os níveis de energia do spin eletrônico. Este fenômeno é chamado de interação hiperfina e pode ser observada nos espectros de RPE.

Tabela III.6.1. Parâmetros característicos para elétrons livres.

Momento Angular de Spin	Número Quântico de Spin	Magnéton de Bohr	Momento Magnético	Fator-g
$\vec{S}$	$m_s = \pm 1/2$	$\beta = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$	$\mu_e = -gS\beta$	$m_s = \pm 1/2$

Existe uma grande variedade de elementos com spin nuclear, como, por exemplo, o íon Mn^{2+} pertencente ao grupo 3d, que possui spin nuclear $I = 5/2$ e spin eletrônico $S = 5/2$. Os íons livres desse grupo apresentam em sua configuração fundamental a camada 3d

incompleta, sendo essa responsável pelo paramagnetismo. Na presença de uma rede cristalina os íons Mn^{2+} passam a ter os níveis eletrônicos desdobrados pelo campo cristalino. Este desdobramento faz diminuir a contribuição do movimento orbital do momento magnético, sendo o magnetismo destes íons atribuído fundamentalmente ao spin do elétron.

As interações decorrentes do spin do elétron ($S = 5/2$) com o spin nuclear ($I = 5/2$), para íons Mn^{2+} , geram os desdobramentos hiperfinos, onde cada subnível eletrônico M_S é desdobrado em $(2I + 1)$ subníveis nucleares M_I . A Figura III.6.3 representa o desdobramento das linhas no espectro RPE do Mn^{2+} , onde cada uma das linhas da estrutura fina desdobra-se em 6 linhas adicionais hiperfinas. O número total de níveis de energia será $(2S + 1)(2I + 1)$, resultando em 36 níveis com 30 transições permitidas, sendo $\Delta M_S = \pm 1$ e $\Delta M_I = 0$.

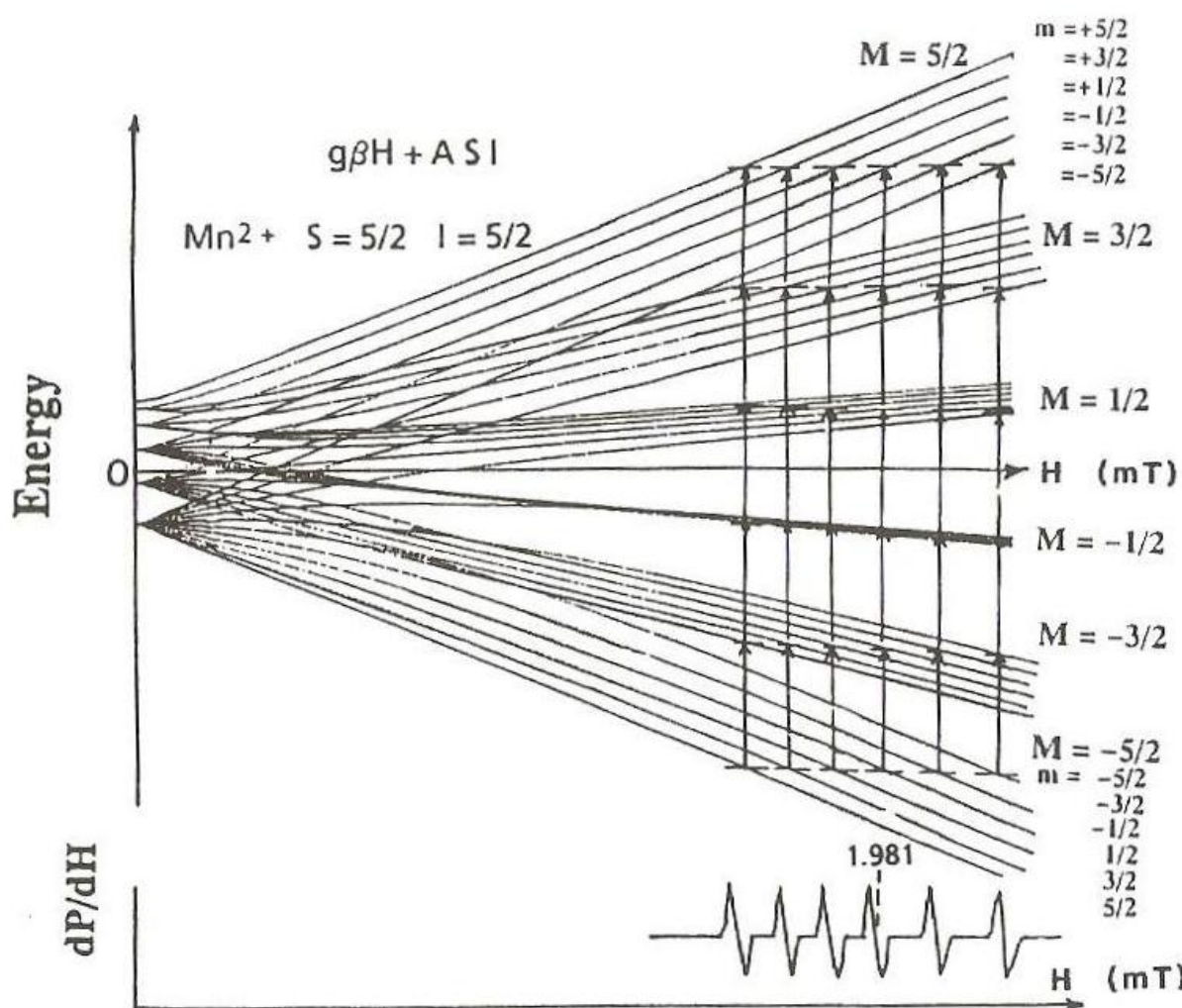


Figura III.6.3. Desdobramentos fino e hiperfino das linhas de absorção ressonante do íon Mn^{2+} , que possui $S = 5/2$ e $I = 5/2$ (IKEYA, 1993).

A Figura III.6.4 mostra um diagrama que representa a montagem experimental de um espectrômetro RPE. Este sistema é constituído de um eletroímã (1) alimentado por uma fonte (2) que pode produzir campos magnéticos de no máximo 20 KGauss. Tem-se uma ponte de

microondas baseada em um Klystron (3), que gera a radiação eletromagnética responsável pelas transições Zeeman dos níveis de energia da amostra. A radiação de microondas emitida pelo Klystron é dividida em duas partes, ficando uma como referência e a outra é conduzida por um guia de ondas (4) até a cavidade ressonante retangular (5), onde está centralizada a amostra. A frequência de microonda é analisada por um frequencímetro digital (6).

Durante uma varredura do campo magnético estático, os dados são analisados por um amplificador Lock-in (7), o qual através de um sinal de referência, com frequência de 100 kHz, alimenta um par de bobinas acoplado às paredes da cavidade ressonante, de tal forma que este campo magnético seja paralelo ao campo magnético gerado pelo eletroímã. Finalmente, estes dados são coletados por um computador PC (8) e analisados.

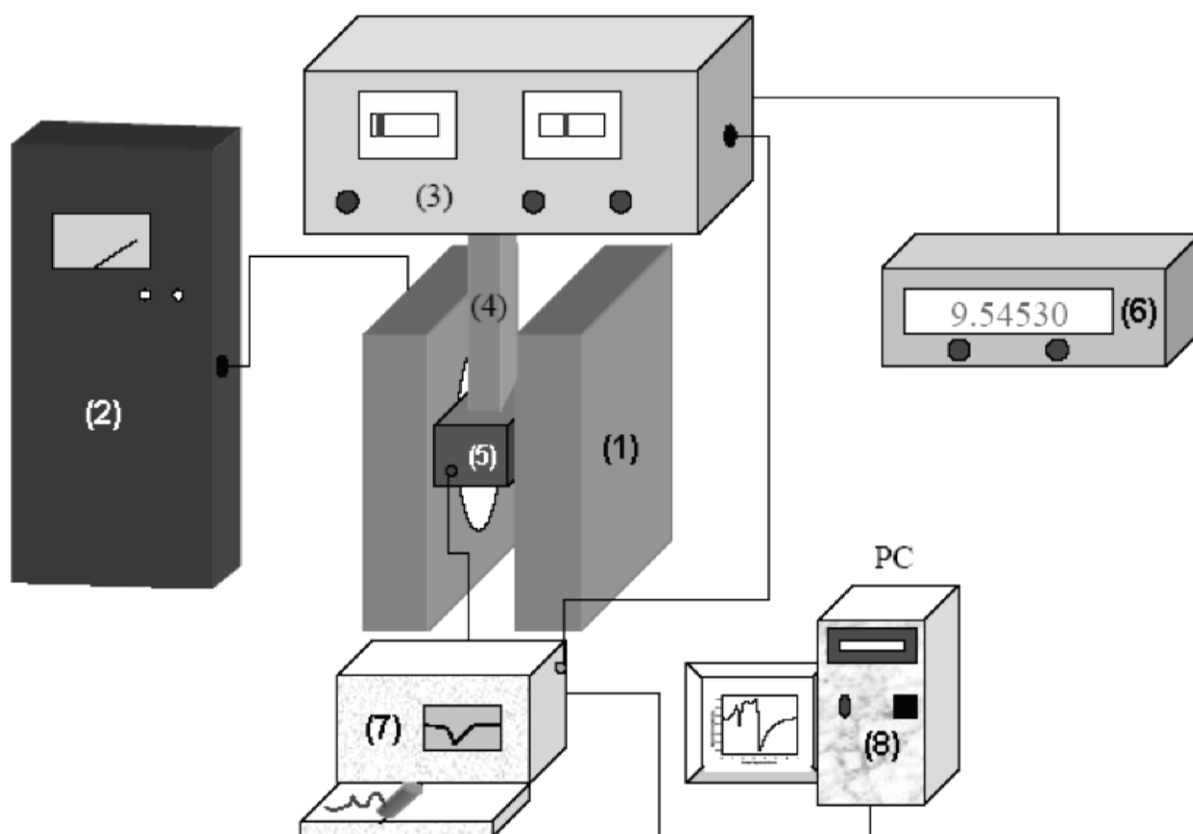


Figura III.6.4. Diagrama de blocos do espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica. Eletroímã (1), fonte (2), Klystron (3), guia de onda (4), cavidade ressonante (5), frequencímetro (6), amplificador Lock-in (7) e computador PC (8).

Referências Bibliográficas

- (ABDELHADY et al., 2005) Abdelhady, H. G.; Allen, S.; Ebbens, S. J.; Madden, C.; Patel, N.; Roberts, C. J.; Zhang, J. X. *Nanotechnology* **16**, 966–973 (2005).
- (ALTSHULER and KOZIREV, 1964) Altshuler, S. A.; Kozirev, B. M.; *Electron Paramagnetic Resonance*. Academic, New York (1964).
- (DANTAS et al., 2012) Noelio Oliveira Dantas, Alessandra dos Santos Silva, Anielle Christine Almeida Silva, and Ernesto Soares de Freitas Neto. *Atomic and Magnetic Force Microscopy of Semiconductor and Semimagnetic Nanocrystals Grown in Colloidal Solutions and Glass Matrices*, in: Optical Imaging: Technology, Methods and Applications (Eds. Akira Tanaka and Botan Nakamura) pp. 109-132, 2012.
- (EATON and WEST, 2010) Eaton, P.; West, P. *Atomic Force Microscopy*; Oxford University Press Inc.: New York, NY, 2010.
- (FILHO, 1993) Filho, F. O. P.; *Estudos Óticos e Magneto-Óticos em Múltiplos Poços Quânticos com Dopagem Modulada*. 139f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (1993).
- (GFROERER, 2000) Gfroerer, T. H. Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, p. 9209-9231 (2000).
- (IKEYA, 1993) Motoji Ikeya. *New Applications of Electron Spin Resonance*, World Scientific - Singapore, New Jersey, London, Hong Kong (1993).
- (MARGEAT et al., 1998) Margeat, E.; Le Grimellec, C.; Royer, C. A. *Biophys. J.* **75**, 2712–2720 (1998).
- (MEDEIROS et al., 1991) Medeiros, N. J. A.; Barbosa, L. C.; César, C. L.; Galwnbck, F. Quantum Size Effects on CdTe_xS_{1-x} Semiconducting Doped Glass. *Applied Physics Letters* **56**, 2715 (1991).
- (NAVES, 2006) Naves, P. M.; Dissertação de Mestrado: *Análise das Propriedades Ópticas, Morfológicas e Estruturais de Pontos Quânticos de PbS Sintetizados a Partir de Diferentes Concentrações de Dopantes*. Instituto de Física. Universidade Federal de Uberlândia – UFU (2006).
- (REDÍGOLO, 1998) Redígolo. M. L.; *Fotoluminescência Resolvida no Tempo em Pontos Quânticos de CdTe*, dissertação mestrado, Unicamp (1998).
- (SILVA, 2004) Silva, R. S.; Dissertação de Mestrado: *Crescimento, Caracterização Óptica e Estrutural de Pontos Quânticos de PbS e PbSe em Matrizes Vítreas*. Universidade Federal de Uberlândia – UFU (2004).
- (VALLIERES et al., 2007) Vallieres, K.; Chevallier, P.; Sarra-Bournett, C.; Turgeon, S.; Laroche, G. *Langmuir* **23**, 9745–9751 (2007).

Capítulo IV

IV. Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nesta tese de doutorado. Estes resultados estão organizados em diferentes subsecções, apresentando os diversos estudos realizados para os pontos quânticos semicondutores e semimagnéticos (CdSe , $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, CdS e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$).

IV.1 Confirmação da contração da rede em nanocristais de CdSe por espalhamento Raman

Efeitos de confinamento quântico em nanocristais (NCs) semicondutores de CdSe fazem com que eles absorvam ou emitam por praticamente toda a região visível do espectro eletromagnético, dependendo dos seus tamanhos e formas. Estas propriedades únicas e interessantes implicam que estes NCs têm um grande potencial para possíveis aplicações tecnológicas em dispositivos ópticos, tais como elementos ativos para lasers (KLIMOV, 2003), dispositivos emissores de luz (LEDs) (CHENG et al., 2009) e células solares (CHEN et al., 2009) entre outros. Vários métodos de síntese para NCs de CdSe , tais como o método da micela invertida (XI et al., 2008), soluções coloidais (HUANG et al., 2007) e filmes finos (KUMARI et al., 2009) entre outros, vêm sendo desenvolvidos na tentativa de controlar suas propriedades ópticas.

As interações dos NCs com a matriz hospedeira podem alterar significativamente as suas propriedades ópticas, principalmente devido à formação de estados de superfície e ao aparecimento de polarização na interface NC-material hospedeiro (BANYAI and KOCH, 2003). Estes efeitos de superfície são fortemente dependentes do tamanho dos NCs e tornam-se mais importantes com o aumento da razão superfície-volume, que pode causar mudanças em seus modos vibracionais (SCARMARCIO et al., 1992; CHAMBERLAIN et al., 1995).

Neste trabalho, nós estudamos NCs de CdSe crescidos em uma matriz vítrea com o objetivo de investigar as interações entre estes pontos quânticos de diferentes tamanhos e o material hospedeiro envolvente. Neste estudo, foram utilizadas as técnicas de microscopia de força atômica (AFM), absorção óptica, e espectroscopia Raman.

Os NCs de CdSe foram sintetizados em uma matriz vítrea (denominada como SNAB) com a composição nominal de $40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 29\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) adicionando $(2\text{CdO} + 10\text{Se})$ (wt%). O primeiro estágio da preparação da amostra consistiu em fundir a mistura (na forma de pó) em um cadinho de alumina a 1200°C por 30 minutos. Então, a mistura fundida foi resfriada rapidamente até a temperatura ambiente. Em um segundo estágio, um recozimento térmico das amostras previamente fundidas foi realizado a 560°C por várias horas a fim de intensificar a difusão dos íons de Cd^{2+} e Se^{2-} na matriz vítrea hospedeira e formar os NCs de CdSe. Esses NCs sintetizados foram investigados por AFM, absorção óptica (AO) e espalhamento Raman.

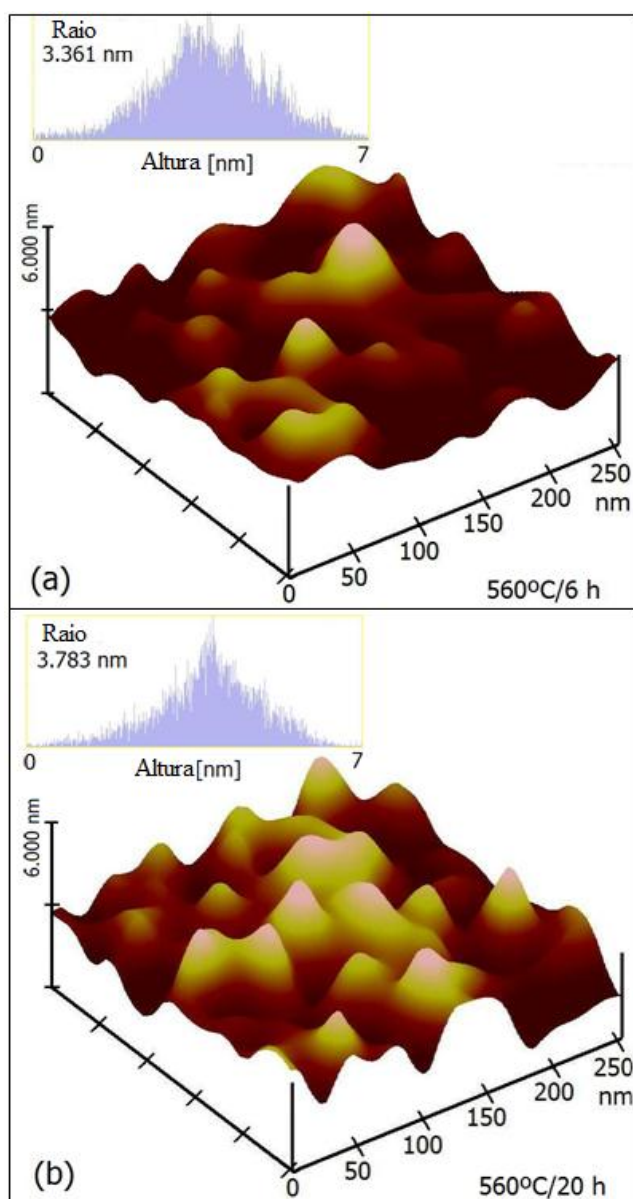


Figura IV.1.1. Imagem AFM 3D das amostras com NCs de CdSe crescidos na matriz vítrea SNAB, que foram tratadas termicamente a 560°C por tempos de recozimento de $t_a = 6$ e 20 h.

As imagens de AFM (modo contato) foram obtidas com um Multimode Nanoscope IIIa (Digital Instruments – Veeco). As medidas de absorção óptica em temperatura ambiente foram feitas com um espectrômetro Varian-500 para obter o limite de absorção. Os espectros Raman foram obtidos com um espectrômetro micro-Raman JY-T64000 na geometria *backscattering*, onde a linha 488 nm do laser de Ar^+ foi usada para excitar as amostras.

As imagens de AFM em três dimensões (3D), bem como as distribuições de tamanho e morfologias dos NCs de CdSe, são mostrados nas Figuras IV.1.1 (a) e IV.1.1 (b). Os raios médios dos NCs de CdSe estimados a partir destas imagens foram 3,36 e 3,78 nm e os desvios padrões foram $\sigma = 0,33$ e 0,24 para as amostras submetidas ao tratamento térmico a 560 °C por tempos de $t_a = 6$ e 20 h, respectivamente. É também observado na Figura IV.1.1 que o recozimento térmico por um tempo mais longo (20 h) levou a um aumento na densidade de NCs de CdSe.

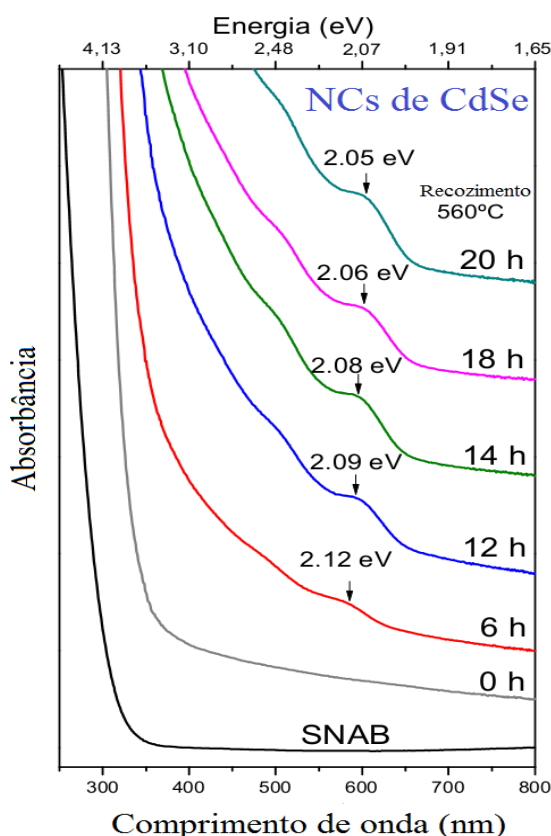


Figura IV.1.2. Espectros AO em temperatura ambiente dos NCs de CdSe que foram tratados termicamente a 560 °C usando tempos de recozimento diferentes de $t_a = 0, 6, 12, 14, 18$ e 20 h. O espectro AO da matriz vítrea SNAB é também mostrado. As setas indicam as energias das transições excitônicas $1S_h - 1S_e$ nos NCs de CdSe.

A Figura IV.1.2 mostra os de espectros de AO das amostras submetidas aos tratamentos térmicos por diferentes tempos: $t_a = 0, 6, 12, 14, 18$ e 20 h. O espectro de AO da matriz vítrea SNAB é também mostrado para comparação. A formação e o crescimento dos

NCs de CdSe na matriz vítrea SNAB durante o tratamento térmico são também evidenciados pelos espectros de AO. Este fato é claramente observado pelo deslocamento da banda de AO, que apareceu em ~585 nm (2.12 eV), com o aumento no tempo de recozimento. Esta banda de AO é atribuída à transição excitônica $1S_h-1S_e$. Ao usar os dados dos espectros de AO e um modelo de confinamento quântico baseado na aproximação da massa efetiva (BRUS,1984), foi possível estimar o raio médio dos NCs de CdSe (mostrados na Tabela IV.1.1) pela seguinte expressão

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1,8 \frac{e^2}{\varepsilon R} \quad (4.1.1)$$

onde E_{conf} é a energia do estado de menor energia, E_g é o gap de energia do material *bulk*, μ é a massa efetiva reduzida, e é a carga elementar, ε é a constante dielétrica do material e R é o raio médio dos NCs. Note que esses valores concordam muito bem com os valores obtidos a partir das imagens de AFM (veja Tabela IV.1.1).

A Figura IV.1.3 mostra os espectros Raman à temperatura ambiente (300 K) das amostras contendo NCs de CdSe que foram submetidas ao recozimento térmico a 560 °C por tempos de $t_a = 6, 12, 14, 18$ e 20 h. O procedimento de ajuste destes espectros, usando componentes Lorentzianas, confirma a presença de duas bandas. A banda Raman mostrada na região de menores números de ondas é atribuída ao fônon óptico de superfície (SO) (ROMCEVIC et al., 2005; ZHONG and LIU, 2008; ALCALDE et al., 2006a ; ALCALDE et al., 2006b), enquanto que o pico Raman de maior número de onda está associado com o fônon óptico longitudinal (LO) característico do CdSe. Na Figura IV.1.3, note que existe um *blue shift* da frequência LO com o aumento no raio do NC, com um comportamento similar para os fônons SO. O deslocamento do número de onda relacionado ao modo LO em função do tamanho dos NCs de CdSe é representado na Figura IV.1.4 (símbolos).

Tabela IV.1.1. Dependência do raio médio dos NCs de CdSe em função do tempo de recozimento.

Tempo de recozimento (h)	Raio médio (nm)	
	Calculado	AFM
6	3,39	3,36
12	3,54	-----
14	3,59	-----
18	3,70	-----
20	3,76	3,78

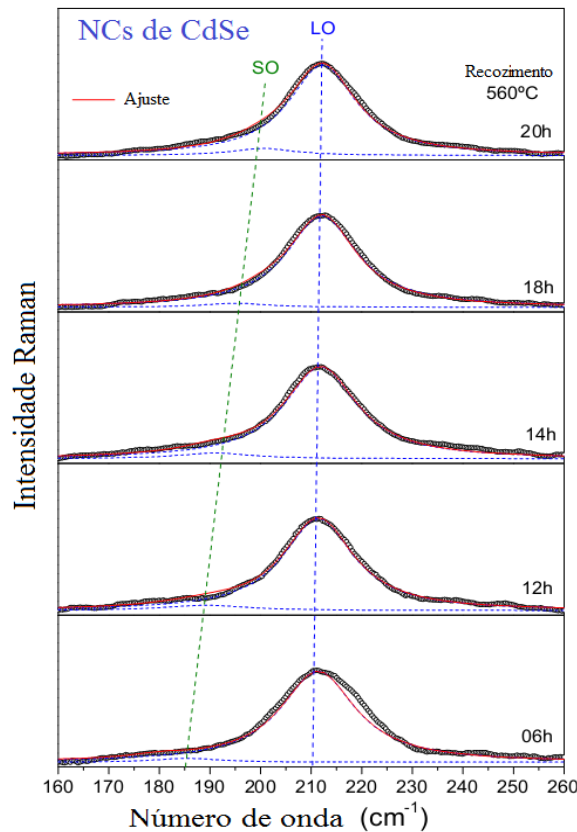


Figura IV.1.3. Espectros Raman dos NCs de CdSe que foram submetidos ao tratamento térmico a 560 °C por tempos de recozimento de 6, 14, 22 e 28 h, respectivamente.

A espectroscopia Raman vem sendo frequentemente usada para investigar as interações entre os NCs, crescidos em diferentes meios, e suas matriz hospedeiras (MARQUES et al., 2007; ROLO et al., 2008; OSELLAME et al., 2007; SCHROEDER et al., 1996). A observação de um *blue shift* nos modos LO dos NCs de CdSe em matrizes vítreas borosilicata ($B_2O_3-SiO_2$) e silicata (SiO_2) é atribuída ao efeito da contração da rede devido ao *strain* compressivo sobre a superfície das nanopartículas (HWANG et al., 1996). Este *strain* compressivo é causado principalmente pela diferença dos coeficientes de expansão térmica linear entre microcristais (α) e seus materiais hospedeiros (α'), bem como pelo aumento na tensão superficial (σ) com a diminuição no tamanho do microcristal (SCARMARCIO et al., 1992). Ao considerar o efeito da contração da rede dos NCs e o efeito de confinamento de fônon LO (com dispersão de fônon negativa), é possível mostrar que a frequência de fônon LO dependente do raio médio (R) dos NCs é dada por (HWANG et al., 1996)

$$\omega_{LO}(R) \cong \omega_L \left[1 - 3\gamma(\alpha' - \alpha)(T - T_g) \right] - \omega_L \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\beta_L \mu_{n_p}}{\omega_L} \right)^2 - \gamma kb \right] \frac{1}{R^2} \quad (4.1.2)$$

onde ω_L é a frequência de fônon óptico longitudinal (LO) do material bulk, γ é o parâmetro de Grüneisen, α' e α são os coeficientes lineares de expansão térmica do vidro hospedeiro e

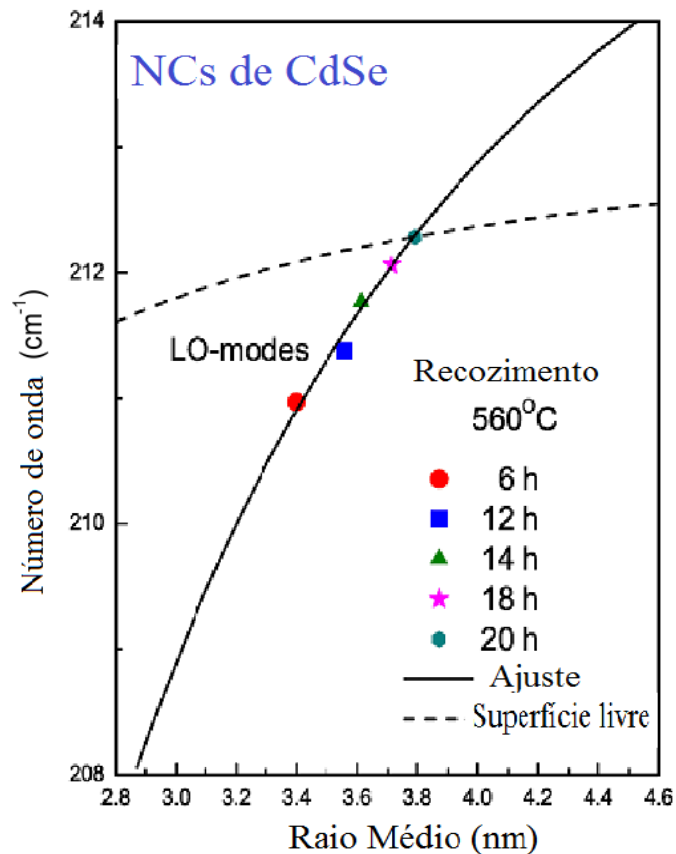


Figura IV.1.4. Deslocamentos do número de onda Raman dos NCs de CdSe que foram tratados termicamente a 560 °C por tempos de 6 (círculo), 12 (quadrado), 14 (triângulo), 18 (estrela) e 20 h (pentágono). A curva ajustada (linha sólida) é descrita pela equação $\omega_{LO}(R) = 218 \text{ cm}^{-1} - 82 \text{ nm}^2 \text{ cm}^{-1} / R^2$, onde R é o raio médio. Para comparação, o caso onde os NCs de CdSe estariam em condição de superfície livre (linha tracejada) é também mostrado.

do ponto quântico, respectivamente. T e T_g são a temperatura em que foi feita a medida e a temperatura de tratamento térmico, respectivamente, β_L é o parâmetro que descreve a dispersão do fônon (assumida como sendo parabólica), μ_{n_p} é a n_p -ésima raiz da equação $\tan \mu = \mu$, e k é a compressibilidade do material. O parâmetro b descreve a dependência com o tamanho da tensão superficial (σ) do nanocristal, que pode ser expressa pela função $\sigma = \sigma_\infty + b/R$ (SCARMARCIO et al., 1992). Quando $R \rightarrow \infty$, a tensão superficial reduz ao valor do material bulk σ_∞ e o termo b/R expressa claramente a dependência com a razão superfície-volume. Ao estudar o microcristal de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ inserido em uma matriz vítrea borosilicata, Scarmarcio e colaboradores (SCARMARCIO et al., 1992) encontraram $b = 0,85 \times 10^5 \text{ kbar } \text{\AA}^2$ (expressando R em $\text{\AA}$). Este valor é dez vezes maior do que aquele que nós encontramos ($b = 0,84 \times 10^4 \text{ kbar } \text{\AA}^2$). Entretanto, ao usar os dados da Referência (HWANG et al., 1996) para NCs de CdSe em matrizes vítreas borosilicatas e os

procedimentos da Referência (SCARMARCIO et al., 1992), nós encontramos um valor comparável ($b = 0,9 \times 10^5$ kbar Å²).

É interessante verificar o comportamento da Equação (4.1.2) quando os NCs estão em condição de superfície livre, ou seja, com $\alpha' = \alpha$ e $b = 0$. Assim, obtemos

$$\omega_{LO}(R) \cong \left[\omega_L^2 - \beta_L^2 \left(\frac{\mu_{n_p}}{R} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4.1.3)$$

A Equação (4.1.3) corresponde ao mesmo resultado obtido pela teoria do espalhamento Raman de um fônon em microcristalitos e pontos quânticos (CHAMBERLAIN et al., 1995), incluindo um *red shift* no número de onda associado com o fônon LO com a diminuição no raio do nanocristal, que é causado pela relaxação da regra de seleção $\mathbf{q} = 0$, baseado no confinamento de fônon com dispersão de fônon negativa. Esse *red shift* foi observado em NCs de Cd_{1-x}Mn_xS e CdS na forma de pó (ROMCEVIC et al., 2005), bem como em NCs de CdSe crescidos em matrizes vítreas (TANAKA et al., 1992). Entretanto, quando NCs estão inseridos em uma matriz hospedeira, pode existir uma competição entre o *strain* compressivo (que causa um *blue shift* na frequência LO) e o efeito de confinamento do fônon LO (que causa um *red shift* na frequência LO). É importante notar que um destes efeitos pode prevalecer sobre o outro, dependendo do tamanho dos NCs e do material hospedeiro.

Como mostrado nas Figuras IV.1.3 e IV.1.4, o *blue shift* Raman com o aumento no raio médio dos NCs de CdSe evidenciou que a matriz vítrea SNAB gera um *strain* compressivo sobre os NCs. Os dados experimentais foram ajustados com a expressão $\omega_{LO}(R) \simeq A - B/R^2$, onde $A = \omega_L[1 - 3\gamma(\alpha' - \alpha)(T - T_g)]$ e $B = \omega_L[(1/2)(\beta_L \mu_{n_p} / \omega_L)^2 - \gamma kb]$ a fim de descrever o comportamento da frequência de fônon LO, dependente do raio médio dos NCs. A Figura IV.1.4 mostra o ajuste obtido pelo método de mínimos quadrados. Os valores numéricos de A e B são 218 cm⁻¹ e 82 nm²cm⁻¹, respectivamente. Para comparação, o número de onda do modo LO é também mostrado na Figura IV.1.4, em função do raio médio dos NCs na condição de superfície livre de acordo com a Equação (4.1.3). Neste caso, a dispersão de fônon e o número de onda relacionados ao modo LO do CdSe *bulk* foram descritos pelos valores típicos $\beta_L = 2.969 \times 10^3$ ms⁻¹ e $\omega_L = 213.1$ cm⁻¹, respectivamente (TRALLERO-GINER et al., 1998a). O enorme desvio entre os dados experimentais ajustados pela Equação (4.1.2) e a teoria do espalhamento Raman de um fônon (Equação (4.1.3)) claramente demonstra a existência do efeito da contração da rede provocado pelo *strain* compressivo sobre a superfície dos NCs de CdSe.

Em conclusão, NCs de CdSe foram sintetizados com sucesso na matriz vítrea SNAB e investigados por AFM, AO e espalhamento Raman. O *blue shift* dos modos LO e SO com o aumento no raio médio dos NCs foi explicado pelo efeito da contração da rede causado por interações termodinâmicas na interface com a matriz vítrea hospedeira. Além disso, o *strain* compressivo sobre a superfície dos NCs de CdSe certamente afeta o comportamento dos modos de fônons LO e deve ser considerado quando eles estão inseridos em materiais hospedeiros, tais como matrizes vítreas. Nós também encontramos que a tensão superficial (parâmetro b), dependente com o tamanho, dos NCs de CdSe em nossas amostras está em excelente acordo com resultados obtidos a partir de dados e procedimentos da literatura.

IV.2 Espalhamento Raman ressonante em nanocristais de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$: efeitos do confinamento de fônon, composição e *strain* elástico

Nanoestruturas baseadas em semicondutores II-VI, apresentando várias morfologias desde nanofios e nanofaixas à pontos quânticos (PQs) aproximadamente esféricos, são promissores candidatos para dispositivos nanofotônicos operando na faixa espectral visível (ROGACH, 2008; KIM et al., 2009). Nanoestruturas pseudo-binárias de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ são particularmente atrativas, uma vez que suas ópticas e seus espectros de emissão podem ser sintonizados levando vantagem da composição e o controle de tamanho a fim de cobrir toda a região espectral visível (MAGANA et al., 2008) para otimizar as propriedades magneto-ópticas (SELLAME et al., 2007), ou introduzir alterações nas propriedades dos materiais usando pulsos de laser ultrarrápidos (SELLAME et al., 2007). Embora técnicas de química coloidal sejam agora capazes de produzir nanocristais (NCs) de CdS e CdSe com alta qualidade, forma aproximadamente esférica e espectro eletrônico discreto (característico dos PQs (ROGACH, 2008)), o mesmo sucesso dessas técnicas ainda não foi alcançado para de NCs pseudo-binários (liga) de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. Em adição, existem demandas para a síntese de nanopartículas semicondutoras inseridas em matrizes robustas e transparentes tal como sílica (HUBER et al., 2006). O método de fusão-nucleação surge como uma abordagem adequada, uma vez que ele permite a fabricação de NCs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ com tamanho e fração de Se controláveis dentro de matrizes vítreas borosilicatas (YÜKSELICI, 2001; ALCALDE et al., 2006a).

Uma importante característica para a escolha de nanoestruturas de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ é a uniformidade desta liga pseudo-binária, na qual não existem aglomerações, separação de fase

ou gradientes de composição. Então, suas propriedades eletrônicas são simplesmente intermediadas entre aquelas dos materiais binários finais (MADELUNG, 1982), ou seja, CdS para $x = 1$ ou CdSe para $x = 0$. Como é conhecido a partir da ampla literatura dedicada a nanoestruturas de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, efeitos importantes como a segregação de superfície em ligas pseudo-binárias podem ser sondados ao investigar suas propriedades relacionadas aos fônons pelas espectroscopias Raman e infravermelho distante (FIR) (DUMLOW et al., 1993; CARDONA, 1982). Estudos Raman de NCs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ foram realizados antes (ALCALDE et al., 2006a; ROY and SOOD, 1996; GOMONNAI et al., 2003; MLYAH et al., 1994; AZHNYUK et al., 2010; SCAMARCIO et al., 1992) demonstrando a utilidade da espectroscopia Raman para a determinação da composição da liga nos NCs. Entretanto, a maioria destes estudos foram feitos para nanopartículas relativamente grandes (raio do NC maior que 3 nm), onde a contribuição de fônons ópticos com números de onda diferente de zero não é claramente visto nos espectros Raman. Neste trabalho, nós estudamos NCs completamente pequenos (em torno de ~ 2 nm) de duas composições com o objetivo de explorar qual quantidade de modos de fônons ativos em Raman pode ser descrita pelo modelo considerando: (1) fônons dispersos na liga pseudo-binária do material *bulk*; (2) quantização espacial destes fônons em NCs de raio pequeno o efeito de confinamento mecânico deve ser mais fácil para observar. Em outras palavras, nós queremos verificar se o modelo de dinâmica de rede, aplicado com sucesso à PQs binários, pode ser aplicado à NCs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. No melhor do nosso conhecimento, o modelo mencionado acima não foi ainda aplicado NCs de ligas, onde existe a desordem devido à substituição atômica.

As amostras foram preparadas usando dois protocolos diferentes que serão chamados de A e B. Os NCs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ foram sintetizados em uma matriz vítrea, denominada como SNAB, com a composição nominal de $40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 29\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) adicionando $2[\text{CdO} + \text{S} + \text{Se}]$ (wt%) ou $8[\text{CdS} + \text{CdSe}]$ (wt%) nos protocolos A e B, respectivamente. Em ambos os casos, o primeiro estágio da preparação da amostra consistiu em fundir as misturas (na forma de pó) em um cadinho de alumina a 1200°C por 30 minutos. A mistura fundida foi resfriada rapidamente até a temperatura ambiente. Em um segundo estágio, um recozimento térmico da matriz vítrea previamente fundida foi realizado a 560°C por várias horas a fim de intensificar a difusão dos íons de Cd^{2+} , S^{2-} e Se^{2-} na matriz hospedeira e assim promovendo a formação dos NCs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. As amostras sintetizadas foram denominadas em duas classes A e B, de acordo com o protocolo utilizado na síntese. As amostras foram caracterizadas por microscopia de força atômica (AFM) e absorção óptica

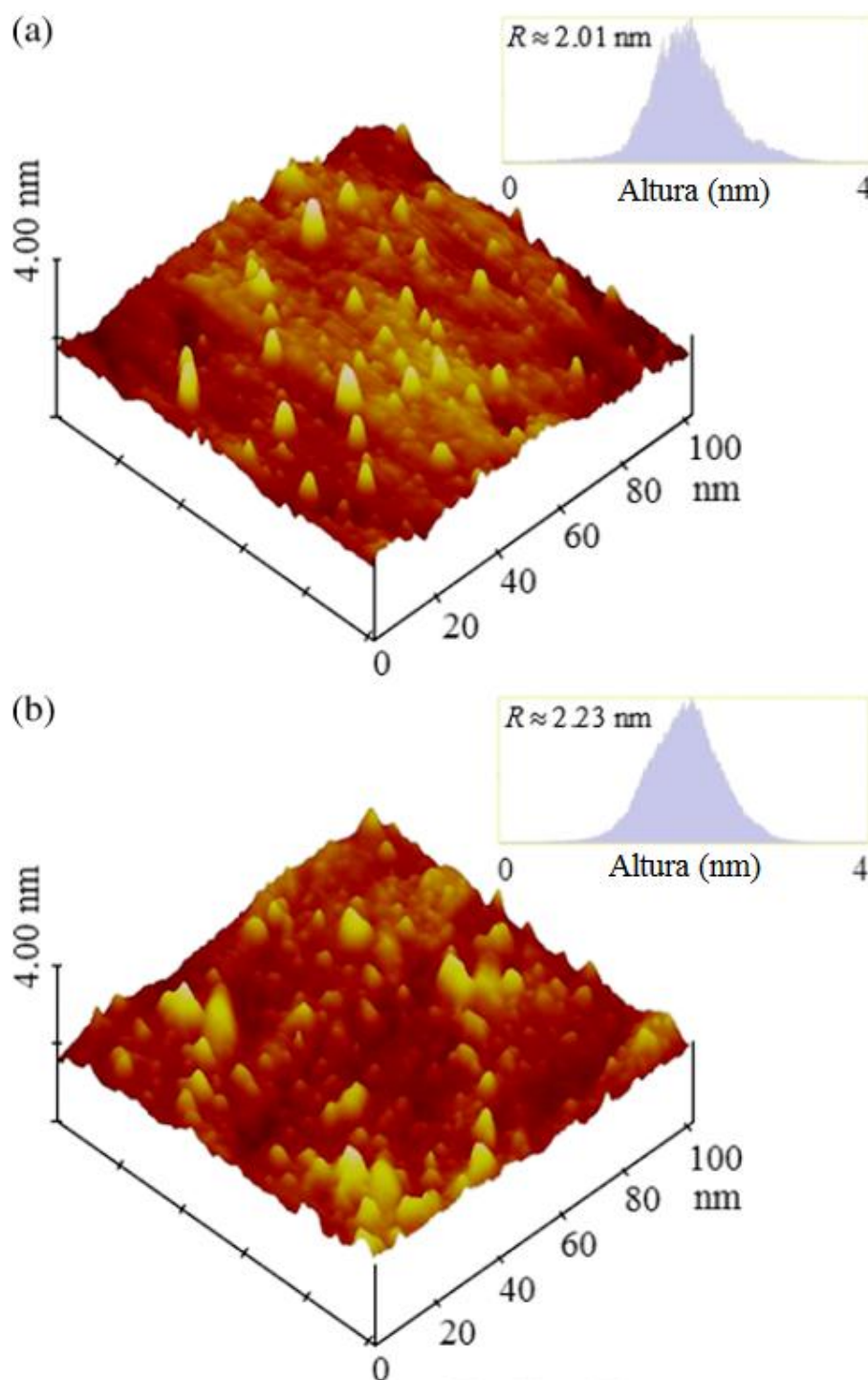


Figura IV.2.1. Imagens AFM e distribuições de tamanho dos NCs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ que estão na superfície de uma amostra A (a) e de uma amostra B (b), submetidas ao recozimento térmico a 560 °C por 20 h e 28 h, respectivamente.

(AO) e então estudadas por espectroscopia de espalhamento Raman ressonante (RRS).

As imagens de AFM (modo contato) foram obtidas com um Multimode Nanoscope IIIa (Digital Instruments – Veeco). A imagem de AFM mostra uma grande quantidade de nanomontículos que são considerados como NCs na superfície da amostra. Os tamanhos

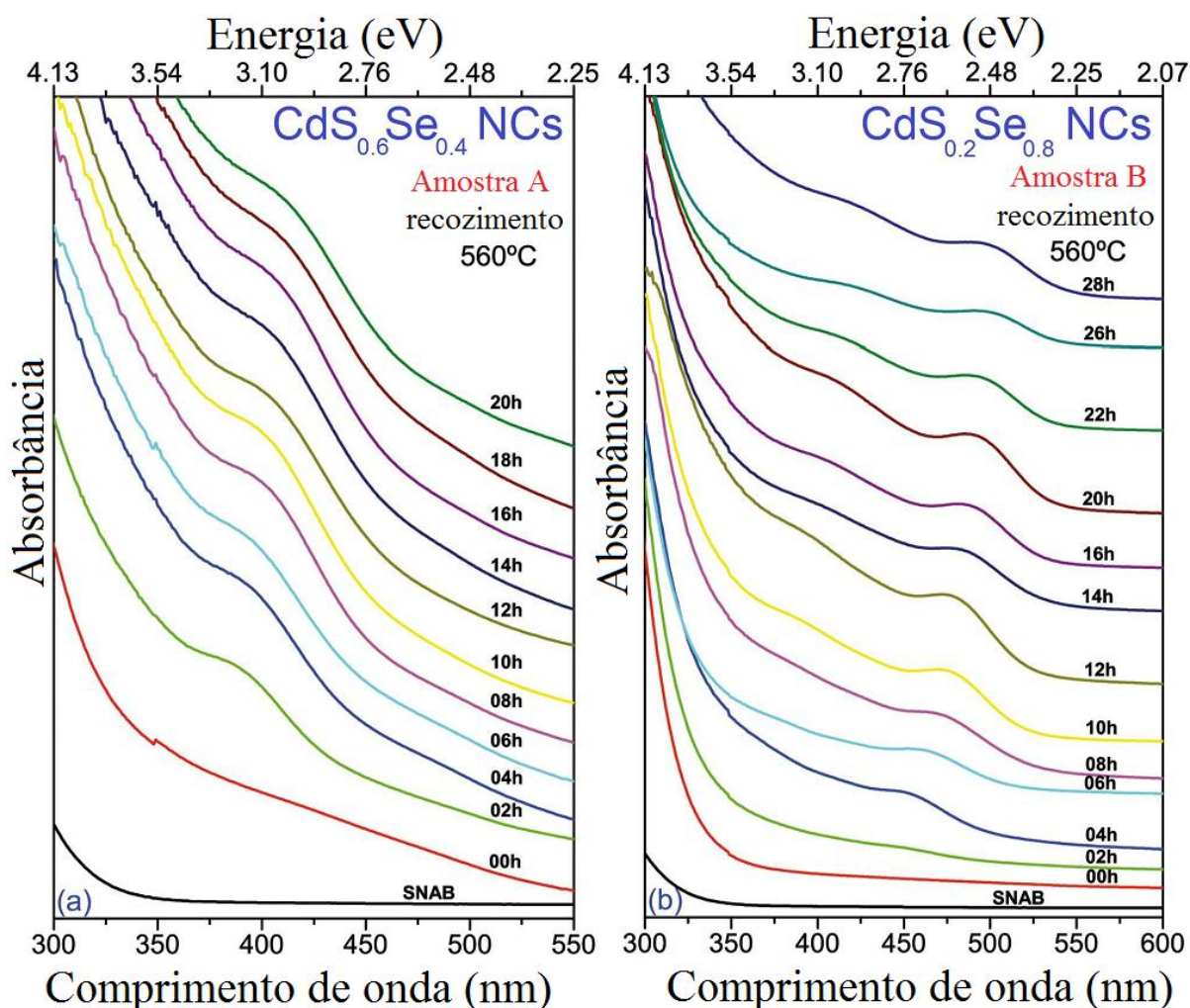


Figura IV.2.2. Espectros de absorção (temperatura ambiente) das amostras A (a) e B (b) submetidas ao recozimento térmico em 560 °C por várias horas. Para comparação, é também mostrado na parte inferior o espectro de absorção da matriz vítrea SNAB.

médios dos NCs foram estimados a partir do valor médio do histograma de altura na direção vertical (z). A Figura IV.2.1 mostra as imagens de AFM com as correspondentes distribuições de tamanho, em três dimensões (3D), para as amostras A e B submetidas ao recozimento térmico mais longo de 20 e 28 h, respectivamente. O raio médio dos NCs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ foi estimado a partir da distribuição de altura nas imagens de AFM relacionadas as amostras submetidas ao mais longo tempo de recozimento, obtendo-se: (i) $R \sim 2.01$ nm (amostra A, recozimento de 20 h); e (ii) $R \sim 2.23$ nm (amostra B, recozimento de 28 h).

Evidentemente, a técnica de AFM é limitada já que ela fornece dados apenas sobre as nanoestruturas que estão localizadas na superfície da amostra. Assim, há uma falta de dados experimentais sobre o tamanho dos NCs que estão inseridos no interior da matriz vítrea.

Medidas de absorção óptica em temperatura ambiente foram realizadas com um espectrômetro UV-VIS-NIR de feixe duplo (Varian, Cary 500) operando entre 200 e 1200 nm com uma resolução espectral de 1 nm. Os espectros de absorção experimental do conjunto

completo de amostras A e B são apresentados na Figura IV.2.2. Os espectros obtidos mostram um pico de absorção bem definido associado com a transição de energia mais baixa entre estados eletrônicos com confinamento quântico nos NCs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. Nós acreditamos que um “ombro” (segunda banda) aparecendo nos espectros de absorção da amostra B (Figura IV.2.2) corresponde a uma transição excitônica de maior energia, presumidamente $1s_e2P_{3/2}$. O crescimento dos NCs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ em ambas as classes de amostras é claramente evidenciada pelo *red shift* do pico de absorção quando o tempo de recozimento cresce.

Os espectros de absorção, combinados com os dados da espectroscopia Raman mostrados abaixo, permitem uma avaliação independente do tamanho do NC, consistente com os dados de AFM. A fundamentação teórica necessária é desenvolvida abaixo.

Dentro da aproximação da massa efetiva (AME), a menor energia excitônica $E_1(R)$ (convencionalmente denotada $1s_e2S_{3/2}$) em um PQ de raio R é dada por

$$E_1(R) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e R^2} + \frac{\hbar^2 \chi_1^2}{2m_{hh} R^2} - \zeta \frac{e^2}{\epsilon_0 R} + \Delta E_{\text{strain}} \quad (4.2.1)$$

onde E_g é o gap de energia do material *bulk*, m_e e m_{hh} são as massas efetivas do elétron e do buraco-pesado, χ_1 denota a primeira raiz da equação característica (DUMLOW et al., 1993), que depende da razão $\beta = m_{lh}/m_{hh}$ entre as massas efetivas do buraco-leve (m_{lh}) e do buraco-pesado (m_{hh}), e varia entre π e 5,76. O termo na Equação (4.2.1) que decai com R^{-1} representa a energia de correlação entre o elétron e o buraco, com ϵ_0 e ζ denotando, respectivamente, a constante dielétrica estática do material do PQ e um coeficiente que varia entre 1,77 e 1,91 dependendo do valor de $\beta = m_{lh}/m_{hh}$. Em nossos cálculos, nós usamos os valores $\chi_1 = 5$ e $\zeta = 1,8$.

