



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

Alessandra dos Santos Silva

**Estudo de Propriedades Físicas de Nanocristais de
ZnTe e $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{Te}$ ($\text{A} = \text{Mn}; \text{Co}$) no Sistema Vítreo
 $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{PbO}$**

UBERLÂNDIA

30 de outubro de 2015

Alessandra dos Santos Silva

**Estudo de Propriedades Físicas de Nanocristais de ZnTe e
Zn_{1-x}A_xTe (A = Mn; Co) no Sistema Vítreo P₂O₅ – ZnO –
Al₂O₃ – BaO – PbO**

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

30 de outubro de 2015

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

S586e
2015 Silva, Alessandra dos Santos, 1986-
 Estudo de propriedades físicas de nanocristais de ZnTe e Zn_{1-x}AxTe
(A = Mn; Co) no sistema vítreo P₂O₅ – ZnO – Al₂O₃ – BaO – PbO /
Alessandra dos Santos Silva. - 2015.
 132 f. : il.

 Orientador: Noelio Oliveira Dantas.
 Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Física.
 Inclui bibliografia.

 1. Física - Teses. 2. Nanocristais - Teses. 3. Fotoluminescência -
Teses. 4. Raios X - Difração - Teses. I. Dantas, Noelio Oliveira. II.
Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em
Física. III. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



Tese apresentada a coordenação do
Programa de Pós-graduação em física,
do Instituto de Física da Universidade
Federal de Uberlândia, para obtenção do
título de Doutor em Física.

Uberlândia, 30 DE OUTUBRO DE 2015.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. José de los Santos Guerra
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Alexandre Marletta
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Prof. Dr. Jesiel Freitas Carvalho
Universidade Federal de Goiás - UFG

Prof. Dr. Keizo Yukimitu
Universidade Estadual Paulista - UNESP

*“Aquele que habita no esconderijo do Altíssimo, à sombra do Onipotente descansará.
Direi do Senhor: Ele é o meu Deus, o meu refúgio, a minha fortaleza, e nele confiarei.
Porque ele te livrará do laço do passarinho, e da peste perniciosa.
Ele te cobrirá com as suas penas, e debaixo das suas asas te confiarás; a sua verdade será o
teu escudo e broquel.
Não terás medo do terror de noite nem da seta que voa de dia.
Nem da peste que anda na escuridão, nem da mortandade que assola ao meio-dia.
Mil cairão ao teu lado, e dez mil à tua direita, mas não chegará a ti.
Somente com os teus olhos contemplarás, e verás a recompensa dos ímpios.
Porque tu, ó Senhor, és o meu refúgio. No Altíssimo fizeste a tua habitação.
Nenhum mal te sucederá, nem praga alguma chegará à tua tenda.
Porque aos seus anjos dará ordem a teu respeito, para te guardarem em todos os teus
caminhos.
Eles te sustentarão nas suas mãos, para que não tropeces com o teu pé em pedra.
Pisarás o leão e a cobra; calcarás aos pés o filho do leão e a serpente.
Porquanto tão encarecidamente me amou, também eu o livrarei; pô-lo-ei em retiro alto,
porque conheceu o meu nome.
Ele me invocará, e eu lhe responderei; estarei com ele na angústia; dela o retirarei, e o
glorificarei.
Fartá-lo-ei com longura de dias, e lhe mostrarei a minha salvação.”*

Agradecimentos

Primeiramente agradeço ao nosso bom Deus, pela dádiva da vida, por todas as conquistas e realizações até o presente momento, e por ter colocado pessoas maravilhosas em meu caminho que me ajudaram e acreditaram nos meus sonhos. Só Ele sabe o quanto lutei e as dificuldades que passei para conseguir chegar até aqui.

A minha amada família: meus pais Alípio e Maria Luzia, pelo apoio, incentivo e amor incondicional durante toda a minha vida e até o presente momento; aos meus irmãos, sobrinhos e todos os familiares.

Ao meu amado esposo Eronaldo Roberto pelo amor, respeito, carinho, paciência e companheirismo durante todo este trabalho.