O último termo na Equação (4.2.1) descreve o efeito do *strain* elástico eventualmente introduzido pela matriz hospedeira

$$\Delta E_{\text{strain}} = -3K \frac{dE_g}{dP} \left(\frac{\delta a}{a} \right) \quad (4.2.2)$$

onde K é o módulo *bulk* do material, dE_g/dP é o coeficiente de pressão do gap de energia ($\sim 5 \times 10^{-6}$ eV/bar para ambos CdS e CdSe (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1982)), a é a constante de rede e δa denota sua variação causada pela deformação do NC. Existem dois fatores que contribuem para a deformação do NC: (i) a tensão superficial dependente do raio do NC; e (ii) a deformação independente do raio do NC devido as expansões térmicas diferentes do NC e da matriz hospedeira. De acordo com a Referência (SCAMARCIO et al., 1992), o resultado combinado destes dois efeitos pode ser descrito pela seguinte relação

$$-\delta a/a = A(T_g - T) + B/R^2 \quad (4.2.3)$$

onde A e B são constantes, T_g e T são as temperaturas de crescimento do NC e de medida, respectivamente. Em princípio, ΔE_{strain} depende do raio do PQ devido a Equação (4.2.3).

É conhecido que as propriedades eletrônicas do $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ *bulk* mudam continuamente entre aquelas dos seus compostos binários finais (CdS ou CdSe). De acordo com as Referências (PERMOGOROV and REZNITSKY, 1992; KLOCHIKHIN et al., 1999), o *gap* de energia do $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ *bulk* depende da composição x na seguinte maneira

$$E_g(x) = xE_g^{(CdS)} + (1-x)E_g^{(CdSe)} - b_1x(1-x) - \Delta E_2(x) \quad (4.2.4)$$

onde $b_1 \approx 220$ meV e $\Delta E_2(x) \leq 30$ meV. Uma vez que não existem dados disponíveis das massas efetivas para composições intermediárias, nós usamos a aproximação de cristal virtual (VCA) onde os parâmetros variam linearmente entre os valores correspondentes do CdSe e do CdS (MADELUNG, 1982). Em nossos cálculos nós usamos E_g obtido a partir da Equação (4.2.4) e os valores VCA das massas efetivas do elétron (m_e) e do buraco (m_{hh}) que foram deduzidas a partir dos parâmetros dados na Tabela IV.2.1. A composição da liga foi determinada a partir dos espectros Raman, como explicado abaixo. Ao substituir a energia do primeiro pico medida nos espectros de absorção (Figura IV.2.2) na Equação (4.2.1) e resolvendo para R , enquanto negligenciando ΔE_{strain} , nós obtivemos os valores 1,95 e 2,18 nm para as amostras A (recozimento de 20 h) e B (recozimento de 28 h), respectivamente. Entretanto, se nós levarmos em conta o *strain*, que também pode ser estimado a partir dos espectros Raman (veja abaixo), $\delta a/a \approx -0,01$, o raio médio estimado é um pouco maior, ou seja, 2,05 e 2,29 nm para as amostras A e B, respectivamente. Estes valores concordam bem com os dados obtidos a partir das imagens AFM.

Tabela IV.2.1. Parâmetros compilados a partir das Referências (MADELUNG, 1982) e (EFROS et al., 1996) referentes aos semicondutores CdS e CdSe em temperatura ambiente.

Parâmetro	E_g , eV	m_e/m_0	m_{hh}/m_0	ω_{TO} , cm^{-1}	ω_{LO} , cm^{-1}	ω_{loc} , cm^{-1}	ϵ_∞	K, 10^{10} Pa
CdSe	1,75	0,13	0,45	168	210	(S) 266	6,10	5,50
CdS	2,50	0,20	0,70	238	302	(Se) 185	5,32	6,15

Os espectros Raman foram medidos em duas temperaturas (15 e 300 K) usando um espectrômetro micro-Raman JY-T64000 na geometria *backscattering* e utilizando várias linhas de um laser de íons Ar^+ . Foi usada uma objetiva de 50× para focalizar o feixe do laser a um ponto (*spot*) de 1,5 μm em diâmetro. Assim, a potência do laser sobre a amostra e a

densidade de potência foram 5 mW e 3×10^5 W/cm², respetivamente. É importante mencionar que os espectros Raman polarizados foram obtidos para as geometrias *backscattering* paralela ($z(x, x)\bar{z}$) e perpendicular ($z(x, y)\bar{z}$), em que os eixos x e y foram escolhidos ao longo das polarizações dos fótons incidente e espalhado, e_i e e_s , respectivamente. Uma vez que nossas amostras não são monocristais, a escolha dos eixos x e y sobre a superfície da amostra é arbitrária. Assim, a polarização paralela (cruzada) pode ser denotada por $e_i \parallel e_s$ ($e_i \perp e_s$).

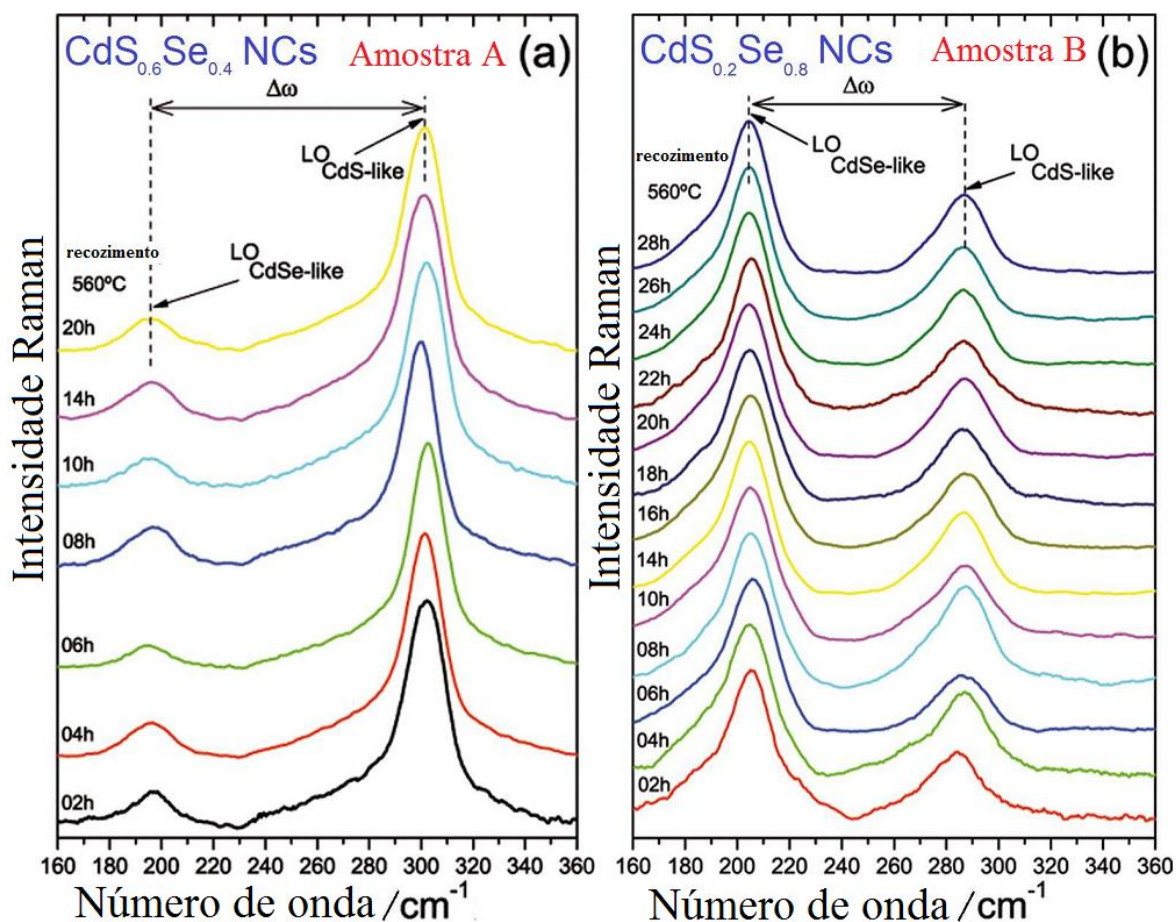


Figura IV.2.3. Espectros RRS não-polarizados (temperatura ambiente) das amostras A (a) e B (b) que foram submetidas ao recozimento térmico em 560 °C por várias horas.

A Figura IV.2.3 mostra os espectros em temperatura ambiente de várias amostras das classes A e B, após realizar o recozimento por diferentes tempos. A formação dos NCs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ternários em todos os casos é evidenciada pela presença dos picos Raman dos fônons ópticos longitudinais (LO) denominadas CdSe-like e CdS-like. Pode também ser observado na Figura IV.2.3 que a diferença $\Delta\omega$ entre estes dois picos permanece aproximadamente constante apesar dos diferentes tempos de recozimento utilizados. Este resultado é interessante, uma vez que ele indica um bom controle da cinética de crescimento dos NCs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, de maneira que a composição (x) permaneceu aproximadamente

constante durante o processo de recozimento de ambas as classes de amostras (A e B). Um comportamento similar foi reportado na literatura apenas para NCs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ com aproximadamente iguais quantidades de átomos calcogenetos (S e Se) substitutivos, ou seja, $0,4 \leq x \leq 0,6$ (AZHNYUK et al., 2010).

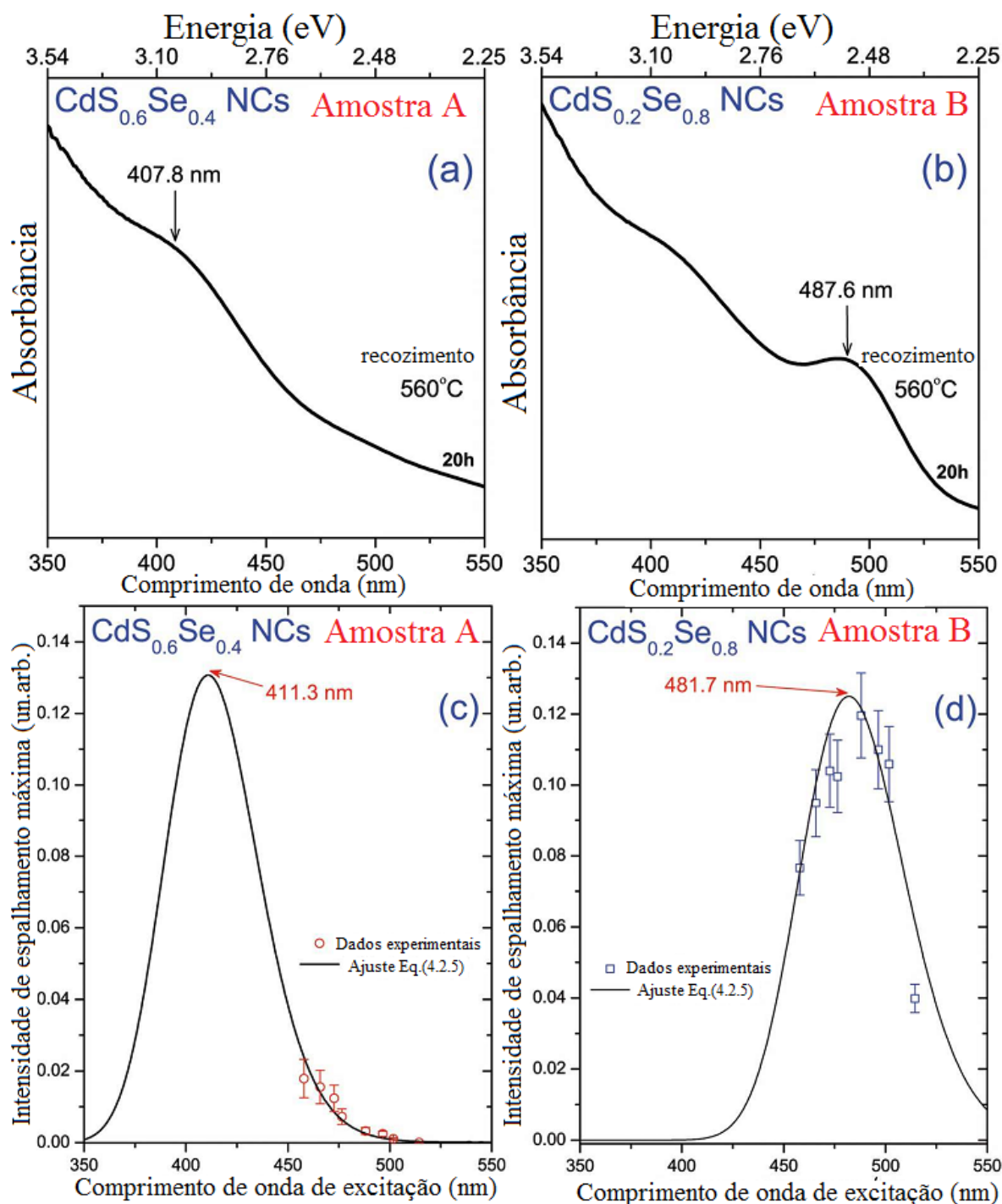


Figura IV.2.4. Espectros de absorção das amostras A (a) e B (b) submetidas ao recozimento térmico por 20 h. As curvas Raman ressonante correspondendo às amostras A (c) e B (d) foram obtidas a partir de vários comprimentos de onda de excitação.

A Figura IV.2.4 mostra a dependência da intensidade de espalhamento máximo em função do comprimento de onda de excitação λ_i e os correspondentes espectros de absorção para comparação. Os pontos experimentais são ajustados por curvas de ressonância teóricas dadas pela expressão

$$F_c(\Omega_i, \omega) = C \int \frac{R^{-1}(E)}{(E - \hbar\Omega_i)^2 (E - \hbar\Omega_i + \hbar\omega)^2} \exp\left[-\frac{(E - \bar{E}_1)^2}{2\Delta_E^2}\right] \frac{dR}{dE} dE \quad (4.2.5)$$

onde C é uma constante, $\Omega_i = 2\pi c/\lambda_i$, ω é deslocamento Raman (correspondendo a um dos picos espectrais), $R(E)$ é o inverso da função $E(R)$ dada pela Equação (4.2.1), $\bar{E}_1$ é a energia do fóton correspondendo ao pico de absorção associado a transição excitônica $1s_e1S_{3/2}$ e Δ_E^2 é a dispersão do estado fundamental excitônico causado pela distribuição de raio do ponto quântico. A Equação (4.2.5) é uma convolução da curva ressonante de um único PQ com uma função Gaussiana descrevendo o alargamento não-homogêneo devido a dispersão de raio do PQ na amostra. Note que o máximo da curva de ressonância está ligeiramente deslocado em relação ao pico de absorção e os pontos experimentais seguem bem a Equação (4.2.5). Isto confirma que o processo de espalhamento para ambos fônons LO CdS-like e CdSe-like é mediado por estados excitônicos (reais) confinados nos nanocristais PQs, ou seja, o espalhamento Raman é realmente ressonante.

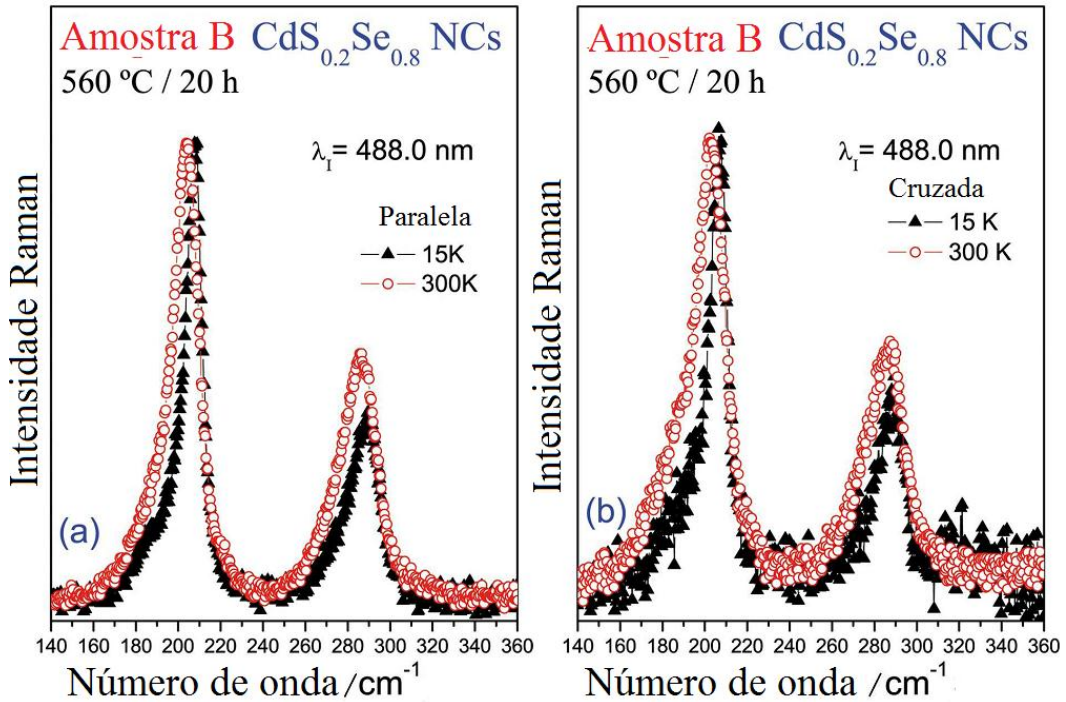


Figura IV.2.5. Espectros RRS experimentais ($\lambda_i = 488$ nm) com polarizações paralela $e_i \parallel e_s$ (a) e cruzada $e_i \perp e_s$ (b) que foram medidos em duas temperaturas diferentes (15 e 300 K) para as amostra B submetida ao recozimento térmico por 20 h.

Ao analisar as posições dos picos e as formas de linha espectral (Figura IV.2.5), nós imediatamente notamos que as frequências de fônons características aumentam e o amortecimento de fônon diminui quando a temperatura é reduzida, como esperado. Neste estudo, vários fatores estão sendo levados em conta para uma análise mais profunda dos modos de fônons ativos em Raman nos NCs de semicondutores ternários e inseridos em uma matriz hospedeira (ROY and SOOD, 1996) (GOMONNAI et al., 2003): (i) dependência dos espectros de fônons no material *bulk* sobre a composição da liga; (ii) efeito de confinamento quântico sobre os espectros de fônons e éxcitons; e (iii) possíveis efeitos de *strain* elásticos introduzidos no NC pela matriz hospedeira.

Nós iniciamos com a descrição dos fônons ópticos em ligas de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ *bulk* de acordo com a literatura (CHANG and MITRA, 1968). De acordo com a classificação estabelecida, $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ é uma típica liga pseudo-binária de dois modos, ou seja: para qualquer composição $0 < x < 1$, existem duas sub-bandas de fônons ópticos transversal (TO) e longitudinal (LO), chamados CdSe-like e CdS-like, respectivamente. Os fônons com longo comprimento de onda pertencendo a estas sub-bandas são observados nos espectros de FIR (modos TO) e de Raman (modos LO) (CHANG and MITRA, 1968). No limite de $x \rightarrow 1$, a sub-banda CdS-like se assemelha a banda de fônon óptico do CdS puro enquanto que a sub-banda CdSe-like se reduz a um modo vibracional local, ou seja, sua dispersão e o desdobramento LO–TO vão desaparecendo. No limite oposto de $x \rightarrow 0$, estas duas sub-bandas trocam seus papéis.

É bem estabelecido que as frequências de fônon TO, $\omega_{TO}^{(j)}(x)$ (aqui $j = 1, 2$ denota as vibrações CdSe-like e CdS-like, respectivamente), variam aproximadamente linearmente entre os valores limites correspondentes pois x muda entre 0 e 1 (TU and PERSANS, 1991; DUVAL, 1992)

$$\begin{cases} \omega_{TO}^{(1)}(x) = \omega_{TO}^{(CdSe)} + [\omega_{loc}^{CdS(Se)} - \omega_{TO}^{(CdSe)}]x \\ \omega_{TO}^{(2)}(x) = \omega_{TO}^{(CdS)} + [\omega_{loc}^{CdSe(S)} - \omega_{TO}^{(CdS)}](1-x) \end{cases} \quad (4.2.6)$$

A função dielétrica relacionada ao fônon de uma liga semicondutora pseudo-binária de dois modos é usualmente bem descrita por um simples modelo de dois osciladores (DUMELOW et al., 1993)

$$\varepsilon(\omega, x) = \bar{\varepsilon}_\infty + \sum_{j=1,2} \frac{\rho_j(x) \omega_{TO}^{(j)}(x)^2}{\omega_{TO}^{(j)}(x)^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_j} \quad (4.2.7)$$

onde $\bar{\varepsilon}_\infty = (1-x)\varepsilon_\infty^{(1)} + x\varepsilon_\infty^{(2)}$ é a constante dielétrica de alta frequência, ρ_j são as forças de oscilador e Γ_j são parâmetros fenomenológicos de amortecimento. É usual assumir $\rho_j = (\varepsilon_0^{(j)} - \varepsilon_\infty^{(j)})x_j$, onde $\varepsilon_0^{(j)}$ é a constante dielétrica estática do correspondente material final ($x_1 = 1 - x$ e $x_2 = x$) nos quais a relação de Lyddane-Sachs-Teller (LST) deve ser mantida (ou seja, $\varepsilon_0/\varepsilon_\infty = (\omega_{LO}/\omega_{TO})^2$).

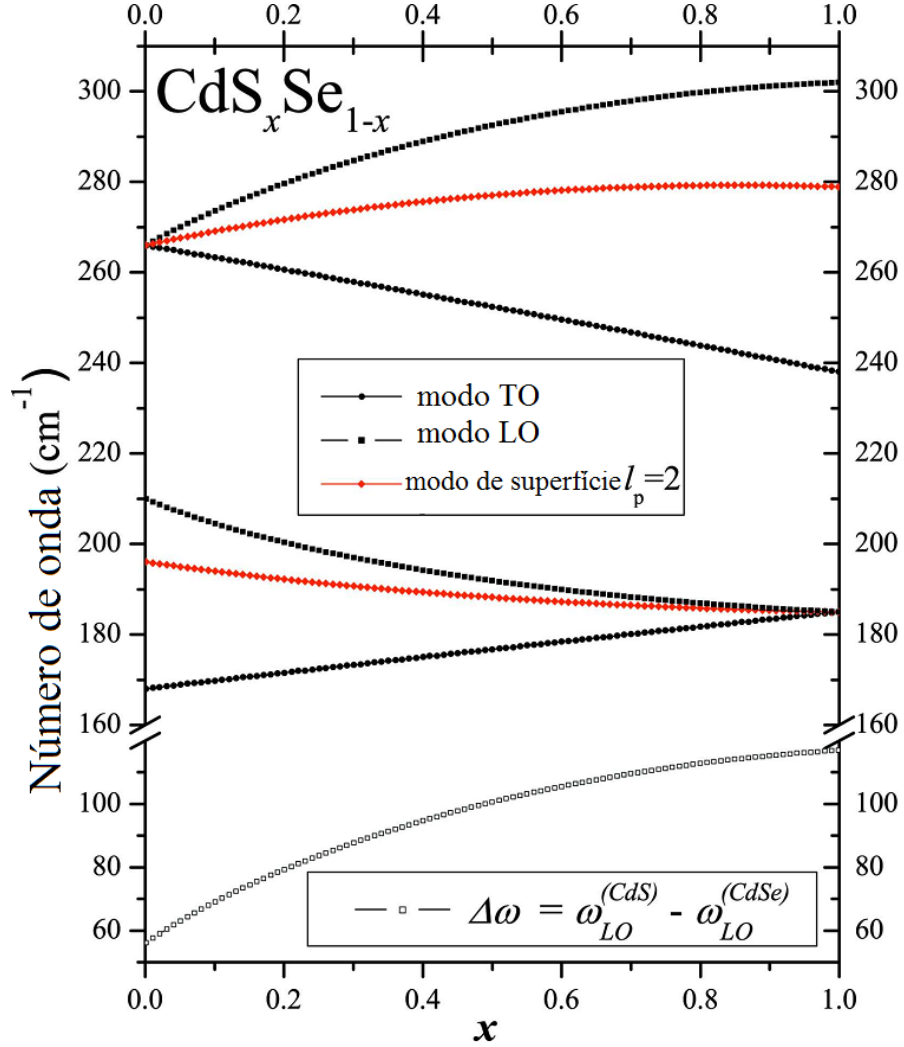


Figura IV.2.6. Frequências (números de onda) dos fônons ópticos do material *bulk* e modos eletrostáticos de superfície das ligas de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ com diferentes composições. É também mostrado a diferença ($\Delta\omega_{LO}(x) = \omega_{LO}^{(\text{CdS})} - \omega_{LO}^{(\text{CdSe})}$) entre as frequências dos modos LO CdS -like e CdSe -like. As frequências dos modos de superfície foram calculadas assumindo $\varepsilon_M = 2,25$ para o meio hospedeiro envolvente.

Ao usar as Equações (4.2.6) e (4.2.7), as frequências de fônon LO correspondentes ao *bulk* da liga pode ser encontradas como zeros de $\text{Re } \varepsilon(\omega, x)$. As frequências de fônons com longo comprimento de onda $\omega_{TO}^{(j)}(x)$ e $\omega_{LO}^{(j)}(x)$ calculadas como descrito acima e usando os parâmetros do material mostrados na Tabela IV.2.1 são apresentados na Figura IV.2.6. Uma

vez que as posições dos modos CdS-like e CdSe-like do material *bulk* para uma dada composição da liga pode ser afetada por outros fatores tais como *strain*, foi sugerido (TU and PERSANS, 1991) usar a diferença entre as frequências dos modos de fônons LO, ou seja $\Delta\omega_{LO}(x) = \omega_{LO}^{(2)}(x) - \omega_{LO}^{(1)}(x)$. Esta quantidade é também plotada na Figura IV.2.6. Ao usar a diferença $\Delta\omega_{LO}(x)$ calculada, nós determinamos a composição do NC aproximada, resultando em $x_A \approx 0,6$ e $x_B \approx 0,2$ para as amostras A e B, respectivamente. Estes valores serão definidos mais precisamente após levar em conta o efeito de confinamento de fônon.

A Figura IV.2.6 também mostra as frequências dos modos eletrostáticos ópticos de superfície (SO), definidos pela equação

$$\varepsilon(\omega, x) = -\frac{l_p + 1}{l_p} \varepsilon_M \quad (4.2.8)$$

para $l_p=2$ (ε_M é a constante dielétrica do meio envolvente). Os modos com número de momento angular $l_p=2$ são supostamente ativos em Raman de uma partícula esférica a partir de argumentos de simetria bem conhecidos (DUVAL, 1992). Usualmente, eles foram considerados na modelagem dos espectros Raman de nanopartículas aproximadamente esféricas (ALCALDE et al., 2006a; ROY and SOOD, 1996; GOMONNAI et al., 2003; MLYAH et al., 1994). É notado que a Equação (4.2.8) leva em conta somente o confinamento eletrostático, mas não as condições de contorno mecânicas. Portanto, pode-se esperar que ela descreve corretamente as frequências dos modos de fônon quadripolar ativos em Raman apenas para nanopartículas grandes.

O RRS (espalhamento Raman ressonante) de NCs consistindo de um material semiconductor puro é determinado por dois fatores, são eles: (i) a estrutura dos estados eletrônicos quantizados espacialmente que são ressonantemente excitados pela luz incidente; e (ii) os modos de fônons ópticos que interagem com estes estados excitônicos. Se nós assumirmos que os NCs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ investigados neste estudo podem ser considerados cristalinos, com forma aproximadamente esférica e que a interação entre os pares elétron-buraco (e-h) e os fônons ópticos são descritas pelo Hamiltoniano de Fröhlich, então os modos de fônons com momento angular $l_p=0, 2$ contribuem para o espalhamento (ROLO and VASILEVSKIY, 2007; VASILEVSKIY and TRALLERO-GINER, 2010). Isto porque o mecanismo do potencial de deformação óptica (ODP) da interação elétron-fônon dá origem à participação de fônons com momento angular 1 e 3 no espalhamento Raman ressonante (ROLO et al., 2008). Entretanto, como mostrado na Referência (VASILEVSKIY and TRALLERO-GINER, 2010), a contribuição destes modos pode ser negligenciada para a

maioria dos NCs II-VI por causa do pequeno valor da constante ODP característica. Em geral, estes modos têm uma natureza interfacial-transversal-longitudinal mista, ou seja, o vetor deslocamento de tal modo contém cada uma destas três componentes. Eles são classificados, além do momento angular, por dois números quânticos mais esféricos m_p e n_p . Enquanto as frequências modais (denotadas como ω_ν , onde $\nu = \{l_p, m_p, n_p\}$) são degeneradas em relação à projeção do momento m_p (a não ser que a anisotropia do material do PQ é levada em conta), elas dependem do número quântico radial n_p . Esta dependência reflete nas curvas de dispersão de fônon óptico no *bulk*, ou seja, nos ramos de fônons LO ($\omega_{LO}(\vec{q})$) e TO ($\omega_{TO}(\vec{q})$). As frequências dos modos confinados são distribuídas entre o mínimo $\{\omega_{LO}(\vec{q}), \omega_{TO}(\vec{q})\}$ e o máximo $\{\omega_{LO}(\vec{q}), \omega_{TO}(\vec{q})\}$ com o vetor de onda do fônon $\vec{q}$ variando através da zona de Brillouin (ROLO et al., 2008; ROLO and VASILEVSKIY., 2007). Os modos de fônon com $n_p > 1$ são responsáveis pelo alargamento assimétrico da forma de linha Raman, característico do RRS em NCs.

Se nós desejarmos aplicar o mesmo modelo, que foi usado com sucesso para heteroestruturas semicondutoras (TRALLERO-GINER et al., 1998b) e primeiramente proposto para PQs esféricos na Referência (ROCA et al., 1994), aos NCs feitos de uma liga pseudo-binária, várias questões são formuladas. Primeiro, neste caso, até qual extensão pode-se usar o conceito de vetor de onda do fônon e as curvas de dispersão de fônon no *bulk*? De uma maneira geral, qualquer liga randômica é um sistema desordenado e, portanto, $\vec{q}$ não é um bom número quântico. A literatura reporta uma discussão sobre esta questão com relação às ligas semicondutoras pseudo-binárias, principalmente no caso do $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. A conclusão suportada experimentalmente (JUSSERAND et al., 1989) e por cálculos numéricos (BARONI et al., 1990) foi que a representação da banda dos dois modos de fônons no material *bulk* (GaAs-like e AlAs-like, no caso do $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) permanece válida e com dispersões de fônons GaAs-like e AlAs-like bem definidas para qualquer composição x . De acordo com a Referência (KASH et al., 1988), os fônons LO ativos em Raman no $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ têm momentos bem definidos e são coerentes sobre distâncias de várias dezenas de nanômetros. Uma vez que $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, que é similar ao $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, é uma liga de dois modos exemplar, nós vamos aceitar a validade desta conclusão em nosso caso. Isto significa que o efeito de confinamento espacial sobre os fônons em NCs de poucos nanômetros de tamanho, consistindo na quantização do vetor de onda do fônon, é importante e pode ser tratado essencialmente da mesma maneira que nos NCs de materiais binários puros (ROLO and

VASILEVSKIY, 2007; ROCA et al., 1994). A segunda questão prática é: Quais são as curvas de dispersão de fônons no *bulk* para os modos CdSe-like e CdS-like? Uma vez que estes dados não estão disponíveis, novamente nós devemos usar a analogia com a liga de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Em relação ao efeito de formação da liga, tem sido mostrado (JUSSERAND et al., 1989; BARONI et al., 1990) que as bandas de fônons são deslocadas e a dispersão é menor que a dispersão relacionada aos compostos puros finais. Adicionalmente, a desordem também produz alargamento dos modos ativos em Raman e FIR. Então, nós devemos assumir que as frequências de fônons LO e TO no limite da banda deslocam já que a composição x muda da mesma maneira que as correspondentes frequências do centro da zona de Brillouin. Em outras palavras, os parâmetros de curvatura de todas as quatro curvas de dispersão no *bulk* variam linearmente com x e desaparecem no limite de $x \rightarrow 1$ para os modos CdSe-like e $x \rightarrow 0$ para os modos CdS-like. Dado a relativamente grande diferença entre as frequências dos modos CdSe-like e CdS-like, eles podem ser considerados independentemente.

De acordo com o modelo adotado, os auto-modos dos fônons são determinados pelas equações acopladas

$$\begin{cases} \left(\omega^2 - \omega_{TO}^{(j)2}(x) \right) \vec{u} = \beta_{LO}^{(j)}(x) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) - \beta_{TO}^{(j)}(x) \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u}) + \frac{\alpha^{(j)}(x)}{\bar{\rho}(x)} \vec{\nabla} \phi; \\ \nabla^2 \phi = \frac{4\pi\alpha^{(j)}(x)}{\bar{\epsilon}_\infty(x)} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}); \quad j = 1, 2 \end{cases} \quad (4.2.9)$$

onde $\vec{u}$ é o deslocamento relativo das duas sub-redes, ϕ denota o potencial eletrostático, $\beta_{TO}^{(j)}$ e $\beta_{LO}^{(j)}$ são os parâmetros de curvatura fenomenológicos das curvas de dispersão de fônons no correspondente *bulk* (definidas como discutidas acima), $\bar{\rho}$ é a densidade de massa reduzida média dos pares cátion-ânion e a polarizabilidade de cada modo é definida por

$$\alpha^{(j)}(x) = \sqrt{\bar{\epsilon}_\infty(x) \bar{\rho}(x) (\omega_{LO}^{(j)2}(x) - \omega_{TO}^{(j)2}(x)) / (4\pi)} \quad (4.2.10)$$

Como antes, nós usamos as condições de contorno mecânicas rígidas e eletrostáticas padrões. Detalhes sobre o cálculo dos auto-modos do fônons pode ser encontrados nas Referências (ROLO and VASILEVSKIY, 2007; VASILEVSKIY, 2002). Nós apenas os generalizamos para as Equações (4.2.9) e (4.2.10). A designação dos auto-modos ν está agora estendido para incluir o número do ramo j .

Uma vez que os estados e-h participantes (o octeto $1s_e 1S_{3/2}$, em nosso caso) e os modos de fônons ativos em Raman tenham sido determinados, o cálculo dos espectros Raman ressonantes são realizados de forma direta (ROLO et al., 2008; ROLO and VASILEVSKIY,

2007). Para o processo Stokes de primeira ordem, a probabilidade de espalhamento por unidade de tempo por fóton incidente é dada pela seguinte expressão

$$W(\Omega_I, \omega) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_I \Omega_S V^2} \left(\frac{e}{m_0 \eta} \right)^4 \sum_{\nu} [N(\omega_{\nu}) + 1] \left| \sum_{k, k'} \frac{(\vec{p}_{0k} \cdot \vec{e}_I)(\vec{p}_{0k'}^* \cdot \vec{e}_S) B_{kk'}^{\nu}}{(E_k - \hbar \Omega_I)(E_{k'} - \hbar \Omega_S)} \right|^2 \delta(\omega - \omega_{\nu}) \quad (4.2.11)$$

Na Equação (4.2.11), Ω_I (Ω_S) e $\vec{e}_I$ ($\vec{e}_S$) são a frequência e vetor polarização do fóton incidente (espalhado), respectivamente, $\omega = \Omega_I - \Omega_S$ é o deslocamento Raman, V é o volume do PQ, m_0 denota a massa do elétron livre, η é o índice de refração, k enumera os diferentes estados do par e-h com energia $E_k(R)$ e o elemento de matriz do momento da transição óptica correspondente (denotada por $\vec{p}_{0k}$) e $N(\omega_{\nu})$ é a função de Bose-Einstein. Os elementos de matriz da interação Fröhlich $B_{kk'}^{\nu}$, que são proporcionais a $\alpha^{(j)}$, foram calculados usando as funções de onda da EMA com as massas efetivas da VCA como explicado na Referência (ROLO and VASILEVSKIY, 2007). Nos cálculos, a soma sobre k foi restrita aos oito sub-estados do octeto $1s_e 1S_{3/2}$. Como usual, as funções δ centradas em diferentes ω_{ν} foram substituídas por Lorentzianas com uma largura homogênea Γ_{ph} ($\Gamma_{ph} = 15 \text{ cm}^{-1}$). A probabilidade

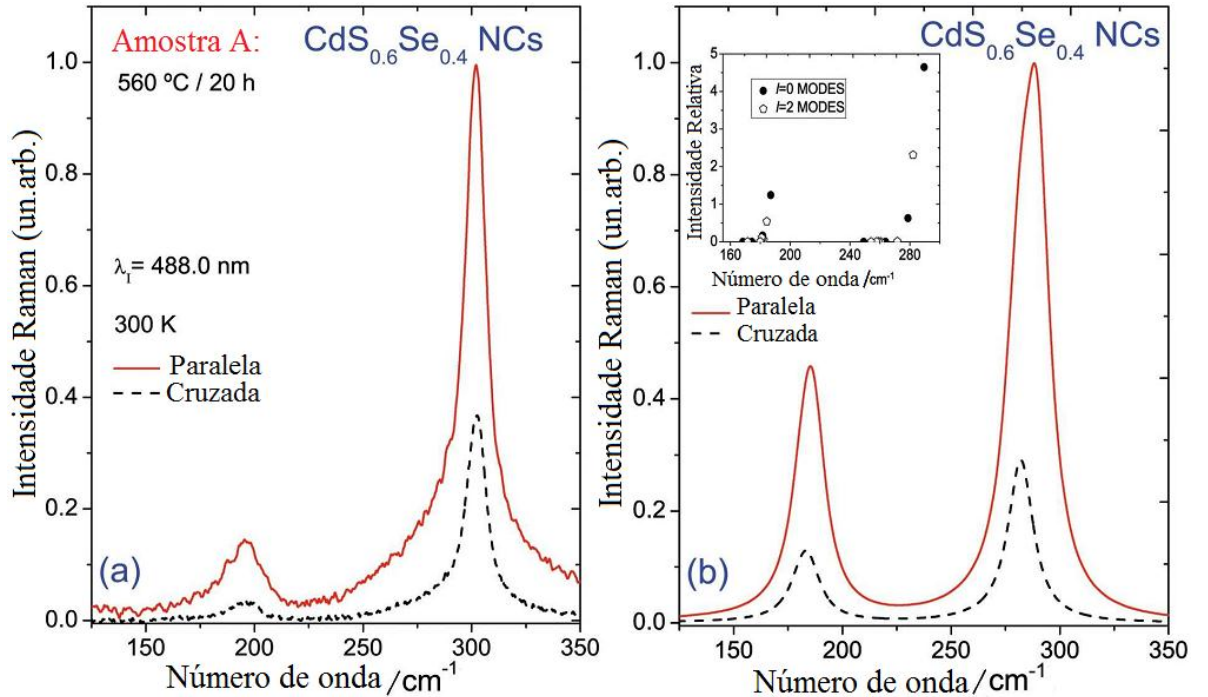


Figura IV.2.7. Espectros RRS experimental com $\lambda_I = 488 \text{ nm}$ (painel (a)) e calculado (painel (b)) da amostra A (recozida por 20 h) para duas polarizações (paralela $e_I \parallel e_S$ e cruzada $e_I \perp e_S$) da luz espalhada. A inserção mostra contribuições relativas dos diferentes modos de fônon confinado com momento angular (l_p) 0 e 2 para o espectro de polarização paralela. Foi assumido $\Delta R = 0,1 \langle R \rangle$ para os espectros RRS calculados.

de espalhamento determinada pela Equação (4.2.11) foi mediada sobre a distribuição de raio do PQ, que foi assumida ser Gaussiana com o raio médio determinado a partir do espectro de absorção e o desvio padrão de 10%. Os espectros calculados para as duas amostras são mostrados nas Figuras IV.2.7 e IV.2.8 junto com os espectros experimentais correspondentes.

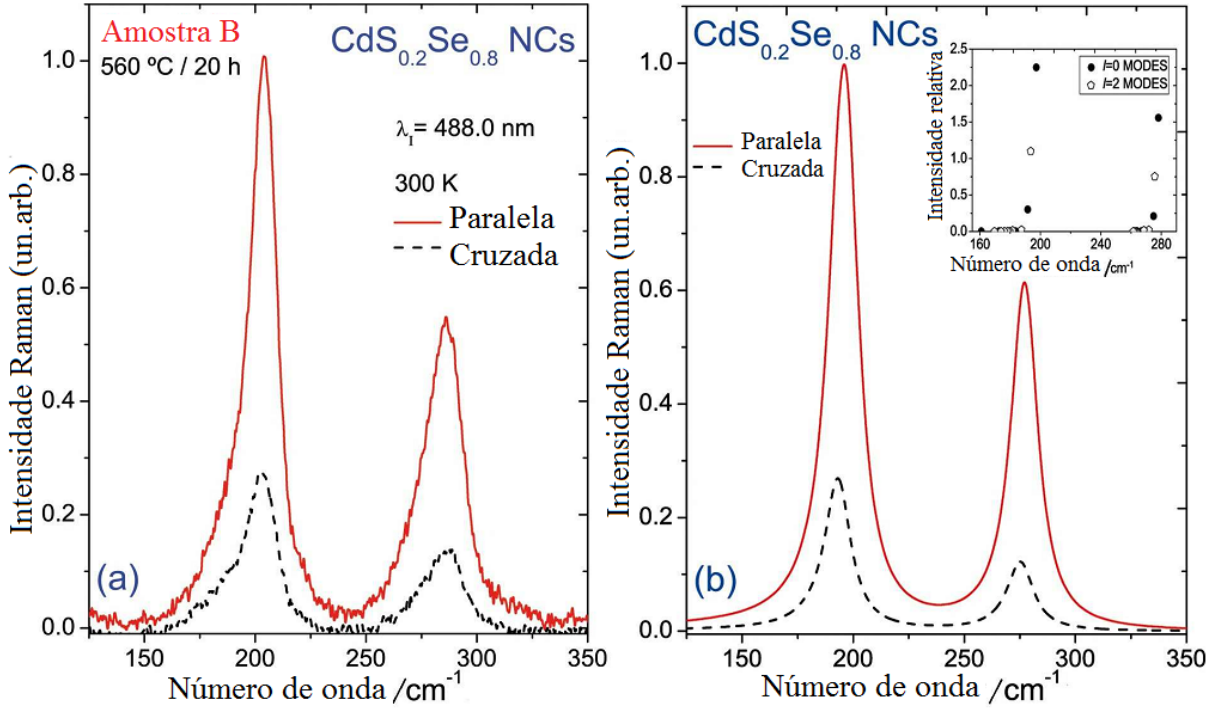


Figura IV.2.8. Espectros RRS experimental com $\lambda_i = 488$ nm (painel (a)) e calculado (painel (b)) da amostra B (recozida por 20 h) para duas polarizações (paralela $e_i \parallel e_s$ e cruzada $e_i \perp e_s$) da luz espalhada. A inserção mostra contribuições relativas dos diferentes modos de fônon confinado com momento angular (l_p) 0 e 2 para o espectro de polarização paralela. Foi assumido $\Delta R = 0,1 \langle R \rangle$ para os espectros RRS calculados.

Vamos deduzir agora a função de ressonância, Equação (4.2.5), para um conjunto de PQs com raios diferentes. Se nós assumirmos que os sub-estados do estado excitônico $1s_e 1S_{3/2}$ são degenerados, ou seja, $E_k = E_1$ para todo k , nós obtemos

$$W(\Omega_i, \omega) \propto \frac{C_F^2}{(E_1 - \hbar\Omega_i)^2 (E_1 - \hbar\Omega_i + \hbar\omega)^2} \quad (4.2.12)$$

onde E_1 é a energia do estado fundamental e C_F é constante de interação éxciton-fônon, $C_F \propto R^{-1/2}$ (ROLO and VASILEVSKIY, 2007; ROCA et al., 1994). Note que E_1 e C_F são os únicos parâmetros que dependem do raio do PQ. As energias dos fótons $\hbar\Omega_i = E_1$ e $\hbar\Omega_s = E_1$, que são os polos da Equação (4.2.12), correspondem às então chamadas ressonâncias de entrada e de saída (CARDONA, 1982). Elas podem ser resolvidas somente se o alargamento não-homogêneo é suficientemente pequeno.

Vamos assumir uma distribuição Gaussiana dos raios dos PQs, dada por

$$f_R(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta_R^2}} \exp\left[-\frac{(R - \bar{R})^2}{2\Delta_R^2}\right] \quad (4.2.13)$$

onde Δ_R^2 é a dispersão do raio. Então a secção de choque para um conjunto de PQs é dada por

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega_s}(\Omega_i, \omega) \propto \int W(\Omega_i, \omega) f_R(R) dR \quad (4.2.14)$$

Ao substituir as Equações (4.2.12) e (4.2.13) e alterando a variável de integração na Equação (4.2.14), nós obtemos a Equação (4.2.5) com $\Delta_E^2 = (dE/dR)^2 \Delta_R^2$, onde $E(R)$ é dada pela Equação (4.2.1).

Tabela IV.2.2. Frequências dos picos Raman experimental e calculado.

Amostra	R, nm	CdSe-like bulk	CdSe-like NC	Experimento	CdS-like bulk	CdS-like NC	Experimento
A($x \approx 0.6$)	1,7	190,0	185,3	195,6	295,5	288,7	301,4
B($x \approx 0.2$)	2,1	200,4	196,3	204,4	279,7	276,7	286,8

Os efeitos esperados do confinamento de fônon, vistos nos espectros calculados, incluem o alargamento assimétrico e o *red shift* das posições do pico Raman em relação às frequências de fônons LO correspondentes ao *bulk* (Tabela IV.2.2). Os resultados calculados reproduzem qualitativamente as principais características do espectro Raman experimental, tais como a largura e a intensidade relativa das duas bandas para as duas composições diferentes. Assim, nós confirmamos que a ideia geral do nosso modelo está correta quando assumimos que existem fônons ópticos dispersivos em uma liga pseudo-binária de dois modos e que, conseqüentemente, as propriedades relacionadas aos fônons de um PQ desta liga podem ser deduzidas a partir da abordagem da dinâmica de rede contínua ao aplicar condições de confinamento espacial apropriadas. Nós notamos que a contribuição mais importante para os espectros RRS polarizados vem dos modos confinados de simetria esférica ($l_p = 0$), como vem sendo demonstrado para PQs feitos de materiais II-VI binários (ROLO et al., 2008; ROLO and VASILEVSKIY, 2007). Os valores dos *red shift* das posições dos picos Raman em relação ao correspondente material *bulk* são muito grandes nestes PQs com raios pequenos. No entanto, a diferença entre as frequências dos dois picos Raman nos NCs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ é apenas ligeiramente afetada pelo efeito de confinamento de fônon. Realmente, esta diferença ($\Delta\omega_{LO} = \omega_{LO}^{(CdS)} - \omega_{LO}^{(CdSe)}$) é somente 2 cm^{-1} menor que o valor calculado para a

correspondente liga *bulk* da amostra A (20 h) e apenas 1 cm^{-1} maior do que a amostra B (28 h). Isto significa que as composições dos NCs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, que foram determinadas a partir da diferença $\Delta\omega_{LO}(x)$ do material *bulk* (Figura IV.2.6), requer uma correção de apenas 2–3%.

Em relação aos modos quadripolares ($l_p = 2$), eles contribuem significativamente para os espectros com polarização paralela e são inteiramente responsáveis para os espectros com polarização cruzada. Além dos modos de superfície, estas vibrações também possuem componentes transversais e longitudinais e têm diferentes frequências classificadas de acordo com os diferentes valores do número quântico radial n_p . Estas frequências não coincidem com aquelas dos dois modos eletrostáticos de superfície definidos pela Equação (4.2.8). Somente no limite em que os PQs têm raios grandes (ou seja, grandes n_p 's) e sob a consideração de que muitos estados e–h contribuem para o espalhamento Raman, o efeito resultante de todas as vibrações com $l_p = 2$ pode ser descrito pela aproximação de fônons sem dispersão como descrito pela Equação (4.2.8). Por exemplo, uma situação similar acontece para as frequências ativas em FIR de fônons ($l_p = 1$) em PQs, como detalhadamente discutido na Referência (VASILEVSKIY, 2002).

O espectro Raman com polarização paralela tem intensidade maior do que aquele com polarização cruzada, como é usualmente verificado em PQs esféricos (ROLO and VASILEVSKIY, 2007) e naturalmente explicado pelo fato de que os fônons com $l_p = 0$ contribuem apenas para a polarização paralela. A razão de depolarização observada (0,3–0,4) é também típica para tais sistemas e seu valor preciso depende de vários fatores incluindo a distribuição de tamanho dos PQs e as condições de ressonância. A banda Raman fica mais estreita na polarização paralela, pois as frequências dos modos com $l_p = 0$ (dominantes) são limitados ao ramo LO da curva de dispersão de fônons no *bulk*, enquanto as frequências dos modos com $l_p = 2$, em princípio, ocupam toda a faixa entre ω_{TO} e ω_{LO} . A assimetria das bandas Raman, característica nos espectros de todos os NCs e explicada principalmente pela contribuição dos modos de fônons com $n_p > 1$ (ROLO and VASILEVSKIY, 2007), é mais claramente observada nos espectros experimentais do que nos espectros calculados (veja as Figuras IV.2.7 e IV.2.8). Isto poderia ser causado por significantes desvios da forma esférica nos NCs (ou seja, desordem da forma (ROLO and VASILEVSKIY, 2007)), entretanto, uma vez que as amostras foram crescidas em uma temperatura relativamente alta, nós acreditamos que este desvio é improvável. É mais plausível que a aproximação linear assumida para a dependência com x das frequências dos fônons no limite da zona de Brillouin, que foi usada nos cálculos dos espectros Raman, não é completamente correta. Assim, possivelmente, a

dispersão das bandas de fônons CdS-like e CdSe-like do $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ *bulk* deve ser maior do que aquelas descritas pela aproximação linear.

Ao comparar as posições dos picos Raman experimental e calculado, observamos um deslocamento sistemático entre eles (veja a Tabela IV.2.2). Os valores calculados para ambas as classes de amostras (A e B) são menores por aproximadamente 10 cm^{-1} em todos os casos. Este deslocamento sistemático é devido a um *strain* compressivo introduzido nos NCs pela matriz hospedeira envolvente. Este efeito tem sido previamente reportado para NCs inseridos em vidros borosilicatos (SCAMARCIO et al., 1992; HWANG et al., 1996; FREITAS NETO et al., 2010) e pode ser entendido dentro do modelo de Grüneisen (BORN and HUANG, 1996) de deslocamento relativo uniforme de todas as frequências vibracionais em um sólido submetido a uma deformação, ou seja

$$\delta\omega/\omega = 3\gamma_{Gr}(\delta a/a) \quad (4.2.15)$$

onde γ_{Gr} é o parâmetro de Grüneisen. Nós vemos na Tabela IV.2.2 que o valor absoluto do *blue shift* é um pouco maior para os modos CdS-like (comparado com os *blue shifts* dos modos CdSe-like), em acordo com a Equação (4.2.15). Uma vez que $\gamma_{Gr} \approx 1,1$ (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1982) e a partir da Tabela IV.2.2, verificamos que o *blue shift* do pico Raman mais forte é $\Delta\omega_{\text{CdS-like}} \approx 12,7 \text{ cm}^{-1}$ para a amostra A e $\Delta\omega_{\text{CdSe-like}} \approx 8,1 \text{ cm}^{-1}$ para a amostra B. Assim, nós podemos avaliar um valor típico do *strain* compressivo nos NCs, $\delta a/a \approx -0,013$ e $-0,012$ para as amostras A e B, respectivamente.

Em conclusão, nós medimos e modelamos os espectros Raman ressonantes (RRS) de NCs de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ aproximadamente esféricos crescidos pelo método de fusão-nucleação. Os modos de fônons ativos em Raman foram deduzidos a partir da aproximação da dinâmica de rede contínua, assumindo que os modos de fônons ópticos CdSe-like e CdS-like estão se propagando dentro do NC (a não ser que x ou $1-x$ é muito pequeno, de maneira que um dos dois modos se reduz a um modo local). Uma vez que a excitação foi realizada em ressonância com a banda de aborção associada com a transição excitônica de mais baixa energia nos NCs, nós usamos a teoria da aproximação da massa efetiva (EMA) a fim de explicitamente descrever os estados e-h relevantes no PQ. Os espectros de excitação RRS medidos estão em muito bom acordo com as curvas de ressonância calculadas. Os efeitos observados da temperatura e polarização do espalhamento sobre os espectros também estão bem entendidos teoricamente.

O acordo geral entre a teoria e o experimento em termos de formas de linha e intensidade relativa dos modos CdSe-like e CdS-like é também muito bom. Entretanto, o

confinamento espacial dos fônons, sendo uma consequência do seu caráter dispersivo (assumido) na liga de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ *bulk*, é mascarado pela presença de um efeito adicional, que é o *strain* compressivo sobre os NCs. Seria desejável eliminar o efeito de *strain* a fim de confirmar de forma inequívoca a natureza de propagação dos fônons ópticos nesta liga pseudo-binária de dois modos, como foi mostrado para os $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}$ usando super-redes de curto período (JUSSERAND et al., 1989). Como uma conclusão prática deste estudo, nós notamos que os efeitos de confinamento e *strain* (opostos no sinal do deslocamento que eles produzem) são similares para os modos CdSe-like e CdS-like. Assim, foi possível avaliar a composição da liga no NC de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ com apenas 2–3% de incerteza a partir do espectro Raman do NC usando a curva $\Delta\omega_{LO}(x)$ do material *bulk*. Portanto, a fim de avaliar a composição, o tamanho e o estado de *strain* dos NCs formados por uma liga nós propomos o seguinte método usando uma combinação de espectroscopia de absorção óptica e Raman: (i) determinar a composição da liga a partir da diferença de frequência entre os principais picos Raman; (ii) encontrada a composição, calcular o raio do NC a partir da sua energia correspondendo ao pico de absorção; (iii) estimar o *strain* sobre o NC a partir da frequência do mais intenso pico Raman, comparando os valores teóricos e experimentais; e (iv) se necessário, recalculer o raio do NC a partir do espectro de absorção levando em conta o efeito de *strain*. Finalmente, nós destacamos que as duas variantes do método de fusão-nucleação, usadas para sintetizar os NCs neste estudo, revelaram o bom controle que o método proporciona sobre a composição da liga enquanto o subsequente recozimento térmico permite realizar um ajuste fino no tamanho do NC sem alterar a sua composição.

IV.3 Estudo Raman, dependente da temperatura, dos parâmetros térmicos em pontos quânticos de CdS

Nesse trabalho foi realizado um estudo dos parâmetros térmicos em pontos quânticos (PQs) de CdS utilizando medidas Raman dependente da temperatura. Uma amostra contendo PQs de CdS foi sintetizada em uma matriz vítrea (denominada como SNAB) pelo método de fusão-nucleação. Uma amostra de CdS *bulk*, comercializada pela Aldrich Chemical Company (pureza de 99.995%), também foi investigada nesse estudo para comparação. O principal objetivo desse estudo é investigar possíveis alterações da dependência com a temperatura entre o coeficiente de expansão térmica na amostra *bulk* (α_B) e nos PQs (α_D), bem como avaliar os efeitos de expansão associados com a matriz vítrea SNAB.

Os PQs de CdS e a amostra bulk foram inicialmente investigados a temperatura ambiente pela técnica de Difração de Raios X (DRX). Posteriormente, medidas a temperatura ambiente de Absorção Óptica (AO) e Microscopia de Força Atômica (AFM) foram realizadas para os PQs de CdS que estão inseridos na matriz vítrea SNAB. Finalmente, espectros Raman dependente da temperatura foram obtidos para ambas as amostras de CdS (PQs e bulk), com a intenção de avaliar o coeficiente de expansão térmica linear (α_D) em função do tamanho.

A fim de obter o padrão DRX dos PQs de CdS, uma mistura foi inicialmente preparada contendo: (i) PQs de CdS inseridos na matriz vítrea SNAB e (ii) pó de silício (Si) com 99% de pureza. Investigar a amostra de interesse (PQs de CdS) juntamente com uma amostra padrão (pó de Si) é uma maneira eficiente para evitar incertezas nos padrões DRX, que é denominado como Método do Padrão Interno (WASEDA et al., 2011). Adicionalmente, padrões DRX do CdS bulk e da amostra de Si foram comparados com resultados teóricos relatados na literatura (XU and CHING, 1993) que é representado por barras verticais na parte de baixo da Figura IV.3.1.

A Figura IV.3.1 mostra os padrões DRX obtidos para amostras, confirmando a mesma estrutura hexagonal wurtzita dos PQs e o CdS bulk. Para o CdS bulk, os picos DRX (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1) e (1 0 2) estão em excelente acordo com o resultado teórico da literatura (XU and CHING, 1993). Nota-se que os picos Si(1 1 1) e CdS(1 0 1) estão aproximadamente sobrepostos, um efeito responsável pela pronunciada intensidade da linha em $2\theta=28.43$. A partir destes picos DRX, os parâmetros de rede $a_B=4.137$ Å e $c_B=6.706$ Å do CdS bulk (wurtzita) foram obtidos em bom acordo com valores conhecidos em $T = 300$ K (PAVUNNY et al., 2010), além de assegurar a alta qualidade da amostra bulk. A inserção na Figura IV.3.1 mostra uma ampliação dos picos de difração localizados em baixos ângulos do sistema composto. A comparação com picos do CdS bulk permite atribuir estes picos às linhas (1 0 0) e (0 0 2) dos PQs de CdS, deslocadas para maiores ângulos de difração devido a um *strain* compressivo induzido pela matriz vítrea e indicando a contração da rede na estrutura dos PQs de CdS (FREITAS NETO et al., 2010 ; FREITAS NETO et al., 2011a). Estes resultados determinam os parâmetros de rede comprimidos $a_D=4.075$ Å e $c_D=6.692$ Å em temperatura ambiente para os PQs de CdS. Além disso, é possível extrair um valor confiável para o raio médio dos PQs utilizando o Método Hall (WASEDA et al., 2011) para analisar o alargamento de linha dos picos mostrados na inserção da Figura IV.3.1. Ao assumir

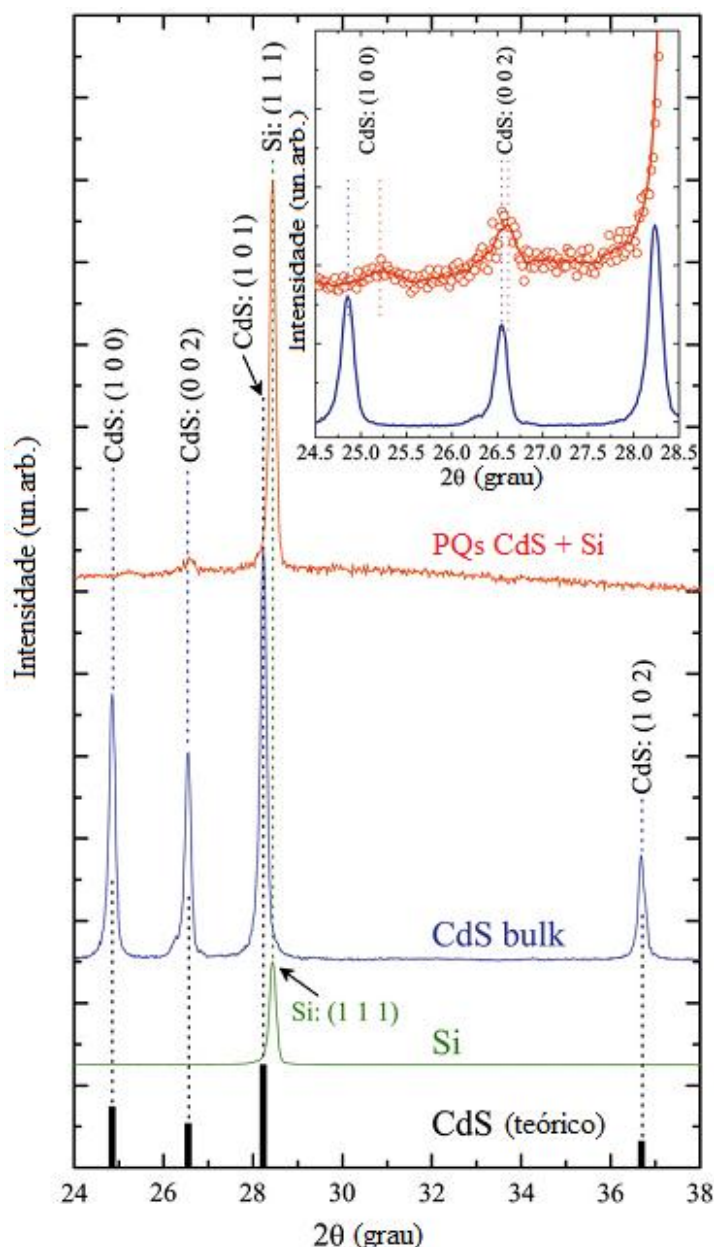


Figura IV.3.1. Difratomogramas DRX (temperatura ambiente) do Si, CdS bulk e sistema composto PQs de CdS + Si. A inserção mostra uma comparação entre os picos DRX (1 0 0) e (0 0 2) do bulk e PQs de CdS com estrutura wurtzita.

a distribuição de tamanho dos PQs e o *strain* homogêneo na amostra (WASEDA et al., 2011), o raio médio $R=1.98$ nm foi estimado para os PQs de CdS.

Espectro de AO a temperatura ambiente da amostra contendo os PQs de CdS são mostrados na Figura IV.3.2a. A formação de nanopartículas com propriedade de confinamento quântico (ou seja, PQs) é claramente mostrada neste espectro AO devido ao bem resolvido pico de transição excitônica em $E_{conf} = 3.2544$ eV (381.5 nm). Ao utilizar essa energia na expressão baseada na aproximação da massa efetiva (AVELLANEDA et al., 2009), um raio médio $R = 1.87$ nm foi obtido para os PQs de CdS que estão inseridos na matriz vítrea SNAB. Evidentemente, este valor foi estimado negligenciando efeitos de *strain*

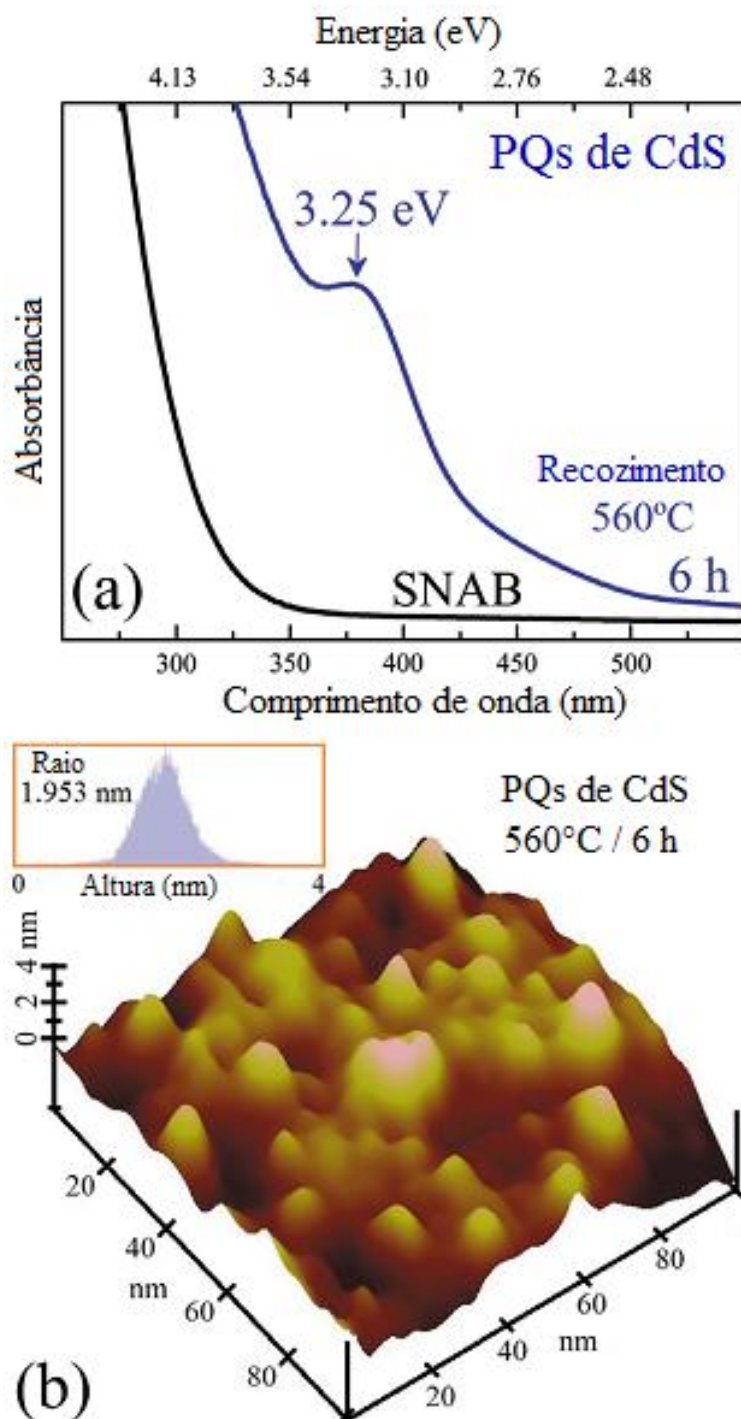


Figura IV.3.2. (a) Espectro de AO a temperatura ambiente dos PQs de CdS que estão inseridos na matriz vítrea SNAB, que foram submetidos ao recozimento térmico a 560 °C por 6 h. O espectro AO da matriz SNAB (sem nanopartículas) é também mostrado para comparação. (b) Imagem AFM mostrando os PQs de CdS com raio médio $R=1.95$ nm.

sobre o confinamento do PQ quando inserido na matriz vítrea SNAB. Entretanto, ao levar em conta os efeitos de *strain* de acordo com o procedimento descrito na Ref. (FREITAS NETO et al., 2011a), o raio médio calculado torna-se um pouco maior, $R = 2.0$ nm, que apresentam um melhor acordo com o tamanho da nanopartícula estimado a partir do alargamento dos picos DRX.

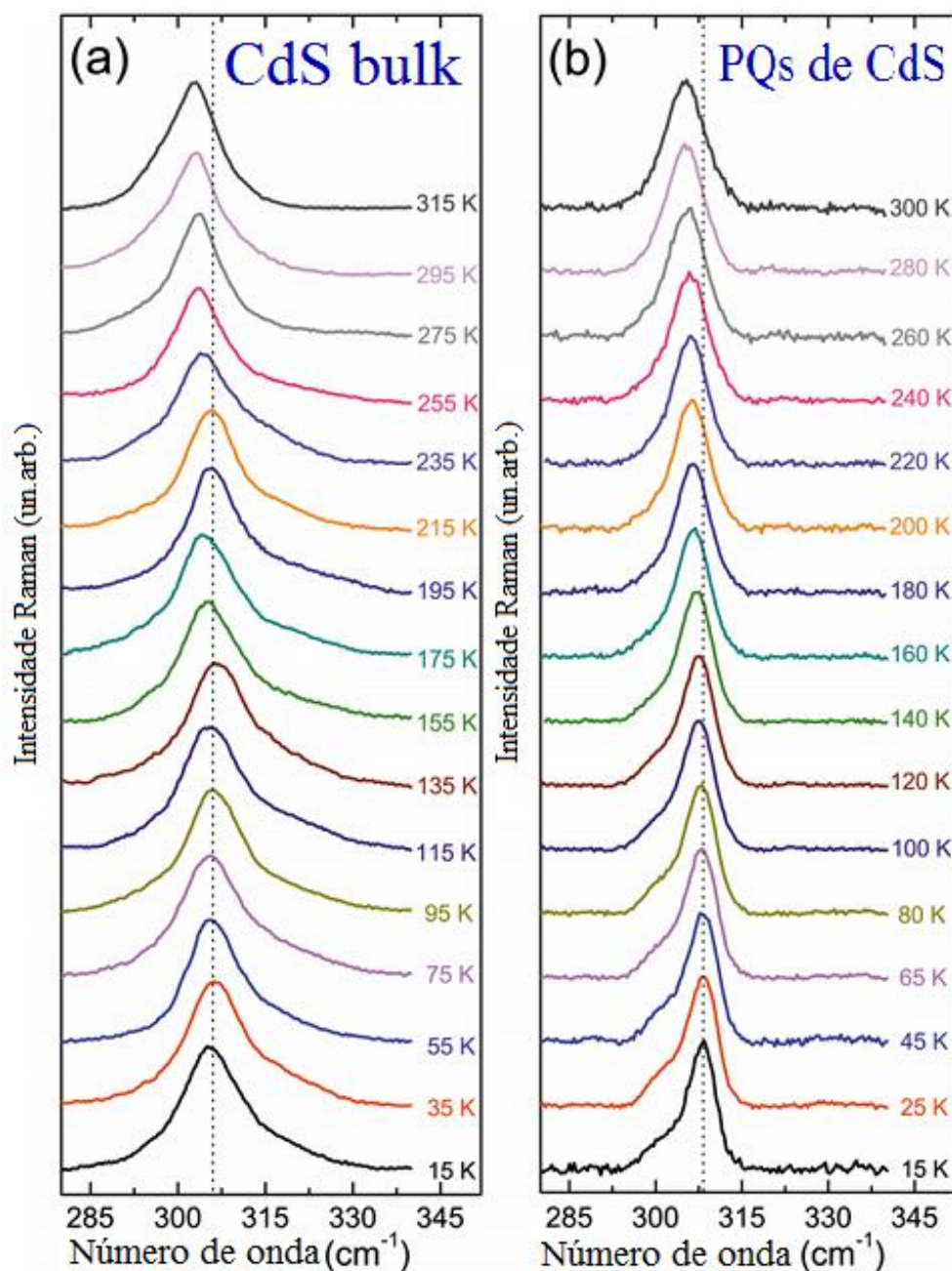


Figura IV.3.3. Espectros Raman em função da temperatura: (a) fônon LO na amostra de CdS bulk e (b) fônon LO confinado em PQs de CdS inseridos na matriz vítrea SNAB. As linhas verticais tracejadas são as referências para observar os característicos reshifts nas ressonâncias de fônons LO que são induzidos pelo aumento na temperatura.

A Figura IV.3.2b mostra a imagem AFM da amostra contendo PQs de CdS, onde é possível analisar a morfologia das nanopartículas. Ao evitar efeitos de convolução nessa imagem usando apenas as alturas médias das nanopartículas, um raio médio $R = 1.95$ nm foi obtido para os PQs de CdS. Assim, é interessante notar que o raio médio dos PQs de CdS avaliado pelos dados de AFM ($R = 1.95$ nm) concorda bem com os valores obtidos pelas medidas DRX ($R = 1.98$ nm) e pelo espectro AO ($R = 2.0$ nm). Portanto, é confirmado que o

raio médio das nanopartículas localizadas na superfície da amostra vítrea é equivalente ao tamanho dos PQs que estão imersos do volume da amostra.

A Figura IV.3.3 apresenta os espectros Raman em temperaturas entre 15 e 300 K das amostras de CdS (PQs e bulk), onde é possível observar os picos Raman associados com os modos de fônons longitudinais ópticos (LO) do bulk (Figura IV.3.3a) e dos PQs (Figura IV.3.3b) de CdS. Um largo “ombro” pode ser notado aparecendo no lado de menor frequência dos espectros no painel (b) e que contribui para a assimetria do modo LO para baixas temperaturas. A origem deste “ombro” é atribuída a fônons ópticos na interface dos PQs esféricos de CdS inseridos no meio dielétrico da matriz vítrea SNAB (COMAS and TRALLERO-GINER, 2003). Os espectros nos painéis (a) e (b) também mostram o característico deslocamento Raman na posição do pico de um fônon LO, bem como as mudanças na largura de linha quando a temperatura aumenta. Além disso, a assimetria da forma de linha do fônon é uma resposta à tendência da dispersão de fônon LO no bulk, $\omega^2 = \omega_{LO}^2 - \beta_L^2 q^2$, sobre o vetor de onda $\mathbf{q}$, onde β_L descreve a curvatura quadrática da banda de fônon LO no bulk restrita a uma região próxima do ponto Γ da zona de Brillouin e ω_{LO} é a frequência harmônica óptica. O valor $\beta_L = 25.2 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$ usado neste trabalho foi obtido ao ajustar a dispersão de fônon relatada na Ref. (NUSIMOVICI and BIRMAN, 1967). O conjunto de dados contido na Figura IV.3.3 determina a dependência com a temperatura da frequência de fônon LO para as amostras de CdS bulk e PQs, como mostrado por símbolos geométricos e barras de erros nos pontos experimentais mostrados nas Figuras IV.3.4 e IV.3.5a.

Uma tendência geral da dispersão de fônon LO com o aumento na temperatura, um esperado *blue shift* da frequência do modo confinado com relação ao material bulk, pode ser observada além de mostrar evidência para o efeito de *strain* sobre os modos vibracionais e sobre o coeficiente de expansão térmica dos PQs de CdS que será discutido depois. Será estudada primeiramente a dependência com a temperatura do modo LO, $\omega_L(T)$, e o coeficiente de expansão, $\alpha_B(T)$, para a amostra CdS bulk a fim de ser usada como uma referência para o sistema com PQs.

Vale a pena mencionar que a amostra CdS bulk será considerada como tendo uma superfície livre, uma condição que negligencia qualquer *strain* induzido por um dado material hospedeiro. O deslocamento da frequência, $\Delta\omega_L(T)$, bem como a mudança na largura de linha com a temperatura estão relacionados com a auto-energia do fônon, $\Sigma(T)$. As duas

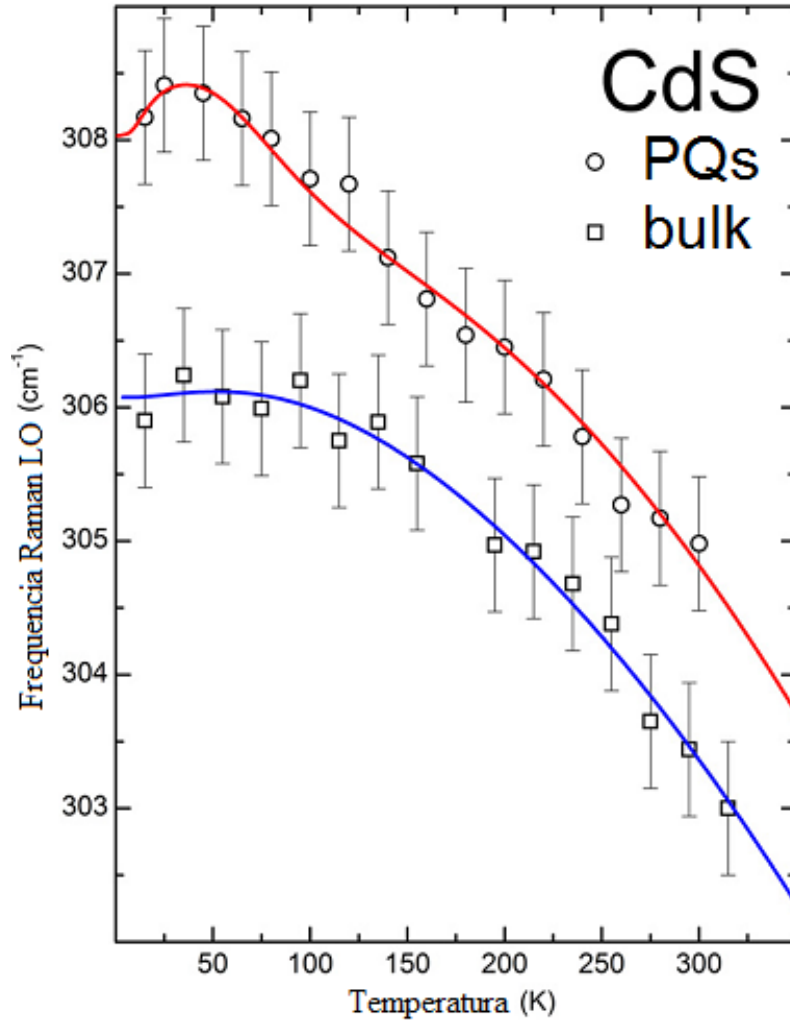


Figura IV.3.4. A dependência com a temperatura da frequência Raman LO, obtida a partir da Figura IV.3.3, é representada com símbolos quadrados a amostra de CdS bulk e com símbolos circulares para a amostra com PQs de CdS. O efeito de *strain* provocado pela matriz vítrea sobre os PQs é observado como um *blue shift* do modo LO confinado. As linhas sólidas representam os ajustes das frequências ω_L e $\omega_{L;l=0,N=1}$ de acordo com as Equações (4.3.1) e (4.3.4) para o bulk e os PQs, respectivamente.

maiores contribuições para $\Sigma(T)$ são devido à interação com fônons acústicos e ópticos. A primeira contribuição está relacionada ao coeficiente de expansão térmica linear e a segunda a interação fônon-fônon ou a termos de acoplamento anarmônico de fônons ópticos (PAVUNNY et al., 2010; BURKE and HERMAN, 1993). Ao considerar processos multi-fônons, é possível mostrar que o deslocamento da frequência de fônon LO, $\Delta\omega_L(T) = \omega_L(T) - \omega_{LO} = \text{Re}[\Sigma(T)]$, é dado por

$$\Delta\omega_L(T) = \omega_{LO} \left[\exp \left(-3\gamma_L \int_0^T \alpha_B(T') dT' \right) - 1 \right] + C \left[1 + \frac{2}{\exp(\hbar\omega_{LO}/2k_B T) - 1} \right] + D \left[1 + \frac{3}{\exp(\hbar\omega_{LO}/3k_B T) - 1} + \frac{3}{(\exp(\hbar\omega_{LO}/3k_B T) - 1)^2} \right] \quad (4.3.1)$$

onde ω_{LO} corresponde a frequência de fônon despido (ou seja, fônon sem interação) em $T = 0$ K, γ_L é o parâmetro de Grüneisen do modo LO, enquanto C e D são as constantes de acoplamento anarmônico.

O coeficiente de expansão térmica linear do bulk, α_B , em função da temperatura T foi obtido ao ajustar os dados relatados na Ref. (OSKOT-SKII et al., 1980). Uma vez a amostra CdS bulk é policristalina e devido a anisotropia inerente da estrutura wurtzita do CdS, a aproximação zinc-blende foi considerada nos cálculos em que o valor para α_B ao longo das direções paralela e perpendicular ao eixo c na célula wurtzita é tomado como o valor médio $\alpha_B = (\alpha_{||} + 2\alpha_{\perp})/3$. Portanto, o coeficiente de expansão térmica linear (dentro da aproximação zinc-blende) pode ser descrito por (ROUCKA et al., 2010)

$$\alpha_B(T) = \frac{4k_B}{a^3 B_0} \left[\frac{2}{3} \gamma_{TA} \left(\frac{\Theta_{TA}}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_{TA}/T)}{(\exp(\Theta_{TA}/T) - 1)^2} + \gamma_{LA} \left(\frac{T}{\Theta_{LA}} \right)^3 \int_0^{\Theta_{LA}/T} \frac{x^4 \exp(x) dx}{(\exp(x) - 1)^2} + \gamma_L \left(\frac{\Theta_L}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_L/T)}{(\exp(\Theta_L/T) - 1)^2} \right] \quad (4.3.2)$$

onde γ_{TA} (γ_{LA}) é o parâmetro de Grüneisen do modo TA (LA): Transversal Acústico (TA) ou Longitudinal Acústico (LA). $\Theta_{LA} = 6.187\hbar c_{LA}/ak_B = 402.61$ K é a temperatura de Debye LA, $a = (2a_B + c_B)/3 = 4.997 \times 10^{-10}$ m é o parâmetro de rede cúbico, $c_{LA} = 4.25 \times 10^3$ ms⁻¹ (SIRENKO et al., 1998) é a velocidade do som LA e $B_0 = 6.90 \times 10^{10}$ Nm⁻² é o módulo bulk adiabático (MADELUNG, 1986). O valor da temperatura de Einstein $\Theta_{TA} = \hbar\omega_{TA}(M)/k_B = 57.6$ K é utilizado, onde ω_{TA} é a frequência do ramo TA no ponto M da zona de Brillouin (CAMACHO and CANTARERO, 1999) e a temperatura de Einstein para o ramo LO é $\Theta_L = 0.98\hbar\omega_L(\Gamma)/k_B = 427.3$ K (BERLINCOURT et al., 1963). O resultado do procedimento de ajuste usando a Equação (1.2) é mostrado na Figura IV.3.6 por uma linha sólida, enquanto os círculos abertos representam dados experimentais calculados com os dados da Ref. (OSKOT-SKII et al., 1980). O acordo é notavelmente bom e a partir deste procedimento, obtiveram-se os parâmetros de Grüneisen para os modos vibracionais $\gamma_{TA} = -0.78$, $\gamma_{LA} = 1.03$ no ponto M e $\gamma_L = 1.03$ no ponto Γ . A forma funcional para $\omega_L(T)$, usando as Equações (4.3.1) e (4.3.2), é representada por uma linha sólida sobre os símbolos quadrados (dados experimentais) na Figura IV.3.4. Neste cálculo, obtiveram-se as constantes

de acoplamento anarmônico $C = -0.03 \text{ cm}^{-1}$ e $D = -0.19 \text{ cm}^{-1}$, bem como a frequência $\omega_{LO}(T = 0 \text{ K}) = 306.3 \text{ cm}^{-1}$.

A dependência com a temperatura da frequência LO confinada em PQs de CdS pode ser analisada a partir de uma abordagem macroscópica fenomenológica para fônons ópticos polares descrita nas Refs. (TRALLERO-GINER et al., 2010; ROCA et al., 1994). Ao considerar PQs com forma esférica de raio R , a frequência LO em função de T pode ser avaliada por

$$\omega_{L;l,N}^2(R,T) = \omega_L^2(T) - \frac{\beta_L^2 \mu_{l,N}^2}{R^2} \quad (4.3.3)$$

onde $l = 0, 1, \dots$ é o momento angular e N é a ordem da auto-solução radial do problema de contorno correspondente que leva aos auto-valores, $\mu_{l,N}$. A partir das regras de seleção Raman para PQs esféricos (ROCA et al., 1994), os mais proeminentes ativos modos LO confinados são dados por $l = 0$ com $\mu_{l=0,N}$ sendo a solução de N -ésima ordem para a Equação $\tan(z) = z$. A inserção da Equação (4.3.1) na Equação (4.3.3) permite avaliar a dependência com a temperatura de $\omega_{L;l=0,N=1}(R,T)$ para PQs com diferentes raios, R . A Figura IV.3.5a mostra a frequência dependente da temperatura para o modo de fônon com a mais forte contribuição para a intensidade Raman, $\omega_{L;l=0,N=1}(R,T)$, para pontos quânticos com diferentes tamanhos. É notado, para um dado raio R , um *red shift* da frequência LO confinada quando a temperatura aumenta. Também na Figura IV.3.5a, as frequências de fônon LO (quadrados abertos) e o ajuste funcional pela Equação (4.3.1) (curva sólida azul) são mostrados. Para nanopartículas grandes, como esperado a partir da Equação (4.3.3), a frequência LO confinada deve se aproximar ao valor $\omega_L(T)$ do CdS bulk. Como visto na Figura IV.3.5a para todas as temperaturas, as frequências de fônon LO para nanopartículas com tamanhos $R \geq 20 \text{ nm}$ já são idênticas ao caso do CdS bulk. Finalmente, na Figura IV.5.5b é mostrado o comportamento de $\omega_{L;l=0,N=1}(R,T)$ induzido pelo segundo termo na Equação (4.3.3) em função do crescente raio médio R das nanopartículas e para diferentes valores de temperatura.

O efeito da matriz vítrea SNAB sobre os PQs de CdS é analisado agora. É bem conhecido que *strains* compressivos estão presentes em nanocristais crescidos dentro de uma matriz vítrea e este efeito leva a um *blue shift* dependente com o tamanho do pico Raman (SCAMARCIO et al., 1992; FREITAS NETO et al., 2010). Este efeito é claramente observado na Figura IV.3.4, onde a frequência de fônon dos PQs, $\omega_{L;l=0,N=1}(T)$, é maior que

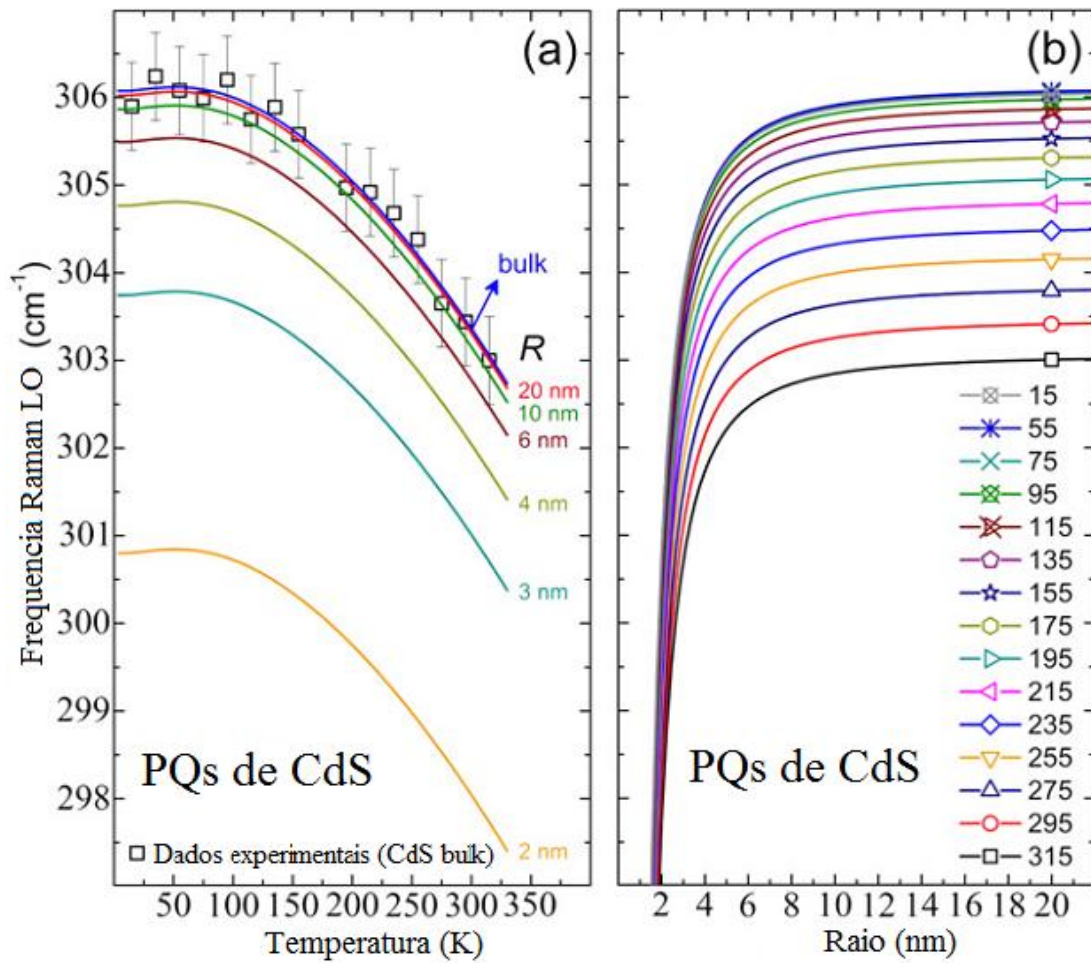


Figura IV.3.5. Frequências LO confinadas $\omega_{L;l=0,N=1}(R,T)$ calculadas pela Equação (4.3.3) em função de T e para vários raios de nanopartículas são mostradas no painel (a). As frequências em função do raio R e para diferentes temperaturas são mostradas no painel (b). Neste cálculo, o valor da frequência $\omega_L(T)$ dada pela Equação (4.3.1) foi utilizada. No painel (a), as frequências Raman LO do bulk e as calculadas $\omega_L(T)$ são mostradas por quadrados abertos e por uma linha sólida azul, respectivamente. As mudanças de $\omega_{L;l=0,N=1}(R)$ para um raio $R = 20.0$ nm e para diferentes temperaturas são indicadas por símbolos diferentes no painel (b).

a frequência do bulk $\omega_L(T)$. Portanto, a relação entre o confinamento quântico espacial e a contração da rede induzida pela matriz SNAB sobre os PQs é responsável pelo deslocamento da posição do pico de fônon LO observado no espectro Raman do CdS. O *strain* compressivo sobre os PQs é principalmente causado pelo aumento da tensão superficial (σ) quando o tamanho da nanopartícula diminui, bem como a diferença entre os coeficientes de expansão térmica linear do nanocristal, $\alpha_D(T)$, e a matriz hospedeira SNAB, $\alpha'(T)$ (FREITAS NETO et al., 2010; HWANG et al., 1996). Ao considerar os efeitos de confinamento quântico de fônon com dispersão de fônon negativa e o efeito de contração da rede sobre os PQs e usando a Equação (4.3.3), é possível mostrar que a dependência da frequência LO em função do raio R da nanopartícula é dada por

$$\omega_{L;0,N} \simeq \omega_L(T) \left\{ 1 - 3\gamma_L (\alpha'(T) - \alpha_D(T)) (T - T_g) - \frac{1}{R^2} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\beta_L \mu_{0,N}}{\omega_L(T)} \right)^2 - b\gamma_L k \right] \right\} \quad (4.3.4)$$

onde k é a compressibilidade, T_g é a temperatura usada no recozimento térmico da amostra e b é um parâmetro que mede a razão superfície-volume do nanocristal (SCAMARCIO et al., 1992). O primeiro termo na Equação (4.3.4) leva em conta a diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos PQs e do ambiente vítreo, enquanto o numerador do segundo termo considera a contribuição a partir dos modos de fônons LO confinados menos a variação dependente do tamanho da tensão superficial $b\gamma_L k$ na nanopartícula. A partir das medidas Raman mostradas na Figura IV.3.4, foi possível obter o *blue shift* absoluto das frequências LO, para todas as temperaturas, entre o bulk e os PQs de CdS. Isto significa que o *strain* compressivo sobre os PQs é mais forte do que o confinamento de fônon com dispersão de fônon negativa. Como mostrado na Figura IV.3.5, este fato é uma clara indicação de que o modelo estritamente fenomenológico descrito pela Equação (4.3.3) não pode reproduzir a dependência com a temperatura da frequência LO nos PQs de CdS.

Como descrito anteriormente, a fim de avaliar o raio médio dos PQs, usou-se valor de energia fundamental do éxciton a partir do espectro AO, que está em excelente acordo com os valores estimados por medida DRX, $R = 1.98$ nm, e a partir das imagens de AFM, $R = 1.95$ nm. Na sequência, obtém-se a expansão térmica para a matriz vítrea SNAB $\alpha'(T)$, pela técnica de dilatometria, que foi aproximada pela forma polinomial cúbica

$$\alpha'(T) = \left[3,17 + 2,28 \times 10^{-2} T - 1,10 \times 10^{-5} T^2 + 1,89 \times 10^{-8} T^3 \right] \times 10^{-6} \quad (4.3.5)$$

onde T é dado em kelvin. Por sua vez, a compressibilidade é dada por $k(T) = 1/B_0(T)$, onde o módulo bulk adiabático tem a forma $B_0(T) = B_{00} - B_{01} e^{-T_0/T}$ (WACHTMAN et al., 1961; ANDERSON, 1966), com B_{00} sendo o módulo bulk a temperatura zero, B_{01} e T_0 são constantes independentes de T . Devido ao caráter exponencial desta equação e uma vez que o parâmetro T_0 é proporcional a temperatura de Debye (WACHTMAN et al., 1961; ANDERSON, 1966), $\Theta_D \sim 300$ K para o CdS (MADELUNG, 1986), o módulo bulk e a compressibilidade podem ser considerados independentes de T dentro da faixa de temperatura das medidas Raman ($0 \text{ K} < T < 350 \text{ K}$). Assim, as mudanças em $\omega_{L;0,1}(T)$ causadas pelo módulo bulk em função da temperatura tornam-se menores que a variação associada com o coeficiente de expansão térmica linear. Em geral, a influência do termo $b\gamma_L k$, na Equação (4.3.4), é uma renormalização do parâmetro de curvatura da dispersão de fônon no bulk β_L ,

que é assumido ser independente de R . Ainda, existem relatos sobre a dependência de k sobre o tamanho da nanopartícula (HUXTER et al., 2009). O CdS bulk apresenta o valor $k = 1.45 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$, como relatado na Ref. (MADELUNG, 1986). Devido a falta de dados para PQs de CdS, assumiu-se uma similaridade entre certos parâmetros térmicos para nanopartículas de CdS e CdSe, escolhendo um valor válido de $k = 4.45 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ (HUXTER et al., 2009) para os PQs de CdS com $R = 2.0 \text{ nm}$. No caso do parâmetro b , e devido a falta de informação para o CdS semiconductor, assumiu-se novamente uma similaridade com PQs de CdSe e o valor $b = 0.84 \times 10^4 \text{ kbar } \text{\AA}^2$ foi usado, como relatado na Ref. (FREITAS NETO et al., 2010).

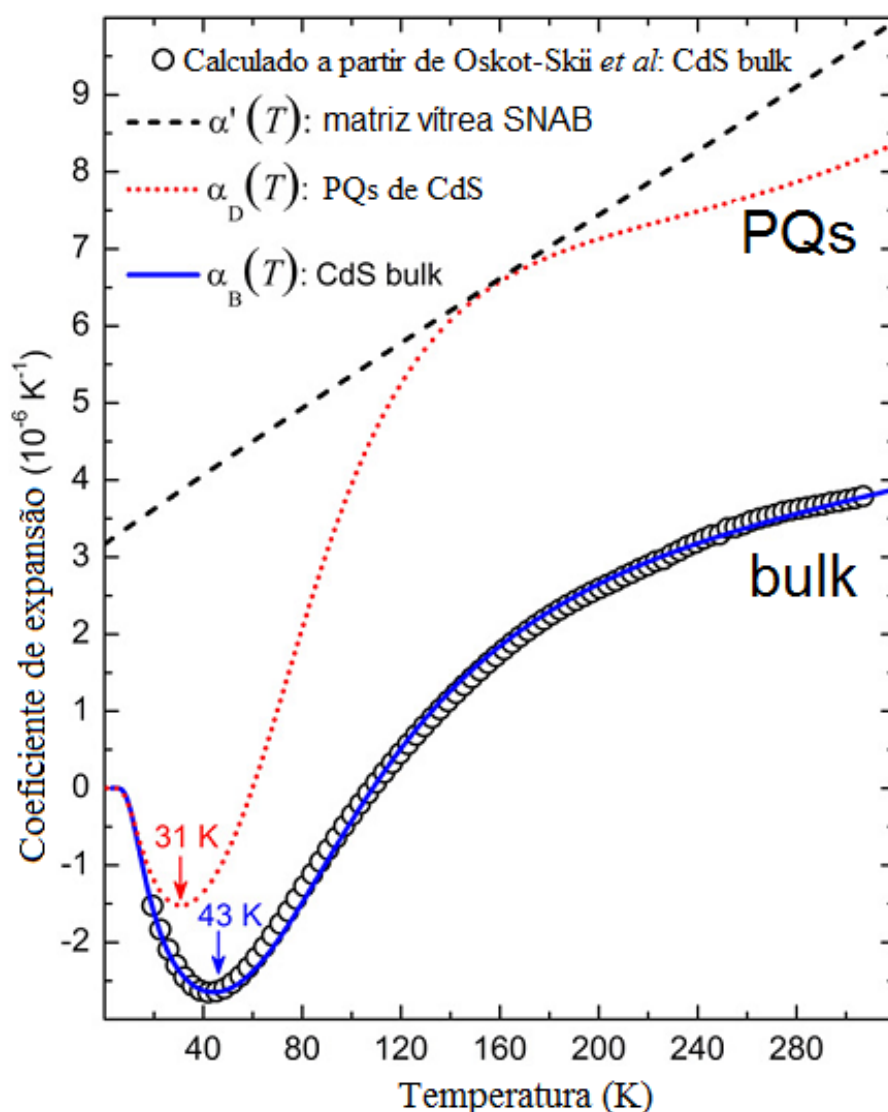


Figura IV.3.6. Dependência com a temperatura do coeficiente de expansão térmica linear para o CdS bulk, PQs de CdS com raio médio $R \sim 2.0 \text{ nm}$ e para a matriz vítrea SNAB. Os coeficientes $\alpha_B(T)$, $\alpha_D(T)$ e $\alpha'(T)$ foram calculados a partir das Equações (4.3.2), (4.3.4) e (4.3.5), respectivamente. Os círculos abertos são dados do CdS bulk obtidos a partir da Ref. (OSKOT-SKII et al., 1980).

Finalmente, para a dependência com a temperatura do coeficiente de expansão térmica linear dos PQs de CdS, utilizou-se a Equação (4.3.4) com $a = (2a_D + c_D)/3 = 4.947 \times 10^{-10}$ m, obtido a partir das medidas DRX, e $\Theta_{LA} = 406.11$ K. Em acordo com as Equações (4.3.2), (4.3.4) e (4.3.5), o comportamento dependente com a temperatura de $\omega_{L,0,1}(T)$ para os PQs é representado por uma linha sólida sobre os símbolos circulares mostrados na Figura IV.3.4. No cálculo, as temperaturas de Einstein Θ_{TA} e Θ_L foram fixadas aos valores do bulk, enquanto γ_{TA} , γ_{LA} e γ_L foram usados como parâmetros variáveis. A Figura IV.3.6 apresenta a dependência com a temperatura obtida para o coeficiente de expansão térmica linear dos PQs de CdS por linhas pontilhadas. Adicionalmente e a fim de estudar a influência da dependência com o tamanho das constantes anarmônicas C e D , a Equação (4.3.1) foi utilizada levando em conta os processos de fônons de ordem superior e o ajuste dos dados Raman da Figura IV.3.4 para $\omega_{L,0,1}(T)$ dos PQs de CdS em altas temperaturas. Os parâmetros de Grüneisen modais e as constantes de acoplamento anarmônico que foram obtidos por este procedimento são listados na Tabela IV.3.1.

Tabela IV.3.1. Parâmetros de Grüneisen modais e constantes de acoplamento anarmônico para o CdS.

CdS	Bulk	PQ ($\langle R \rangle = 2.0$ nm)
γ_L	1,03	0,23
γ_{LA}	1,03	1,48
γ_{TA}	-0,78	-0,18
C (cm ⁻¹)	-0,03	-0,70
D (cm ⁻¹)	-0,19	-0,13

Um resultado adicional pode ser associado com a “corcova” observada na Figura IV.3. 4. Nota-se que, dentro da incerteza experimental, a frequência Raman LO do bulk em função da temperatura apresenta um pequeno “monte” na faixa $T = 15-75$ K. Este pequeno decaimento de frequência abaixo de $T \sim 90$ K implica em um valor de ω_{LO} do bulk em $T \sim 0$ K ligeiramente menor do que ω_{LO} para $T < 90$ K, enquanto que os PQs mostra uma “corcova” mais pronunciada na mesma faixa de temperatura. Esta característica pode ser relacionada à dependência anômala com a temperatura do coeficiente de expansão térmica dos compostos II-VI (veja a Figura IV.3.6). Os valores negativos de α abaixo de 85 K induz um pequeno aumento nos valores das frequências LO. Para os PQs, a relação entre os efeitos de *strain* compressivo e confinamento (veja a Equação (4.3.4)) pode explicar a pequena diferença

qualitativa no comportamento da frequência LO do bulk e dos PQs para temperaturas na faixa $T = 15\text{--}75\text{ K}$.

A Figura IV.3.6 e a Tabela IV.3.1 reúnem os principais resultados deste trabalho. Na Figura IV.3.6 é mostrado a dependência com a temperatura dos coeficientes de expansão térmica linear para o CdS bulk, a matriz vítrea SNAB e os PQs de CdS com raio médio $R = 2.0\text{ nm}$. Um bom acordo foi obtido com os valores de α_B reportados na Ref. (OSKOT-SKII et al., 1980). A expansão térmica negativa anômala do CdS bulk em baixa temperatura é explicada pela pronunciada característica estreita na densidade de estados do fônon (CAMACHO and CANTARERO, 1999) e pelo grande valor negativo do parâmetro de Grüneisen γ_{TA} . Nota-se que as mesmas conclusões são alcançadas a partir de cálculos de primeiros princípios em vários compostos de cádmio relacionados (ZWANZIGER, 2007). Neste trabalho, seguindo a Equação (4.3.2), a expansão térmica do CdS bulk aumenta rapidamente para temperaturas acima de $T = 43\text{ K}$. Em baixas temperaturas, as curvas para α_B e α_D são muito similares na Figura IV.3.6. No entanto, o confinamento espacial, o efeito de superfície e o *strain* compressivo devido a matriz SNAB reduzem os valores da expansão térmica negativa e, para temperaturas acima de $T \geq 60\text{ K}$, α_D torna-se positivo.

Pode ser visto que a diferença $\Delta = \alpha_D(T) - \alpha_B(T)$ aumenta quando a temperatura aumenta. Certamente, os PQs crescidos dentro da matriz vítrea estão submetidos à *strains* compressivos em qualquer temperatura, provocando um grande deslocamento de $\alpha_D(T)$ para valores positivos. Observe que a matriz SNAB pura (sem nanopartículas) mostra uma grande expansão térmica positiva com um aumento linear com a temperatura em toda a faixa $0\text{ K} < T < 350\text{ K}$. Portanto, como a temperatura aumenta, a matriz SNAB relaxa e a mudança na expansão térmica do PQ segue a tendência mostrada pela matriz vítrea até $T \sim 160\text{ K}$. Acima desta temperatura, α_D mostra uma dependência não linear com a temperatura que se assemelha ao comportamento de α_B com T . Foi entendido que as mudanças na constante de rede do PQ e do bulk CdS induzidas pela temperatura são similares, mas o *strain* compressivo provocado pela matriz SNAB sobre os PQs aumenta quando o tamanho da nanopartícula diminui, uma vez que os PQs com menor raio têm maior razão superfície-volume, assim intensificando a influência da matriz vítrea sobre α_D . Em resumo, a grande diferença reportada na Figura IV.3.6 entre α_B e α_D indica que o coeficiente de expansão térmica dos nanocristais inseridos em uma matriz vítrea é fortemente dependente do tamanho do PQ e não pode ser assumido ser igual ao valor do bulk.

Finalmente e em conexão com estes resultados, as mesmas conclusões foram obtidas para os parâmetros de Grüneisen modais. É observado na Tabela IV.3.1 que o γ modal pode mudar entre 20 e 50% a partir dos valores do CdS bulk. Além disso, e a partir do estudo Raman dependente com a temperatura, foi encontrado que a anarmonicidade do potencial vibracional para os canais de decaimentos de dois e três fônons mudam devido ao confinamento espacial de fônons. O acoplamento para processos de dois fônons aumenta e torna-se o processo mais importante do que no caso do material bulk. Isso acontece enquanto a contribuição para o deslocamento da frequência de fônons LO confinado, $\Delta\omega_D(T)$, da constante anarmônica relacionada a processos de ordem superior diminui suavemente (veja a Tabela IV.3.1). Portanto, os parâmetros de Grüneisen modais e as constantes de acoplamento da anarmonicidade devem ser estimados independentemente dos parâmetros do bulk no estudo das propriedades térmicas dos nanocristais.

IV.4 A migração dos íons Mn^{2+} em nanocristais de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$: Controle pelo tratamento térmico

O objetivo principal deste trabalho é controlar o processo de migração (ou difusão) dos íons Mn^{2+} em nanocristais (NCs) de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ realizando tratamento térmico das amostras. As amostras contendo nanocristais de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($0.000 \leq x \leq 0.100$) foram sintetizadas em uma matriz vítrea pelo método de fusão-nucleação. O tratamento térmico das amostras foi realizado a 560°C por 2 e 20 h, resultando no crescimento dos NCs de CdS (puros) e de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ na matriz vítrea (SNAB) que foram denominados como: (i) SNAB: CdS; e (ii) SNAB: $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Estes NCs magnéticos foram investigados pelas técnicas experimentais de Microscopia de Força Atômica (AFM), Absorção Óptica (AO) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).

A Figura IV.4.1 mostra as imagens de AFM obtidas para as amostras SNAB: CdS (Figs. IV.4.1a e IV.4.1b) e SNAB: $\text{Cd}_{0.900}\text{Mn}_{0.100}\text{S}$ (Figs. IV.4.1c e IV.4.1d). As morfologias dos NCs puros e dopados, submetidos ao recozimento térmico por 2 h e 20 h, mostram que as nanopartículas têm raios médios (R) aproximadamente iguais, dados por: $R \sim 2.0$ nm (2 h), e $R \sim 2.2$ nm (20 h). Ao aumentar o tempo de recozimento térmico, um aumento na densidade de NCs pode ser claramente observado. No entanto, estas nanopartículas continuam a ter a estrutura hexagonal wurtzita, que é a fase cristalina mais comum observada para NCs de CdS (CHENG et al., 2006; XUE and ZHAO, 2009).

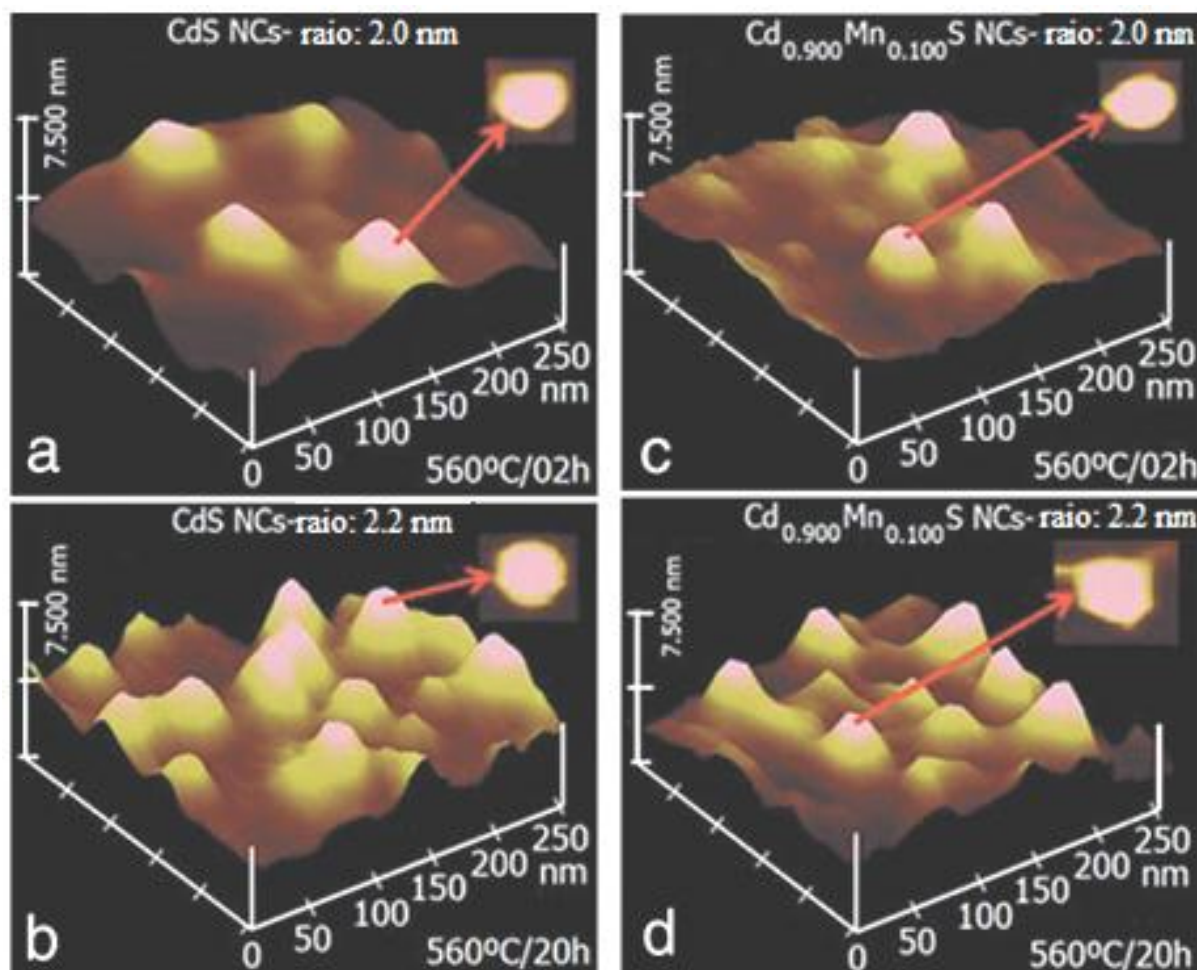


Figura IV.4.1. Imagens de AFM mostrando morfologias 3D e 2D (inset) dos NCs de CdS (painéis a e b) e dos NCs de $\text{Cd}_{0.900}\text{Mn}_{0.100}\text{S}$ (painéis c e d), que foram submetidos ao recozimento térmico por 2 h e 20 h. O raios médios dos NCs estimados por estas imagens foram: $R \sim 2.0$ nm para NCs recozidos por 2 h; e $R \sim 2.2$ nm para NCs recozidos por 20 h.

A Figura IV.4.2 mostra os espectros AO (temperatura ambiente) do conjunto de amostras SNAB: $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com concentrações nominais $x = 0.000, 0.001, 0.050$ e 0.100 . O confinamento quântico pode ser claramente observado pelos picos de AO indicados pelas setas, com energia maior que o material *bulk*, demonstrando a boa qualidade e a distribuição de tamanho ($\sim 6\%$) dos NCs nas amostras. Para uma concentração de dopagem fixa, uma efetiva redução no gap de energia pode ser observada devido ao enfraquecimento do confinamento quântico promovido pelo crescimento do raio médio (R) da nanopartícula. A partir destes espectros de AO e usando um modelo de confinamento quântico baseado na aproximação da massa efetiva, é possível estimar o raio médio R dos NCs pela expressão (BRUS, 1984) $E_{\text{conf}} = E_g + \hbar^2 \pi^2 / 2\mu R^2 - 1,8e^2 / \epsilon R$, onde E_g é gap de energia do material (bulk), $\mu(\epsilon)$ é a massa efetiva reduzida (constante dielétrica), e é a carga elementar, e o último termo é a interação Colombiana efetiva. Os raios médios estimados foram $R \sim 2.140$ nm

e $R \sim 2.234$ nm para as amostras recozidas por 2 e 20 h, respectivamente. Em condições de baixa densidade de impureza magnética, o tamanho da nanopartícula permanece aproximadamente inalterado durante a incorporação do íon de Mn^{2+} induzida pelo tratamento térmico, como também pode ser observado nos dados de AFM (Fig. IV.4.1).

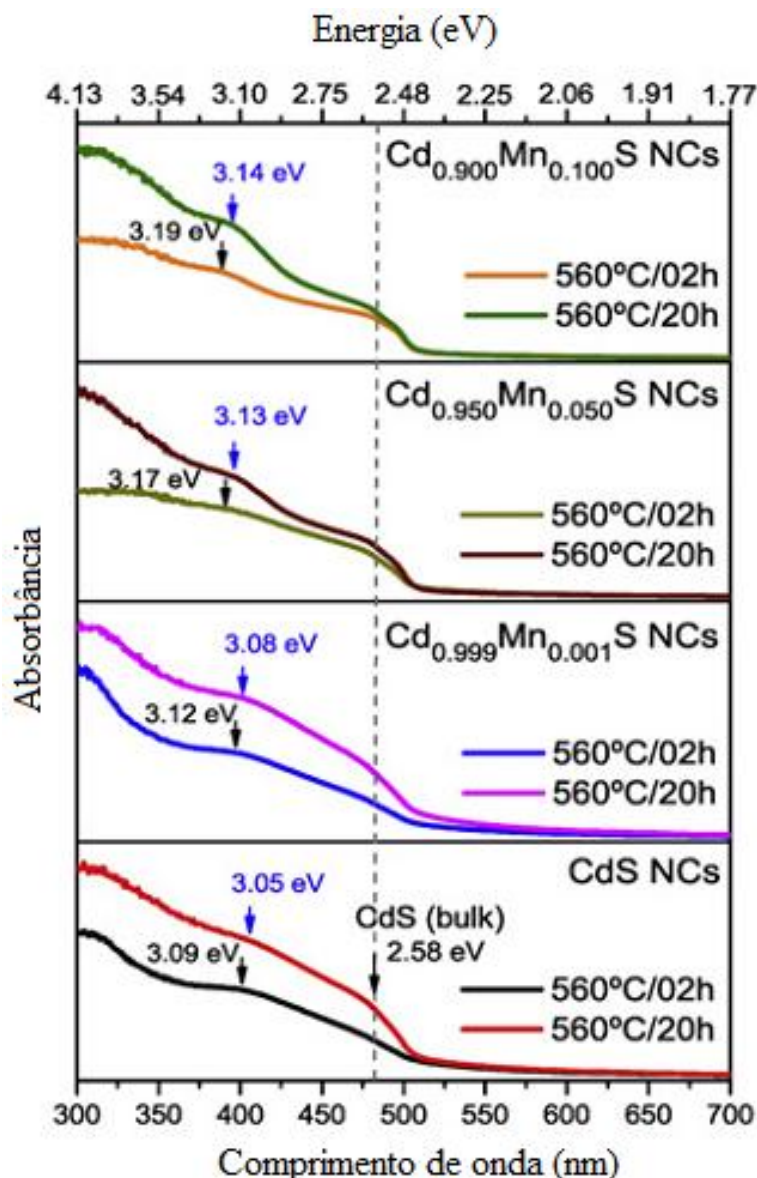


Figura IV.4.2. (a) Espectros de AO dos NCs de $Cd_{1-x}Mn_xS$ inseridos na matriz vítrea SNAB com concentrações $x=0.000, 0.001, 0.050$ e 0.100 . Os picos de AO demonstram regimes de confinamento quântico e distribuições de tamanho relativamente estreitas. O deslocamento de energia dos picos de AO indicam a incorporação de Mn^{2+} nas nanopartículas.

Os espectros EPR mostrados na Figura IV.4.3a para amostras selecionadas SNAB: $Cd_{1-x}Mn_xS$, com $x = 0.001, 0.050$ e 0.100 , apresentam transições bem definidas entre uma estrutura de sexteto inserida em um largo sinal de background que é típico para estados de elétron livre com spin $S = \pm 1/2$. Estes seis sub-níveis são associados com os números quânticos magnéticos $M_s = \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ que ocorrem em transições induzidas pela

interação de troca fina quando os íons Mn^{2+} estão presentes em uma amostra. Outra estrutura de sexteto muito mais fraca ocorre devido ao acoplamento de interação hiperfina entre o spin dos elétrons localizados ($S = 1/2$) com o spin nuclear ($I = 5/2$) dos íons Mn^{2+} incorporados nas amostras dopadas. Entre elas, existem seis linhas de EPR bem definidas com desdobramento de interação fina descrito pelo sinal S_I e atribuído a uma concentração diluída de íons Mn^{2+} que substituí os íons Cd^{2+} dentro do NC. Entretanto, o segundo conjunto de estrutura sexteto de EPR descrito pelo sinal S_{II} é devido aos íons Mn^{2+} localizados em sítios (cristalograficamente distorcidos) próximos da superfície do NC.

A Figura IV.4.3b mostra outra intensificação na intensidade do sinal EPR, que pode ser associada a concentração aumentada de íons Mn^{2+} . A maior densidade de Mn produz a maior intensidade EPR, que é observada para as amostras submetidas ao tratamento térmico por 20 h. Em adição, a intensidade EPR, pode ser reforçada devido a migração de uma fração dos íons magnéticos a partir da matriz vítrea para a superfície dos NCs, um efeito que também aumenta a intensidade do largo sinal background de EPR devido a interação Mn-Mn.

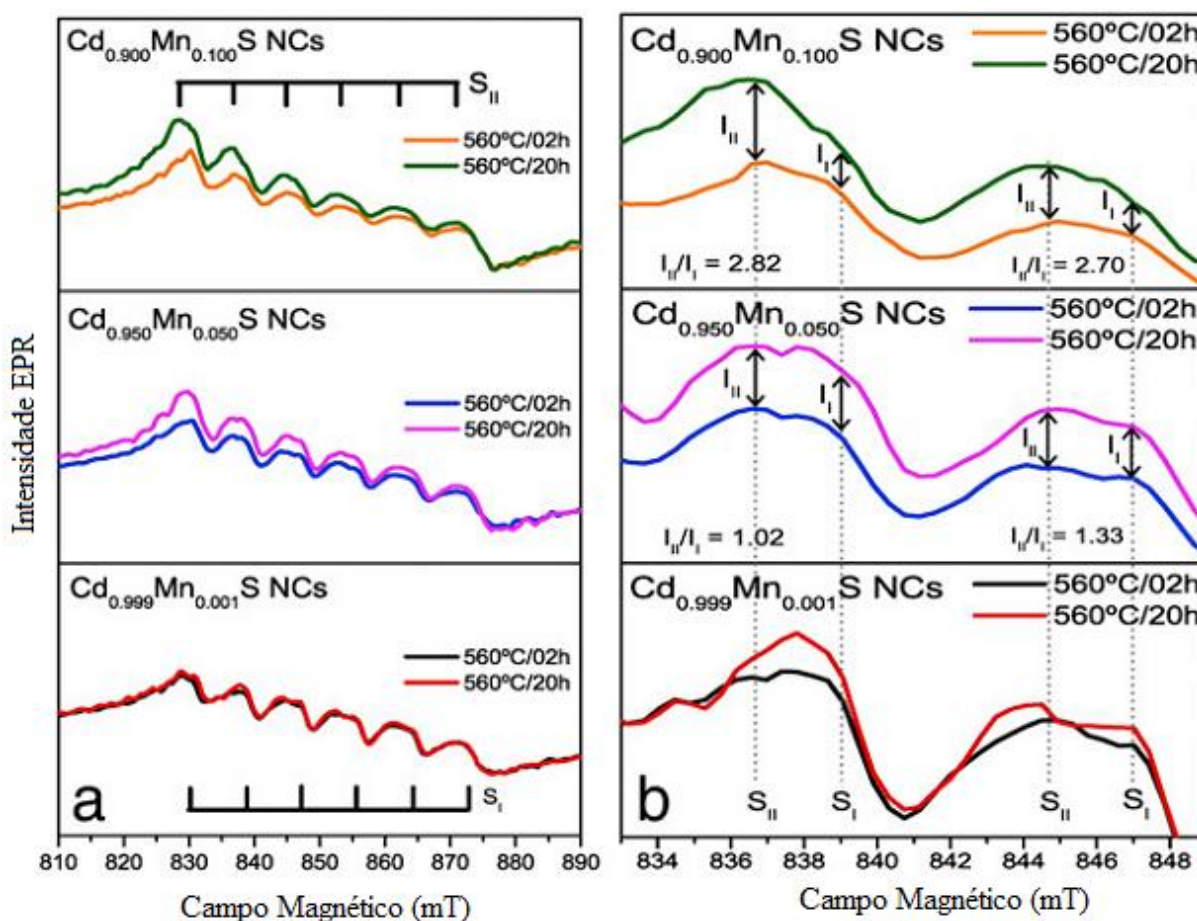


Figura IV.4.3. (a) Espectros de EPR em temperatura ambiente de NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ selecionados que estão inseridos na matriz vítrea SNAB e com concentração $x = 0.001, 0.050$ e 0.100 . Painel (b) mostra uma ampliação em dois picos EPR, entre 835 e 850 mT, a fim de observar as diferenças de intensidade marcadas como I_{II} e I_I .

Uma ampliação em dois picos de EPR, entre 835 e 850 mT, apresentado na Fig. IV.4.3b mostra a intensificação de todas as linhas EPR para os maiores tempos de recozimento. Entretanto, a intensidade EPR I_{II} (íons Mn^{2+} da superfície) aumenta enquanto a intensidade I_I (íons Mn^{2+} do núcleo) diminui em ambas as amostras com concentrações nominais $x = 0.050$ e $x = 0.100$, quando o tempo de recozimento aumenta de 2 h para 20 h. O aumento na razão entre as intensidades, I_{II}/I_I , confirma a migração de uma fração de íons Mn^{2+} incorporados no núcleo do NC para uma região da superfície.

A energia necessária para substituir um Cd^{2+} por um Mn^{2+} no cristal, usualmente referida como a “energia de formação”, é maior para os NCs de menor tamanho (ERWIN et al., 2005). Consequentemente, íons Mn^{2+} em lugares menos estáveis dentro dos NCs de $Cd_{1-x}Mn_xS$ são movidos para uma região da interface em um processo de minimização da energia que promove a difusão de uma fração das impurezas a partir do núcleo (sinal S_I) para regiões com maiores energias de ligação próxima da superfície (DALPIAN and CHELIKOWSKY, 2006), gerando do sinal EPR S_{II} . A habilidade dos íons Mn^{2+} migrar através do NC é completamente razoável, pois o raio iônico desta impureza magnética (83 pm) é menor que o raio iônico do íon de Cd^{2+} (95 pm). Este mecanismo parece ser uma propriedade geral intrínseca de impurezas (ou defeitos) em NCs semicondutores (DALPIAN and CHELIKOWSKY, 2006), em que a forma e a estrutura cristalina do NC determinam qual superfície é mais favorável para a ligação da impureza; estas faces são os planos cristalinos (0001) do CdS com estrutura cristalina wurtzita (ERWIN et al., 2005). Portanto, como mostrado na Fig IV.4.3b, o aumento na razão I_{II}/I_I entre os picos EPR confirma processo de migração controlada pelo tratamento térmico das amostras.

IV.5 Controle da luminescência emitida por nanocristais de $Cd_{1-x}Mn_xS$ em uma matriz vítrea: concentração x e recozimento térmico

Nos últimos anos, o estudo de nanocristais (NCs) semicondutores magnéticos diluídos (DMS), crescidos em muitos diferentes materiais hospedeiros e por uma grande variedade de métodos (NAG et al., 2007; TRIPATHI et al., 2007; ZHOU et al., 2006), tem aumentado consideravelmente. Essa intensificação é motivada principalmente pelas potenciais aplicações tecnológicas em uma enorme quantidade de áreas, tais como: spintrônica, medicina, dispositivos magneto-ópticos, computação quântica e outras (ERWIN et al., 2005; NORRIS et al., 2008; OHNO, 1998) Todas essas aplicações são somente possíveis devido às

incomparáveis propriedades ópticas e magnéticas dos NCs DMS. Entre os DMS, os NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ são alvo de intensa investigação, especialmente devido à forte dependência da interação de troca sp-d sobre a fração molar de dopagem x (COUNIO et al., 1998; JUN et al., 2002; NA et al., 2006).

Nesse trabalho, nós investigamos as propriedades ópticas e magnéticas de NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ que foram sintetizados em uma matriz vítrea pelo método de nucleação-fusão, como detalhadamente descrito na Referência (DANTAS et al., 2008). Fotoluminescência (PL), ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e microscopia de força magnética (MFM) foram utilizadas para completar esta tarefa. No melhor do nosso conhecimento, este é provavelmente o primeiro estudo que relaciona as propriedades luminescentes à difusão de íons de Mn^{2+} a partir do núcleo para uma posição próxima da superfície dos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ que foram crescidos em uma matriz vítrea. Esse processo de difusão no interior dos NCs pode ser considerado como um mecanismo de *autopurificação* (DALPIAN and CHELIKOWSKY, 2006). Em adição, existe também a difusão de íons de Mn^{2+} a partir da matriz hospedeira em direção aos NCs que depende do recozimento térmico das amostras.

A discriminação entre impurezas localizadas dentro do volume ou na superfície dos NCs não é uma tarefa simples e pode ser realizada apenas por poucas técnicas experimentais (NAG et al., 2007). Em particular para NCs dopados com íons de Mn^{2+} , a técnica de EPR é capaz de revelar as interações de spin sensíveis ao ambiente local da impureza (KENNEDY et al., 1995).

Embora uma explicação detalhada sobre a síntese dos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ é dada na Referência (DANTAS et al., 2008), alguns detalhes são descritos aqui. Os NCs foram sintetizados em uma matriz vítrea (denominada SNAB) com a concentração x de Mn^{2+} variando de acordo com a quantidade de Cd^{2+} a partir de 0 até 10%. Para a preparação da amostra, primeiro nós fundimos o pó da mistura em um cadinho de alumina a 1200 °C por 30 minutos. Então, a mistura fundida foi rapidamente resfriada até a temperatura ambiente. Em um segundo estágio, o recozimento térmico da matriz vítrea (previamente fundida) foi realizado a 560 °C por várias horas a fim de intensificar a difusão dos íons de Cd^{2+} , Mn^{2+} e S^{2-} no interior da matriz hospedeira. Como um resultado, duas classes de NCs foram formadas no ambiente vítreo, CdS e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$.

Em outras amostras que foram sintetizadas pelo mesmo método (DANTAS et al., 2008), espectros de absorção óptica (AO) (veja a Figura 1 da Referência (DANTAS et al., 2008)) confirmaram a formação de NCs com propriedades de confinamento quântico bem como com propriedades *bulk* (sem nenhum confinamento quântico), mesmo no resfriamento

rápido. Assim, neste trabalho, não há dúvidas que as amostras sintetizadas contêm dois bem definidos grupos (relacionado ao tamanho) de NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$: (i) nanocristais com propriedades de ponto quântico e (ii) nanocristais com propriedades *bulk*.

Os espectros de fotoluminescência (PL) foram adquiridos com um espectrofluorímetro (NanoLog – Horiba JY) excitando as amostras no limite da banda de AO dos NCs com propriedades *bulk*. A fim de investigar as modificações nos estados eletrônicos induzidas pela incorporação dos íons de Mn^{2+} , nós realizamos medidas de EPR para as amostras dopadas com Mn ($x \neq 0$) utilizando um espectrômetro de banda-K (24 GHz) altamente sensível. Os componentes deste espectrômetro são: fonte de alimentação Varian 7 KW V-2500, bobina de baixa impedância (imã) Varian V-3900, controlador de campo magnético Bruker B-H15, ponte de micro-ondas Bruker banda-K ER 067 KG, cavidade da banda-K Bruker EPR, amplificador *lock-in* EG&G 7260 DSP, medidor de frequência de micro-ondas HP 5315A e amplificador de potência de áudio WattSom DBS 720 para guiar as bobinas de modulação de campo magnético. As imagens de microscopia de força magnética (MFM) foram medidas utilizando um microscópio Multimodo Nanoscope IIIa (Digital instruments – Veeco) para a amostra contendo NCs de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$ que foi submetida ao recozimento térmico por 20 h. Essas imagens foram obtidas a fim de confirmar a formação de nanopartículas magnéticas.

A Figura IV.5.1 mostra os espectros de PL em temperatura ambiente das amostras contendo NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com diferentes concentrações x nominais: 0; 0,005; 0,050 e 0,100. As amostras foram excitadas no limite da banda de AO dos NCs com propriedades *bulk* (510 nm), implicando que os elétrons estão ocupando o fundo da banda de condução (BC). Nossos resultados indicam claramente que trajetórias de decaimento não-radiativo estão presentes, além da recombinação radiativa dos pares elétron-buraco (E_{e-h}), confirmando que os níveis de energia Mn^{2+} ($^4\text{T}_1$), armadilha (1) e armadilha (2) estão ocupados por elétrons. Os aspectos de recombinação são bem descritos no diagrama ilustrado na Figura IV.5.1b, que mostra a emissão I entre os níveis $^4\text{T}_1$ e $^6\text{A}_1$, característicos do orbital d do íon de Mn^{2+} quando ele está substitucionalmente incorporado em semicondutores II–VI (ARCHER et al., 2007; BEAULAC et al., 2008c; ZHOU et al., 2006). Nesses materiais, os íons de Mn^{2+} podem ser substitucionalmente incorporados em dois sítios distintos: um no núcleo do NC (denominado como S_I) e outro próximo a superfície do NC (denominado como S_II) (DANTAS et al., 2008, 2009; SILVA et al., 2007; ZHOU et al., 2006)

As armadilhas (1) e (2) são níveis de defeitos atribuídos ao CdS (SMYNTYNA et al, 2007), cuja origens não são completamente claras até agora. Apesar da sua origem não tão clara, nós assumimos que estes dois níveis de defeitos estão possivelmente relacionados a

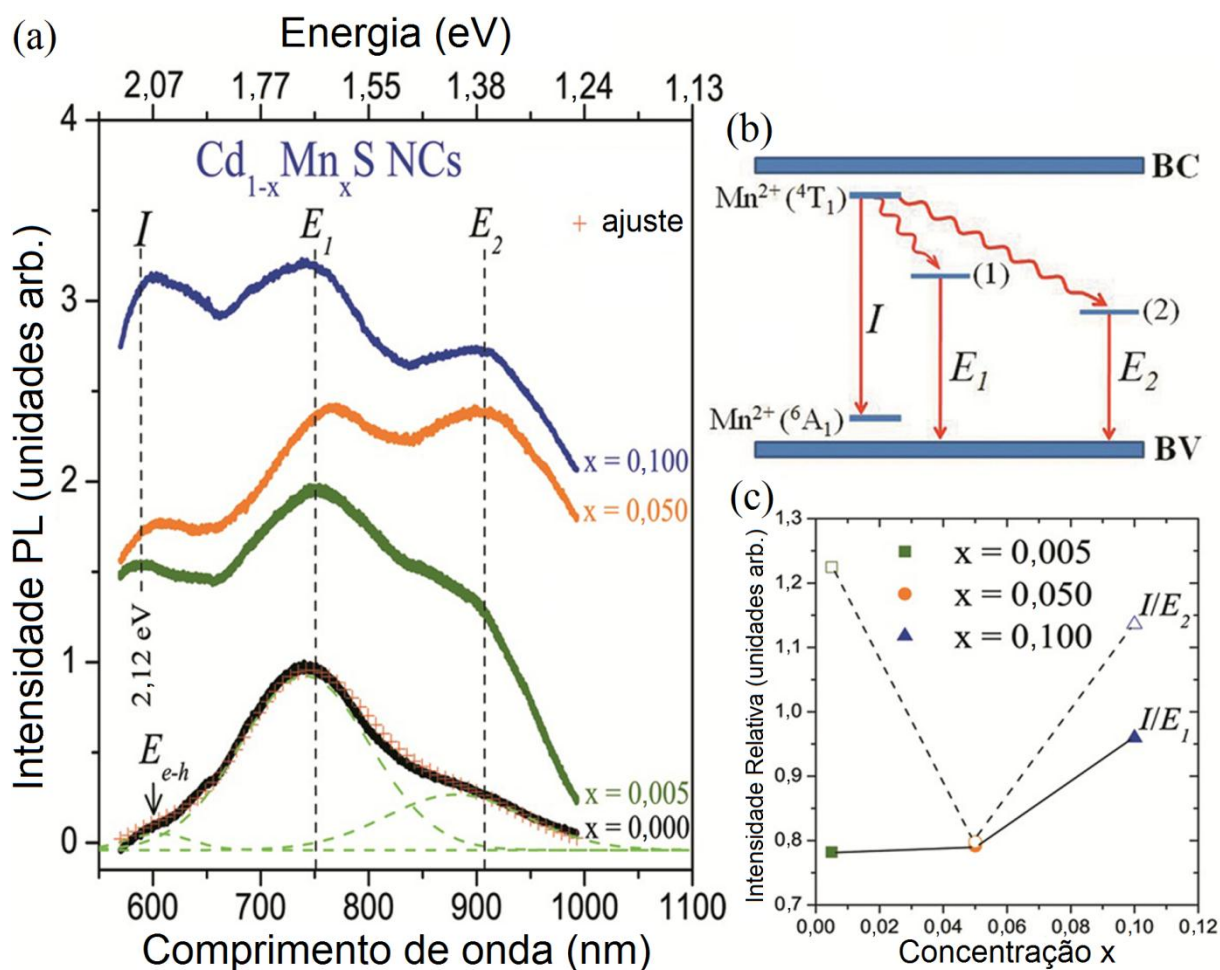


Figura IV.5.1. (a) Espectros de PL a temperatura ambiente dos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (não recozidos) inseridos na matriz vítrea SNAB referentes as amostras com $x = 0; 0,005; 0,050$ e $0,100$. (b) Diagrama esquemático mostrando as recombinações radiativas I , E_1 e E_2 por setas retas. As transições não-radiativas a partir do nível 4T_1 para os níveis de armadilha (1) e (2) são representadas por seta ondulada. (c) Intensidades relativas entre as emissões I e E_1 (linha sólida) e as emissões I e E_2 (linha tracejada).

centros de divacâncias $V_{\text{Cd}}-V_{\text{S}}$ com diferentes orientações, em analogia com estudos realizados para NCs de CdSe com estrutura hexagonal wurtzita (BABENTSOV et al., 2005), um material que apresenta uma grande similaridade com o nosso. Foi mostrado que existem duas divacâncias energeticamente diferentes: uma orientada ao longo do c hexagonal (atribuída à armadilha (1)) e outra orientada ao longo da direção basal à ligação Cd-Se (atribuída à armadilha (2)). Este modelo de divacância pode também ser usado para explicar as origens das duas armadilhas profundas (1) e (2) em NCs de CdS com estrutura hexagonal wurtzita, bem como em NCs DMS de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Estas considerações são completamente razoáveis, uma vez que a estrutura wurtzita é uma fase comum para NCs de CdS em uma matriz vítrea (CHENG et al., 2006; XUE and ZHAO, 2009) e para NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($0 < x \leq 0,500$) (JAIN, 1991).

A partir destas duas armadilhas, existem as emissões E_1 e E_2 que podem ser observadas na Figura IV.5.1a para todas as amostras. Os espectros de PL dos NCs de CdS ($x = 0,000$) foram ajustados por três componentes gaussianas associadas com estas emissões (E_1 e E_2), bem como com a recombinação radiativa dos pares elétron-buraco (E_{e-h}). Está claro que as emissões E_1 e E_2 são mais intensas do que a emissão E_{e-h} , mostrando que neste sistema existe uma alta probabilidade dos níveis de armadilha (1) e (2) serem ocupados por elétrons a partir do fundo da BC.

Figura IV.5.1a também mostra a existência de uma sobreposição entre as emissões E_{e-h} e I para os NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com $x = 0,005$; $0,050$ e $0,100$. Esta banda sobreposta é mais intensa do que a banda de emissão E_{e-h} observada para os NCs de CdS. Como a quantidade de íons de Mn^{2+} nos NCs é muito pequena, é razoável assumir que o aumento na concentração x não altera a probabilidade dos níveis de armadilha (1) e (2) serem ocupados por elétrons, bem como a probabilidade da emissão E_{e-h} ocorrer. Assim, nós concluímos que a maior contribuição da banda sobreposta pode ser atribuída à emissão do íon de Mn^{2+} (${}^4\text{T}_1 - {}^6\text{A}_1$), ou seja, a emissão I .

Esta emissão (I) foi observada ser suprimida para NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ em uma solução coloidal devido à presença de processos não-radiativos quando os íons de Mn^{2+} estão incorporados no sítio S_{II} (ZHOU et al., 2006). Assim, a forte emissão I nos espectros de PL dos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (ver Figura IV.5.1a) fornece evidência de que os íons de Mn^{2+} estão substitucionalmente localizados no núcleo das nanopartículas, ou seja, no sítio S_{I} . A Figura IV.5.1c mostra o comportamento da intensidade relativa entre as emissões I e E_1 (I/E_1) e as emissões I e E_2 (I/E_2) para diferentes concentrações x . Aqui, novamente, é assumido que o aumento na concentração x não altera as probabilidades das emissões E_1 , E_2 e E_{e-h} ocorrer. Assim, o aumento na intensidade relativa I/E_1 mostra que o aumento na concentração x favorece a incorporação dos íons de Mn^{2+} no núcleo do NC (S_{I}). Por outro lado, a curva de intensidade relativa I/E_2 apresenta uma forma completamente diferente, onde a diminuição de I/E_2 é seguida por um aumento na concentração x . Este comportamento pode ser entendido levando em conta os processos não-radiativos, em que a transferência de elétrons ocorre a partir do nível ${}^4\text{T}_1$ para os níveis de armadilha (1) e (2), como esquematicamente ilustrado na Figura IV.5.1b por setas onduladas. Os valores I/E_2 são maiores que I/E_1 para $x = 0,005$ e $0,100$ indicando que existem menores transferências de energia (via elétrons) para a armadilha (2) do que para a armadilha (1) para estas duas concentrações x . Em contraste para a concentração $x = 0,050$, as transferências de energia a partir do nível ${}^4\text{T}_1$ para os níveis de armadilha (1) e (2) são praticamente iguais. Estes resultados indicam que possivelmente existe

competição, dependente da concentração x , entre as transferências de elétrons a partir do nível 4T_1 para os níveis de armadilha.

A fim de investigar o comportamento da luminescência dependente da temperatura, nós obtivemos espectros de PL em várias temperaturas (300, 120, 80 e 10 K) para a amostra com NCs de $\text{Cd}_{0,950}\text{Mn}_{0,050}\text{S}$. Figura IV.5.2 apresenta estes resultados, em que os espectros de PL foram normalizados para comparação. É claramente observado nestes espectros que a diminuição na temperatura provoca um aumento na intensidade da banda sobreposta (formada pelas emissões E_{e-h} e I), enquanto acontece uma diminuição na sua largura. Não foi possível separar estas duas emissões ao diminuir a temperatura, indicando que elas estão muito próximas nos espectros PL. Adicionalmente, as intensidades de ambas as emissões relacionadas às divacâncias (E_1 e E_2) são aproximadamente suprimidas, mostrando que as transições não-radiativas a partir da banda de condução para os níveis de armadilha quase desaparecem. Estes eventos fornecem evidência adicional de que as emissões E_1 e E_2 estão relacionadas a defeitos intrínsecos dos NCs, presumidamente os centros de divacâncias $V_{\text{Cd}}-V_{\text{S}}$.

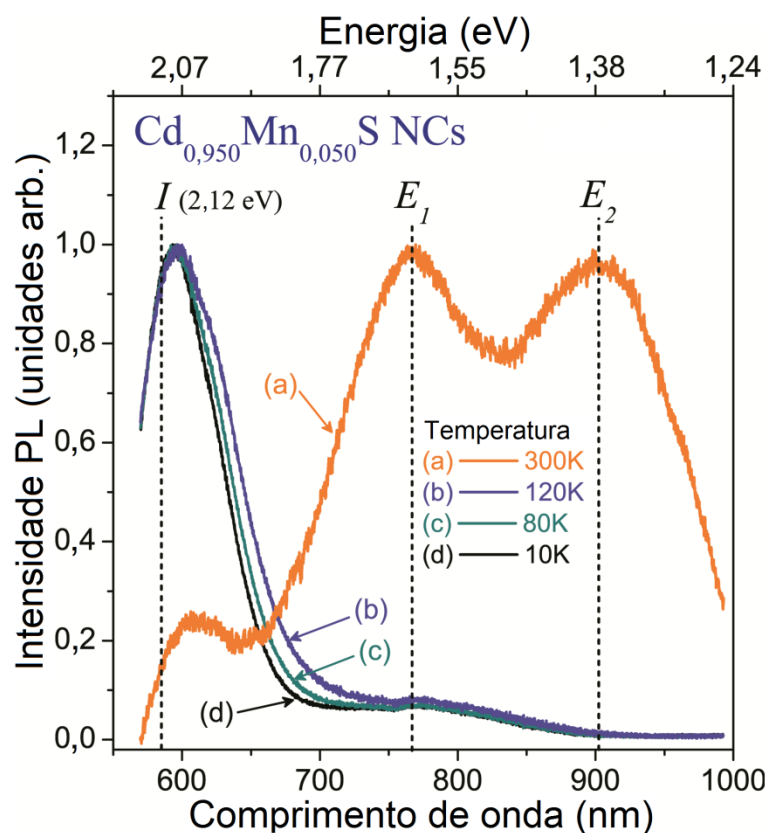


Figura IV.5.2. Espectros de PL normalizados da amostra contendo NCs de $\text{Cd}_{0,950}\text{Mn}_{0,050}\text{S}$ em várias temperaturas (300, 120, 80 e 10 K).

A seguir, nós investigaremos a difusão dos íons de Mn^{2+} nos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ que ocorre com o aumento na concentração x , bem como durante o recozimento térmico da

amostra. Quando existe uma pequena concentração x nos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (por exemplo, $x = 0,005$), a distância média entre os íons magnéticos é limitada, permitindo que eles continuem no sítio S_I (núcleo do NC). Obviamente, a distância média entre os íons de Mn^{2+} incorporados nos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ diminui com o aumento na concentração x , favorecendo a difusão destes íons magnéticos a partir do núcleo do NC (sítio S_I) para uma posição próxima a superfície do NC (sítio S_{II}) ou para aglomerados de Mn. Assim, o comportamento da intensidade relativa I/E_1 em função da concentração x (mostrado na Figura IV.5.1c) pode ser explicado levando em conta o método de síntese, onde o resfriamento rápido da mistura fundida até a temperatura ambiente limitou a difusão de impurezas através dos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, resultando em uma grande densidade dos íons de Mn^{2+} no sítio S_I .

A fim de investigar a difusão dos íons de Mn^{2+} que ocorre durante o crescimento dos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, um recozimento térmico foi realizado a 560 °C por várias horas nas amostras com concentração $x = 0,100$. Neste estágio, a difusão dos íons de Cd^{2+} , Mn^{2+} e S^{2-} na matriz hospedeira é favorecida ocorrendo a nucleação e o crescimento dos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, incluindo aqueles que já haviam sido formados durante o resfriamento rápido.

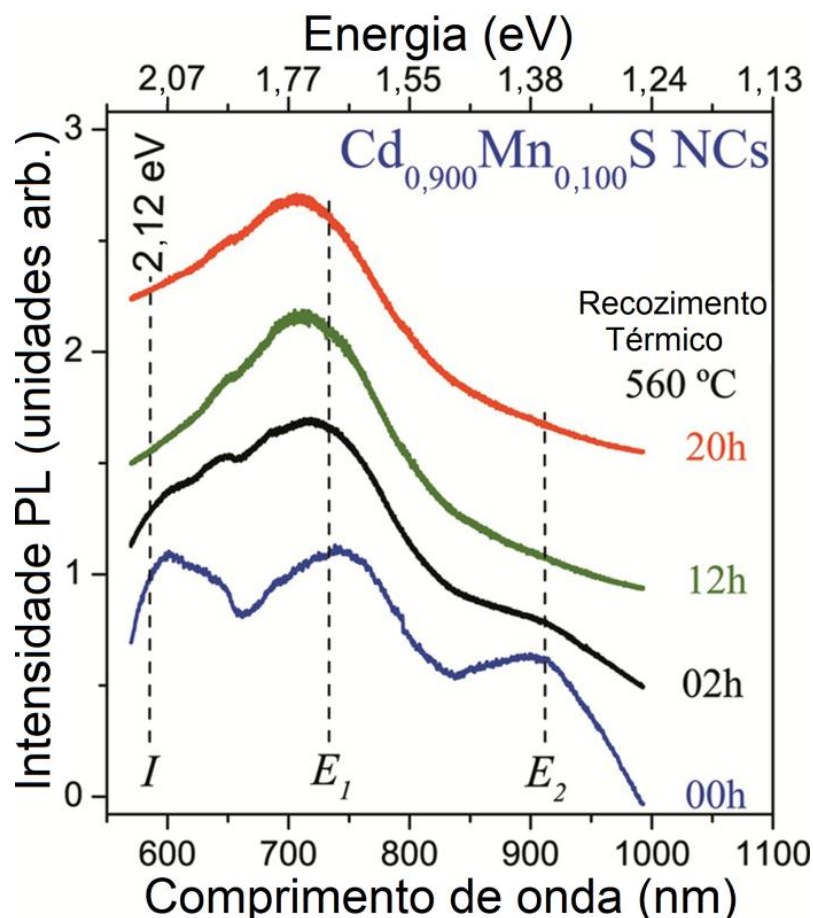


Figura IV.5.3. Espectros de PL a temperatura ambiente das amostras contendo NCs de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$ que foram submetidas ao recozimento térmico por 00 h (como sintetizada), 02 h, 12 h e 20 h.

Além disso, pode haver uma difusão dos íons de Mn^{2+} a partir do núcleo (S_I) para uma posição próxima da superfície (S_{II}) dos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, que pode ser monitorada pelos espectros de PL associados com os espectros de EPR.

A Figura IV.5.3 mostra os espectros de PL em temperatura ambiente das amostras que contém NCs de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$ que foram submetidas ao recozimento térmico por 00 h (como sintetizada), 02 h, 12 h e 20 h. Nestes espectros, a transição I é mais claramente observada para a amostra que não foi recozida (tempo de 00 h), confirmando que inicialmente havia uma maior quantidade dos íons de Mn^{2+} substitucionalmente incorporados no núcleo do NC. Entretanto, após o recozimento térmico a 560°C por várias horas ($t = 02, 12$ e 20 h), a intensidade da banda I diminui e é quase suprimida para $t \geq 12$ h. Isto indica que a difusão dos íons de Mn^{2+} a partir do sítio S_I para o sítio S_{II} ocorreu. Ao mesmo tempo, a emissão E_2 é também suprimida, indicando que o recozimento térmico favorece a emissão a partir do nível de armadilha (1). Este comportamento dá evidência de que, durante o recozimento térmico, as divacâncias relacionadas à emissão E_2 difundem mais facilmente através dos NCs do que àquelas associadas com a emissão E_1 . Esta explicação é suportada por mecanismos de *autopurificação* (DALPIAN and CHELIKOWSKY, 2006), onde os NCs semicondutores podem ser purificados devido à difusão dos seus defeitos (ou impurezas). Portanto, mesmo em uma alta temperatura de recozimento (560°C), é evidente que a habilidade de uma divacância ($V_{\text{Cd}}-V_{\text{S}}$) difundir através de um NC semiconductor com estrutura wurtzita depende da sua orientação cristalográfica. Entretanto, um mecanismo detalhado que explica

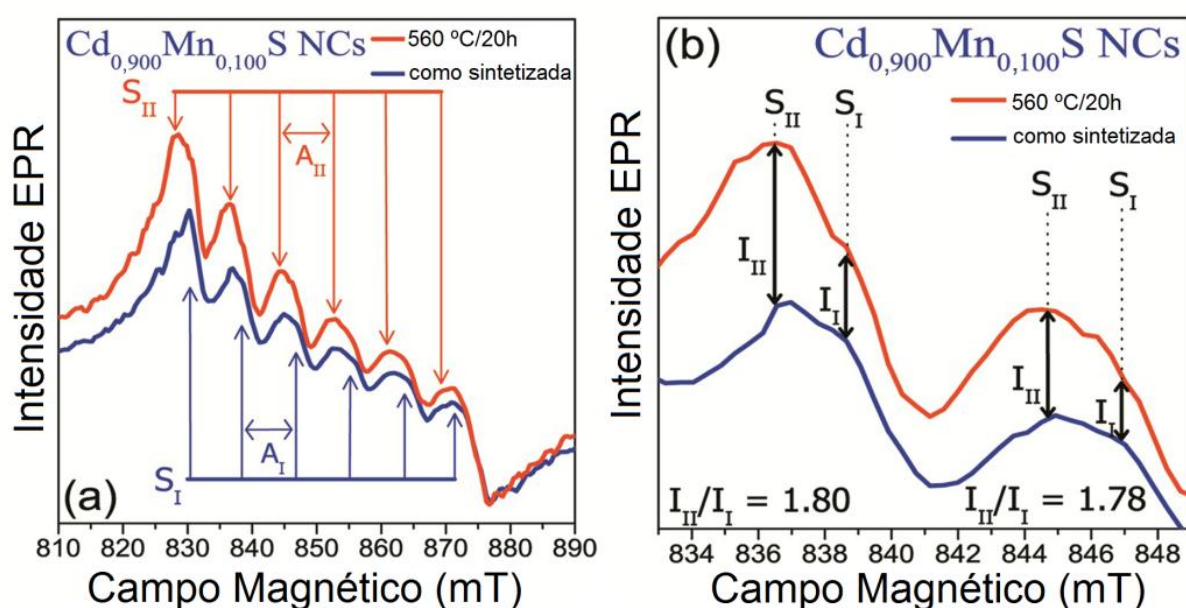


Figura IV.5.4. (a) Espectros de EPR a temperatura ambiente das amostras contendo NCs de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$ que foram submetidas ao recozimento térmico por 00 h (como sintetizadas) e 20 h. (b) As respectivas razões entre as intensidades III e II para uma região selecionada do espectro de EPR.

este comportamento não é claramente conhecido até agora.

É bem conhecido que as interações de spin são muito sensíveis ao ambiente local da impureza. Assim, a técnica de EPR é completamente capaz de distinguir os íons de Mn^{2+} que estão incorporados no núcleo daqueles que estão na superfície dos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (NORRIS et al., 2008). A fim de confirmar a difusão dos íons de Mn^{2+} durante o recozimento térmico, nós obtivemos espectros de EPR para as amostras com tempos de 00 h (como sintetizada) e 20 h, como mostrado na Figura IV.5.4a. A Figura IV.5.4a mostra que um bem resolvido sexteto de EPR é realmente formado pela sobreposição de dois sinais sextetos S_I e S_{II} atribuídos aos íons de Mn^{2+} incorporados em diferentes sítios dos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Obviamente, nestes espectros de EPR existem contribuições dos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com propriedades de confinamento quântico bem como com propriedades *bulk*. Estes sinais sextetos originam a partir da interação hiperfina entre o spin eletrônico ($S = 5/2$) e o spin nuclear ($I = 5/2$) dos íons de Mn^{2+} incorporados nos NCs. As seis bem definidas linhas de EPR com desdobramento de interação hiperfina, denominadas como sinal S_I , são atribuídas aos íons de Mn^{2+} substitucionalmente incorporados no núcleo do NC. Enquanto que o segundo conjunto de estruturas (sexteto) de EPR, com desdobramento hiperfino de sinal S_{II} , é devido aos íons de Mn^{2+} que estão incorporados na casca do NC de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, em sítios distorcidos cristalograficamente próximos da superfície da nanopartícula. Esta análise vem sendo confirmada através de simulações espectrais de EPR em diversos estudos relacionados à NCs dopados com Mn^{2+} (ZHOU et al., 2006; SILVA et al., 2007; DANTAS et al., 2009), incluindo em outras amostras com NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ que foram sintetizadas pelo mesmo método usado neste trabalho (DANTAS et al., 2008).

As simulações espectrais de EPR são baseadas na teoria da perturbação dependente do tempo (DANTAS et al., 2008; SILVA et al., 2007; DANTAS et al., 2009), em que o Hamiltoniano de spin é $\hat{H} = \hat{H}_z + \hat{H}_0$. $\hat{H}_z = \mu_e \hat{S} \cdot g_e \cdot \vec{B}$ é o termo de Zeeman, onde μ_e , g_e e $\vec{B}$ são o magneton de Bohr, o fator de Landé e o campo magnético aplicado, respectivamente. O segundo termo do Hamiltoniano de spin é $\hat{H}_0 = D[S_z^2 - S(S+1)/3] + E(S_x^2 - S_y^2) + A\hat{S} \cdot \hat{I}$, onde os primeiros dois termos descrevem o desdobramento de estrutura fina a campo magnético nulo devido à interação spin-spin dos elétrons, que é diferente de zero somente em ambientes com simetrias menores do que a cúbica. O terceiro termo ($A\hat{S} \cdot \hat{I}$) origina a partir da interação hiperfina entre os spins eletrônico e nuclear, levando ao observado padrão de seis linhas. Uma vez que as constantes de interação A , D e E dependem fortemente do campo cristalino local em torno das posições dos íons de Mn^{2+} , o espectro de EPR varia quando a

simetria cristalina local do íon de Mn^{2+} muda a partir do núcleo (S_I) para a casca (S_{II}) do NC de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. A partir dos espectros de EPR mostrados na Figura IV.5.4, nós obtivemos as seguintes constantes hiperfina para cada sítio: $A_{S_I} = 8.1 \text{ mT}$ (núcleo) e $A_{S_I} = 8.4 \text{ mT}$ (superfície). O fato de que a constante hiperfina para a superfície do NC ser maior do que aquela para o núcleo do NC também reforça nossa análise, uma vez que existem diferentes campos cristalinos em cada sítio (S_I e S_{II}), em acordo com valores obtidos para semicondutores do grupo II-VI dopados com Mn (DANTAS et al., 2009; NORRIS et al., 2008; SILVA et al., 2007; ZHOU et al., 2006).

A intensidade alargada do sinal de EPR, mostrada na Figura IV.5.4a, tem uma contribuição devido a maior concentração x dos íons de Mn^{2+} e a elevada densidade de NCs de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$ que estão nas amostras submetidas ao recozimento térmico por 20 h. Em adição, a intensidade do sinal de fundo (*background*) largo é aumentada devido ao acúmulo dos íons de Mn^{2+} na superfície dos NCs, causando uma intensificação das interações Mn-Mn. Figura IV.5.4b mostra, para uma região selecionada dos espectros de EPR, que as razões entre as intensidades I_{II} e I_I são maiores que um. Estes resultados não deixam dúvidas de que, durante o recozimento térmico, a difusão dos íons de Mn^{2+} aconteceu a partir do núcleo (S_I) para uma posição próxima a superfície (S_{II}) dos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. A difusão dos íons de Mn^{2+} através dos NCs é conhecida como um mecanismo de *autopurificação*, que é uma propriedade intrínseca das impurezas (ou defeitos) em NCs semicondutores (DALPIAN and CHELIKOWSKY, 2006). Como o raio iônico do Mn^{2+} é menor que o raio iônico do Cd^{2+} , é completamente razoável que esta difusão ocorra dentro dos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. A predominância do sinal S_{II} sobre o sinal S_I nos espectros de EPR, mostrados na Figura IV.5.4, é explicada por este fenômeno de difusão. Estes resultados provam que a difusão dos íons de Mn^{2+} nos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ pode ser controlada pelo recozimento térmico. Além disso, nós confirmamos, pela primeira vez para NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ crescidos em uma matriz vítrea, que a característica emissão dos íons de Mn^{2+} (${}^4T_1-{}^6A_1$) ocorre somente quando esta impureza magnética está incorporada no núcleo do NC. Processos não-radiativos suprimem esta emissão quando os íons de Mn^{2+} estão localizados próximo a superfície do NC. Comparando estes resultados com aqueles da literatura (ZHOU et al., 2006), nós encontramos que este comportamento é independente do material hospedeiro no qual os NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ estão inseridos.

A Figura IV.5.5 apresenta as imagens de MFM em temperatura ambiente da amostra com NCs de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$ que foi submetida ao recozimento térmico por 20 h, onde nós

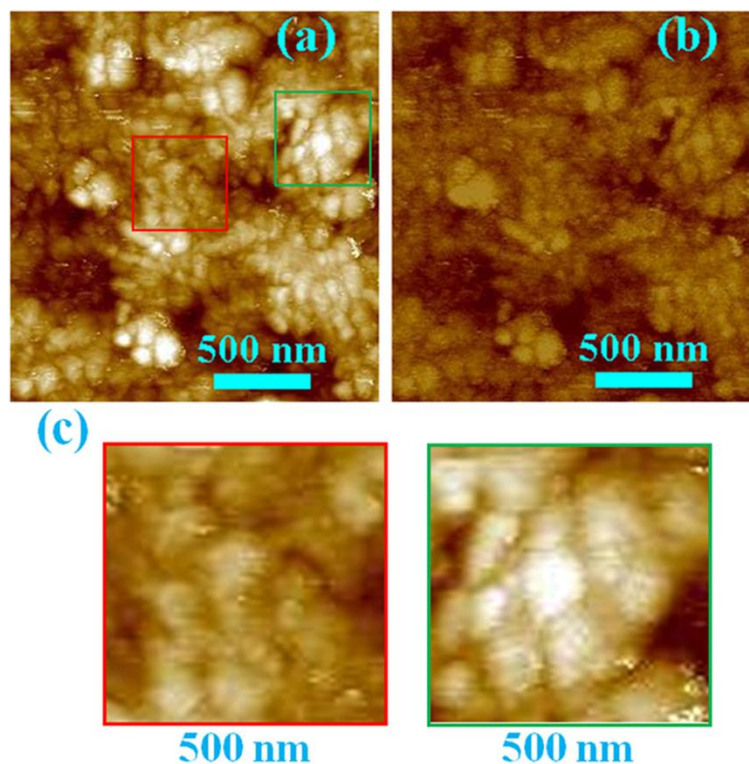


Figura IV.5.5. Imagens de MFM da amostra contendo NCs de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$ que foi submetida ao recozimento térmico a $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 20 h, mostrando uma alta densidade de nanopartículas. Em (a) o sinal das interações magnéticas é influenciado pela topografia da amostra; em (b) esta influência é nula pois a ponta magnética está elevada 50 nm com relação a superfície da amostra; em (c) é mostrado as ampliações dos quadrados (vermelho e verde) que estão localizados a esquerda e a direita no painel (a).

confirmamos a alta densidade de nanopartículas com propriedades de confinamento quântico bem como com propriedades *bulk*. Na Figura IV.5.5a, a imagem de MFM é também influenciada pela topografia da amostra, enquanto que na Figura IV.5.5b existem apenas interações magnéticas, uma vez que ela foi medida com uma elevação de 50 nm da ponta magnética em relação à superfície da amostra. Estas imagens realmente confirmam a formação de NCs DMS de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$, em acordo com os espectros de EPR. As ampliações dos quadrados (vermelho e verde, ou da esquerda e da direita) da Figura IV.5.5a são mostradas na Figura IV.5.5c, onde é possível observar mais detalhes das nanopartículas.

Em uma configuração atrativa, os NCs têm magnetização em uma direção paralela à magnetização da ponta, resultando em áreas escuras da imagem de MFM. Entretanto, em uma configuração repulsiva, os NCs têm magnetização em uma direção antiparalela à magnetização da ponta, resultando em áreas claras da imagem de MFM. Portanto, a formação de campos claros e escuros relacionados a um único domínio de spin nos NCs de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$ é mostrada pelo claro contraste nestas imagens de MFM. Estes resultados confirmam a alta qualidade dos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ sintetizados, mostrando uma uniforme

distribuição dos momentos magnéticos totais em uma direção antiparalela à magnetização da ponta.

Em conclusão, nós obtivemos espectros de PL e de EPR bem como imagens de MFM dos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ que foram sintetizados com sucesso em uma matriz vítrea. Os dados de PL e de EPR mostraram que as propriedades luminescentes dos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ dependem das posições dos íons de Mn^{2+} que estão substitucionalmente incorporados nas nanopartículas. Foi observado que a emissão característica dos íons de Mn^{2+} (${}^4\text{T}_1-{}^6\text{A}_1$) ocorre somente quando esta impureza magnética está incorporada no núcleo do NC. Ao comparar nossos resultados com a literatura, nós encontramos que a supressão da emissão (${}^4\text{T}_1-{}^6\text{A}_1$), devido a difusão dos íons de Mn^{2+} a partir do núcleo para a superfície dos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, é independente do material hospedeiro. Além disso, o caráter dominante das transições a partir dos níveis de armadilhas, bem como as transições internas do Mn^{2+} , em relação à recombinação dos pares elétron-buraco foi evidenciado nos espectros de PL. Em adição, nós demonstramos que as propriedades luminescentes dos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ em uma matriz vítrea podem ser controladas pelas mudanças na concentração x e pelo recozimento térmico das amostras. A distribuição uniforme dos momentos magnéticos totais nas nanopartículas, observada nas imagens de MFM, confirmaram a alta qualidade dos NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Nós acreditamos que este trabalho fornece um significativo avanço no entendimento das propriedades ópticas e magnéticas dos NCs semicondutores II-VI dopados com íons magnéticos, especialmente quando eles estão inseridos em uma matriz vítrea hospedeira que é um material com grande estabilidade térmica.

IV.6. Dinâmica de portadores nos estados luminescentes de nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$: efeitos da temperatura e da concentração x

Nanopartículas (NPs) de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com confinamento quântico de tamanho pertencem à classe de pontos quânticos (PQs) semicondutores magnéticos diluídos (DMS), que vem sendo amplamente estudada nos últimos anos. Estes materiais têm propriedades únicas uma vez que seus portadores de carga estão localizados precisamente nos mesmos lugares dos íons Mn^{2+} (BEAULAC et al., 2008a) e assim podem ser usados em diversas aplicações tecnológicas, tais como diodos emissores de luz, dispositivos spintrônicos, ou lasers de comprimento de onda sintonizável (RATH et al., 2010; BHATTACHARYYA et al., 2010; YU et al., 2010; NORRIS et al., 2008). Neste contexto, NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ inseridas em

uma matriz vítrea emergem com potenciais candidatas para várias aplicações, dado que este material hospedeiro transparente é robusto e fornece uma excelente estabilidade para as nanoestruturas DMS. Portanto, as propriedades luminescentes e a dinâmica de portadores das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ devem ser compreensivamente entendidas a fim de alcançar as aplicações ópticas. Por exemplo, diferentes modelos baseados em equações de taxa podem ser utilizados para descrever a dependência com a temperatura da dinâmica de portadores das nanoestruturas DMS, tais como aquelas que têm sido aplicadas a poços quânticos semicondutores (BACHER et al., 1991), complexos de impureza-N em materiais III-V (FELICI et al., 2005) e PQs semicondutores automontados (SANGUINETTI et al., 1999).

É bem conhecido que as propriedades ópticas de NPs podem ser significativamente alteradas por interações entre as nanoestruturas e seu material hospedeiro, principalmente devido à formação de defeitos de superfície (BANYAI and KOCH, 1993; FREITAS NETO et al., 2010). Estes defeitos de superfície são fortemente dependentes do tamanho da NP e tornam-se mais importantes com o aumento da razão superfície-volume. Geralmente, a comparação entre as propriedades ópticas de PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ e seu correspondente material bulk é obtida em diferentes ambientes. No melhor do nosso conhecimento, este estudo é provavelmente o primeiro que investiga simultaneamente a dinâmica de portadores dos PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ e seus correspondentes nanocristais (NCs) com propriedades bulk, quando eles estão inseridos no mesmo material hospedeiro.

Neste estudo, NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ foram sintetizadas com sucesso em uma matriz vítrea pelo método de fusão-nucleação e investigadas por Absorção Óptica (AO), Microscopia de Força Magnética (MFM) e Fotoluminescência (PL). Uma detalhada discussão, baseada nos resultados PL, sobre a dinâmica de portadores nos estados luminescentes das NPs é também apresentada.

A matriz vítrea hospedeira para crescimento das NPs foi denominada como SNAB uma vez que sua composição nominal é: $40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 29\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%). As NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ foram sintetizadas com sucesso nesta matriz vítrea adicionando $2[\text{CdO} + \text{S}]$ (wt% da SNAB) e $x[\text{Mn}]$ (wt% de Cd), com $x = 0,0; 0,5; 5,0; \text{ e } 10\%$. Primeiro, a mistura na forma de pó foi fundida em um cadinho de alumina a 1200°C por 30 minutos. Em seguida, a mistura fundida foi resfriada rapidamente até a temperatura ambiente onde ocorre a difusão dos íons Cd^{2+} , Mn^{2+} e S^{2-} . Esta difusão resulta no crescimento das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ no ambiente vítreo da matriz SNAB.

Espectros de AO das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ foram obtidos em temperatura ambiente usando um espectrofotômetro UV-Vis-NIR de duplo feixe (Varian, Cary 500) operando na

faixa 1,55–4,96 eV (800–250 nm). Medidas de PL foram obtidas com um laser de comprimento de onda 405 nm ($\sim 3,06$ eV) focado sobre um ponto (~ 200 μm) com uma potência de excitação de 2,5 mW. A luminescência das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, na faixa de temperatura de 10 K até 300 K, foi coletada usando um espectrômetro USB4000 da Ocean Optics equipado com um detector de matriz CCD (TCD1304AP com elemento linear 3648) e com um filtro passa-alto em 435 nm. Imagens de MFM das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com $x = 0,100$ foram gravadas em temperatura ambiente com microscópio de varredura de sonda (Shimadzu, SPM-9600).

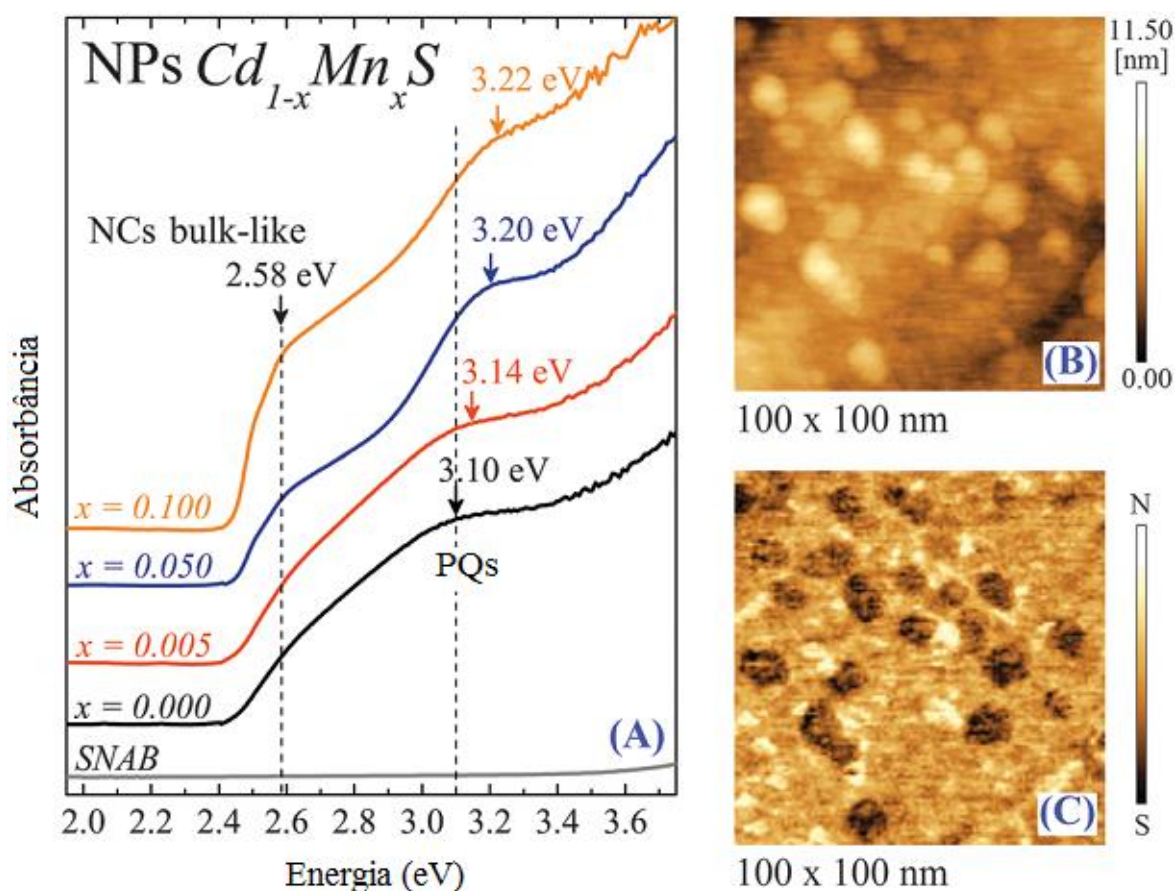


Figura IV.6.1. (a) Espectros AO em temperatura ambiente das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com diferentes concentrações x que estão inseridas na matriz vítrea SNAB. Os dois grupos de NPs (PQs e NCs bulk-like) são indicados pelas linhas tracejadas verticais. O espectro AO da matriz SNAB é também mostrado na parte debaixo para comparação. (b) Imagem MFM topográfica mostrando uma alta quantidade de $\text{Cd}_{0,90}\text{Mn}_{0,10}\text{S}$ na superfície da amostra e (c) a correspondente imagem MFM de fase (elevação de 30 nm), onde o contraste entre os polos magnéticos Norte (N) e Sul (S) identifica a orientação do momento magnético total das NPs DMS.

Espectros de AO a temperatura ambiente das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, com diferentes concentrações x , são mostrados na Figura IV.6.1a. A formação de dois grupos bem definidos de NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com tamanhos diferentes foi confirmada pelas duas bandas nos espectros AO. Como indicado na Figura IV.6.1a, estes dois grupos de NPs foram

denominados como: (i) PQs devido as suas propriedades de confinamento quântico provocadas por uma mudança na banda de energia em torno de ~ 3.0 eV; e (ii) NCs com propriedades bulk identificados pela ausência de confinamento quântico dado sua banda de AO fixa em torno de ~ 2.58 eV, um valor próximo ao gap de energia do CdS bulk (BRUS, 1984; GRAHN, 1999). Na parte debaixo da Figura IV.6.1a é mostrado o espectro AO da matriz vítrea SNAB, onde (em contraste) pode ser visto que sobre uma larga faixa espectral existe uma completa ausência de qualquer banda associada com NPs.

A Figura IV.6.1a mostra que os PQs de CdS não-dopados ($x = 0,000$) exibem uma energia de confinamento (E_{conf}), como indicada pelo pico da banda de AO, em $\sim 3,10$ eV. A partir deste valor e usando um modelo de confinamento baseado na aproximação da massa efetiva (FREITAS NETO et al., 2010; BRUS, 1984; GRAHN, 1999; DANTAS et al., 2008; FREITAS NETO et al., 2011a), o raio médio R dos PQs foi estimado pela expressão: $E_{conf} = E_g + \hbar^2 \pi^2 / 2\mu R^2 - 1,8e^2 / \epsilon R$, onde E_g é gap de energia do material bulk, μ é a massa efetiva reduzida, e é a carga elementar e ϵ é a constante dielétrica. A partir disto, um radio médio de $R \sim 2.0$ nm foi estimado para os PQs de CdS, assim confirmando o forte confinamento quântico de tamanho (GRAHN, 1999).

Além disso, o aumento na concentração x claramente induziu um *blue shift* na banda de AO dos PQs de $Cd_{1-x}Mn_xS$ a partir de $\sim 3,10$ eV ($x = 0,000$) até $\sim 3,22$ eV para a maior dopagem magnética ($x = 0,100$). Uma vez que estes PQs foram crescidos sobre condições de síntese idênticas dentro do ambiente vítreo, espera-se que eles tenham o mesmo tamanho médio. Com um resultado, não existem diferenças significantes nos confinamentos quânticos destes PQs que poderiam causar deslocamentos nos picos das bandas de AO. Assim, foi concluído que o *blue shift* observado no pico da banda de AO (Figura IV.6.1a) foi uma consequência das interações de troca sp-d entre elétrons confinados nos estados dos PQs e aqueles localizados nos estados parcialmente preenchidos do Mn^{2+} . Esta explicação é razoável uma vez que a substituição de Cd^{2+} por Mn^{2+} deve aumentar o gap de energia dos PQs de $Cd_{1-x}Mn_xS$ (FREITAS NETO et al., 2010). Em adição, é interessante notar a fraca interação de troca sp-d nos NCs de $Cd_{1-x}Mn_xS$ com propriedades bulk, pois sua banda de AO permanece em uma posição aproximadamente fixa ($\sim 2,58$ eV).

A Figura IV.6.1b apresenta a imagem MFM topográfica bidimensional (100×100 nm) da amostra com a maior dopagem magnética ($x = 0.100$). Como nos espectros AO, a imagem MFM topográfica confirma a formação de dois bem definidos grupos de NPs com raios médios diferentes: (i) $R \sim 2,1$ nm para os PQs, que está em bom acordo com o resultado

estimado a partir dos dados de AO ($R \sim 2.0$ nm); e (ii) $R \sim 10,0$ nm para os NCs com propriedades bulk, um valor próximo do limite da escala vertical da Figura IV.6.1b. Evidentemente, o raio de Bohr do éxciton no $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ bulk com dopagem magnética diluída deve ser próximo daquele do CdS bulk, que é em torno de $a_B \sim 3,1$ nm (GRAHN, 1999). Portanto, nós podemos concluir que os PQs com raio médio $R \sim 2,0$ nm estão sob um forte confinamento quântico, enquanto os NCs com propriedades bulk de raio médio $R \sim 10,0$ nm dificilmente exibem qualquer confinamento de tamanho (HARRISON et al., 2000).

Em adição, uma grande quantidade de NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ pode ser observada na Figura IV.6.1b, bem como na sua correspondente imagem MFM de fase mostrada na Figura IV.6.1c. Estas imagens revelam uma grande proximidade entre os dois grupos de NPs (PQs e NCs bulk-like), de maneira que um forte acoplamento entre suas funções de onda é esperado. Na Figura IV.6.1c, o sinal topográfico pode ser negligenciado uma vez que a imagem MFM de fase foi gravada com uma elevação de 30 nm a partir da superfície da amostra. Assim, a interação entre a ponta e a magnetização da NP induz o contraste observado nesta imagem MFM de fase. A área escura (área clara) é causada pela atração (repulsão) entre a ponta e a magnetização da NP que é representado pelo polo Sul (Norte) magnético na barra de escala vertical da Figura IV.6.1c. Evidentemente, a magnetização em cada NP (PQ ou NC com propriedade bulk) é causada pelas interações de troca sp-d dependente do tamanho, provando que os íons Mn^{2+} estão incorporados nas nanoestruturas DMS. A incorporação do íon Mn^{2+} nas NPs foi também confirmada por medidas e simulações de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) com outras amostras sintetizadas pelo mesmo método utilizado nesta pesquisa (DANTAS et al., 2008). Na Figura IV.6.1c, é interessante notar que existe uma relação entre o tamanho da NP e a direção do seu momento magnético: pequenas (grandes) NPs têm seu momento magnético orientado para o polo Norte (Sul).

As Figuras IV.6.2a e IV.6.2b apresentam, como exemplos, o efeito da temperatura sobre a luminescência das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com $x = 0,000$ e $0,050$. As emissões a partir dos dois grupos de NPs de $\text{Cd}_{0,950}\text{Mn}_{0,050}\text{S}$ com diferentes tamanhos, PQs e NCs com propriedades bulk, são claramente identificadas na Figura IV.6.2b pela presença de duas bandas PL bem definidas que estão em acordo com os espectros AO na Figura IV.6.1. Entretanto, na Figura IV.6.2a, uma banda PL pode ser observada com uma natureza complexa que é um resultado da sobreposição de várias emissões, incluindo aquelas a partir de defeitos profundos: denominados como (1) e (2) para os PQs, bem como (1)^b e (2)^b para os NCs bulk-like. Em um recente estudo de outras NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ similares com estrutura hexagonal wurtzita, foi demonstrada a existência de emissões a partir de dois níveis de armadilhas

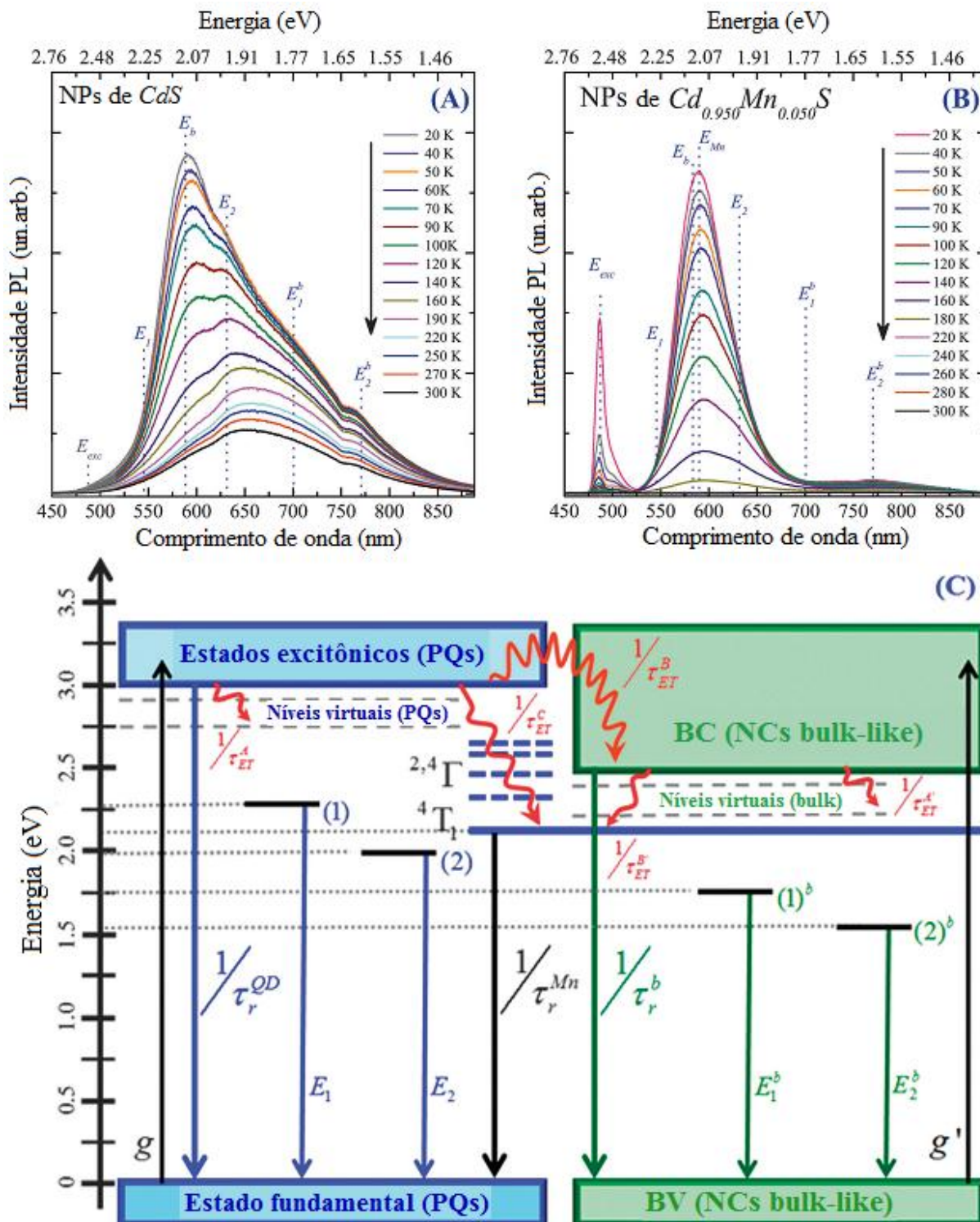


Figura IV.6.2. Espectros PL (a) das NPs de CdS ($x = 0,000$) e (b) das NPs de Cd_{0,950}Mn_{0,050}S em várias temperaturas, a partir de 20 K (no topo) até 300 K (parte inferior), como indicado pelas setas apontadas para baixo. Os aspectos de recombinação são representados no paine (c), onde as emissões a partir dos PQs e dos NCs bulk-like são claramente identificadas. Em adição, a emissão característica dos íons Mn²⁺ (${}^4T_1 - {}^6A_1$), $E_{Mn} \sim 2,12$ eV, quando eles estão substitucionalmente incorporados em semicondutores II-VI é também evidente. Na presente escala de energia, o nível 6A_1 dos íons Mn²⁺ está localizado no topo do estado fundamental do PQ.

relacionados à presença de defeitos profundos (FREITAS NETO et al., 2011b). A origem destes defeitos nas NPs de Cd_{1-x}Mn_xS (e NPs de CdS) com estrutura hexagonal wurtzita está

possivelmente relacionada a duas divacâncias $V_{Cd}-V_S$ energeticamente diferentes: uma orientada ao longo do eixo c hexagonal (atribuída a armadilha (1)) e a outra orientada ao longo da ligação Cd-S na direção basal (atribuída a armadilha (2)) (FREITAS NETO et al., 2011b). Além disso, a dependência com tamanho destes níveis de armadilha, (1) e (2), foi confirmada para NCs de CdSe (BABENTSOV et al., 2005), explicando as emissões observadas a partir delas nos PQs (E_1 e E_2) e nos NCs bulk-like (E_1^b e E_2^b) que estão inseridos em nossas amostras vítreas.

Nas Figuras IV.6.2a e IV.6.2b, todas as emissões são marcadas por linhas pontilhadas verticais, incluindo a emissão de éxciton ligado (E_{exc}) dos PQs bem como a recombinação do par elétron-buraco (E_b) dos NCs bulk-like. A emissão característica dos íons Mn^{2+} ($E_{Mn} \approx 2,12$ eV) entre os níveis ${}^4T_1 - {}^6A_1$ nas NPs de $Cd_{1-x}Mn_xS$ (com $x \neq 0,000$) é também evidenciada e representada na Figura IV.6.2c pela taxa $1/\tau_r^{Mn}$ (ZHOU et al., 2006; ARCHER et al., 2007; BEAULAC et al., 2008a). Os aspectos completos de recombinação destes espectros PL são bem descritos em um diagrama na Figura IV.6.2c, onde seis (sete) bandas de emissão podem ser identificadas para as NPs de CdS (NPs de $Cd_{1-x}Mn_xS$ com $x \neq 0,000$). Na Figura IV.6.2b, a forma assimétrica da banda de emissão em torno de 480 nm em baixas temperaturas confirma a presença de níveis virtuais rasos para os PQs e evidentemente também para os NCs bulk-like, como ilustrado na Figura IV.6.2c. Entretanto, esta banda de emissão (480 nm) torna-se simétrica com o aumento na temperatura, demonstrando que os portadores armadilhados nestes níveis virtuais estão sendo liberados para outros canais não-radiativos dos PQs.

É interessante notar na Figura IV.6.2a que a emissão excitônica (E_{exc}) dos PQs de CdS é aproximadamente suprimida devido a forte presença de canais não-radiativos, incluindo um relacionado a transferência de energia dos PQs para os NCs bulk-like. Entretanto, uma comparação entre os espectros PL das NPs de CdS e $Cd_{0,950}Mn_{0,050}S$ (veja a Figura IV.6.2) claramente revela que o aumento na concentração x induz uma gradual supressão das emissões a partir dos níveis de armadilha ((1), (2), (1)^b e (2)^b), uma vez que íons Mn^{2+} estão substituindo as vacâncias V_{Cd} nas NPs. Realmente, este comportamento fascinante fornece evidência adicional de que os defeitos profundos são causados por divacâncias $V_{Cd}-V_S$ e que as NPs estão realmente sendo dopadas por íons Mn^{2+} . Portanto, os canais não-radiativos que alimentam os níveis de armadilha desaparecem com o aumento na concentração x nas NPs de $Cd_{0,950}Mn_{0,050}S$, como mostrado na Figura IV.6.2b.

Na Figura IV.6.2c, as setas onduladas representam os canais não-radiativos a partir dos estados excitônicos dos PQs e a partir da banda de condução (BC) dos NCs bulk-like. Aqui, a transferência de energia (ET) não-radiativa é dada pela taxa $1/\tau_{ET}^n$ (com $n = A, B, C, A' \text{ e } B'$), onde τ_{ET}^n é o tempo de escape do portador a partir de uma NP para uma destas cinco transições não-radiativas. Em nosso modelo, nós assumimos que as trajetórias não-radiativas a partir dos estados excitônicos dos PQs, bem como a partir da banda de condução dos NCs bulk-like, para os níveis de armadilha profundos ((1), (2), (1)^b e (2)^b) podem ser desconsideradas. Entretanto, é evidente que estes níveis de armadilha profundos podem ser preenchidos por portadores a partir dos: (i) níveis virtuais rasos dos PQs e dos NCs bulk-like; e (ii) dos níveis 4T_1 dos íons Mn^{2+} (FREITAS NETO et al., 2011b). As transferências de energia a partir dos estados excitônicos dos PQs seguem três trajetórias: (A) para níveis virtuais dos PQs; (B) para a banda de condução dos NCs bulk-like; e (C) para o nível 4T_1 dos íons Mn^{2+} . Por outro lado, as transferências de energia a partir da banda de condução dos NCs bulk-like seguem duas trajetórias: (A') para níveis virtuais dos NCs bulk-like; e (B') para o nível 4T_1 dos íons Mn^{2+} . É bem conhecido que a transferência de energia muito rápida a partir de uma NP para os íons Mn^{2+} é geralmente ressonante devido a alta densidade de estados acima do nível emissivo 4T_1 (BEAULAC et al., 2008a), como mostrado pelos níveis $^{2,4}\Gamma$ na Figura IV.6.2c. Entretanto, o confinamento quântico de tamanho pode desempenhar um importante papel neste processo que, além de ser mediado pelas interações de troca sp-d, é fortemente dependente da fração de íons Mn^{2+} nas NPs de $Cd_{1-x}Mn_xS$. Em outras palavras, é esperado que os PQs e os NCs bulk-like se comportem diferentemente devido ao forte confinamento nos PQs com pequeno raio médio em torno de $R \sim 2,0$ nm.

Os estados excitônicos dos PQs podem ser denotados por $|1\rangle$ e a BC dos NCs bulk-like por $|1^b\rangle$. O número de portadores (dependente da temperatura T) destes dois estados é dado por $N_1(T)$ e $N_1^b(T)$, respectivamente. Uma vez que os portadores são distribuídos termicamente, cada um dos três canais não-radiativos relacionados aos PQs é alimentado por $N_1(T)\exp(-E_n/K_B T)$ portadores, onde E_n (com $n = A, B$ e C) é a correspondente energia de ativação do canal não-radiativo n . Similarmente, $N_1^b(T)\exp(-E_n/K_B T)$ portadores são transferidos para cada um dos dois canais não-radiativos relacionados aos NCs bulk-like, onde $n = A' \text{ e } B'$. Além disso, como mostrado na Figura IV.6.2c pelas setas retas apontadas para baixo, emissões radiativas estão também presentes a partir dos PQs e dos NCs bulk-like nos

espectros PL e que são relacionadas às taxas $1/\tau_r^{QD}$ e $1/\tau_r^b$, respectivamente. A seta reta apontada para cima e indicada por g (g') representa a foto-excitação dos PQs (NCs bulk-like) causada pelo bombeamento do laser. A dinâmica de portadores que leva em conta estas transições a partir dos níveis $|1\rangle$ (PQ) e $|1^b\rangle$ (NCs bulk-like) pode ser descrita pelas seguintes equações de taxa:

$$\frac{dN_1(T)}{dt} = +g - \underbrace{\frac{N_1(T)}{\tau_r^{QD}}}_{\text{emissão radiativa}} - \underbrace{\frac{N_1(T)\beta_A}{\tau_{ET}^A}}_{\text{PQs} \rightarrow \text{níveis virtuais (PQs)}} - \underbrace{\frac{N_1(T)\beta_B}{\tau_{ET}^B}}_{\text{PQs} \rightarrow \text{NCs bulk-like}} - \underbrace{\frac{N_1(T)\beta_C}{\tau_{ET}^C}}_{\text{PQs} \rightarrow \text{íons Mn}^{2+}}; \quad (4.6.1)$$

$$\frac{dN_1^b(T)}{dt} = +g' + \underbrace{\frac{N_1(T)\beta_B}{\tau_{ET}^B}}_{\text{PQs} \rightarrow \text{NCs bulk-like}} - \underbrace{\frac{N_1^b(T)}{\tau_r^b}}_{\text{emissão radiativa}} - \underbrace{\frac{N_1^b(T)\beta_{A'}}{\tau_{ET}^{A'}}}_{\text{NCs bulk-like} \rightarrow \text{níveis virtuais (bulk)}} - \underbrace{\frac{N_1^b(T)\beta_{B'}}{\tau_{ET}^{B'}}}_{\text{NCs bulk-like} \rightarrow \text{íons Mn}^{2+}}; \quad (4.6.2)$$

onde $\beta_n = \exp(-E_n/K_B T)$ com $n = A, B, C, A'$ e B' . Nas Equações (4.6.1) e (4.6.2), ambas as emissões radiativas a partir dos PQs e dos NCs bulk-like e todas as transferências de energia não-radiativa são destacadas. Em condições estacionárias, as excitações do laser são dadas por $g = N_{1(0)}/\tau_r^{QD}$ e $g' = N_{1(0)}^b/\tau_r^b$ para os PQs e os NCs bulk-like, respectivamente. Além disso, não existem mudanças temporais nos números de portadores, ou seja, $(dN_1(T)/dt) = 0$ e $(dN_1^b(T)/dt) = 0$. Quando estas condições são substituídas nas Equações (4.6.1) e (4.6.2), nós obtemos:

$$N_1(T) = \frac{N_{1(0)}}{\left[1 + \alpha_A \exp\left(\frac{-E_A}{K_B T}\right) + \alpha_B \exp\left(\frac{-E_B}{K_B T}\right) + \alpha_C \exp\left(\frac{-E_C}{K_B T}\right) \right]}; \quad (4.6.3)$$

$$0 = +\frac{N_{1(0)}^b}{\tau_r^b} + N_1(T) \frac{\exp\left(\frac{-E_B}{K_B T}\right)}{\tau_{ET}^B} - N_1^b(T) \left[\frac{1}{\tau_r^b} + \frac{\exp\left(\frac{-E_{A'}}{K_B T}\right)}{\tau_{ET}^{A'}} + \frac{\exp\left(\frac{-E_{B'}}{K_B T}\right)}{\tau_{ET}^{B'}} \right]. \quad (4.6.4)$$

O número de portadores nos PQs (nível $|1\rangle$) em função da temperatura T é dado pela Equação (4.6.3), onde o termo $\alpha_n = (\tau_r^{QD}/\tau_{ET}^n)$ (com $n = A, B$ e C) pode ser considerado constante em primeira aproximação. Após substituir o termo $N_1(T)$ (dado pela Equação (4.6.3)) na Equação (4.6.4), nós obtemos:

$$0 = + \frac{N_{1(0)}^b}{\tau_r^b} + \frac{N_{1(0)}}{\tau_{ET}^B \left[\exp\left(\frac{E_B}{K_B T}\right) + \alpha_A \exp\left[\frac{-(E_A - E_B)}{K_B T}\right] + \alpha_B + \alpha_C \exp\left[\frac{-(E_C - E_B)}{K_B T}\right] \right]} - N_1^b(T) \left[\frac{1}{\tau_r^b} + \frac{\exp\left(\frac{-E_{A'}}{K_B T}\right)}{\tau_{ET}^{A'}} + \frac{\exp\left(\frac{-E_{B'}}{K_B T}\right)}{\tau_{ET}^{B'}} \right]. \quad (4.6.5)$$

Evidentemente, o segundo termo do lado direito da Equação (4.6.5) está relacionado a transferência de energia mediada por portadores a partir dos PQs para os NCs bulk-like, que pode ser definida por:

$$\frac{N_{1(0)}^b(T)}{\tau_r^b} = \frac{N_{1(0)}}{\tau_{ET}^B \left[\exp\left(\frac{E_B}{K_B T}\right) + \alpha_A \exp\left[\frac{-(E_A - E_B)}{K_B T}\right] + \alpha_B + \alpha_C \exp\left[\frac{-(E_C - E_B)}{K_B T}\right] \right]}. \quad (4.6.6)$$

Isto representa a excitação dependente da temperatura dos NCs bulk-like causada pelos portadores transferidos a partir dos PQs. Assim, a Equação (4.6.5) pode ser resolvida, resultando na seguinte expressão:

$$N_1^b(T) = \frac{N_{1(0)}^b + N_{1(0)}^b(T)}{\left[1 + \alpha_{A'} \exp\left(\frac{-E_{A'}}{K_B T}\right) + \alpha_{B'} \exp\left(\frac{-E_{B'}}{K_B T}\right) \right]}, \quad (4.6.7)$$

onde $\alpha_n = (\tau_r^b / \tau_{ET}^n)$ com $n = A'$ e B' . A Equação (4.6.7) descreve a dependência com a temperatura para o número de portadores dos NCs bulk-like (nível $|1^b\rangle$) e o termo $N_{1(0)}^b(T)$ é dado pela Equação (4.6.6). A partir das Equações (4.6.3) e (4.6.7), nós podemos encontrar as intensidades em condições estacionárias $I^{QD}(T) = [N_1(T) / \tau_r^{QD}]$ e $I^b(T) = [N_1^b(T) / \tau_r^b]$ dos PQs e dos NCs bulk-like, respectivamente, que resultam em:

$$I^{QD}(T) = \frac{I_0^{QD}}{\left[1 + \alpha_A \exp\left(\frac{-E_A}{K_B T}\right) + \alpha_B \exp\left(\frac{-E_B}{K_B T}\right) + \alpha_C \exp\left(\frac{-E_C}{K_B T}\right) \right]}; \quad (4.6.8)$$

$$I^b(T) = \frac{I_0^b(T)}{\left[1 + \alpha_{A'} \exp\left(\frac{-E_{A'}}{K_B T}\right) + \alpha_{B'} \exp\left(\frac{-E_{B'}}{K_B T}\right) \right]}. \quad (4.6.9)$$

Na Equação (4.6.8), é interessante notar que o termo $I_0^{QD} = [N_{1(0)} / \tau_r^{QD}]$ é independente da temperatura porque ele está relacionado apenas à foto-absorção do PQ. Por outro lado, na Equação (4.6.9), o termo $I_0^b(T) = \left\{ [N_{1(0)}^b(T) + N_{1(0)}^b] / \tau_r^b \right\}$ é dependente da temperatura de acordo com a Equação (4.6.6), uma vez que a transferência de energia mediada pelos

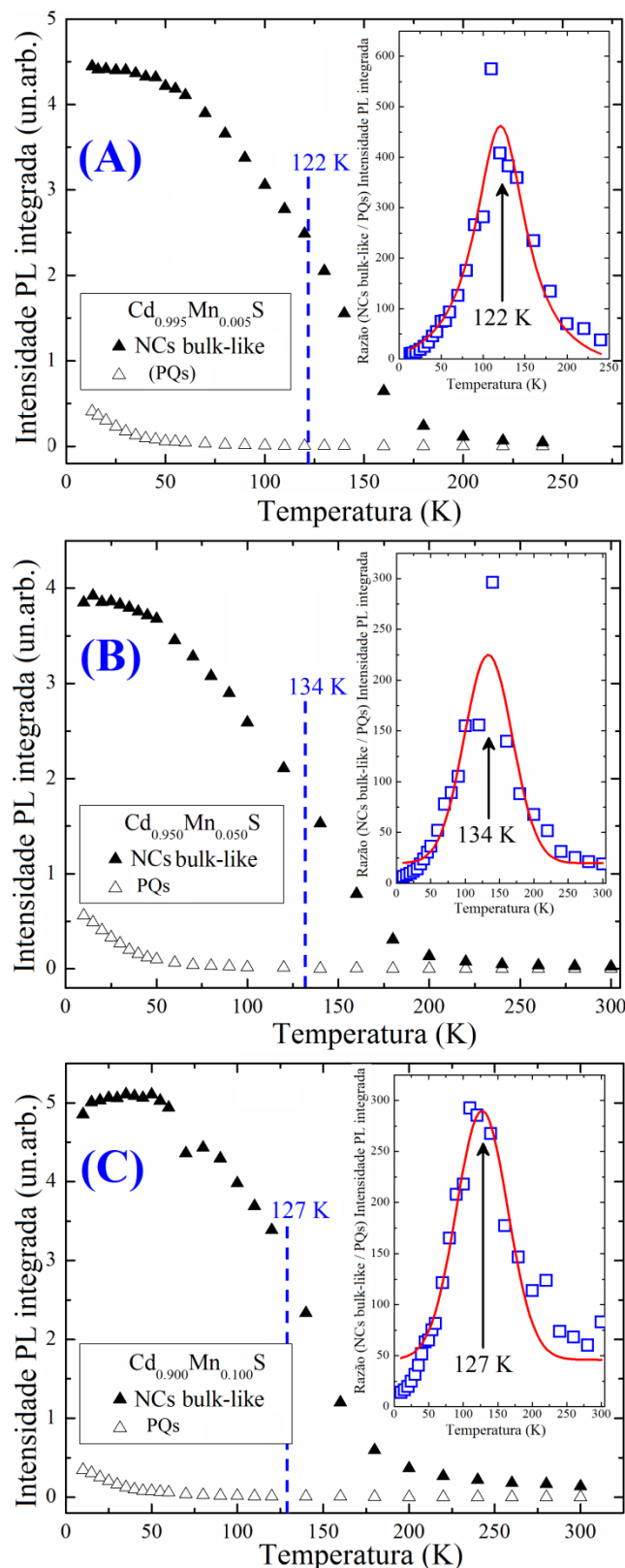


Figura IV.6.3. Dependência com a temperatura da intensidade PL integrada das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com várias concentrações x : (a) $x = 0,005$; (b) $x = 0,050$; e (c) $x = 0,100$. PQs e NCs bulk-like são representados por símbolos de triângulos abertos e sólidos, respectivamente. Na inserção de cada painel, os símbolos quadrados representam a razão entre estas intensidades PL integradas (NCs bulk-like/PQs), onde o ajuste com uma componente Gaussiana foi usada para encontrar a temperatura correspondente ao valor máximo. As linhas verticais tracejadas mostram que cada uma destas temperaturas está próxima ao ponto de inflexão da intensidade PL integrada dos NCs bulk-like.

portadores a partir dos PQs para os NCs bulk-like é fortemente dependente da temperatura. Evidentemente, existe um acoplamento entre as Equações (4.6.8) e (4.6.9) e elas podem ser usadas para ajustar a intensidade PL integrada experimental. Isto, por sua vez, permite a dedução das energias de ativação relacionadas aos canais não-radiativos dos PQs (E_A , E_B e E_C) bem como dos NCs bulk-like ($E_{A'}$ e $E_{B'}$).

As Figuras IV.6.3a-c mostram o comportamento da intensidade PL integrada para as NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ dopadas ($x \neq 0,000$) em função da temperatura. Aqui, os símbolos de triângulos sólidos e abertos representam os NCs bulk-like e os PQs, respectivamente. Em baixas temperaturas, a intensidade de emissão dos PQs diminui rapidamente enquanto a emissão dos NCs bulk-like permanece aproximadamente constante, exceto por um pequeno aumento para a concentração $x = 0,100$ (Figura IV.6.3c). Este comportamento é devido ao armadilhamento dos portadores excitados a partir dos estados excitônicos para os níveis virtuais rasos dos PQs, onde o aumento na temperatura induz uma gradual liberação destes portadores para outros estados eletrônicos, incluindo a BC dos NCs bulk-like. Esta transferência de energia mediada por portadores a partir dos PQs para os NCs bulk-like é um fenômeno de tunelamento que é fortemente dependente do acoplamento entre as funções de onda destas NPs (LOURENÇO et al., 2010). Este efeito é esperado dado a grande proximidade entre os PQs e os NCs bulk-like, como confirmado pelas imagens MFM nas Figuras IV.6.1b e IV.6.1c. A razão entre estas intensidade do pico PL é mostrada nas inserções da Figura IV.6.3. Aqui, pode ser visto que a razão aumenta em baixas temperaturas e então diminui a emissão dos PQs permanece constante e a emissão dos NCs bulk-like aumenta.

Nas inserções da Figura IV.6.3, um procedimento de ajuste com uma componente Gaussiana revela a temperatura que produz a razão máxima para cada concentração x : 122 K ($x = 0,005$); 134 K ($x = 0,050$) e 127 K ($x = 0,100$). Além disso, a largura a meia altura (FWHM) da componente Gaussiana é alargada com o aumento na concentração x : 63 K ($x = 0,005$), 70 K ($x = 0,050$) e 74 K ($x = 0,100$), confirmando assim que a intensidade de emissão a partir dos NCs bulk-like diminui mais lentamente após alcançar a razão máxima. É interessante notar que o pico da razão entre as intensidades PL dos (NCs com propriedades bulk) / (PQs) está relacionada ao ponto de inflexão da correspondente intensidade PL integrada dos NCs com propriedades bulk. Isto é indicado pelas linhas verticais tracejadas nas Figuras IV.6.3a-c. As temperaturas dos pontos de inflexão foram associadas com o processo de máxima transferência de energia térmica a partir dos PQs para os NCs com propriedades bulk.

Verifica-se que as temperaturas obtidas pelo ajuste Gaussiano ($T = 122\text{ K}$, 134 K e 127 K) podem ser relacionadas a energias térmicas de deslocalização, do tipo $K_B T$ (LOURENÇO et al., 2003), que são necessárias para liberar os portadores armadilhados em níveis virtuais rasos (defeitos de superfície, por exemplo) dos PQs. Assim, a previamente mencionada energia de ativação E_A que está acoplada a estes níveis virtuais (PQs) pode ser encontrada usando a seguinte expressão: $E_A = K_B T$, onde K_B é a constante de Boltzmanm e T é a temperatura obtida pelo ajuste Gaussiano. Como um resultado, o comportamento dependente da concentração x para esta energia de ativação E_A é dado por: $10,51\text{ meV}$ ($x = 0,005$), $11,54\text{ meV}$ ($x = 0,050$) e $10,94\text{ meV}$ ($x = 0,100$), onde os valores deduzidos permanecem aproximadamente invariáveis. Este resultado pode levar em conta dois efeitos causados pelo aumento na concentração x dos PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$: (i) o aumento no gap de energia que foi observado nos espectros AO da Figura IV.6.1a; e (ii) uma possível amplificação na densidade de níveis virtuais associados com os defeitos rasos dos PQs (TRIPATHI et al., 2007). Portanto, a combinação destes efeitos na estrutura eletrônica dos PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x \neq 0,000$) explica os valores aproximadamente constantes obtidos para a energia de ativação E_A .

A fim de deduzir as energias de ativação adicionais (E_B e E_C) relacionadas aos outros canais não-radiativos das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ dopadas ($x \neq 0,000$), as Equações (4.6.8) e (4.6.9) foram utilizadas para ajustar as intensidades PL integradas experimentais em função da temperatura recíproca ($1/T$), como mostrado nas Figuras IV.6.4b-d para as concentrações $x = 0,005$, $0,050$ e $0,100$, respectivamente. Primeiramente, as energias de ativação E_B e E_C relacionadas aos PQs foram determinadas usando a Equação (4.6.8) na qual, com exceção da anteriormente encontrada energia de ativação E_A , os seguintes termos foram usados como parâmetros de ajuste: I_0^{QD} , E_B , E_C , e α_n com $n = A, B$ e C . Então, com os resultados obtidos para os PQs, as energias de ativação relacionadas aos NCs bulk-like ($E_{A'}$ e $E_{B'}$) puderam ser encontradas realizando um ajuste com a Equação (9).

Para as NPs não dopadas ($x = 0,000$), somente uma banda de emissão PL associada com os NCs bulk-like pode ser claramente observada na Figura IV.6.2a. Portanto, não foi possível usar a Equação (8) para encontrar as energias de ativação associadas com os PQs. Em adição, uma vez que não havia dopagem magnética para estas NPs ($x = 0,000$), é esperado que os canais não-radiativos relacionados aos íons Mn^{2+} não existam. Com estas alterações, uma Equação (9) modificada foi usada no ajuste da intensidade PL integrada experimental dos NCs bulk-like de CdS , onde as energias de ativação E_A , E_B e $E_{A'}$ foram consideradas como parâmetros de ajuste. A Figura IV.6.4a mostra que um bom ajuste dos dados experimentais

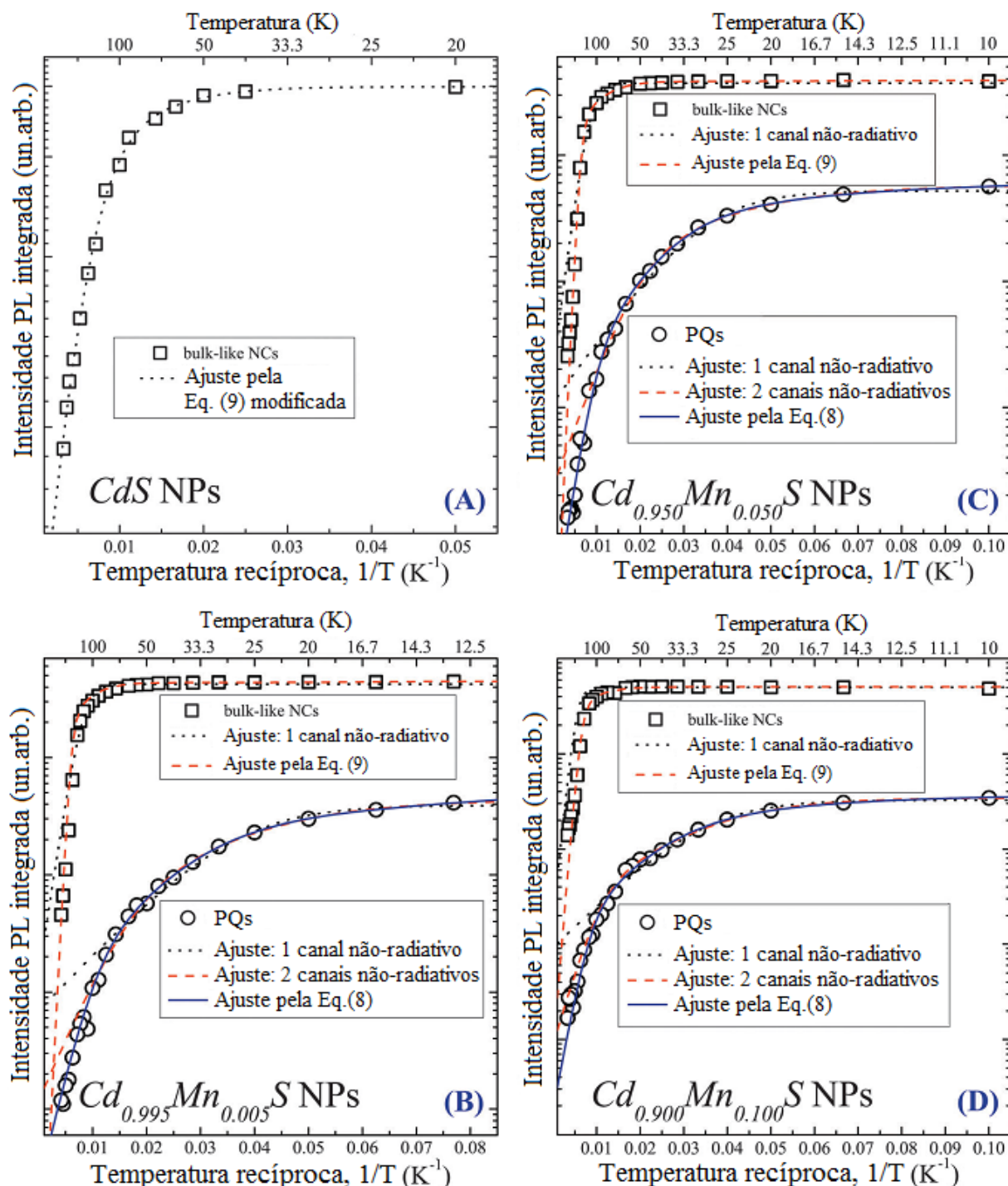


Figura IV.6.4. Intensidade PL integrada experimental das NPs de $Cd_{1-x}Mn_xS$ em função da temperatura recíproca: (a) $x = 0,000$; (b) $x = 0,005$; (c) $x = 0,050$; e (d) $x = 0,100$. Cada painel mostra as curvas de ajuste para equações especificadas.

foi alcançado, confirmando a ausência dos canais não-radiativos relacionados aos íons Mn^{2+} . Assim, mesmo embora as emissões PL dos PQs de CdS não tenham sido observadas (veja a Figura IV.6.2a), as energias de ativação E_A e E_B associadas com estas emissões puderam ser indiretamente determinadas neste procedimento de ajuste devido a transferência de energia mediada por portadores a partir dos PQs para os NCs bulk-like, como ainda representada na Equação (4.6.9) modificada.

Além disso, nas Figuras IV.6.4d-e, os ajustes para os PQs (Equação (4.6.8)) e para os NCs bulk-like (Equação (4.6.9)) estão em excelente acordo com os dados experimentais. Entretanto, estas concordâncias não foram alcançadas por ajustes adicionais ao considerar: (i) um ou dois canais não-radiativos para os PQs ($x \neq 0,000$) e (ii) um canal não-radiativo para os NCs bulk-like ($x \neq 0,000$). Portanto, todos estes ajustes evidentemente demonstram que as Equações (4.6.8) e (4.6.9) para as NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x \neq 0,000$), bem como a Equação (4.6.9) modificada para as NPs de CdS, são satisfatoriamente adequadas para descrever a dependência com a temperatura da dinâmica de portadores dos níveis $|1\rangle$ ou $|1^b\rangle$.

Tabela IV.6.1. Comportamento das energias de ativação (E_A , E_B , E_C , $E_{A'}$, and $E_{B'}$) relacionadas aos canais não-radiativos das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ em função da concentração x . A partir dos PQs, as transferências de energia não-radiativa são indexadas como segue: (E_A) para níveis virtuais; (E_B) para a banda de condução dos bulk-like NCs; e (E_C) para os íons Mn^{2+} . Para os bulk-like NCs, as transferências de energia não-radiativa são indexadas como segue: ($E_{A'}$) para níveis virtuais; e ($E_{B'}$) para os íons Mn^{2+} .

x -concentration	E_A (meV)	E_B (meV)	E_C (meV)	$E_{A'}$ (meV)	$E_{B'}$ (meV)
0.000	16.88	0.94	----	32.36	----
0.005	10.51	1.30	38.47	23.89	152.66
0.050	11.54	2.51	43.87	20.51	144.76
0.100	10.94	3.13	48.55	18.64	108.83

A Tabela IV.6.1 mostra todas as energias de ativação encontradas que estão relacionadas aos canais não-radiativos das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (PQs e NCs bulk-like) onde, para as NPs dopadas ($x \neq 0,000$), a energia E_A permanece aproximadamente constante como previamente explicado. Além disso, para as NPs não-dopadas o valor $E_A \sim 16,88$ meV é levemente maior do que aquele das NPs dopadas ($E_A \sim 11,00$ meV). Isto prova que o aumento na concentração x intensifica a densidade de níveis virtuais associados com defeitos rasos dos PQs. A transferência de energia mediada por portadores a partir dos PQs para os NCs bulk-like, um fenômeno de tunelamento, está sendo evidentemente prejudicada devido ao aumento na energia E_B com o aumento na concentração x (veja a Tabela IV.6.1). Em NPs altamente dopadas, existem muitos íons Mn^{2+} incorporados em sítios próximos da superfície destas NPs enfraquecendo o acoplamento entre suas funções de onda prejudicando o processo de tunelamento a partir dos QDs para os NCs bulk-like. Consequentemente, este efeito também contribui para a emissão excitônica (E_{exc}) dos PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, como observada na Figura IV.6.2b.

As transferências de energia não-radiativa a partir das NPs para os íons Mn^{2+} estão relacionadas as seguintes energias de ativação: E_C para os QDs; e $E_{B'}$ para os NCs bulk-like.

Na Tabela IV.6.1, pode ser visto que E_C aumenta e que $E_{B'}$ diminui com o aumento da concentração x . Este comportamento oposto entre PQs e NCs bulk-like demonstra que as interações de troca sp-d são fortemente dependentes do confinamento quântico de tamanho das NPs. O aumento na concentração a partir de 0,000 para 0,100 induz um considerável *blue shift* no gap de energia dos PQs, que pode ser negligenciado para os NCs bulk-like (veja a Figura IV.6.1a), enquanto a densidade dos níveis $^{2,4}\Gamma$ dos íons Mn^{2+} está sendo amplificada. Assim, a profundidade dos níveis $^{2,4}\Gamma$ está aumentando em relação aos estados excitônicos dos PQs, enquanto ela permanece aproximadamente constante para a BC dos NCs bulk-like. Portanto, a combinação destes efeitos explica muito bem o aumento (a diminuição) observado(a) na energia de ativação E_C ($E_{B'}$) com o aumento na concentração x .

Em adição, o aumento na concentração induz a amplificação na densidade de níveis virtuais associados com os defeitos rasos dos NCs bulk-like. Isto também ocorre nos PQs (TRIPATHI et al., 2007). Entretanto, uma vez que a mudança no gap de energia dos NCs bulk-like pode ser negligenciada, estes níveis virtuais tornam-se mais rasos para a BC. Portanto, na Tabela IV.6.1, a diminuição na energia de ativação $E_{A'}$ com o aumento na concentração x pode ser adequadamente explicada ao levar em conta este efeito na estrutura eletrônica dos NCs bulk-like.

Em conclusão, NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com diferentes concentrações x foram investigadas por medidas de absorção óptica (AO), microscopia de força magnética (MFM) e fotoluminescência (PL). Espectros AO em temperatura ambiente revelaram o crescimento de dois grupos de NPs com tamanhos diferentes: PQs e NCs bulk-like, um resultado confirmado por imagens MFM. Várias emissões foram observadas nos espectros PL dependente da temperatura das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, incluindo aquelas a partir de níveis de defeitos profundos que foram atribuídos a duas divacâncias energeticamente diferentes, $V_{\text{Cd}} - V_{\text{S}}$, na estrutura wurtzita. Além disso, as emissões a partir de níveis de defeitos profundos foram suprimidas com o aumento na concentração x , fornecendo evidência adicional não somente para a incorporação de íons Mn^{2+} nas NPs, mas também para a existência de defeitos de divacâncias profundas $V_{\text{Cd}} - V_{\text{S}}$. Portanto, nós demonstramos que a densidade de defeitos nas NPs pode ser controlada pela dopagem magnética.

A partir dos espectros PL dependentes da temperatura destas NPs, nós deduzimos expressões, baseadas em equações de taxa, a fim de descrever a dinâmica de portadores entre os estados excitônicos dos PQs e a banda de condução dos NCs bulk-like. Procedimentos de ajuste com estas expressões acopladas alcançam um acordo satisfatório com a intensidade PL integrada dos PQs e dos NCs bulk-like, determinando as energias de ativação dos canais não-

radiativos observados nas NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Nós acreditamos que os principais resultados deste trabalho, incluindo a dinâmica de portadores, podem motivar investigações adicionais e aplicações de outros sistemas contendo NPs DMS.

IV.7. Propriedades magneto-ópticas de nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$: influências da dopagem magnética, localização dos íons Mn^{2+} e confinamento quântico

O estudo de semicondutores magnéticos diluídos (DMS) quasi-zero-dimensional, tais como Pontos Quânticos (PQs) de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, é fortemente motivado devido a localização dos íons magnéticos nos mesmos lugares que os portadores de carga (elétrons livres e buracos) destes nanomateriais (ARCHER et al., 2007; BEAULAC et al., 2008a). Este fenômeno interessante causa propriedades únicas em PQs DMS que podem ser exploradas em diferentes aplicações tecnológicas, tais como lasers com comprimento de onda sintonizável (NORRIS et al., 2008), células solares (GUR et al., 2005; ERWIN et al., 2005) ou em dispositivos spintrônicos (YU et al., 2010; BEAULAC et al., 2008b). Embora PQs dopados com impurezas (metálica ou magnética) estão atualmente sendo sintetizados por técnicas de química coloidal (BEAULAC et al., 2008a ; MOCATTA et al., 2011), algumas possíveis aplicações requerem que as nanopartículas (NPs) estejam inseridas em materiais transparentes e robustos. Neste contexto, o método fusão-nucleação aparece como uma técnica de síntese apropriada uma vez que ele permite o crescimento de nanocristais (NCs) DMS inseridos em diferentes matrizes vítreas. Em adição aos controláveis tamanho do PQ e fração de íons Mn^{2+} incorporada em NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ que podem ser alcançados por este protocolo de síntese, por exemplo, a matriz vítrea hospedeira fornece uma excelente estabilidade para as nanoestruturas. Neste trabalho, nós utilizamos as técnicas de absorção óptica (AO) e fotoluminescência magneto-circular (MCPL) a fim de investigar as propriedades ópticas das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ que foram crescidas com sucesso em uma matriz vítrea, como confirmado por imagens de microscopia de força magnética (MFM). As interações dos PQs com o material hospedeiro podem alterar significativamente suas propriedades, principalmente devido à formação de defeitos de superfície (BANYAI and KOCK, 1993). Estes efeitos de superfície são fortemente dependentes do tamanho do PQ e tornam-se mais importantes com o aumento na razão superfície-volume. Geralmente, a comparação entre as propriedades dos PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ e do correspondente material bulk é obtida em diferentes ambientes. No

melhor do nosso conhecimento, este é provavelmente o primeiro trabalho que investiga simultaneamente as propriedades magneto-ópticas dos PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ e seu correspondente material bulk quando ambos estão inseridos no mesmo material hospedeiro. Em particular para o protocolo de fusão-nucleação utilizado neste trabalho, uma discussão é apresentada sobre a dopagem dos PQs com impurezas magnéticas fundamentada em dois principais modelos (NORRIS et al., 2008): os mecanismos de *dopante armadilhado* e de *autopurificação*.

O material hospedeiro para crescimento das NPs foi uma matriz vítrea com a seguinte composição nominal: $40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 29\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%), que será denotada como SNAB, uma contração para os óxidos de Silício-Sódio-Alumínio-Boro na mistura. As amostras foram preparadas adicionando à matriz vítrea as quantidades nominais de $2[\text{CdO} + \text{S}]$ (wt% de SNAB) e $x[\text{Mn}]$ (wt% de Cd), com $x = 0,000; 0,005$ e $0,100$. As amostras foram preparadas com precursores sintéticos com aproximadamente 99,9% de pureza que são comercializados pela Sigma-Aldrich Chemical Company. Em um primeiro estágio, a mistura em pó foi fundida em um cadinho de alumina a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Então, a mistura fundida foi resfriada rapidamente até a temperatura ambiente. A formação de NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ é esperada neste primeiro estágio devido a difusão dos íons Cd^{2+} , Mn^{2+} e S^{2-} no material. Em um segundo estágio, uma amostra com $x = 0,100$ foi submetida a um recozimento térmico em $560\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h a fim de intensificar a difusão dos íons dentro da matriz hospedeira SNAB, promovendo o crescimento das NPs magnéticas. O padrão de difração de raios-X (DRX) das NPs de CdS não dopadas ($x = 0,000$) inseridas na matriz vítrea SNAB foi gravado com um difratômetro (Shimadzu, XRD-6000) usando radiação $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ monocromática ($\lambda = 1,54056\text{ \AA}$). Assim, a estrutura wurtzita das NPs de CdS inseridas na matriz vítrea SNAB foi confirmada. Evidentemente, as NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com dopagem magnética diluída têm a mesma estrutura wurtzita, uma vez que ela é uma fase comum para este material DMS como reportado na Ref. (JAIN, 1991). Mesmo embora a concentração de Mn efetiva em nossas amostras com NPs não tenha sido avaliada, é esperado que as amostras dopadas tenham uma dopagem ligeiramente menor do que as concentrações nominais, $x = 0,050$ e $x = 0,100$. Além disso, o número de NPs que estão sendo dopadas com Mn deve provavelmente seguir a distribuição de Poisson, como observado para NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ na forma de pó (veja a Ref. (HOFMANN et al., 1998)).

O limite da banda de absorção em temperatura ambiente das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ sintetizadas foi obtido com um espectrofotômetro UV-VIS-NIR de feixe duplo (Varian, Carry 500) operando entre 250 e 800 nm com uma resolução espectral de 1 nm. As medidas de

magneto-fotoluminescência (MPL) foram realizadas usando bobinas supercondutoras (Oxford Instruments) com campos magnéticos de até 15 T. As amostras foram colocadas em criostato com hélio líquido a 2 K e excitadas usando um laser de onda contínua em 405 nm (± 5 nm), da Laserline Laser Technology, focalizado em um ponto de ~ 200 μm com uma intensidade de excitação de 10 mW. A detecção da MPL foi realizada com um espectrômetro (Ocean Optics, USB4000) e a polarização foi analisada usando um quarto de onda $\lambda/4$ e com um polarizador linear fixado paralelamente a entrada do espectrômetro, a fim de coletar as polarizações circulares σ^+ e σ^- , respectivamente. As imagens MFM das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ dopadas com $x = 0,100$ foram gravadas em temperatura ambiente com microscópio de varredura de sonda (Shimadzu, SPM-9600).

A Figura IV.7.1 mostra os espectros AO, em temperatura ambiente, das NPs magnéticas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ que foram crescidas no ambiente da matriz vítrea. Na Figura IV.7.1a, os espectros foram obtidos a partir das amostras com três diferentes concentrações de Mn ($x = 0,000$; 0,050 e 0,100) e que não foram submetidas a nenhum recozimento térmico. Somente para comparação, o espectro AO da matriz SNAB é também mostrado na parte debaixo da Figura IV.7.1a e ele mostra claramente a ausência de qualquer banda de absorção na faixa entre 350–650 nm. Entretanto, os espectros AO de todas as amostras com NPs revelou a formação de dois bem definidos grupos de NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com tamanhos diferentes: (i) um grupo mostrando uma banda fixa em torno de 2,58 eV (próximo ao gap de energia do CdS bulk) e denotado como NCs bulk-like; (ii) o outro grupo mostrando uma banda de energia deslocada devido às propriedades de confinamento quântico e denotado com PQs.

Uma análise cuidadosa das bandas atribuídas aos PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com concentrações $x = 0,000$; 0,050 e 0,100 claramente revela uma largura em torno de 65 nm para cada banda AO que é causada pela distribuição de tamanho das nanopartículas. A partir do pico AO em 3,13 eV na Figura IV.7.1a e usando a aproximação da massa efetiva (DANTAS et al., 2008; FREITAS NETO et al., 2010), um raio médio em torno de $R \sim 2,0$ nm foi estimado para os PQs de CdS ($x = 0,000$), confirmando a forte confinamento quântico de tamanho. É notado que um aumento na concentração x induz um *blue shift* na banda AO dos PQs a partir de 3,13 eV (para $x = 0,000$) até 3,22 eV (para $x = 0,100$). Uma vez que estes PQs magnéticos foram sintetizados sob as mesmas condições termodinâmicas, espera-se que eles tenham o mesmo raio médio ($R \sim 2,0$ nm) e, assim, nenhuma diferença significativa em seus

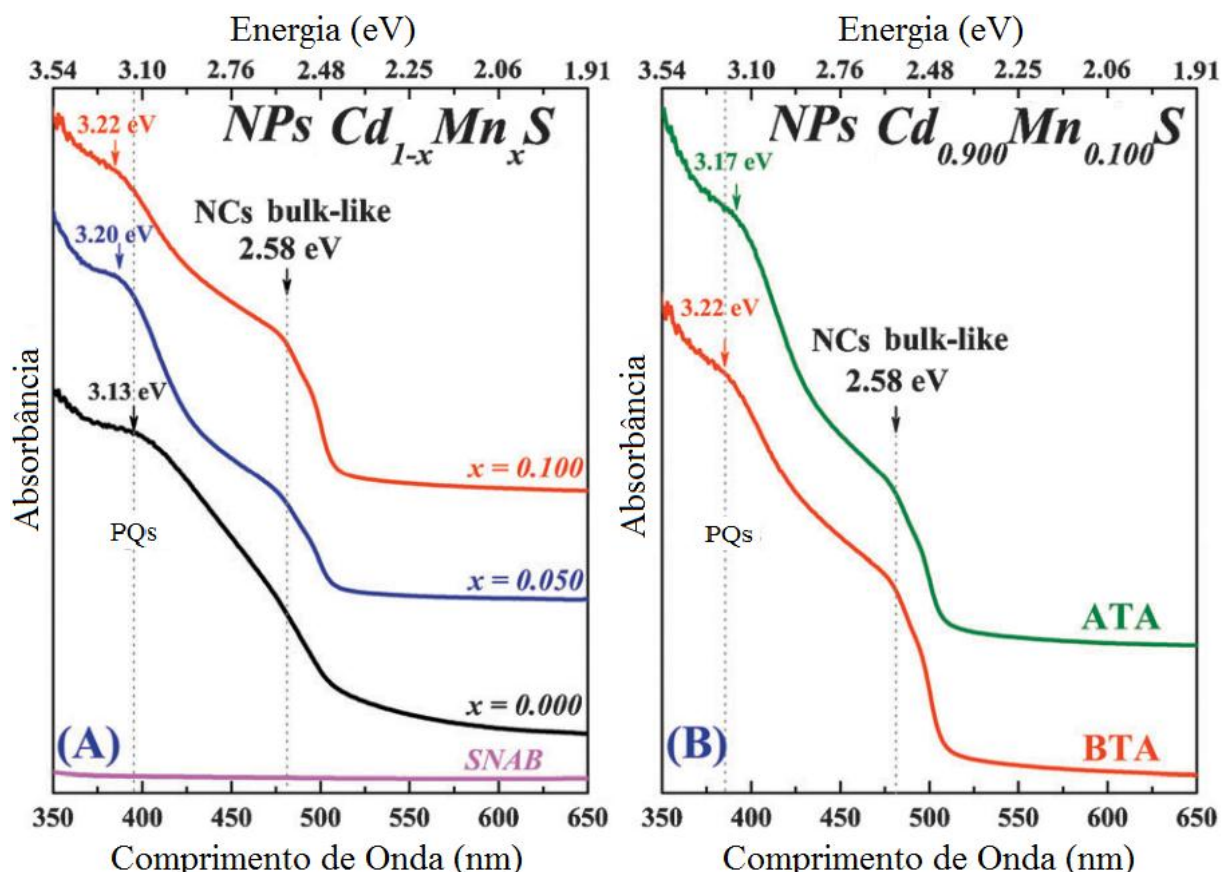


Figura IV.7.1. Espectros AO a temperatura ambiente das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ inseridas na matriz vítrea SNAB. O painel (a) mostra os espectros das amostras crescidas que não receberam nenhum tratamento térmico. Para comparação, o espectro AO da matriz snab é também mostrado na parte debaixo. O painel (b) mostra espectros de duas amostras idênticas contendo a mesma dopagem magnética ($x = 0,100$), mas uma antes do recozimento térmico (BTA) e outra após o recozimento térmico (ATA) a $560\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h. Observe que o pico em $2,58\text{ eV}$, atribuído aos NCs bulk-like, não muda com a dopagem ou com o recozimento.

confinamentos quânticos que causaria deslocamento entre os picos das bandas AO. Aqui, pode ser também inferido que a cinética de crescimento dos PQs não é influenciada pelos íons magnéticos, uma vez que a quantidade de Mn disperso no ambiente vítreo é realmente muito pequena. Portanto, nós atribuímos o *blue shift* dos picos AO na Figura IV.7.1a à interação de troca sp-d entre elétrons confinados nos PQ e localizados em estados do íon Mn^{2+} parcialmente preenchidos. Esta explicação é completamente razoável (DANTAS et al., 2008) uma vez que a substituição de Cd por Mn no material $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ deve mudar seu gap de energia entre ($2,58\text{ eV}$) para o CdS bulk ($x = 0$) e $3,5\text{ eV}$ para o MnS bulk ($x = 1$).

Nós também comparamos os espectros ópticos de duas amostras idênticas contendo NPs de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$, uma antes do recozimento térmico (BTA) e outra após o recozimento térmico (ATA) em $560\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h. O efeito deste recozimento térmico sobre as picos AO destas NPs é mostrado na Figura IV.7.1b. Como esperado para NPs sem confinamento quântico de tamanho, a banda AO relacionada aos NCs bulk-like de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$ não

mostra qualquer deslocamento nas amostras com ou sem recozimento térmico. Ao mesmo tempo, o pico AO dos PQs de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$ apresenta um *red shift* a partir de 3,22 eV, na amostra sem recozimento térmico (BTA), até ~3,17 eV, na amostra recozida (ATA). Este *red shift* pode ser atribuído a dois possíveis efeitos do recozimento: (i) o aumento no tamanho do PQ magnético, induzindo um enfraquecimento do confinamento quântico; e (ii) um decréscimo na concentração efetiva dos íons Mn^{2+} que estão incorporados nos PQs durante o crescimento, induzindo uma diminuição no gap de energia.

O aumento no tamanho do PQ com o aumento no tempo de recozimento é um fenômeno bem conhecido governando a cinética de crescimento das NPs em matrizes vítreas (FREITAS NETO et al., 2011a; DANTAS et al., 2009; DANTAS et al., 2010). Entretanto, um recente estudo de tratamentos térmicos em PQs de CdSe não dopados (FREITAS NETO et al., 2010) inseridos nesta mesma matriz vítrea (SNAB) mostrou um *red shift* muito menor (~0,03 eV) no pico AO quando a amostra foi recozida por 6 h. Uma vez que estruturas de CdSe e CdS apresentam grandes similaridades, bem como as de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com concentração diluída de Mn, é razoável assumir que elas têm a mesma cinética de crescimento na mesma matriz vítrea. Assim, o maior *red shift* (~0,05 eV) observada para os PQs de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$ recozidos por 6 h fornece uma forte evidência de que este *red shift* deve também ser parcialmente atribuído a uma diminuição na concentração efetiva de íons Mn^{2+} incorporados nos PQs, um efeito que ocorre durante o recozimento térmico da amostra. Nós retornaremos a analisar este fenômeno depois, uma vez que seu entendimento ainda é assunto em aberto relacionado aos processos de dopagem em PQs semicondutores (NORRIS et al., 2008).

A Figura IV.7.2 apresenta os espectros PL magnéticos polarizados circularmente, obtidos a 2,0 K e 15 T, das amostras contendo NPs de CdS (Figura IV.7.2a) e de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$ (Figura IV.7.2b). A diminuição na temperatura de 300 K para ~2,0 K causa um aumento no gap de energia dos PQs de CdS, bem como do CdS bulk, em torno de ~85 meV (VOSSMEYER et al., 1994). Certamente, um comportamento similar dependente da temperatura é esperado para PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com raio médio $R \sim 2,0$ nm e com dopagem magnética diluída. Entretanto, mesmo com este grande *blue shift* nas bandas AO, os PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com absorção em torno de 405 nm, bem como todos os NCs bulk-like, foram excitados durante as medidas em 2,0 K devido a grande largura da banda AO (~65 nm) dos PQs bem como a largura do comprimento de onda (± 5 nm) da linha 405 nm do laser. Portanto, de acordo com os espectros AO mostrados na Figura IV.7.1, as emissões atribuídas aos dois bem definidos grupos de NPs (NCs bulk-like e PQs) são observadas em cada espectro da Figura IV.7.2. A presença de níveis virtuais nestas estruturas, causados por

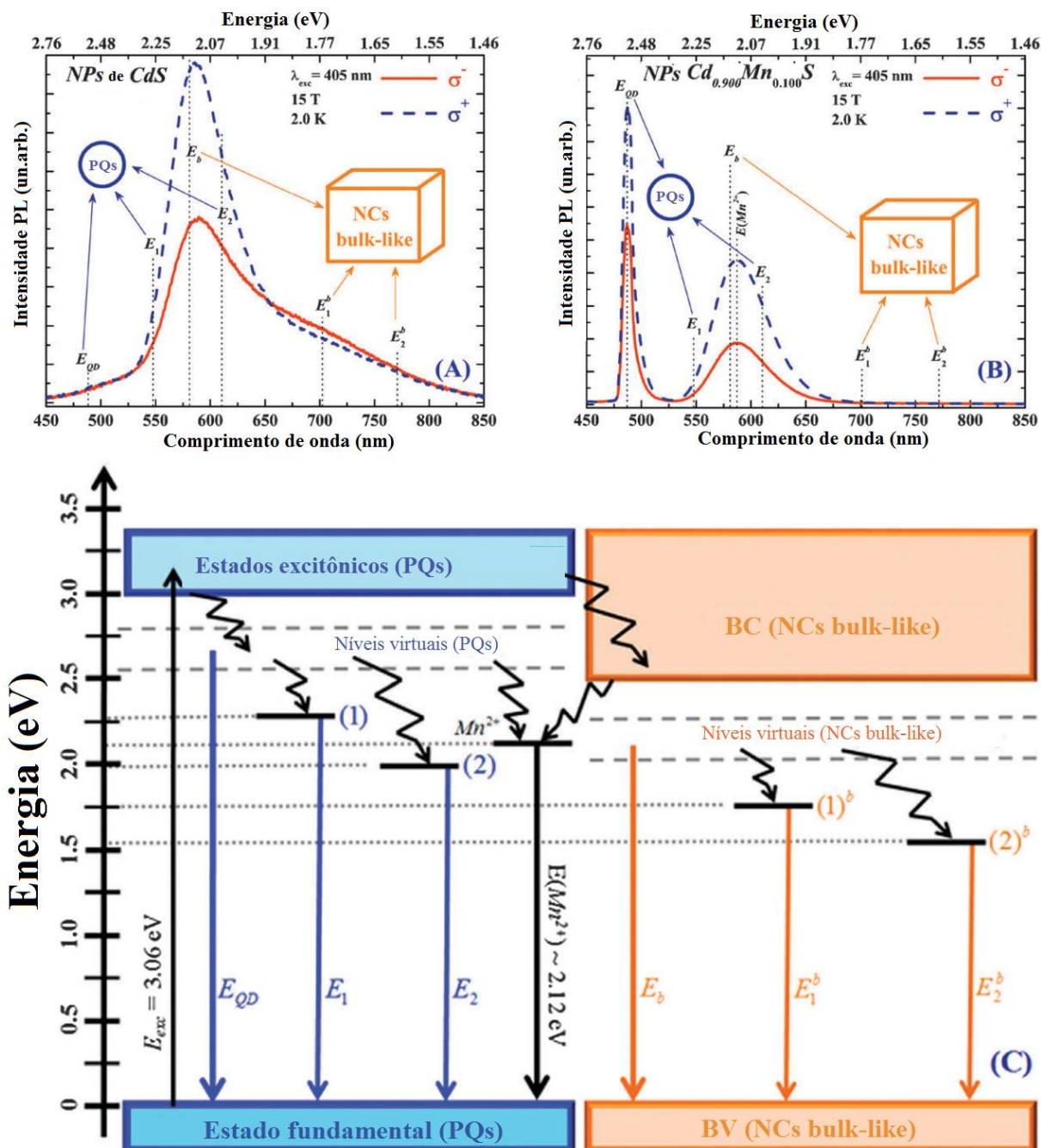


Figura IV.7.2. Espectros PL polarizados circularmente, σ^- (linhas sólidas) e σ^+ (linhas tracejadas), obtidos a 2,0 K com campo magnético $B = 15$ T, são mostrados no painel (a) para a amostra com NPs de CdS não-dopadas e no painel (b) para um amostra com NPs de $Cd_{0,900}Mn_{0,100}S$ magnéticas. Os diferentes processos de recombinação são ilustrados no painel (c), onde as emissões dos PQs e dos NCs bulk-like são claramente identificadas. A emissão característica $E(Mn^{2+})$ dos íons Mn^{2+} (${}^4T_1-{}^6A_1$), ocorrendo próxima de 2,12 eV quando eles estão incorporados em semicondutores II-VI, é aproximadamente ressonante com a emissão E_b dos NCs bulk-like. Os processos não radiativos associados com as divacâncias $V_{Cd}-V_S$ ocorrendo nestas estruturas são também indicados.

defeitos de superfície, por exemplo, pode explicar o caráter assimétrico da banda de emissão em torno de 480 nm (Figura IV.7.2b). Também, a larga banda de emissão próxima de 580 nm não pode ser ajustada por uma única componente Gaussiana, fornecendo evidência adicional da sua natureza complexa associada a várias emissões. Nós podemos concluir que além da

recombinação radiativa dos éxcitons, nomeadas como E_{PQ} (E_b) para os PQs (NCs bulk-like), existem também emissões a partir de níveis de defeitos profundos, denominadas (1) e (2) para os PQs e (1)^b e (2)^b para os NCs bulk-like. Estas emissões detectadas nos espectros PL são qualitativamente descritas em um diagrama representado na Figura IV.7.2c, onde sete bandas de emissão são identificadas. Os níveis de defeitos profundos nas NPs de CdS e Cd_{1-x}Mn_xS com estrutura hexagonal wurtzita, uma fase comum para estes materiais (JAIN, 1991; CHENG et al., 2006; XUE and ZHAO, 2009), são possivelmente relacionados a defeitos de divacância energeticamente diferentes, $V_{Cd}-V_S$, associado a ausência de íons Cd^{2+} e S^{2-} na estrutura cristalina da NP (FREITAS NETO et al., 2011b). Uma divacância é orientada ao longo do eixo c vertical da estrutura wurtzita do CdS e é atribuída à armadilha (1), enquanto a outra é orientada ao longo das direções basais da ligação Cd-S e é atribuída à armadilha (2) (FREITAS NETO et al., 2011b; BABENTSOV et al., 2005). A dependência com o tamanho destes níveis de armadilha foi confirmada para NCs de CdSe (BABENTSOV et al., 2005) e é usada para explicar as emissões detectadas dos PQs (nomeadas como E_1 e E_2) e dos NCs bulk-like (nomeadas como E_1^b e E_2^b) que ocorrem em nossas estruturas Cd_{1-x}Mn_xS, como ilustrado na Figura IV.7.2.

A comparação entre as emissões e absorções das NPs de Cd_{1-x}Mn_xS levando em conta o mencionado aumento no gap de energia em baixa temperatura (~2,0 K) revela que estas nanoestruturas inseridas em uma matriz vítrea exibem um grande deslocamento Stokes (Δ_{SS}) anômalo dado por $\Delta_{SS} \sim 0,65$ eV para os PQs e $\Delta_{SS} \sim 0,54$ eV para os NCs bulk-like. Possivelmente, a origem deste grande deslocamento Stokes pode ser atribuída a recombinação radiativa devido a efeitos de muitos corpos sobre os estados excitônicos das NPs, um fenômeno que foi recentemente demonstrado para nanocristais de PbS (DANTAS et al., 2011) e deve ser considerado para NPs de Cd_{1-x}Mn_xS. Certamente, investigações adicionais não necessárias a fim de alcançar uma explicação compreensiva para estes grandes deslocamentos Stokes observados em NPs de Cd_{1-x}Mn_xS inseridas em uma matriz vítrea.

As emissões características ${}^4T_1-{}^6A_1$ entre os níveis dos íons Mn^{2+} , nomeadas como $E(Mn^{2+})$ nas Figura IV.7.2b e IV.7.2c e com energia de transição ~2,12 eV, também confirmam que estas impurezas magnéticas foram substitucionalmente incorporadas nas NPs de Cd_{1-x}Mn_xS (ARCHER et al., 2007; ZHOU et al., 2006; BEAULAC et al., 2008c). Esta incorporação de íons Mn^{2+} em NPs tem sido também provada por medidas e simulações de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) em outras amostras que foram sintetizadas pelo mesmo método usado neste trabalho (DANTAS et al., 2008; FREITAS NETO et al., 2011b).

Note que as emissões a partir dos níveis de defeitos observadas em NCs bulk-like e mostradas nas Figuras IV.7.2a e IV.7.2c como E_1^b e E_2^b , tornam-se aproximadamente suprimidas nas amostras com dopagem magnética (veja a Figura IV.7.2b). Assim, os íons Mn^{2+} devem estar preenchendo as vacâncias de Cd, V_{Cd} , durante a dopagem e este fato interessante fornece evidência adicional não somente para a existência de divacâncias profundas, $V_{\text{Cd}}-V_{\text{S}}$, mas também para a incorporação dos íons Mn^{2+} nas NPs.

As Figuras IV.7.3a e IV.7.3b apresentam os espectros PL polarizados circularmente (σ^- e σ^+) das amostras com NPs de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$ sem recozimento térmico e obtidos a 2,0 K para vários valores de campo magnético entre 0,0 e 15,0 T. As emissões das subcomponentes magnéticas a partir dos PQs e dos NCs bulk-like podem ser claramente observadas em todos os espectros PL. É também notado que as emissões σ^+ aumentam de intensidade mais rápido do que as emissões σ^- , assim resultando na forte polarização PL circular. A razão da intensidade relativa entre as emissões polarizadas a partir dos PQs e dos NCs bulk-like é mostrada na Figura IV.7.3c em função do campo magnético para as duas diferentes concentrações de Mn ($x = 0,050$ e $0,100$).

A transição óptica interna (${}^4\text{T}_1-{}^6\text{A}_1$) ocorrendo dentro das camadas $3d^5$ excitadas dos íons Mn^{2+} é altamente sensível à presença de campos magnéticos externos (FURDYNA, 1988; BECKER, 1994). Após a criação do par elétron-buraco por excitação laser, o éxciton do limite da banda pode recombinar radiativamente ou transferir sua energia para um íon Mn^{2+} via um processo Auger que depende do acoplamento éxciton-Mn. Em baixas temperaturas e em campos magnéticos, esta banda PL do Mn^{2+} permanece não polarizada e, eventualmente, torna-se suprimida enquanto as emissões excitônicas polarizadas circularmente aumentam de intensidade. Isto é um comportamento universal que vem sendo observado em cristais DMS, camadas empilhadas, poços quânticos, fios quânticos e pontos quânticos epitaxiais automontados (FURDYNA, 1988; BECKER, 1994; LEE et al., 1988; KIM et al., 2000; LEE et al., 2005; FALK et al., 2003; COOLEY et al., 2009; OKA et al., 2002; HUNDT et al., 2004; CHERNENKO et al., 2005). Embora o mecanismo preciso de transferência de energia a partir de éxcitons para elétrons na camada $3d^5$ do Mn^{2+} está ainda em debate na comunidade científica (LEE et al., 2005; FALK et al., 2003; AGEKYAN et al., 2010; CHERNENKO et al., 2005; CHERNENKO et al., 2010; VISWANATHA et al., 2011), a dependência com o campo que marca este processo indica uma transferência de excitação dependente do spin, como descrito por Nawrocki et al (NAWROCKI et al., 1995) e por Chernenko et al (CHERNENKO et al., 2005; CHERNENKO et al., 2010).

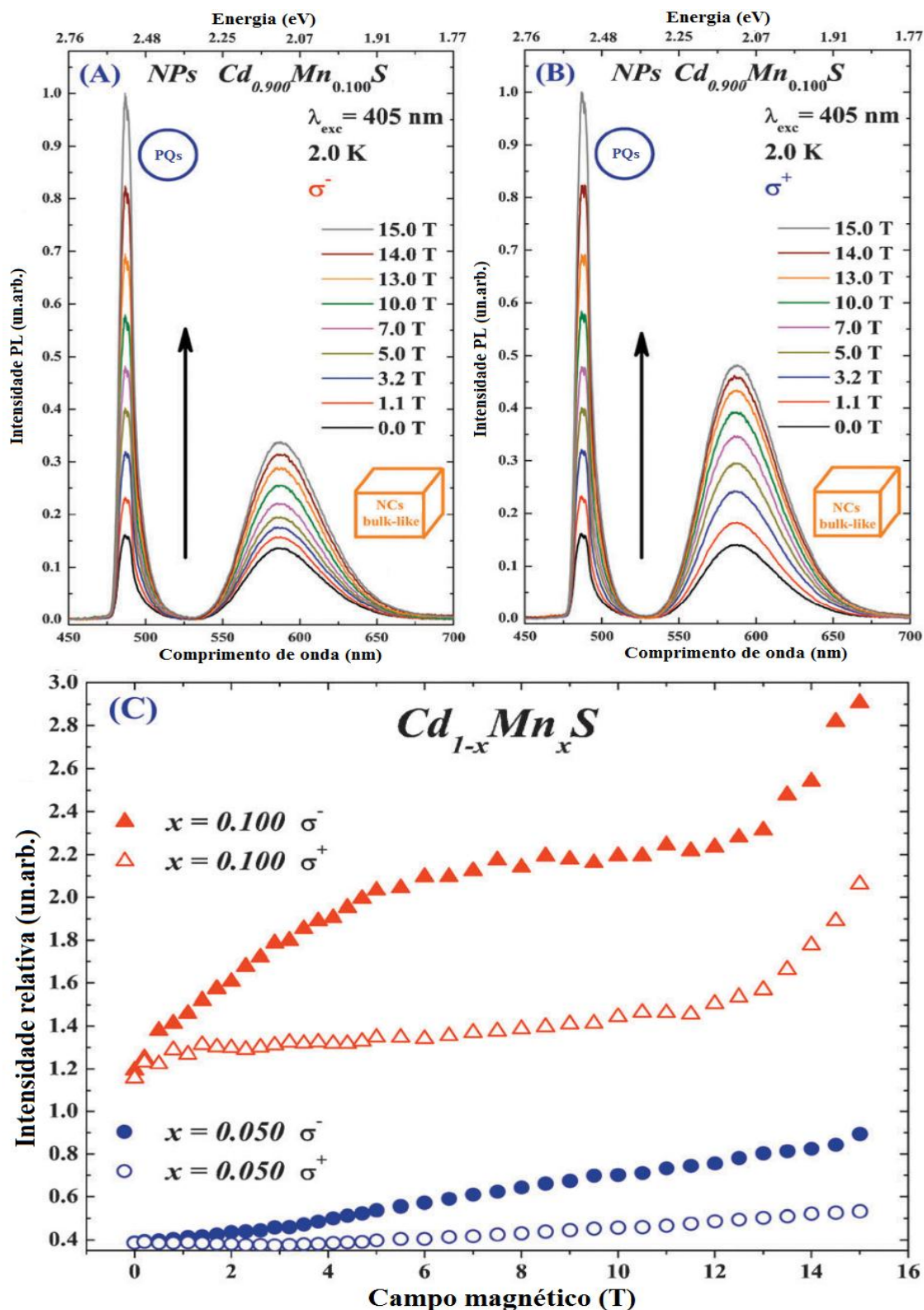


Figura IV.7.3. Espectros PL polarizados circularmente, σ^- (painel (a)) e σ^+ (painel (b)), obtidos a 2,0 K para as NPs de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$ sem tratamento térmico e excitadas com a linha 405 nm de uma fonte de laser. O painel (c) mostra uma comparação entre a razão das intensidades de emissão σ^- (símbolos preenchidos) e σ^+ (símbolos abertos) dos PQs e NCs bulk-like nas amostras com concentrações $x = 0,050$ (círculos) e $x = 0,100$ (triângulos) para valores de campos magnéticos crescentes. Nota-se que a dopagem magnética afeta fortemente a dependência magnética destas intensidades.

A transferência de energia a partir dos PQs para os íons Mn^{2+} é também altamente sensível à presença de campos magnéticos externos (BEAULAC et al., 2008a). Por exemplo, em amostras com PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ automontados, as emissões ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ a partir dos íons Mn^{2+} incorporados são completamente suprimidas em valores de campo magnético próximo de 3–4 T (OKA et al., 2002). Em acordo com o modelo de Nawrocki et al (NAWROCKI et al., 1995), isto ocorre porque a magnetização do Mn^{2+} congela a população de elétrons nos sub-níveis Zeeman do estado fundamental $M_S = -5/2$ dos íons Mn^{2+} , denominados ${}^6\text{A}_1$ (BEAULAC et al., 2008a; CHERNENKO et al., 2005; CHERNENKO et al., 2010; VISWANATHA et al., 2011; NAWROCKI et al., 1995). Neste modelo, a transição de um elétron a partir da banda de condução para a banda de valência ocorre sem mudança de spin e a transição é permitida se o spin total do sistema combinado de “um íon-Mn + elétron” é conservado. Em particular, nenhuma recombinação Auger é possível com a participação de um estado fundamental do íon-Mn (${}^6\text{A}_1$) com spins $S = 5/2$ e $S_z = \pm 5/2$ uma vez que o estado excitado (${}^4\text{T}_1$) tem spins $S = 3/2$ e $S_z = \pm 3/2$. A supressão da recombinação Auger em alto campo magnético pode ser explicada ao assumir uma termalização dos íons-Mn nos estados mais baixos com $S_z = -5/2$. Assim, a intensidade da emissão excitônica do limite da banda satura com o aumento no campo magnético, indicando alinhamento dos spins do éxcitons no PQ pelo campo magnético.

Portanto, em nossas amostras, é também esperado que as recombinações radiativas dos pares elétron-buraco (E_{PQ} e E_b) mostrem intensidades crescentes enquanto as emissões $E(\text{Mn}^{2+})$ mostrem mudanças decrescentes de intensidade para o campo magnético crescente. Devido à sobreposição com as emissões E_b nestas amostras, as emissões $E(\text{Mn}^{2+})$ não podem ser claramente resolvidas nos espectros PL (Figuras IV.7.3a e IV.7.3b), mas devem mostrar uma mudança na intensidade relativa (Figura IV.7.3c). Para uma amostra com concentração de Mn $x = 0,100$, a razão entre as intensidades PL polarizadas, dos PQs e dos NCs bulk-like (triângulos) mostra comportamento não-monotônico de 0 até 12 T com uma tendência de saturação, onde o aumento nas emissões excitônicas ocorrem as custas da diminuição das emissões PL do Mn quando o campo magnético aumenta. Na amostra com menor concentração, $x = 0,050$ a razão entre as intensidades PL (círculos) aumenta quase linearmente até 15 T, ou mesmo com uma ligeira mudança de intensidade. Na Figura IV.7.3c, nós podemos também notar uma significativa mudança nas intensidades relativas das emissões para a polarização σ^- , começando em $B \sim 4$ T, na amostra com a maior concentração de Mn ($x = 0,100$) e uma mudança de intensidade muito menor na amostra com concentração $x = 0,050$. É nosso entendimento que este efeito está relacionado às emissões $E(\text{Mn}^{2+})$ suprimidas.

Além disso, na Figura IV.7.3c, o comportamento dependente da concentração x da variação na intensidade excitônica com o campo magnético indica uma forte modificação da taxa de transferência de energia Auger a partir dos éxcitons para os íons Mn^{2+} . Portanto, em baixa concentração de Mn esta transferência de energia não ocorre tão fortemente como no caso de alta concentração de Mn. Tem sido mostrado que a transferência de energia Auger é sensivelmente dependente da densidade de portadores, potência de excitação (OKA et al., 2002; CHERNENKO et al., 2005) e concentração de Mn (KIM et al., 2000). Em alta potência de excitação, a supressão dos processos Auger não ocorre tão fortemente como no caso de fraca potência de excitação, mesmo na região de alto campo magnético. Em baixa intensidade de excitação, a curva de intensidade PL se comporta de uma maneira muito diferente do que no caso de alta intensidade de excitação. Baseado na abordagem de Nawrocki et al (NAWROCKI et al., 1995), Chernenko et al (CHERNENKO et al., 2005; CHERNENKO et al., 2010) calcularam o aumento na intensidade excitônica com B e mostraram que este aumento está associado com o tempo de vida da transição não-radiativa de acordo com a expressão $I(B)/I(0) = \text{const}/(1 + (\tau_0/\tau_A))$, onde τ_0 e τ_A são os tempos das recombinações radiativas e não-radiativas do éxciton, respectivamente. Aqui, o tempo efetivo da recombinação não-radiativa depende do campo magnético B , da concentração de Mn e da densidade de portadores (KIM et al., 2000; CHERNENKO et al., 2005; CHERNENKO et al., 2010; VISWANATHA et al., 2011). Comportamento similar da dependência da intensidade PL com B é observado para nossas amostras com diferentes concentrações de Mn. Note que as emissões a partir dos níveis de defeitos profundos observadas para os NCs bulk-like, como mostradas nas Figuras IV.7.2a e IV.7.2b por E_1^b e E_2^b , tornam-se aproximadamente suprimidas nas amostras com dopagem magnética (veja a Figura IV.7.2b). Assim, os íons Mn^{2+} devem estar preenchendo as vacâncias de Cd, durante a dopagem e este fato interessante fornece evidência que a dopagem com Mn^{2+} pode alterar a densidade de portadores nas NPs.

O desdobramento de energia Zeeman na estrutura eletrônica das NPs é também outro importante efeito causado pelo aumento no campo magnético. É bem conhecido que em estruturas DMS o desdobramento de energia Zeeman pode ser consideravelmente alterado pela interação de troca entre os spins dos portadores e os íons magnéticos que estão substitucionalmente dopando o material (SCHMIDT et al., 2006). Assim, em nossas amostras com NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, diferentes desdobramentos de energia Zeeman para os PQs e para os NCs bulk-like são completamente esperados com o aumento no campo magnético. Isto por sua vez deve também aumentar a separação entre os níveis eletrônicos excitados dos PQs e

dos NCs bulk-like, de maneira que a transferência de energia não-radiativa entre eles (como ilustrada na Figura IV.7.2b) está sendo enfraquecida até ser completamente interrompida em um dado valor de campo magnético. Nós entendemos que este fenômeno ocorre em um campo magnético $B \sim 12$ T para as NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com $x = 0,100$ contribuindo assim para o abrupto aumento na intensidade PL relativa (PQs/NCs bulk-like) mostrado na Figura IV.7.3c. Uma vez que este efeito não pode ser claramente observado para as NPs com $x = 0,050$, nós podemos concluir que a transferência de energia não-radiativa envolvendo os níveis eletrônicos excitados dos PQs e dos NCs bulk-like não foi completamente interrompida na faixa de campo magnético investigada, favorecendo o comportamento aproximadamente linear observado na Figura IV.7.3c. É importante mencionar que as transferências de energia envolvendo os estados excitônicos dos PQs, a banda de condução dos NCs bulk-like e os níveis virtuais rasos das NPs foram recentemente demonstrada por nós em outro estudo sobre a dinâmica de portadores nos estados luminescentes das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (FREITAS NETO et al., 2012a).

O grau de polarização é definido por $\rho(B) = (I_+ - I_-) / (I_+ + I_-)$ (BEAULAC et al., 2008a; HUNDT et al., 2004; SCHMIDT et al., 2006), onde I_+ e I_- são as intensidades integradas dos espectros PL magnéticos polarizados circularmente (MCPL) σ^+ e σ^- obtidos em um dado campo magnético B . Os valores de $\rho(B)$ para as emissões dos NCs bulk-like e dos PQs são representados por símbolos preenchidos e abertos na Figura IV.7.4, respectivamente. Para emissões dos PQs, $\rho(B)$ aumenta quase linearmente até $B = 15$ T e alcança 25% de polarização. As emissões dos NCs bulk-like parecem aumentar quadraticamente com B e, em campos magnéticos maiores, mostra uma tendência de saturação próxima de 35%. Entretanto, o grau de polarização para NCs bulk-like de CdS ($x = 0,000$) mostra um aumento muito mais lento com um valor de saturação próximo de 15%. Nas amostras dopadas com Mn ($x \neq 0$), os NCs bulk-like exibem um grau de polarização maior do que os PQs, assim evidenciando que a quantidade de íons Mn^{2+} que estão substitucionalmente incorporados nos PQs é menor do que nos NCs bulk-like. Evidentemente, este efeito está relacionado à bem conhecida dificuldade em dopar PQs semicondutores com impurezas magnéticas. Em adição, a mencionada transferência de energia não-radiativa a partir dos PQs para os NCs bulk-like é também um causa para o menor grau de polarização obtidos para os PQs. É fascinante notar que o grau de polarização para os PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com $x = 0,100$ torna-se maior do que para os NCs bulk-like não dopados ($x = 0$) no mesmo campo magnético em que acontece o abrupto aumento na intensidade PL relativa mostrado na Figura IV.7.3c,

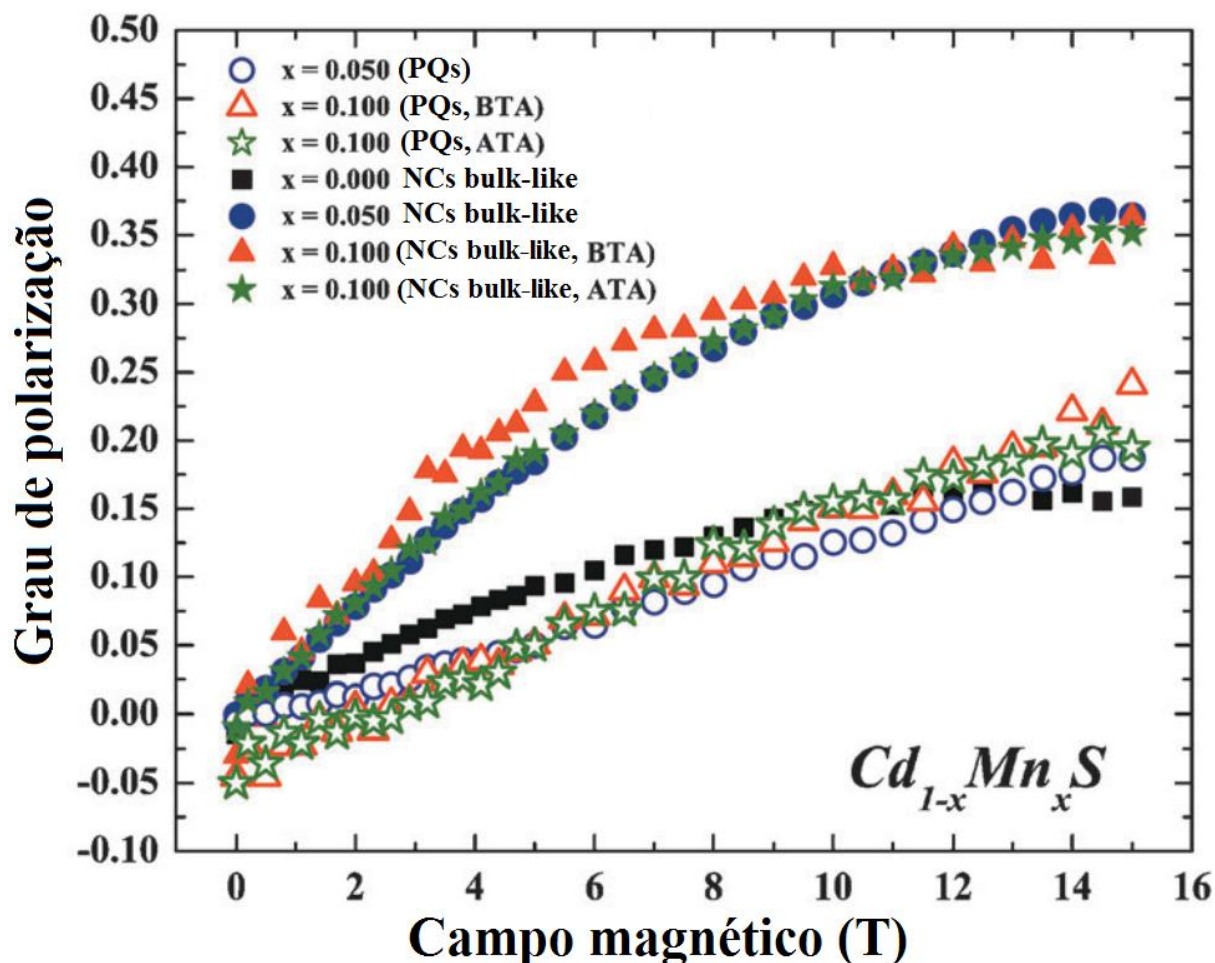


Figura IV.7.4. Dependência com o campo magnético do grau de polarização ($\rho(B)$) das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$: PQs (símbolos abertos) e NCs bulk-like (símbolos preenchidos). Para uma comparação, os graus de polarização para duas amostras idênticas com concentrações $x = 0,100$ são mostrados, mas um antes do recozimento térmico (BTA) e outro após o recozimento térmico (ATA) a 560°C por 6 h.

ou seja, $B \sim 12\text{T}$. Para os PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com $x = 0,050$, este efeito é menos pronunciado e ocorre em um campo magnético maior (veja a Figura IV.7.4). Adicionalmente, as diferentes propriedades magneto-ópticas dos NCs bulk-like e dos PQs podem ser explicadas ao levar em conta uma considerável mudança da interação de troca entre os spins dos portadores e a dopagem substitucional dos íons magnéticos incorporados nas NPs com diferentes tamanhos. Este fato confirma que o confinamento quântico de tamanho desempenha um papel importante nas propriedades das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Nós notamos as NPs dopadas com $x = 0,050$ e as não-dopadas ($x = 0$) não exibem qualquer grau de polarização com campo magnético zero ($B = 0$). Entretanto, as amostras dopadas com $x = 0,100$ apresentam uma polarização negativa com campo magnético zero, $\rho(B=0) \cong -5\%$, que é atribuída a uma mudança na característica do estado fundamental Zeeman. Este fenômeno interessante está relacionado a um magnetismo intrínseco das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ causado pela mudança na

força da interação de troca sp-d, que é fortemente dependente da fração molar de dopagem x dos íons magnéticos incorporados.

Uma comparação entre os graus de polarização para duas amostras idênticas dopadas com $x = 0,100$ é mostrada na Figura IV.7.4: (i) uma antes do recozimento térmico, nomeada como BTA e representada por símbolos triângulos. (ii) outra após o recozimento térmico a $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 h, nomeada como ATA e representada por símbolos estrelas. Após o recozimento térmico, os NCs bulk-like de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$ mostraram um grau de polarização muito similar ao dos NCs bulk-like de $\text{Cd}_{0,950}\text{Mn}_{0,050}\text{S}$. Este fato indica que durante o recozimento térmico a $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorreu uma diminuição na concentração efetiva (x_{eff}) dos NCs bulk-like de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Em acordo com o observado *red shift* para pico AO mostrado na Figura IV.7.1b, o mesmo processo de dopagem dinâmica deve também ocorrer nos PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Entretanto, como mostrado na Figura IV.7.4 (veja os símbolos abertos de triângulos e estrelas), a mudança no grau de polarização para os PQs induzida pelo recozimento térmico é pequena devido a dois efeitos: (i) a forte localização dos íons Mn^{2+} magnéticos no mesmo lugar dos portadores de carga confinados nos PQs, e (ii) a mencionada menor quantidade de impureza magnética que está incorporada nos PQs.

As Figuras IV.7.5a, IV.7.5b e IV.7.5c apresentam imagens MFM de fase (bidimensional) que foram obtidas em temperatura ambiente para as NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x = 0,100$) que estão localizadas na superfície das amostras, onde é possível investigar o efeito do recozimento térmico sobre o momento magnético total das NPs. As imagens ($150 \times 150\text{ nm}$) com uma elevação de 20 nm foram gravadas em duas situações: na Figura IV.7.5a antes do recozimento térmico (BTA); e na Figura IV.7.5c após o recozimento térmico (ATA). O contraste nestas imagens MFM é um resultado das interações entre a ponta e a magnetização da NP. Entretanto, existe também uma ligeira influência da topografia da amostra porque a ponta está perto da superfície da amostra (20 nm). Como um resultado da interação magnética entre a ponta e a superfície, a área clara (área escura) da imagem MFM de fase apresentam interação repulsiva (atractiva). Assim, o claro contraste observado na Figura IV.7.5a, que é principalmente causado por interações magnéticas com as NPs, está quase desaparecido após o recozimento térmico como mostrado na Figura IV.7.5c. Portanto, nós podemos concluir que o momento magnético total de cada NP (observado na Figura IV.7.5a) é causado pelas interações de troca sp-de pode ser sintonizado por um adequado recozimento térmico das amostras com NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Em acordo com os resultados das Figuras IV.7.1 e IV.7.4, este comportamento pode ser atribuído à difusão dos íons Mn^{2+} a partir do núcleo para uma posição próxima da superfície da NP e, assim, diminuindo a

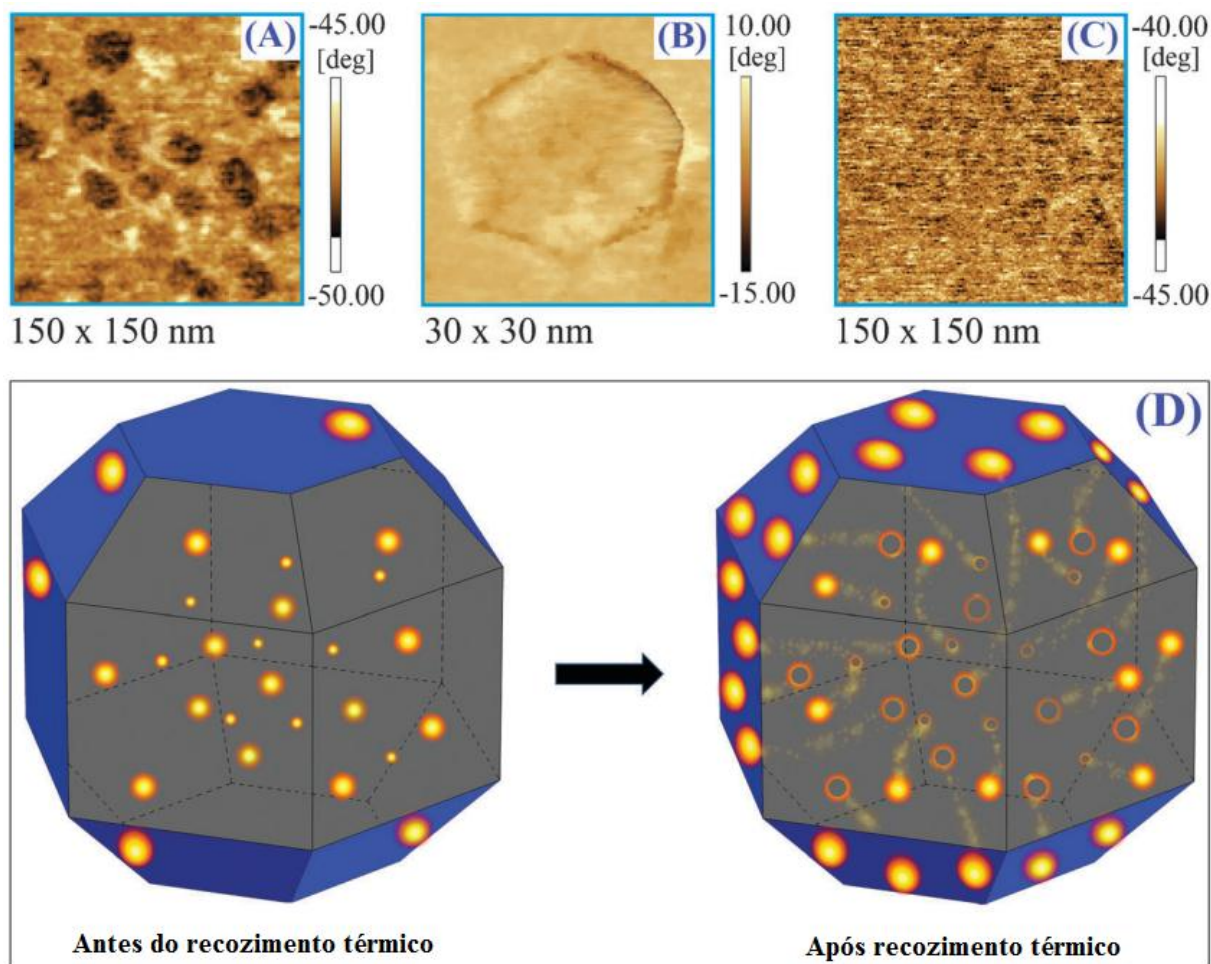


Figura IV.7.5. Imagens MFM de fase a temperatura ambiente (150×150 nm) com uma elevação de 20 nm obtidas para as duas amostras com NPs de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$: (a) antes do recozimento térmico (BTA), e (c) após o recozimento térmico (ATA). Painel (b): Imagem MFM de fase (30×30 nm) (sem elevação) de uma NP antes do recozimento térmico, onde o hexágono característico da estrutura wurtzita pode ser observado. Painel (d): Ilustrações esquemáticas mostrando a difusão dos íons Mn^{2+} a partir do núcleo para uma posição próxima da superfície de uma NP com estrutura hexagonal wurtzita que está ocorrendo durante o recozimento térmico da amostra.

concentração efetiva (x_{eff}) nas NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Em adição, a Figura IV.7.5b mostra a imagem MFM de fase (30×30 nm) obtida sem elevação de uma NP de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (BTA) que está na superfície da amostra. Uma vez que esta imagem foi gravada sem elevação, existe uma forte influência da topografia da amostra, permitindo a observação do hexágono característico da estrutura wurtzita. A difusão dos íons Mn^{2+} nas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ que ocorre durante o recozimento térmico está esquematicamente ilustrada na Figura IV.7.5d para duas situações: (i) à esquerda com uma distribuição aproximadamente constante de íons Mn^{2+} por todo o volume de uma NP, antes do recozimento térmico; e (ii) à direita com uma densidade muito alta de íons Mn^{2+} próximo da superfície de uma NP, após o recozimento térmico.

Os principais modelos de dopagem para PQs que são usados para explicar a incorporação de impurezas, incluindo Mn^{2+} como em nossas amostras, são conhecidos como

mecanismos de *dopante armadilhado* e de *autopurificação*, que têm sido amplamente discutidos nos últimos anos (NORRIS et al., 2008; DALPIAN and CHELIKOWSKY, 2006; DU et al., 2008; DALPIAN and CHELIKOWSKY, 2008; CHAN et al., 2008; ERWIN, 2010). O mecanismo de *dopante armadilhado* é governado pela cinética de crescimento, onde a impureza é adsorvida na superfície do PQ e então coberta por material adicional (NORRIS et al., 2008), enquanto o mecanismo de *autopurificação* é governado por um processo de difusão de impurezas para sítios com energia de ligação mais fortes e mais estáveis próximos da superfície dos PQs (DALPIAN and CHELIKOWSKY, 2006).

É evidente que o mecanismo de *dopante armadilhado* está ocorrendo durante o recozimento térmico a 560 °C da nossa amostra, uma vez que os PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ estão crescendo devido ao crescente tempo de recozimento (veja a Figura IV.7.1b). Entretanto, é necessário responder a seguinte questão: Este mecanismo é responsável pela diminuição na concentração x de íons Mn^{2+} nos PQs? Em nossa concepção, é razoável assumir que o mecanismo de *dopante armadilhado* não provoca uma mudança significativa na concentração de Mn durante o crescimento do PQ de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ pelo método de fusão-nucleação. Uma vez que existe uma distribuição relativamente homogênea de íons Cd^{2+} , Mn^{2+} e S^{2-} dentro do ambiente vítreo em cada instante do recozimento térmico, espera-se a observação de uma concentração de Mn aproximadamente constante no processo de crescimento do PQ de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Além disso, o mecanismo de *dopante armadilhado* é geralmente dominante para a síntese de QDs baseada em uma abordagem de fase líquida, como na química coloidal, onde as temperaturas são geralmente menores que 350 °C e, em algum caso, tão baixa quanto a temperatura ambiente (NORRIS et al., 2008; CHAN et al., 2010). Em contraste, o argumento energético relacionado ao mecanismo de *autopurificação* impõe uma relativa instabilidade para as impurezas devido ao aumento na energia de formação com a diminuição do tamanho do PQ. Em NCs de CdSe dopados com Mn, por exemplo, é conhecido que a difusão dos íons Mn^{2+} ocorre em uma temperatura de síntese em torno de ~550 K (277 °C), devido a esta instabilidade (CHAN et al., 2009; ROSENTHAL et al., 2007). Portanto, nós estamos convencidos de que a temperatura relativamente alta usada no recozimento térmico da nossa amostra (560 °C) é capaz de fornecer energia suficiente para provocar a difusão da impureza em direção à região da superfície, um sítio tendo energia de ligação mais forte, ou mesmo evaporar os íons da impureza magnética a partir dos PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Em outras palavras, nossos resultados confirmam que a *autopurificação* é o mecanismo dominante que controla o processo de dopagem em PQs semicondutores crescidos pelo método de fusão-nucleação.

Em conclusão, nós obtivemos espectros AO e MCPL bem como imagens MFM a fim de investigar NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ que foram sintetizadas em uma matriz vítrea. Nossos resultados confirmam que a dopagem magnética, a localização dos íons Mn^{2+} e o confinamento quântico desempenham importantes papéis nas propriedades magneto-ópticas destas NPs. O comportamento diferente observado entre os dois grupos de NPs com diferentes tamanhos, PQs e NCs bulk-like, foi atribuído a uma considerável mudança da interação de troca entre os spins dos portadores e os íons magnéticos que estão substitucionalmente incorporados nas NPs. Além disso, nossos resultados fornecem forte evidência de que os defeitos profundos ocorrendo nas NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ são possivelmente causados pela presença de divacâncias, $V_{\text{Cd}}-V_{\text{S}}$, na estrutura hexagonal wurtzita. Em adição, nós demonstramos que a temperatura relativamente alta que foi usada no recozimento térmico das amostras fornece energia suficiente para provocar a difusão da impureza magnética em direção à região da superfície das NPs. Portanto, para PQs semicondutores crescidos pelo método de fusão-nucleação, o processo de dopagem é dominado pelo mecanismo de *autopurificação*. Nós acreditamos que este trabalho pode motivar investigações adicionais a fim de obter um completo e detalhado mecanismo que forneça um entendimento fundamental dos processos de dopagem em PQs semicondutores.

IV.8 Espalhamento Raman multi-fônon em nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ acopladas: dopagem magnética e recozimento térmico

Nanoestruturas de semicondutores magnéticos diluídos (DMS), tais como nanopartículas (NPs) de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, têm atraído considerável atenção devido as suas propriedades físicas únicas atribuídas as interação de troca sp-d dependente do tamanho, que podem ser exploradas em uma variedade de aplicações tecnológicas tais como dispositivos spintrônicos, diodos emissores de luz, ou laser com comprimento de onda sintonizável (RATH et al., 2010; BHATTACHARYYA et al., 2010; YU et al., 2010; NORRIS et al., 2008). Em adição, materiais DMS de baixa dimensão são também de interesse particular para características não-lineares extremamente altas, induzidas opticamente, que estão relacionadas com processos multi-fônons favorecidos pelas anarmonicidades de elétron-fônon (NOUNEH et al., 2007; NOUNEH et al., 2006). NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ inseridas em vidro surgem como pontencias candidatas para aplicação em vários dispositivos, incluindo aquelas designadas para funcionar em uma ampla faixa de variação de temperatura, uma vez que a matriz vítrea

hospedeira é transparente e robusta fornecendo uma excelente estabilidade para as nanoestruturas DMS. Entretanto, é importante notar que as propriedades ópticas das NPs DMS podem ser modificadas pela interação dependente do tamanho com o ambiente hospedeiro devido à formação de defeitos de superfície (BANYAI and KOCH, 1993) ou mesmo efeitos de *strain* (FREITAS NETO et al., 2012b).

Neste contexto, a espectroscopia Raman pode ser extensivamente utilizada a fim de investigar várias propriedades das nanoestruturas DMS avaliando possíveis alterações em seu espectro vibracional, incluindo aquelas que são influenciadas pelo material hospedeiro do vidro. Realmente, o efeito de confinamento quântico induz alterações (não completamente entendidas) sobre o espectro de fônons das NPs com relação a aquele do material *bulk* correspondente (DZHAGAN et al., 2009a). Por exemplo, a espectroscopia Raman tem sido usada para identificar um “ombro” de alta frequência (HFS) acima da frequência de fônons ópticos longitudinais (LO) de nanocristais semicondutores de CdSe e de CdTe (DZHAGAN et al., 2009a; TSCHIRNER et al., 2012; DZHAGAN et al., 2009b). Esta característica HFS tem sido atribuída a um processo multi-fônons complexo envolvendo fônons ópticos e acústicos (DZHAGAN et al., 2009a). Além do confinamento quântico de tamanho, existem trabalhos evidenciando que o acoplamento elétron-fônons LO (EPC) e a qualidade cristalina das nanoestruturas também desempenham papéis importantes sobre a modulação das propriedades ópticas das nanoestruturas (LEE et al., 2007; VENUGOPAL et al., 2005), intensificando as respostas multi-fônons. Portanto, a fim de suportar aplicações tecnológicas futuras das nanoestruturas DMS em dispositivos optoeletrônicos e spintrônicos, um compreensivo entendimento sobre o EPC e o espalhamento Raman multi-fônons deve certamente ser alcançado. Neste estudo, estes fenômenos são investigados em NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com diferentes tamanhos e acopladas que foram crescidas em uma matriz vítrea pelo método de fusão-nucleação. O principal papel desempenhado pelos processos de transferência de energia não-radiativa entre as NPs acopladas é também discutido em detalhe.

Detalhes sobre a síntese das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ são dados por Freitas Neto et al. (FREITAS NETO et al., 2012a), onde as duas bandas aparecendo nos espectros de absorção óptica (AO) de todas as amostras em $E_A = 3,0$ eV e $E_B = 2,58$ eV confirmaram a formação de dois grupos (A e B) de NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com diferentes tamanhos. A fim de avaliar o tamanho das NPs investigadas, nós obtivemos imagens (em temperatura ambiente) de microscopia de força magnética (MFM) das amostras utilizando um microscópio de varredura de sonda (Shimadzu, SPM-9600). Imagens MFM de alta qualidade mostrando uma distribuição regular de NPs sobre uma superfície plana da matriz vítrea hospedeira foram

obtidas após nós realizarmos um processo de polimento meticuloso, assegurando que a rugosidade da superfície vítrea é menor do que o tamanho médio da nanoestrutura.

Espetros de espalhamento Raman Stokes, em temperatura ambiente, das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ inseridas no vidro foram medidos com um espectrômetro micro-Raman JY-64000 usando a linha 488 nm ($\hbar\omega_l = 2,54\text{eV}$) de um laser de íon Ar^+ com baixa potência, enquanto que a detecção foi obtida na geometria *backscattering* com uma resolução espectral em torno de $\pm 0,5\text{ cm}^{-1}$. A potência do laser e a densidade de potência (intensidade) iluminando as amostras foram 5 mW e $3 \times 10^5\text{ W/cm}^2$, respectivamente. Uma objetiva de $50\times$ foi usada para focalizar o feixe do laser a um ponto (*spot*) de $1,5\text{ }\mu\text{m}$ em diâmetro.

A Figura IV.8.1 apresenta as imagens MFM bidimensionais de duas amostras contendo NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Note que a Figura IV.8.1 apresenta os sinais topográficos nos painéis (a) e (c) enquanto que os correspondentes sinais de fase são respectivamente mostrados nos painéis (b) e (d), para concentrações de Mn^{2+} $x=0,000$ e $0,100$. A partir das distribuições de alturas das imagens topográficas, nós encontramos que em cada amostra as NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x=0,000$ ou $0,100$) podem ser adequadamente divididas em dois grupos com diferentes tamanhos, denominadas aqui como A e B. Assim, os grupos A e B apresentam raio médio $R_A = 2,0\text{ nm}$ e $R_B = 10,0\text{ nm}$, correspondendo as duas bandas AO (mencionadas acima) com picos de energia em $E_A = 3,0\text{ eV}$ e $E_B = 2,58\text{ eV}$, respectivamente. Portanto, é também concluído que todas as amostras com similares espectros AO e diferente dopagem magnética ($0.000 \leq x \leq 0.100$) têm estes dois grupos (A e B) de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Estes resultados confirmam que a cinética de crescimento das NPs não é alterada pela dopagem magnética diluída, uma vez que a quantidade de íons Mn^{2+} que estão dispersos no ambiente vítreo é realmente muito pequena. É importante enfatizar que o tamanho médio das nanoestruturas estimado a partir da imagem topográfica é completamente equivalente ao tamanho médio da NP que está inserida no volume da amostra (FREITAS NETO et al., 2012b). Uma vez que as imagens topográficas também revelaram um contato próximo entre estes dois grupos (A e B) de NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, um forte acoplamento entre suas funções de onda é razoavelmente esperado. Realmente, este acoplamento foi recentemente reportado em nosso estudo sobre a dinâmica de portadores nos estados luminescentes destas NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (FREITAS NETO et al., 2012a).

Qualquer sinal topográfico pode ser negligenciado nas imagens de fase mostradas nas Figuras IV.8.1b e IV.8.1d, pois elas foram obtidas com uma elevação de 30 nm a partir das superfícies das amostras. Assim, nestas imagens de fase, os polos magnéticos Sul (S) e Norte

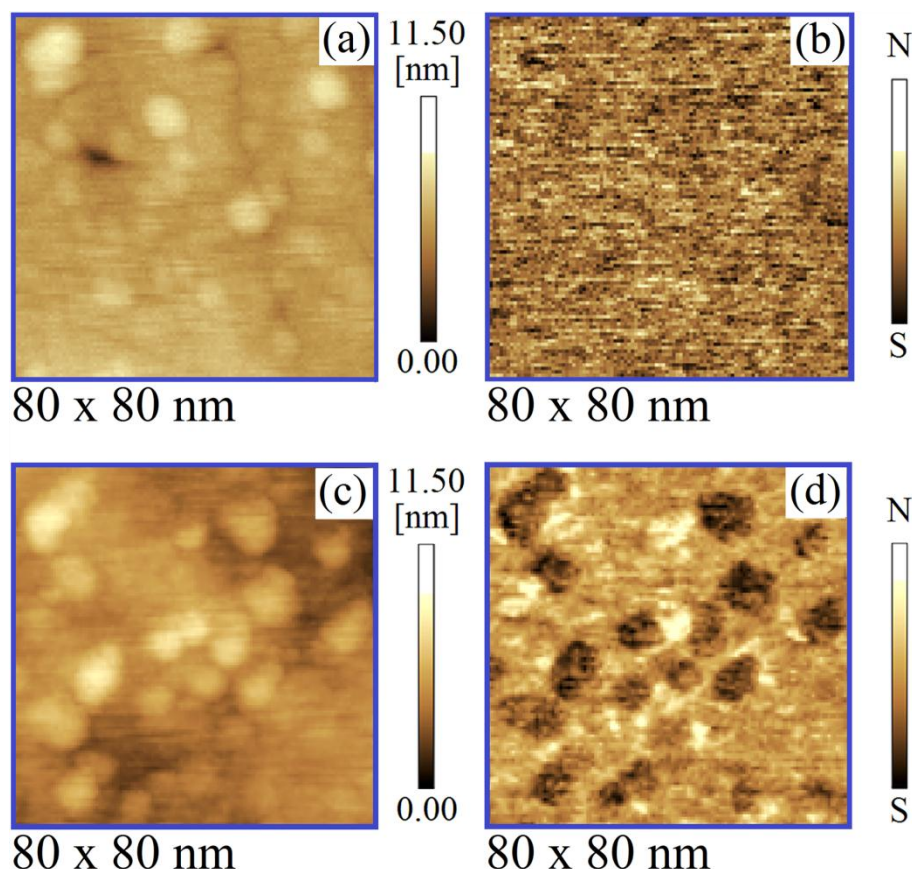


Figura IV.8.1. Imagens MFM (80×80 nm) obtidas em temperatura ambiente para as amostras contendo NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Painéis (a) e (b) mostram respectivamente os sinais topográficos e de fase para a amostra com $x = 0,000$. Painéis (c) e (d) mostram o mesmo para a amostra com $x = 0,100$.

(N) indicados barra de escala vertical são usados para representar a atração (área escura) e a repulsão (área clara) entre os momentos magnéticos da NP e da ponta (sonda), respectivamente. Note que o claro contraste observado na Figura IV.8.1b para as NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x=0,100$) está praticamente ausente na Figura IV.8.1b correspondendo a amostra com $x=0,000$. Estes resultados claramente demonstram que a interação de troca sp-d produz o momento magnético total em cada NP dopada com manganês ($x \neq 0,000$), confirmando que os íons Mn^{2+} foram realmente incorporados na nanoestrutura DMS. Nós já reportamos sobre a primeira evidência de incorporação com sucesso de íons Mn^{2+} em outras NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ inseridas em vidro (DANTAS et al., 2008) que foram sintetizadas por um protocolo similar ao que foi utilizado neste estudo. Em adição, a imagem MFM de fase das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com $x=0,100$ também fornece forte evidência relacionada a dependência com o tamanho das interações de troca sp-d. Note na Figura IV.8.1d a relação entre o tamanho da NP e a direção do seu momento magnético total; as NPs maiores possuem momento magnético orientado para o polo Sul, enquanto as NPs menores têm momento magnético orientado para o polo Norte.

Ao comparar a energia ($\hbar\omega_l = 2,54\text{ eV}$) da linha de excitação do laser com as bandas AO dos grupos A e B de NPs ($E_A = 3,0\text{ eV}$ e $E_B = 2,58\text{ eV}$), nós podemos esperar o processo de espalhamento Raman ressonante é mais eficiente para o grupo B de NPs. Realmente, o espalhamento Raman ressonante é completamente complexo e depende de vários fatores tais como o grau de sintonia da ressonância, acoplamento elétron-fônon (para todos os fônons), alargamento de linha eletrônica homogêneo e não-homogêneo, efeitos de interferência entre múltiplas transições ressonantes e as frequências dos modos envolvidos (KELLEY, 2011; MYERS, 1995). Além disso, intensidade do EPC em função do tamanho em nanoestruturas de CdS permanece não estabelecida uma vez que existem trabalhos conflitantes na literatura (LEE et al., 2007; PAN et al., 2005; SHIANG et al., 1993) e isto também deve ser levado em conta para NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$.

A Figura IV.8.2 ilustra qualitativamente os processos de transferência de energia envolvendo as NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x \neq 0,000$) durante as medidas de espalhamento Raman Stokes. Neste modelo, nós propomos que os níveis $^4\text{T}_1$ e $^2,4\Gamma$ característicos dos íons Mn^{2+} podem desempenhar um papel crucial no processo de espalhamento promovendo transferência de energia a partir das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ do grupo A para aquelas do grupo B. Na Figura IV.8.2, as setas apontadas para cima indicam aniquilação do fóton incidente ($\hbar\omega_l$) enquanto que as setas apontadas para baixo indicam criação do fóton espalhado ($\hbar\omega_s$). As setas onduladas na Figura IV.8.2 indicam transferências de energia não-radiativa e as setas amarelas curvadas representam a transferência de energia característica e rápida entre os níveis excitados do íon Mn^{2+} e da NP DMS (BEAULAC et al., 2008c). Consequentemente, as NPs A e B com tamanhos diferentes interagem diferentemente com o fóton do laser monocromático devido aos seus diferentes graus de sintonia com a ressonância. Uma vez que a energia $\hbar\omega_l$ não corresponde a qualquer energia de transição eletrônica particular da NP do grupo A ($\hbar\omega_l < E_A$), o papel da do fóton incidente é apenas perturbar a NP e abrir a possibilidade de uma transição espectroscópica (diferente da absorção direta), que pode ser relacionada a um nível virtual, como enfatizado na Figura IV.8.2. Além da criação do fóton espalhado de energia $\hbar\omega_s$, uma transferência de energia não-radiativa muito rápida a partir deste nível virtual para o nível $^4\text{T}_1$ dos íons Mn^{2+} pode ocorrer como um resultado da ressonância com a alta densidade dos níveis $^2,4\Gamma$. Assim, este processo pode ser interpretado como um armazenamento da energia da fóton-excitação no nível $^4\text{T}_1$ de longa vida, que pode ser subsequentemente usada para excitar um elétron até o estado $|A\rangle$, ou mesmo pode ser

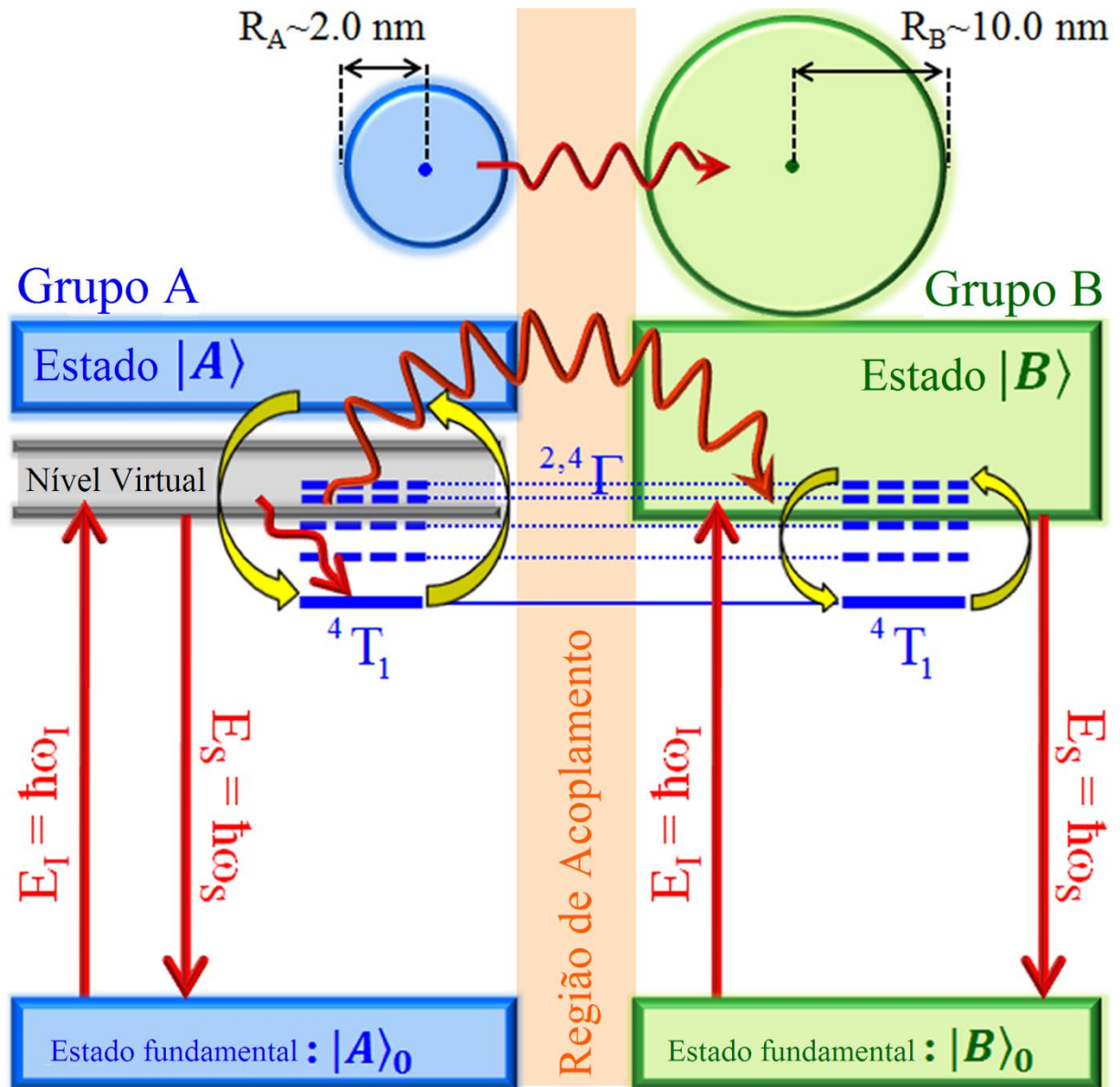


Figura IV.8.2. Representação esquemática dos processos de transferência de energia envolvendo as NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x \neq 0,000$) acopladas dos grupos A e B durante as medidas de espalhamento Raman Stokes.

transferida não-radiativamente para outra NP acoplada do grupo B, como recentemente reportado em outro estudo (FREITAS NETO et al., 2012a). Pode-se esperar que esta transferência de energia não-radiativa ($A \rightarrow B$) é o processo dominante durante as medidas Raman devido a grande proximidade entre as NPs vizinhas, como confirmado na imagens MFM (Figura IV.8.1) e ilustrado na Figura IV.8. 2 pela região de acoplamento.

A aniquilação (criação) do fóton incidente (espalhado) também ocorre para uma NP do grupo B. Entretanto, a intensidade espalhada deve ser bastante intensificada devido à ressonância entre a excitação laser e o estado excitado $|B\rangle$ ($\hbar\omega_l \approx E_B$). Assim, nós destacamos que a contribuição das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ do grupo A para o espalhamento

Raman pode ser negligenciada em relação àquela muito mais do grupo B. Adicionalmente, é importante notar que os processos de transferência de energia não-radiativa previamente mencionados, induzidos pelas interações de troca sp-d, intensifica a população de elétrons no estado excitado $|B\rangle$ das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ do grupo B. Como um resultado direto deste efeito, a intensificação na força do EPC pode ser esperada para NPs do grupo B devido a grande quantidade de elétrons disponíveis para interagir com os fônons LO.

A Figura IV.8.3 apresenta os espectros Raman em temperatura ambiente das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Os picos Raman associados com os modos de fônons LO confinados, bem como seus overtones (2LO), são claramente observados na Figura IV.8.3 para todas as concentrações x . Como previamente mencionado, os espectros Raman são predominantemente atribuídos às NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ do grupo B. Para os modos ópticos LO e 2LO, “ombros” alargados característicos contribuem para a “cauda” de menor frequência e sua origem pode ser atribuída ao seguinte: (i) fônons ópticos de superfície (SO) de NPs com forma esférica inseridos no meio dielétrico efetivo do ambiente vítreo (COMAS and TRALLERO-GINER, 2003) e (ii) o efeito de confinamento de fônon (RICHTER et al., 1981; CAMPBELL and FAUCHET, 1986).

Nós realizamos um procedimento de ajuste (mínimos quadrados) em cada espectro utilizando subcomponentes Lorentzianas a fim de identificar todas as frequências Raman como indicadas pelas setas na Figura IV.8.3. Assim, similares frequências SO foram obtidas em torno de 284,5 e 598,0 cm^{-1} para todas as amostras. Em NPs esféricas de raio R , a frequência de fônon LO confinada (ω_{LO}) pode ser avaliada pela expressão $\omega_{LO}^2(R) = \omega_L^2 - \beta_L^2 \mu_{l=0,N}^2 / R^2$ (CHAMBERLAIN et al., 1995), onde ω_L é a frequência LO do *bulk*, β_L é o parâmetro descrevendo a dispersão de fônon (assumida ser parabólica), $\mu_{l=0,N}$ é a solução de N-ésima ordem da equação $\tan(\mu) = \mu$ associada com o momento angular $l = 0$, que corresponde ao modo LO confinado ativo mais proeminente (ROCA et al., 1994). Para os CdS *bulk*, nós encontramos os valores de $\beta_L = 5.04 \times 10^3 \text{ m/s}$ e $\omega_L = 302 \text{ cm}^{-1}$ reportados nas Referências (CHAMBERLAIN et al., 1995; GRAHN, 1999), respectivamente. Assim, a frequência LO confinada das NPs de CdS não-dopadas do grupo B com raio médio $R_B \approx 10,0 \text{ nm}$ foi calculada como $\omega_{LO} = 292,4 \text{ cm}^{-1}$, que é completamente diferente do valor ($308,4 \text{ cm}^{-1}$) observado no espectro Raman da Figura IV.8.3a. De acordo com nosso recente estudo sobre NPs de CdS crescidas dentro da mesma matriz vítrea (denominada como SNAB) (FREITAS NETO et al., 2012b), o grande *blue shift* da frequência de fônon LO está certamente associada

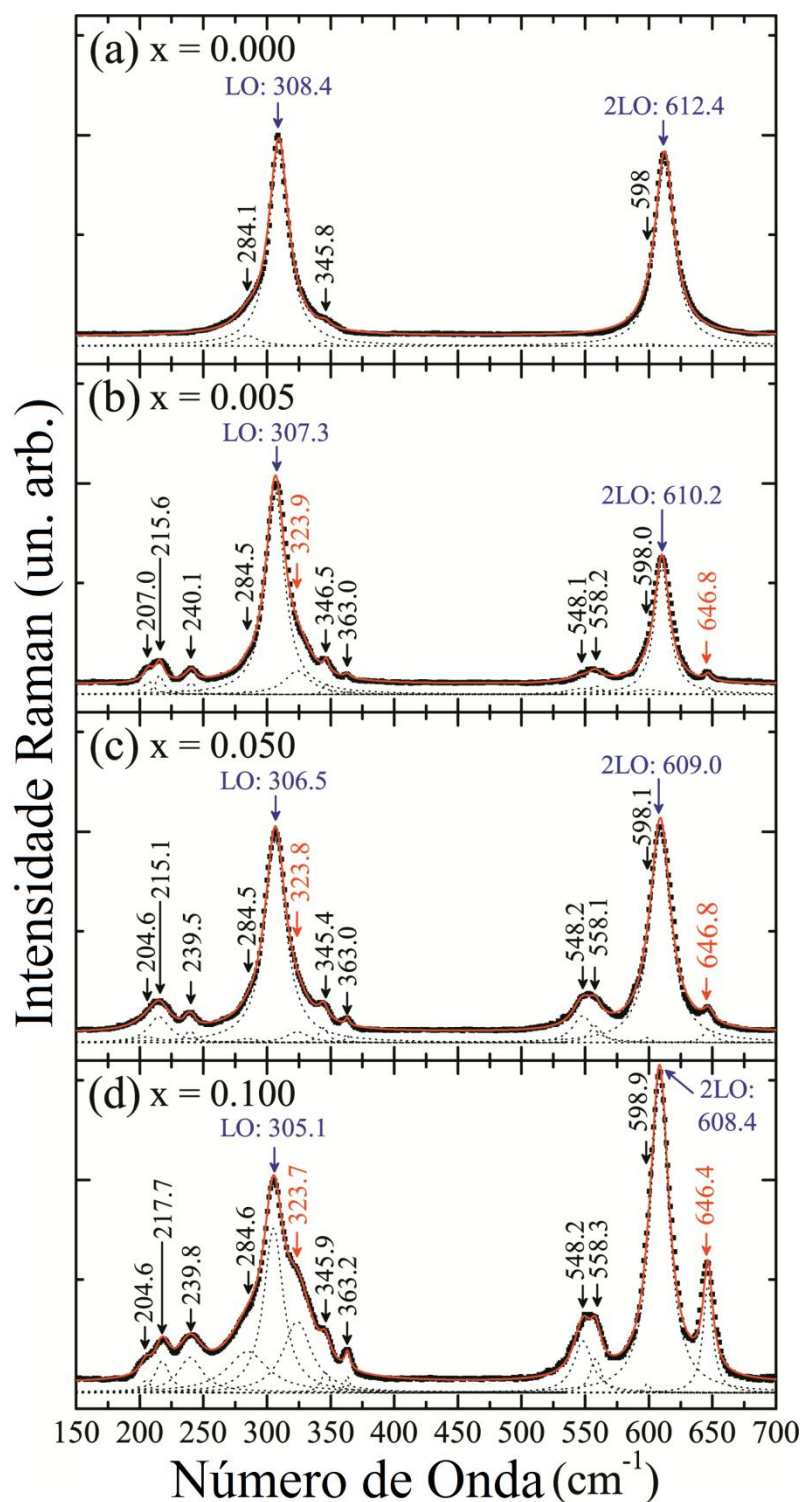


Figura IV.8.3. Espectros Raman (temperatura ambiente) das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com diferentes concentrações x , como indicado nos painéis.

com uma contração da rede induzida por um *strain* compressivo causado pelo ambiente vítreo hospedeiro. Aqui, é importante notar que os efeitos de confinamento de fônon e de contração da rede sobre as NPs inseridas no vidro são dependentes com o tamanho (FREITAS NETO et al., 2012b; CHAMBERLAIN et al., 1995) e certamente não são observados nos correspondentes materiais *bulk*.

Dados sobre a Figura IV.8.3 mostram que o aumento na dopagem magnética, a partir de $x=0,000$ até $x=0,100$, causou um *red shift* da frequência LO de $308,4$ até $305,1\text{ cm}^{-1}$, com uma similar tendência para a frequência 2LO. Uma vez que as NPs com diferentes concentrações x têm raios médios iguais ($R_B \approx 10,0\text{ nm}$), este *red shift* pode certamente ser interpretado como uma relaxação do *strain* compressivo sobre as nanoestruturas, evidenciando uma melhora na qualidade cristalográfica com o aumento da incorporação de íons Mn^{2+} na rede da NP. Em um estudo prévio sobre as propriedades luminescentes destas NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (FREITAS NETO et al., 2012a), nós já confirmamos que durante o processo de dopagem os íons Mn^{2+} ficam incorporados em sítios onde haviam vacâncias de Cd^{2+} (defeito estrutural) presentes na rede wurtzita hospedeira. Em outras palavras, a dopagem magnética pode ser satisfatoriamente usada para controlar e reduzir a densidade de defeitos estruturais nas NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, melhorando a qualidade cristalográfica em acordo com o *red shift* da frequência LO observado nos espectros Raman.

Na Figura IV.8.3a, o espectro Raman das NPs de CdS não-dopadas ($x=0,000$) mostram um adicional e notável “ombro” de alta frequência (HFS) em $345,8\text{ cm}^{-1}$, pouco acima do pico LO, que não foi reportado ainda para esta NP. Realmente, HFS similar acima da frequência de fônon LO já foi identificada nos espectros Raman de NPs de CdSe (DZHAGAN et al., 2009a; TSCHIRNER et al., 2012) e CdTe (DZHAGAN et al., 2009b), em que sua origem foi associada com a participação de fônons acústicos ao processo de espalhamento, ou seja, LO + fônons acústicos (DZHAGAN et al., 2009a). Assim, a presença des HFS multi-fônon na Figura IV.8.3a sugere que existe uma alta população de fônons acústicos dentro das NPs de CdS inseridas no vidro, que (como esperado) pode ser atribuída ao papel significativo desempenhado pela matriz vítrea hospedeira envolvente no acoplamento elétron-fônon-acústico (ALCALDE et al., 2000). Além disso, a população de fônons LO dentro das NPs de CdS pode ser também relativamente alta dependendo da força do EPC. Portanto, nós podemos concluir que todos estes efeitos combinados juntos oferecem um ambiente otimizado para o acoplamento fônon LO-acústico dentro das NPs, explicando assim o HFS multi-fônon no espectro Raman das NPs de CdS não-dopadas.

As Figuras IV.8.3(b)-(d) também mostram o HFS com frequências $346,5$, $345,4$ e $345,9\text{ cm}^{-1}$ para as NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ dopadas com $x=0,005$, $0,050$ e $0,100$, respectivamente. Nós podemos notar claramente que a intensidade do HFS intensifica quando a dopagem magnética aumenta de $x=0,000$ até $x=0,100$, evidenciando assim o reforço no acoplamento elétron-fônon acústico. Certamente, este efeito é uma consequência direta da intensificação na força do EPC com a crescente dopagem magnética devido aos processos de transferência de

Tabela IV.8.1. Frequências Raman ω_i ($i=1, 2, \dots, 8$) em cm^{-1} que foram também identificadas a partir do procedimento de ajuste para as NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ dopadas com diferentes concentrações x .

x-content	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6	ω_7	ω_8
0.005	207.0	215.6	240.1	323.9	363.0	548.1	558.2	646.8
0.050	204.6	215.1	239.5	323.8	363.0	548.2	558.1	646.8
0.100	204.6	217.7	239.8	323.7	363.2	548.2	558.3	646.4

energia não-radiativa, como previamente explicado na Figura IV.8.2. Adicionalmente, além dos modos LO, 2LO e SO, várias frequências Raman extras ω_i ($i=1, 2, \dots, 8$) também foram identificadas nos espectros Raman das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ dopadas, como indicadas pelas setas nas Figuras IV.8.3(b)-(d) e sumarizadas na Tabela IV.8.1. Característica alargadas observadas nos espectros Raman em torno de 240 cm^{-1} e relacionadas a conjuntos de nanoestruturas de CdS (nanofios, nanocintas e nanofolhas) foi confirmada ser formada por dois modos de fônons em 233 cm^{-1} (modo TO A_1 , modo TO E_1 , ou sua combinação) e em 253 cm^{-1} (modo E_2) (LEE et al., 2007). Assim, nós defendemos que a frequência $\omega_3 \approx 240.0 \text{ cm}^{-1}$, observada nos espectros Raman das amostras contendo NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ e reportada neste estudo, é devido a um conjunto de NPs esféricas com distribuição espacial uniforme dentro da matriz vítrea hospedeira (FREITAS NETO et al., 2012b; FREITAS NETO et al., 2012a; DANTAS et al., 2008). Com base na densidade de estados para fônons em CdS wurtzita, nós concluímos que as frequências $\omega_1, \omega_2, \omega_4, \omega_5, \omega_6$ e ω_7 podem ser atribuídas a espalhamento Raman multi-fônon adicional em acordo com resultados reportados (LEE et al., 2007; TELL et al., 1966; CHI et al., 2011). Em contraste, e no melhor do nosso conhecimento, esta é a primeira vez que a frequência $\omega_8 \approx 646.8 \text{ cm}^{-1}$ é observada e nós clamamos que sua origem pode ser atribuída ao segundo harmônico da frequência multi-fônon ω_4 , ou seja, $\omega_8 \approx 2\omega_4$. Em adição, é notável observar que a intensidade destas características multi-fônons podem ser eficientemente intensificadas e sintonizadas aumentando a dopagem magnética nas NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Certamente, este fenômeno é um resultado direto da melhora na qualidade cristalina das NPs, como também suportado pelo *red shift* da frequência LO observada na Figura IV.8.3. Nossos resultados concordam com trabalhos reportados em que o espalhamento Raman multi-fônon tem sido correlacionado com a melhora na qualidade cristalina das nanoestruturas (LEE et al., 2007; VENUGOPAL et al., 2005).

Em adição, é completamente esperado que a qualidade cristalina (PAN et al., 2005; SHIANG et al., 1993) e a dopagem magnética podem influenciar fortemente a força do EPC, que é aproximadamente avaliado pela razão de intensidade das frequências Raman 2LO em relação à de primeira ordem LO ($I_{2\text{LO}}/I_{\text{LO}}$) (SHIANG et al., 1993). Então, a partir dos espectros Raman mostrados na Figura IV.8.3 nós avaliamos a razão $I_{2\text{LO}}/I_{\text{LO}}$ cujos valores

dependentes da concentração x são dados por: 0,94 ($x=0,000$); 0,63 ($x=0,005$); 1,05 ($x=0,050$); e 1,93 ($x=0,100$). Estes resultados confirmam um enfraquecimento no EPC quando a dopagem de manganês aumenta de $x=0,000$ até 0,005. Este efeito é naturalmente explicado pela ativação do espalhamento Raman multi-fônon, em que parte dos fônons LO está sendo combinada com outros fônons resultando no enfraquecimento da força do EPC. O subsequente aumento na concentração x até o valor $x=0,050$ reforça novamente o EPC como indicado pelo valor $I_{2LO}/I_{LO} = 1,05$, que é ligeiramente maior que o valor encontrado para a amostra não-dopada ($I_{2LO}/I_{LO} = 0,94$). Este reforço do EPC está certamente relacionado ao aumento na população de elétrons no estado excitado $|B\rangle$ (veja a Figura IV.8.2) induzido pela transferência de energia não-radiativa, dependente das interações de troca sp-d, a partir das NPs de $Cd_{1-x}Mn_xS$ do grupo A que estão acopladas as NPs do grupo B. O aumento adicional na dopagem magnética até o valor $x=0,100$ causa uma intensificação adicional na força do EPC, alcançando o notável valor de $I_{2LO}/I_{LO} = 1,93$, que é aproximadamente duas vezes maior do que o valor nas NPs de CdS não-dopadas.

Nós adicionalmente investigamos neste estudo um importante fenômeno relacionado a influência do recozimento térmico sobre o EPC e os processos Raman multi-fônon em nossas amostras, uma vez que nós demonstramos recentemente que o recozimento térmico fornece energia suficiente para causar difusão dos íons Mn^{2+} em direção a superfície das NPs de $Cd_{1-x}Mn_xS$ (FREITAS NETO et al., 2012c). Realmente, a difusão de impurezas em direção a sítios próximos da superfície das NPs pode ser entendida como um resultado direto do efeito de *autopurificação* (DALPIAN and CHELIKOWSKY, 2006), que por sua vez é o mecanismo dominante controlando a dopagem em NPs semicondutoras crescidas pelo método de fusão-nucleação, como compreensivelmente demonstrado na Referência (FREITAS NETO et al., 2012c). Assim, a amostra contendo NPs de $Cd_{1-x}Mn_xS$ com $x=0,100$ foi submetida a um recozimento térmico em 560 °C por 6 h, promovendo um pequeno crescimento no tamanho das NPs bem como a difusão dos íons Mn^{2+} em direção a superfície das NPs. A fim de investigar possíveis mudanças no espectro vibracional devido ao tratamento térmico, o espectro Raman da amostra recozida foi comparado com o espectro Raman da amostra não-recozida mostrado na Figura IV.8.3(d).

O espectro Raman da amostra contendo NPs de $Cd_{0,900}Mn_{0,100}S$ que foi recozida é mostrado na Figura IV.8.4, onde pode-se claramente observar o efeito do recozimento térmico; o *blue shift* das frequências de fônons LO e 2LO para os valores 307,2 e 610,6 cm^{-1} , respectivamente. Verifique na Figura IV.8.3(d) as posições dos picos Raman LO e 2LO da

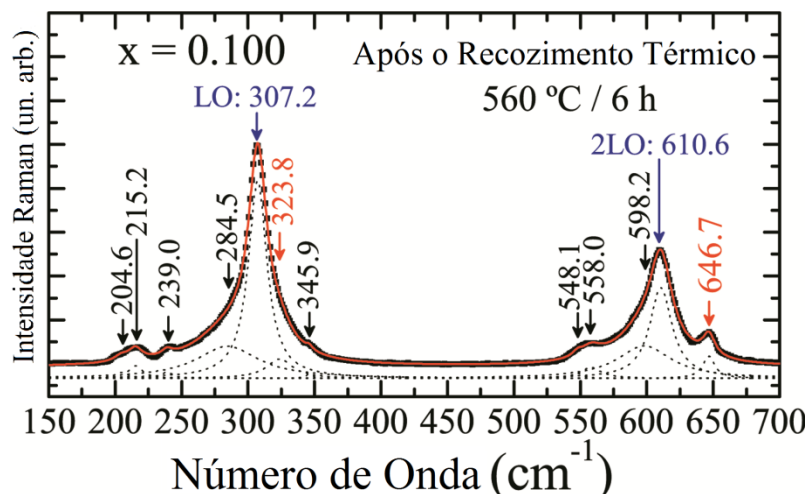


Figura IV.8.4. Espectros Raman (temperatura ambiente) das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ com $x = 0,100$ após o recozimento térmico realizado a $560\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h.

amostra não-recozida. Certamente, os *blue shifts* observados são atribuídos ao enfraquecimento no confinamento de fônon LO devido ao crescimento de tamanho das NPs induzido pelo recozimento da amostra. Além disso, a Figura IV.8.4 também mostra que a intensidade dos espalhamentos Raman multi-fônons é fortemente prejudicada após o recozimento térmico da amostra com a maior dopagem magnética ($x=0,100$). Portanto, a piora na qualidade cristalina é confirmada, possivelmente devido à formação de defeitos estruturais tais como vacâncias de Cd^{2+} em sítios perto do núcleo da NP que estavam previamente ocupados pelas impurezas magnéticas (Mn^{2+}) antes do recozimento térmico. Um substancial enfraquecimento no EPC induzido pelo recozimento foi também evidenciado pela razão calculada $I_{2\text{LO}}/I_{\text{LO}} = 0,45$, que é consideravelmente menor do que a razão correspondente a amostra não-recozida, e mesmo menor que a razão $I_{2\text{LO}}/I_{\text{LO}} = 0,63$ da amostra não-recozida com menor dopagem magnética ($x=0.005$). Assim, uma significativa diminuição na concentração efetiva certamente ocorreu para a amostra com NPs de $\text{Cd}_{0,900}\text{Mn}_{0,100}\text{S}$ após o seu recozimento a $560\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h, prejudicando a transferência de energia não-radiativa a partir das NPs do grupo A para aquelas do grupo B, com a consequente diminuição na população de elétrons no estado excitado $|B\rangle$ ilustrado na Figura IV.8.2.

Adicionalmente, é interessante notar na Figura IV.8.4 a intensificação dos modos de fônons SO em $284,5$ e $598,2\text{ cm}^{-1}$ comparado ao espectro Raman mostrado na Figura IV.8.3(d) para a amostra não-recozida. Este resultado é consistente com a previamente observada difusão dos íons Mn^{2+} em direção e acumulando próximo da superfície das NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ recozidas, suprimindo os defeitos estruturais (tais como vacâncias de Cd^{2+}) na borda da nanoestrutura e assim intensificando os modos de fônons SO.

Em conclusão, imagens MFM e espectros Raman foram usados para investigar as NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ que foram crescidas em uma matriz vítrea pelo método de fusão-nucleação. As imagens MFM identificaram dois grupos acoplados de NPs, com diferentes tamanhos médios, cuja orientação do momento magnético total devido à dopagem magnética (Mn^{2+}) depende do tamanho da NP. Nossos resultados demonstraram que a espectroscopia Raman pode ser utilizada com sucesso para obter informação sobre o processo de dopagem com íons Mn^{2+} em NPs DMS de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ avaliando possíveis alterações na força do acoplamento elétron-fônon LO (EPC), mesmo sistemas que apresentam um acoplamento entre grupos de NPs com diferentes tamanhos, como observado no presente estudo. O “ombro” de alta frequência (HFS) multi-fônon que aparece acima do modo de fônon LO, bem como sua intensificação com a dopagem magnética, forneceu forte evidência para o acoplamento fônon óptico-acústico nas NPs DMS. Como um importante resultado, nós demonstramos que a dopagem de NPs de CdS com íons Mn^{2+} pode ser utilizada com sucesso para sintonizar o espalhamento Raman multi-fônon, bem como a força do EPC, em NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ induzindo variações nas interações de troca sp-d e na qualidade cristalina das amostras. Nós enfatizamos que estes resultados podem ter impacto sobre possíveis aplicações tecnológicas que requerem manipulação das características não-lineares induzidas opticamente em NPs que são favorecidas pelas anarmonicidades elétron-fônon.

Referências Bibliográficas

- (ADACHI, 2004) Adachi, S. *Handbook on Physical Properties of Semiconductors (II–VI Compound Semiconductors vol 3)*(New York: Springer)(2004).
- (AGEKYAN et al., 2010) Agekyan, V. F.; Holtz, P. O.; Karczewski, G.; Moskalenko, E. S.; Serov, A. Yu.; and Filosofov, N. G. *Phys. Solid State* **52**, 27 (2010).
- (ALCALDE et al., 2000) Alcalde, a. M.; Marques, G. E.; Weber, G.; Reinecke, T. L. *Solid State Commun.* **116**, 247–252 (2000).
- (ALCALDE et al., 2006a) Alcalde, A.M.; Ribeiro, A. A.; Dantas, N. O.; Mendes Jr, D. R.; Marques, G. E.; Trallero-Giner, C. *Braz. J. Phys.* **36**, 832 (2006).
- (ALCALDE et al., 2006b) Alcalde, A. M.; Ribeiro, A. A.; Dantas, N. O.; Mendes Jr, D. R.; Marques, G. E.; Trallero-Giner, C. *J. Non-Cryst. Solids.* **352**, 3618 (2006).
- (ANDERSON, 1966) Anderson, O. L. *Phys. Rev.* **144**, 553 (1966).
- (ARCHER et al., 2007) Archer, P. I.; Santangelo S. A.; Gamelin, D. R. *Nano Lett.* **7**, 1037 (2007).
- (AVELLANEDA et al., 2009) Avellaneda, D.; Nair, M. T. S.; Nair, P. K. *Thin Solid Films* **517**, 2500 (2009).
- (AZHNYUK et al., 2010) Azhnyuk, Yu. M.; Gomonnai, A. V.; Hutykh, Yu. I.; Lopushansky, V. V.; Turok, I. I.; Yukhymchuk, V. O.; Zahn, D. R. T. *J. Cryst. Growth* **312**, 1709 (2010).
- (BABENTSOV et al., 2005) Babentsov, V.; Riegler, J.; Schneider, J.; Ehlert, O.; Nann, T.; Fiederle, M. *J. Cryst. Growth.* **280**, 502 (2005).
- (BACHER et al., 1991) Bacher, G.; Schweizer, H.; Kovac, J.; Forchel, A.; Nickel, H.; Schlapp, W.; Lösch, R. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **43**, 9312 (1991).
- (BALKANSKI et al., 1983) Balkanski, M.; Wallis, R.; Haro, E. *Phys. Rev. B.* **28**, 1921 (1983).
- (BANYAI and KOCH, 1993) Banyai, L.; Koch, S. W. *Semiconductor Quantum Dots*; World Scientific: Singapore (1993).
- (BARONI et al., 1990) Baroni, S.; de Gironcoli, S.; Giannozzi, P. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 84 (1990).
- (BEAULAC et al., 2008a) Beaulac, R.; Archer, P. I.; Ochsenein S. T. ; Gamelin, D. R. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 3873 (2008).
- (BEAULAC et al., 2008b) Beaulac, R.; Archer, P. I.; Liu, X.; Lee, S.; Salley, G. M.; Dobrowolska, M.; Furdyna, J. K.; Gamelin, D. R. *Nano Lett.* **8**, 1197 (2008).
- (BEAULAC et al., 2008c) Beaulac, R.; Archer, P. I.; van Rijssel, J.; Meijerink, A.; Gamelin, D. R. *Nano Lett.* **8**, 2949 (2008).

- (BECKER, 1994) Becker, W. M. *Semiconductors and Semimetals, in Diluted Magnetic Semiconductors*, ed. Furdyna, J. K.; Kossut, J.; Academic Press, San Diego, 1988, vol. 25; T. Dietl, in *Handbook on Semiconductors*, ed. Moss, T. S.; Mahajan, S.; North-Holland, Amsterdam (1994).
- (BERLINCOURT et al., 1963) Berlincourt, D.; Jaffe, H.; Shiozawa, L. R. *Phys. Rev.* **129**, 1009 (1963).
- (BHATTACHARYYA et al., 2010) Bhattacharyya, S.; Estrin, Y.; Rich, D. H.; Zitoun, D. ; Koltypin, Y.; Gedanken, A. *J. Phys. Chem. C.* **114**, 22002 (2010).
- (BORN and HUANG, 1996) Born, M.; Huang, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon: Oxford (1996).
- (BRUS, 1984) Brus, L. E. *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
- (BURKE and HERMAN, 1993) Burke, H. H.; Herman, I. P. *Phys. Rev. B.* **48**, 15016 (1993).
- (CAMACHO and CANTARERO, 1999) Camacho, J.; Cantarero, A. *Phys. Status Solidi b* **215**, 181 (1999).
- (CAMPBELL and FAUCHET, 1986) Campbell, I. H.; Fauchet, P. M. *Solid State Commun.* **58**, 739–741 (1986).
- (CAO et al., 2005) Cao, L.; Miao, Y.; Zhang, Z.; Xie, S.; Yang, G. *J. Chem. Phys.* **123**, 024702 (2005).
- (CARDONA, 1982) Cardona, M.; in *Light Scattering in Solids II (Topics in Applied Physics 50)*, (Eds: Cardona, M.; Güntherodt, G.), Springer-Verlag: Berlin (1982).
- (CHAMBERLAIN et al., 1995) Chamberlain, M. P.; Trallero-Giner, C.; Cardona, M. *Phys. Rev. B.* **51**, 1680 (1995).
- (CHAN et al., 2008) Chan, T.-L. ; Tiago, M. L.; Kaxiras, E.; Chelikowsky, J. R. *Nano Lett.* **8**, 596 (2008).
- (CHAN et al., 2009) Chan, T.-L.; Zayak, A. T.; Dalpian, G. M.; Chelikowsky, J. R. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 025901 (2009).
- (CHAN et al., 2010) Chan, T.-L.; Kwak, H.; Eom, J.-H.; Zhang, S. B.; Chelikowsky, J. R. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **82**, 115421 (2010).
- (CHANG and MITRA, 1968) Chang, I. F.; Mitra, S. S. *Phys. Rev.* **172**, 924 (1968).
- (CHEN et al., 2009) Chen, J.; Song, J. L.; Sun, X. W.; Deng, W. Q.; Jiang, C. Y.; Lei, W.; Huang, J. H.; Liu, R. S. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 153115 (2009).
- (CHENG et al., 2006) Cheng, Y. ; Wang, Y.; Bao, F.; Chen, D. ; *J. Phys. Chem. B.* **110**, 9448 (2006).
- (CHENG et al., 2009) Cheng, G.; Mazzeo, M.; Rizzo, A.; Li, Y.; Duan, Y.; Gigli, G. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 243506 (2009).

- (CHERNENKO et al., 2005) Chernenko, A. V.; Dorozhkin, P. S. ; Kulakovskii, V. D.; Brichkin, A. S.; Ivanov, S. V.; Toropov, A. A. *Phys. Rev. B* **72**, 045302 (2005).
- (CHERNENKO et al., 2010) Chernenko, A. V.; Brichkin, A. S.; Sobolev, N. A.; Carmo, M. C. *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 355306 (2010).
- (CHI et al., 2011) Chi, T. T. K.; Gouadec, G.; Colomban, P.; Wang, G.; Mazerolles, L.; Liem, N. Q. *J. Raman Spectrosc.* **42**, 1007–1015 (2011).
- (COMAS and TRALLERO-GINER, 2003) Comas, F.; Trallero-Giner, C. *Phys. Rev. B* **67**, 115301 (2003).
- (COOLEY et al., 2009) Cooley, B. J.; Clark, T. E.; Liu, B. Z.; Eichfeld, C. M.; Dickey, E. C.; Mohney, S. E.; Crooker, S. A.; Samarth, N. *Nano Lett.* **9**, 3142 (2009).
- (COUNIO et al., 1998) Counio, G.; Gacoin, T.; Boilot, J. P. *J. Phys. Chem. B* **102**, 5257 (1998).
- (DALPIAN and CHELIKOWSKY, 2006) Dalpian, G. M.; Chelikowsky, J. R. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 226802 (2006).
- (DALPIAN and CHELIKOWSKY, 2008) Dalpian, G. M.; Chelikowsky, J. R. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 179703 (2008).
- (DANTAS et al., 2002) Dantas, N.O.; Qu, Fanyao; Silva, R.S.; Morais, P.C.; *J. Phys. Chem. B* **106**, 7453 (2002).
- (DANTAS et al., 2006) Dantas, N.O.; Qu, Fanyao; Monte, A.F.G.; Silva, R.S. ; Morais, P.C. *J. Non-Cryst. Solids* **52**, 3525 (2006).
- (DANTAS et al., 2008) Dantas, N. O.; Neto, E. S. F.; Silva, R. S.; Jesus, D. R.; Pelegrini, F. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 193115 (2008).
- (DANTAS et al., 2009) Dantas, N. O.; Silva, R. S.; Pelegrini, F.; Marques, G. E. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 263103 (2009).
- (DANTAS et al., 2010) Dantas, N. O.; Freitas Neto, E. S.; Silva, R. S. *Diluted Magnetic Semiconductor Nanocrystals in Glass Matrix, Misc: in Nanocrystals*, ed. Y. Masuda, ISBN: 9789533071268, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/nanocrystals/diluted-magnetic-semiconductor-nanocrystals-in-glass-matrix> ,(2010).
- (DANTAS et al., 2011) Dantas, N. O.; de Paula, P. M. N.; Silva, R. S.; López-Richard, V.; Marques, G. E. *J. Appl. Phys.* **109**, 024308 (2011).
- (DU et al., 2002) Du, H.; Chen, C.; Krishnan, R.; Kraus, T.D.; Harbold, J.M.; Wise, F.W.; Thomas, M.G.; Silcox, J. *Nano Lett.* **2** (2002).
- (DU et al., 2008) Du, M.-H.; Erwin, S. C.; Efros, A. L.; Norris, D. J. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 179702 (2008).
- (DUMELow et al., 1993) Dumelow, T.; Parker, T. J.; Smith, S. R. P.; Tilley, D. R. *Surf. Sci. Rep.* **17**, 151 (1993).

- (DUVAL, 1992) Duval, E. *Phys. Rev. B* **46**, 5795.
- (DZHAGAN et al., 2009a) Dzhagan, V. M.; Lokteva, I.; Valakh, M. Y.; Raevska, O. E.; Kolny-Olesiak, J.; Zahn, D. R. T. *J. Appl. Phys.* **106**, 084318.
- (DZHAGAN et al., 2009b) Dzhagan, V.; Valakh, M. Y.; Kolny-Olesiak, J.; Lokteva, I.; Zahn, D. R. T. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 243101 (2009).
- (EFROS et al., 1996) Efros, Al. L.; Rosen, M.; Kuno, M.; Nirmal, M.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *Phys. Rev. B* **54**, 4843 (1996).
- (ERWIN et al., 2005) Erwin, S. C.; Zu, L.; Haftel, M. I.; Efros, A. L.; Kennedy, T. A.; Norris, D. J. *Nature* **436**, 91 (2005).
- (ERWIN, 2010) Erwin, S. C. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **81**, 235433 (2010).
- (FALK et al., 2003) Falk, H.; Hübner, J.; Klar, P. J.; Heimbrodt, W. *Phys. Rev. B* **68**, 165203 (2003).
- (FELICI et al., 2005) Felici, M.; Polimeni, A.; Miriametro, A.; Capizzi, M.; Xin, H. P.; Tu, C. W. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **71**, 045209 (2005).
- (FERRER et al., 2009) Ferrer, J. C.; Salinas-Castillo, A.; Alonso, J L.; Fernández de Ávila, S.; Mallavia, R. *Mater. Lett.* **63**, 638 (2009).
- (FREITAS NETO et al., 2010) Freitas Neto, E. S.; Dantas, N. O.; da Silva, S. W.; Morais, P. C.; Pereira-da-Silva, M. A. *J. Raman Spectrosc.* **41**, 1302 (2010).
- (FREITAS NETO et al., 2011a) Freitas Neto, E. S.; da Silva, S. W.; Morais, P. C.; Vasilevskiy, M. I.; Pereira-da-Silva, M. A.; Dantas, N. O. *J. Raman Spectrosc.* **42**, 1660 (2011).
- (FREITAS NETO et al., 2011b) Freitas Neto, E. S.; Dantas, N. O.; Barbosa Neto, N. M.; Guedes, I.; Chen, F. *Nanotechnology* **22**, 105709 (2011).
- (FREITAS NETO et al., 2012a) Freitas Neto, E. S.; Dantas, N. O.; Lourenço, S. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 1493 (2012).
- (FREITAS NETO et al., 2012b) Freitas Neto, E. S.; Dantas, N. O.; da Silva, S. W.; Morais, P. C.; Pereira-da-Silva, M. a; Moreno, a J. D.; López-Richard, V.; Marques, G. E.; Trallero-Giner, C. *Nanotechnology* **23**, 125701 (2012).
- (FREITAS NETO et al., 2012c) Freitas Neto, E. S.; Dantas, N. O.; Lourenço, S. A.; Teodoro, M. D.; Marques, G. E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 3248 (2012).
- (FROMENT et al., 1995) Froment, M.; Bernard, M. C.; Cortes, R.; Mokili, B.; Lincot, D. J. *Electrochem. Soc.* **142**, 2642 (1995).
- (FURDYNA, 1988) Furdyna, J. K. *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988).
- (GOMONNAI et al., 2003) Gomonnai, A. V.; Azhnyuk, Yu. M.; Yukhymchuk, V. O.; Kranjcec, M.; Lopushansky, V. V. *Phys. Stat. Sol. (b)* **239**, 490 (2003).

- (GRAHN, 1999) Grahn, H. T. *Introduction to Semiconductor Physics*; World Scientific: New York (1999).
- (GUR et al., 2005) Gur, I.; Fromer, N. A. ; Geier, M. L.; Alivisatos, A. P. *Science* **310**, 462 (2005).
- (HARRISON et al., 2000) Harrison, M. T.; Kershaw, S. V.; Burt, M. G.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Eychmüller, A.; Weller, H. *Pure Appl. Chem.* **72**, 295 (2000).
- (HOFMANN et al., 1998) Hofmann, D. M.; Hofstaetter, A.; Leib, U.; Meyer, B. K.; Coustonio, G. *J. Cryst. Growth* **184/185**, 383 (1998).
- (HUANG et al., 2007) Huang, H.; Dorn, A.; Nair, G.P.; Bulović, V.; Bawendi, M.G. *Nano Lett.* **7**(12), 3781 (2007).
- (HUBER et al., 2006) Huber, P.; Karl, H.; Stritzker, B. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 2497 (2006).
- (HUNDT et al., 2004) Hundt, A.; Puls, J.; Henneberger, F. *Phys. Rev. B* **69**, 121309(R) (2004).
- (HUXTER et al., 2009) Huxter, V. M.; Lee, A.; Lo, S. S.; Scholes, G. D. *Nano Lett.* **9**, 405 (2009).
- (HWANG et al., 1996) Hwang, Y. N.; Shin, S.; Park, H. L.; Park, S. H.; Kim, U.; Jeong, H. S.; Shin, E. J.; Kim, D. *Phys. Rev. B* **54**, 15120 (1996).
- (JAIN, 1991) Jain, M. K. *Diluted Magnetic Semiconductor*, ed. Jain, M. K. World Scientific Publishing Co., Singapore (1991).
- (JIAN et al., 2003) Jian, W.-B.; Fang, J.; Ji, T.; He, J. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3377 (2003).
- (JUN et al., 2002) Jun, Y. W.; Jung, Y. Y.; Cheon, J. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 615 (2002).
- (JUSSERAND et al., 1989) Jusserand, B.; Paquet, D.; Mollot, F. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2397 (1989).
- (KASH et al., 1988) Kash, J. A.; Hvam, J. M.; Tsang, J. C.; Kuech, T. F. *Phys. Rev. B* **38**, 5776 (1988).
- (KELLEY, 2011) Kelley, A. M. *ACS Nano* **5**, 5254–5262 (2011).
- (KENNEDY et al., 1995) Kennedy, T. A.; Glaser, E. R.; Klein, P. B.; Bhargava, R. N. *Phys. Rev. B* **52**, R14356 (1995).
- (KIM et al., 2000) Kim, C. S.; Kim, M.; Lee, S.; Kossut, J.; Furdyna, J. K.; Dobrowolska, M. *J. Cryst. Growth* **214–215**, 395 (2000).
- (KIM et al., 2006) Kim, D.D.; Miyamoto, M.; Nakayama, M. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 094313 (2006).
- (KIM et al., 2008) Kim, D.; Okahara, S.; Nakayama, M. *Phys. Rev. B* **78**, 153301 (2008).

- (KIM et al., 2009) Kim, Y. L.; Jung, J.H.; Kim, K.H.; Yoon, H. S.; Song, M. S.; Bae, S.H.; Kim, Y. *Nanotechnology* **20**, 095605 (2009).
- (KLIMOV et al., 2007) Klimov, V. I.; Ivanov, S. A.; Nanda, J.; Achermann, M.; Beze, I.; McGuire, J. A.; Piryatinski, A. *Nature* **447**, 441 (2007).
- (KLIMOV, 2003) Klimov, V. I. *Los Alamos Sci.* **28**, 214 (2003).
- (KLOCHIKHIN et al., 1999) Klochikhin, A.; Reznitsky, A.; Permogorov, S.; Bretkopf, T.; Grün, M.; Hetterich, M.; Klingshirn, C.; Lyssenko, V.; Langbein, W.; Hvam, J. M. *Phys. Rev. B.* **59**, 12947 (1999).
- (KOZHEVNIKOVA et al., 2009) Kozhevnikova, N. S.; Rempel, A. A.; Hergert, F.; Magerl, A. *Thin Solid Films* **517**, 2586 (2009).
- (KUMARI et al., 2009) Kumari, K.; Chand, S.; Vankar, V. D.; Kumar, V. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 213503 (2009).
- (KUSCH et al., 2011) Kusch, P.; Lange, H.; Artemyev, M.; Thomsen, Ch. *Solid State Commun.* **15**, 67 (2011).
- (LAM et al., 2006) Lam, V. Q.; Turell, S.; Martucci, A.; Bouazaoui, M.; Capoen, B. *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 3315 (2006).
- (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1982) Landolt-Börnstein; *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Group III (Vol. 17)*, Springer-Verlag: Berlin, 1982.
- (LEE et al., 1988) Lee, Y. R.; Ramdas, A. K.; Aggarwal, R. L. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **38**, 10600 (1988).
- (LEE et al., 2005) Lee, S.; Dobrowolska, M.; Furdyna, J. K. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **72**, 075320 (2005).
- (LEE et al., 2007) Lee, K.-Y.; Lim, J.-R.; Rho, H.; Choi, Y.-J.; Choi, K. J.; Park, J.-G. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 201901 (2007).
- (LOURENÇO et al., 2003) Lourenço, S. A.; Dias, I. F. L.; Poças, L. C.; Duarte, J. L.; de Oliveira, J. B. B.; Harmand, J. C. *J. Appl. Phys.* **93**, 4475 (2003).
- (LOURENÇO et al., 2010) Lourenço, S. A.; Silva, R. S.; Andrade, A. A.; Dantas, N. O. *J. Lumin.* **130**, 2118 (2010).
- (MADELUNG, 1982) Madelung, O. (Ed.). *Semiconductors: Properties of II–VI Compounds*, Springer: Berlin (1982).
- (MADELUNG, 1986) Madelung, O. (ed) *Semiconductors: Intrinsic Properties of Group IV Elements and III–V, II–VI and I–VII Compounds, Semimagnetic Semiconductors (Landolt-Börnstein, New Series, Group III vol 22)* (Berlin: Springer) (1986).
- (MAGANA et al., 2008) Magana, D.; Wei, X.; Strouse, G. F. *Phys. Rev. B.* **77**, 115337 (2008).

- (MARGAPOTI et al., 2008) Margapoti, E.; Worschech, L.; Mahapatra, S.; Brunner, K.; Forchel, A.; Alves, Fabrizio M.; Lopez-Richard, V.; Marques, G.E.; Bougerol, C. *Phys. Rev. B* **77**, 073308 (2008).
- (MARQUES et al., 2007) Marques, G. E.; Alcalde, A. M.; Ribeiro, A. A.; Dantas, N. O.; Trallero-Giner, C. *Physica Status Solid C* **4(2)**, 397 (2007).
- (MLYAH et al., 1994) Mlyah, A.; Brugman, A. M.; Carles, R.; Renucci, J. B.; Valakh, M. Ya.; Pogorelov, A. V. *Sol. Stat. Comm.* **90**, 567 (1994).
- (MOCATTA et al., 2011) Mocatta, D.; Cohen, G.; Schattner, J.; Millo, O.; Rabani, E.; Banin, U. *Science* **332**, 77 (2011).
- (MURALI et al., 2009) Murali, K. R.; Thirumoorthy, P.; Sengodan, V. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **20**, 206 (2009).
- (MYERS, 1995) Myers, A. B. *Excited Electronic State Properties from Ground-State Resonance Raman Intensities. In Laser Techniques in Chemistry*; Myers, A. B.; Rizzo, T. R., Ed.; Wiley: New York (1995).
- (NA et al., 2006) Na, C. W.; Han, D. S.; Kim, D. S.; Kang, Y. J.; Lee, J. Y.; Park, J.; Oh, D. K.; Kim, K. S.; Kim, D. *J. Phys. Chem. B* **110**, 6699 (2006).
- (NAG et al., 2007) Nag, A.; Sapra, S.; Nagamani, C.; Sharma, A.; Pradhan, N.; Bhat, S. V.; Sarma, D. D. *Chem. Mater.* **19**, 3252 (2007).
- (NAWROCKI et al., 1995) Nawrocki, M.; Rubo, Yu. G.; Lascaray, J. P.; Coquillat, D. *Phys. Rev. B* **52**, R2241 (1995).
- (NIZAMOGLU et al., 2008) Nizamoglu, S.; Sari, E.; Baek, J.-H.; Lee, I.-H.; Demir, H. V. *New J. Phys.* **10**, 123001 (2008).
- (NORRIS et al., 2008) Norris, D. J.; Efros, A. L.; Erwin, S. C. *Science* **319**, 1776 (2008).
- (NOUNEH et al., 2006) Nouneh, K.; Kityk, I.; Viennois, R.; Benet, S.; Charar, S.; Paschen, S.; Ozga, K. *Phys. Rev. B* **73**, 035329 (2006).
- (NOUNEH et al., 2007) Nouneh, K.; Kityk, I. V.; Viennois, R.; Benet, S.; Charar, S.; Malynych, S.; Paschen, S. *Mater. Lett.* **61**, 1142–1145 (2007).
- (NUSIMOVICI and BIRMAN, 1967) Nusimovici, M. A.; Birman, J. L. *Phys. Rev.* **156**, 925 (1967).
- (OHNO, 1998) Ohno, H. *Science* **281**, 951(1998).
- (OKA et al., 2002) Oka, Y.; Kayanuma, K.; Shirotori, S.; Murayama, A.; Soum, I.; Chen, Z. *J. Lumin.* **100**, 175 (2002).
- (OSELLAME et al., 2007) Osellame, R.; Vazquez, R. M.; Cerullo, G.; Ramponi, R.; Svelto, O.; Russo, V. ; Li Bassi, A. ; Bottani, C. E.; Spinella, C. *Phys. Rev. B* **76**, 045340 (2007).

- (OSKOT-SKII et al., 1980) Oskot-Skii, V. S.; Kobayakov, I. B.; Solodukhin, A. V.; *Fiz. Tverd. Tela* **22**, 1479; Oskot-Skii, V. S.; Kobayakov, I. B.; Solodukhin, A. V. *Sov. Phys.- Solid State* **22**, 861 (Engl. transl.) (1980).
- (PAN et al., 2005) Pan, A.; Liu, R.; Yang, Q.; Zhu, Y.; Yang, G.; Zou, B.; Chen, K. *J. Phys. Chem. B* **109**, 24268–24272 (2005).
- (PAVUNNY et al., 2010) Pavunny, S. P.; Kumar, A.; Katiyar, R. S. *J. Appl. Phys.* **107**, 013522 (2010).
- (PERMOGOROV and REZNITSKY, 1992) Permogorov, S.; Reznitsky, A. *J. Lumin.* **52**, 201 (1992).
- (RATH et al., 2010) Rath, A. K.; Bhaumik, S.; Pal, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 113502 (2010).
- (RICHTER et al., 1981) Richter, H.; Wang, Z. P.; Ley, L. *Solid State Commun.* **39**, 625 (1981).
- (ROCA et al., 1994) Roca, E.; Trallero-Giner, C.; Cardona, M. *Phys. Rev. B.* **49**, 13704 (1994).
- (ROGACH, 2008) Rogach, A. L. (Ed.). *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications*, Springer: New York (2008).
- (ROLO and VASILEVSKIY, 2007) Rolo, A. G.; Vasilevskiy, M. I. *J. Raman Spectrosc.* **38**, 618 (2007).
- (ROLO et al., 2008) Rolo, A. G.; Vasilevskiy, M. I.; Hamma, M.; Trallero-Giner, C. *Phys. Rev. B.* **78**, 081304 (2008).
- (ROMCEVIC et al., 2005) Romcevic, N.; Kostic, R.; Romcevic, M.; Comor, M. I.; Nedeljkovic, J. M. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 4321 (2005).
- (ROSENTHAL et al., 2007) Rosenthal, S. J.; McBride, J.; Pennycook, S. J.; Feldman, L. C. *Surf. Sci. Rep.* **62**, 111 (2007).
- (ROUCKA et al., 2010) Roucka, R.; Fang, Y.-Y.; Kouvetakis, J.; Chizmeshya, A. V. G.; Menéndez, J. *Phys. Rev. B.* **81**, 245214 (2010).
- (ROY and SOOD, 1996) Roy, A.; Sood, A. K.; *Phys. Rev. B.* **53**, 12127 (1996).
- (SANGUINETTI et al., 1999) Sanguinetti, S.; Henini, M.; Grassi Alessi, M.; Capizzi, M.; Frigeri, P.; Franchi, S. *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* **60**, 8276 (1999).
- (SCAMARCIO et al., 1992) Scamarcio, G.; Lugara, M.; Manno, D. *Phys. Rev. B.* **45**, 13792 (1992).
- (SCHMIDT et al., 2006) Schmidt, T.; Scheibner, M.; Worschech, L.; Forchel, A.; Slobodskyy, T.; Molenkamp, L. W. *J. Appl. Phys.* **100**, 123109 (2006).
- (SCHROEDER et al., 1996) Schroeder, J.; Hwang, L. W.; Silvestri, M. R.; Lee, M.; Persans, P. D. *J. Non-Cryst. Solids.* **203**, 217 (1996).

- (SHIANG et al., 1993) Shiang, J. J.; Risbud, S. H.; Alivisatos, a. P. *J. Chem. Phys.* **98**, 8432–8442 (1993).
- (SILVA et al., 2007) Silva, R. S.; Morais, P. C.; Fanyao, Q.; Alcalde, A. M.; Dantas, N. O.; Sullasi, H. S. L. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 253114 (2007).
- (SIRENKO et al., 1998) Sirenko, A. A.; Belitsky, V. I.; Ruf, T.; Cardona, M.; Ekimov, A. I.; Trallero-Giner, C. *Phys. Rev. B* **58**, 2077 (1998).
- (SMYNTYNA et al., 2007) Smyntyna, V.; Skobeeva, V.; Malushin, N. *Radiat. Meas.* **42**, 693 (2007).
- (TANAKA et al., 1992) Tanaka, A.; Onari, S.; Arai, T. *Phys. Rev. B* **45**, 6587 (1992).
- (TELL et al., 1966) Tell, B.; Damen, T.; Porto, S. *Phys. Rev.* **144**, 771–774 (1966).
- (TRALLERO-GINER et al., 1998a) Trallero-Giner, C.; Debernardi, A.; Cardona, M. *Phys. Rev. B* **57**, 4664 (1998).
- (TRALLERO-GINER et al., 1998b) Trallero-Giner, C.; Pérez-Alvarez, R.; García-Moliner, F. *Long Wave Polar Modes in Semiconductor Heterostructures*, Pergamon: London (1998).
- (TRALLERO-GINER et al., 2010) Trallero-Giner, C.; Comas, F.; Marques, G. E.; Tallman, R. E.; Weinstein, B. A. *Phys. Rev. B* **82**, 205426 (2010).
- (TRIPATHI et al., 2007) Tripathi, B.; Singh, F.; Avasthi, D. K.; Das, D.; Vijay, Y. K. *Physica B* **400**, 70 (2007).
- (TSCHIRNER et al., 2012) Tschirner, N.; Lange, H.; Schliwa, A.; Biermann, A.; Thomsen, C.; Lambert, K.; Gomes, R.; Hens, Z. *Chem. Mater.* **24**, 311 (2012).
- (TU and PERSANS, 1991) Tu, A.; Persans, P. D. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1506 (1991).
- (UNNI et al., 2009) Unni, C.; Philip, D.; Smitha, S. L.; Nissamudeen, K. M.; Gopchandran, K. G. *Spectrochim. Acta A* **72**, 827 (2009).
- (VASILEVSKIY and TRALLERO-GINER, 2010) Vasilevskiy, M. I.; Trallero-Giner, C. *Phys. Stat. Sol. b* **247**, 1488 (2010).
- (VASILEVSKIY, 2002) Vasilevskiy, M. I. *Phys. Rev. B* **66**, 195326 (2002).
- (VENUGOPAL et al., 2005) Venugopal, R.; Lin, P.-I.; Liu, C.-C.; Chen, Y.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11262–11268 (2005).
- (VISWANATHA et al., 2011) Viswanatha, R.; Pietryga, J. M.; Klimov, V. I.; Crooker, S. A. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 067402 (2011).
- (VOSSMEYER et al., 1994) Vossmeier, T.; Katsikas, L.; Giersig, M.; Popovic, I. G.; Diesner, K.; Chemsiddine, A.; Eychmüller, A.; Weller, H. *J. Phys. Chem.* **98**, 7665 (1994).
- (WACHTMAN et al., 1961) Wachtman, J. B. Jr.; Tefft, W. E.; Lam, D. G. Jr.; Apstein, C. S. *Phys. Rev.* **122**, 1754 (1961).

- (WASEDA et al., 2011) Waseda, Y.; Matsubara, E.; Shinoda, K. *X-Ray Diffraction Crystallography* (Berlin: Springer) (2011).
- (XI et al., 2008) Xi, L.; Lam, Y. M.; Xu, Y. P.; Li, L.-J. *J. Coll. Int. Sci.* **320**, 491 (2008).
- (XU and CHING, 1993) Xu, Y.-N.; Ching, W. Y. *Phys. Rev. B.* **48**, 4335 (1993).
- (XUE and ZHAO, 2009) Xue, H. T.; Zhao, P. Q. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 015402 (2009).
- (YU et al., 2010) Yu, J. H.; Liu, X.; Kweon, K. E.; Joo, J.; Park, J.; Ko, K.-T.; Lee, D. W.; Shen, S.; Tivakornsasithorn, K.; Son, J. S.; Park, J.-H.; Kim, Y.-W.; Hwang, G. S.; Dobrowolska, M.; Furdyna, J. K.; Hyeon, T. *Nat. Mater.* **9**, 47 (2010).
- (YÜKSELICI, 2001) Yükselici, M. H. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 6123 (2001).
- (ZHONG and LIU, 2008) Zhong, Q. H.; Liu, C. *Physica B.* **403**, 1870 (2008).
- (ZHOU et al., 2006) Zhou, H.; Hofmann, D. M.; Alves, H. R.; Meyer, B. K. *J. Appl. Phys.* **99**, 103502 (2006).
- (ZWANZIGER, 2007) Zwanziger, J. W. *Phys. Rev. B.* **76**, 052102 (2007).

Capítulo V

V. Conclusões Finais

Esta tese apresenta o estudo das propriedades fundamentais dos seguintes pontos quânticos semicondutores e semimagnéticos: CdSe, CdS, $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Este estudo foi motivado devido as possíveis aplicações destes pontos quânticos na área da nanotecnologia. Técnicas experimentais e modelos teóricos foram utilizados neste estudo a fim de obter um entendimento compreensivo das propriedades fundamentais destas nanopartículas, visando orientar as suas possíveis aplicações nanotecnológicas.

Investigamos nanocristais de CdSe crescidos em uma matriz vítrea confirmando a contração da rede cristalina a partir dos resultados obtidos pela espectroscopia Raman. Essa contração da rede é fortemente dependente do tamanho dos nanocristais e é causada por interações termodinâmicas na interface do ponto quântico com a matriz vítrea hospedeira. O *blue shift* do modo óptico longitudinal, observado nos espectros Raman com o aumento no raio médio dos nanocristais de CdSe, é uma evidência clara de que o efeito da contração da rede é fortemente dependente do tamanho dos pontos quânticos. O comportamento similar observado para os modos ópticos de superfície sugere que estas vibrações também são afetadas pela contração da rede cristalina. Estes resultados mostraram que o *strain* compressivo gerado principalmente pela matriz vítrea desempenha um papel importante sobre os modos vibracionais dos nanocristais e deve ser considerado quando eles estão inseridos em um material hospedeiro. A dependência com o tamanho da tensão superficial dos nanocristais de CdSe também foi encontrada em excelente acordo com resultados obtidos a partir de dados e procedimentos da literatura.

Estudamos os modos de fônons ópticos confinados em pontos quânticos de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ pela espectroscopia de espalhamento Raman ressonante e uma modelagem teórica. Assim, o modelo da dinâmica de rede contínua foi utilizado para avaliar a validade do conceito de propagação de fônons ópticos neste sistema. Após determinar a composição da liga e o tamanho destes pontos quânticos ternários, verificamos que os espectros Raman ressonantes foram muito bem descritos por este modelo teórico, incluindo a forma da linha e dependência com a polarização da intensidade de espalhamento. Mesmo embora a presença de um *strain* compressivo nos pontos quânticos tenha mascarado o esperado *red shift* na frequência de fônon óptico longitudinal, o alargamento assimétrico de ambos os picos Raman (CdSe-like e

CdS-like) é similar ao observado em materiais binários puros. Estes resultados sugerem que os modos de fônons ópticos CdSe-like e CdS-like estão realmente se propagando dentro do nanocristal, a não ser que a liga seja consideravelmente heterogênea. Adicionalmente, um avanço no processo de síntese destes pontos quânticos ternários de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ também foi apresentado ao utilizar o método de fusão-nucleação. Obtivemos um bom controle sobre a composição da liga nas duas variações de dopantes precursores utilizadas, enquanto que o subsequente recozimento térmico permitiu realizar um ajuste fino no tamanho do ponto quântico sem alterar a sua composição.

Estudamos os parâmetros térmicos em pontos quânticos de CdS por espectroscopia Raman dependente da temperatura, evidenciando uma grande diferença entre os coeficientes de expansão térmica do nanocristal e do correspondente material *bulk*. Adicionalmente, verificamos que o *strain* compressivo, provocado pela matriz vítrea hospedeira sobre os pontos quânticos de CdS, também influencia o coeficiente de expansão térmica destes nanocristais. As mesmas conclusões foram obtidas para os parâmetros de Grüneisen modais, onde eles podem variar entre 20 e 50% em relação aos valores do material *bulk*. Confirmamos também que a contribuição anarmônica a partir do canal de decaimento de dois fônons tornou-se o processo mais importante para as mudanças das propriedades térmicas dos pontos quânticos em relação ao *bulk*. Portanto, os parâmetros de Grüneisen modais e as constantes de acoplamento da anarmonicidade devem ser estimados independentemente dos parâmetros do *bulk* no estudo das propriedades térmicas dos nanocristais. Acreditamos que estes resultados poderão atrair grande interesse de pesquisadores interessados em fazer cálculos computacionais de primeiros princípios (*ab initio*), onde as pequenas nanoestruturas podem ser muito bem manipuladas.

Confirmamos o processo de migração de íons Mn^{2+} em nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ induzido por um tratamento térmico específico da amostra. A análise dos espectros EPR confirmou a verdadeira incorporação de íons Mn^{2+} em dois sítios da nanopartículas: (i) no núcleo e (ii) próximo da superfície. O recozimento térmico das nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ afeta suas constantes de interação fina e hiperfina, como comprovado pela modificação na forma e intensidade do espectro de transição EPR. A identificação destas mudanças permitiu identificar claramente a migração controlada dos íons Mn^{2+} a partir do núcleo para regiões próximas da superfície do nanocristal.

Demonstramos que a luminescência emitida por nanocristais de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ pode ser controlada por dois métodos: (i) mudança na concentração x de dopagem magnética, e (ii) recozimento térmico apropriado das amostras. Dados de ressonância paramagnética

eletrônica, combinados com os espectros de fotoluminescência, mostraram que a emissão característica dos íons Mn^{2+} (${}^4\text{T}_1-{}^6\text{A}_1$) é somente observada quando esta impureza magnética está substitucionalmente incorporada no núcleo do nanocristal de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Além disso, confirmamos que a supressão da emissão ${}^4\text{T}_1-{}^6\text{A}_1$, causada pela presença de íons Mn^{2+} próximo da superfície dos nanocristais de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, é independente do material hospedeiro. Imagens de microscopia de força magnética confirmaram a alta qualidade dos nanocristais semimagnéticos de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, mostrando uma uniforme distribuição dos momentos magnéticos totais.

Investigamos os efeitos da temperatura e da dopagem magnética sobre a dinâmica de portadores nos estados luminescentes de nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ a partir de medidas de fotoluminescência dependente da temperatura. As emissões a partir dos estados luminescentes foram observadas nestes espectros de fotoluminescência, incluindo aquelas a partir de níveis de defeitos profundos que foram atribuídos duas divacâncias energeticamente diferentes, $V_{\text{Cd}} - V_{\text{S}}$, na estrutura wurtzita das nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Adicionalmente, desenvolvemos um modelo baseado em equações de taxa que descreve as transferências de energia envolvendo os estados excitônicos dos pontos quânticos, a banda de condução dos nanocristais bulk-like e os níveis de defeitos rasos das nanopartículas acopladas. As intensidades de fotoluminescência integrada dos dois grupos acoplados de nanopartículas semimagnéticas foram satisfatoriamente descritas pelo nosso modelo, demonstrando que ele pode ser utilizado para descrever a dinâmica de portadores (dependente com a temperatura) nas nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$.

Comprovamos que as propriedades magneto-ópticas de nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ são fortemente influenciadas pela dopagem magnética, localização dos íons Mn^{2+} e confinamento quântico. Os diferentes comportamentos das propriedades magneto-ópticas de dois grupos de nanopartículas, com tamanho médio diferente, foram explicados pela considerável alteração na interação de troca sp-d entre os portadores e os íons magnéticos incorporados nas nanopartículas. Além disso, nossos resultados forneceram forte evidência de que os defeitos profundos ocorrendo nas NPs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ são possivelmente causados pela presença de divacâncias, $V_{\text{Cd}}-V_{\text{S}}$, na estrutura hexagonal wurtzita. Como principal resultado, demonstramos que a *autopurificação* é o mecanismo dominante controlando o processo de dopagem em pontos quânticos semicondutores crescidos pelo método de fusão-nucleação, devido à temperatura relativamente alta que é utilizada no recozimento térmico das amostras.

Ao estudar nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ acopladas por espectroscopia Raman, confirmamos que o acoplamento entre fônons acústicos ópticos é fortemente dependente da

dopagem magnética com íons Mn^{2+} . Dois grupos de nanopartículas acopladas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ foram identificados pelas imagens de microscopia de força magnética, cuja orientação do momento magnético total devido à dopagem magnética (com íon Mn^{2+}) mostrou ser dependente do tamanho destas nanopartículas semicondutoras. Demonstramos que o espalhamento Raman multi-fônon nestas nanopartículas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ acopladas, bem como a força do acoplamento entre elétrons e fônons ópticos, podem ser adequadamente sintonizados pela dopagem magnética com íons Mn^{2+} e por um recozimento térmico apropriado. Além disso, verificamos que a dopagem magnética induziu variações na interação de troca sp-d e na qualidade cristalina das nanopartículas. Enfatizamos que estes resultados podem ter impacto sobre possíveis aplicações tecnológicas que requerem a manipulação das características não lineares induzidas opticamente em nanopartículas que são favorecidas pelas anisotropias elétron-fônon.

Lista de publicações originadas desta Tese de Doutorado

- 1) Confirming the lattice contraction in CdSe nanocrystals grown in a glass matrix by Raman scattering
E. S. Freitas Neto, N. O. Dantas, S. W. da Silva, P. C. Morais, and M. A. Pereira-da-Silva. *J. Raman Spectrosc.* **41**, 1302–1305 (2010).
- 2) Resonant Raman scattering in $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ nanocrystals: effects of phonon confinement, composition, and elastic strain
E. S. Freitas Neto, S. W. da Silva, P. C. Morais, M. I. Vasilevskiy, M. A. Pereira-da-Silva, and N. O. Dantas. *J. Raman Spectrosc.* **42**, 1660–1669 (2011).
- 3) Temperature-dependent Raman study of thermal parameters in CdS quantum dots
E. S. Freitas Neto, N. O. Dantas, S. W. da Silva, P. C. Morais, M. A. Pereira-da-Silva, A. J. D. Moreno, V. López-Richard, G. E. Marques, and C. Trallero-Giner. *Nanotechnology* **23**, 125701 (2012).
- 4) The migration of Mn^{2+} ions in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ nanocrystals: thermal annealing control
N. O. Dantas, E. S. Freitas Neto, R. S. Silva, F. Chen, M. A. Pereira-da-Silva, V. Lopez-Richard, and G. E. Marques. *Solid State commun.* **152**, 337–340 (2012).
- 5) Control of luminescence emitted by $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ nanocrystals in a glass matrix: x concentration and thermal annealing
E. S. Freitas Neto, N. O. Dantas, N. M. B. Neto, I. Guedes, and F. Chen. *Nanotechnology* **22**, 105709 (2011).

- 6) Carrier dynamics in the luminescent states of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ nanoparticles: effects of temperature and x -concentration
E. S. Freitas Neto, N. O. Dantas, and S. A. Lourenço. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 1493–1501 (2012).
- 7) Magneto-optical properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ nanoparticles: influences of magnetic doping, Mn^{2+} ions localization, and quantum confinement
E. S. Freitas Neto, N. O. Dantas, S. A. Lourenço, M. D. Teodoro, and G. E. Marques. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 3248–3255 (2012).
- 8) Multi-phonon Raman scattering in coupled $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ nanoparticles: magnetic doping and thermal annealing
E. S. Freitas Neto, S. W. da Silva, P. C. Morais, and N. O. Dantas. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 657–662 (2013).