Ao Prof Dr. Noelio Oliveira Dantas, pela valiosa orientação, oportunidade, companheirismo, amizade, incentivo, dedicação, transmissão de conhecimento e por acreditar na minha capacidade de concretizar esse projeto de pesquisa, minha eterna gratidão.

Aos integrantes da banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior e Prof. Dr. Fernando Pelegrini da Universidade Federal de Goiás (UFG), pela realização das medidas de magnetometria de amostra vibrante (MAV) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), bem como a discussão de seus resultados, que favoreceram a publicação de um artigo científico. Além disso, agradeço ao Prof. Fernando Pelegrini pela intensa colaboração científica, confiança e amizade.

Ao Prof. Dr. Sebastião William da Silva e ao Prof. Dr. Paulo César de Moraes do Instituto de Física da UnB em Brasília, pela disponibilidade do equipamento para medidas de Espalhamento Raman e pela colaboração científica em um trabalho, diretamente relacionado a esta Tese.

Ao Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço, pelas medidas de fotoluminescência e pela colaboração em um trabalho diretamente relacionado a esta Tese.

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

À Dra. Tatiane *Oliveira dos Santos*, do Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), da Universidade Federal de Goiás (UFG), pelas medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Ao Prof. Dr. Reinaldo, pela disponibilização do equipamento para medidas de difração de raios-X (DRX) no Laboratório de Multiusuários, do Instituto de Química, da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

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

Aos queridos amigos do grupo LNMIS: Profa. Dra. Anielle (Professora Efetiva do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia), Prof. Dr. Ernesto (Professor Efetivo da Universidade Federal de Itajubá), Prof. Dr. Ricardo e Prof. Dr. Elias (Professores Efetivos da Universidade Federal do Triângulo Mineiro), pela amizade e auxílio na discussão de vários resultados ao longo desses anos; Me. Valdeir, Me. Marlon, Me. Guilherme, Me. Elisson, Franciellen, Dalila, Geovane, pela amizade e incentivo.

Aos queridos amigos conquistados no Instituto de Física da UFU desde a graduação: Me. Maryzaura, Me. Silésia, Daiana, Me. Antônio, Me. Yuri, Me. Rodolfo, Me. Roberto, Me. Karina, Me. André, dentre tantos outros.

Aos funcionários do Instituto de Física da UFU: Rosália, Rui, Flávia, Sônia, Euzébio, dentre outros.

À Profa. Amélia, minha primeira professora, que sempre me incentivou aos estudos e me fez acreditar que os meus sonhos podem ser realizados.

Ao CNPq, CAPES e FAPEMIG quanto à aprovação de projetos de pesquisa para o LNMIS e apoio a Pós-Graduação em Física da UFU. À CAPES pela concessão da minha bolsa de Doutorado, destinada ao desenvolvimento desta Tese.

A todos o meu respeito e sincero agradecimento.

Lista de Figuras

Figura I.1. Região de controle do gap de energia de vários semicondutores em função do tamanho do nanocristal. Em \circ o gap do semiconductor com propriedades de <i>bulk</i> , em Δ o gap de pontos quânticos com raio de 10 nm e em ∇ o gap de pontos quânticos com raio de 3 nm. As retas tracejadas horizontais compreendem a região de comunicação óptica (HARRISON et al., 2000).....	4
Figura I. 2. Fotografias de amostras vítreas contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, com concentrações variando de $x = 0,000$ a $x = 0,800$	6
Figura II. 1. Estrutura cristalina do tipo <i>zincblende</i> (ASHCROFT e MERMIN, 1976) para semicondutores ZnTe (a) e $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{Te}$ (A = Mn; Co) (b).....	9
Figura II. 2. Rede recíproca para uma estrutura do tipo <i>zincblende</i> (Disponível em: http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/GaN/bandstr.html . Acesso em: 20 mai. 2015).....	10
Figura II. 3. Estrutura de bandas para a fase cúbica de ZnTe (modificada a partir de (WU et al., 2005)).....	10
Figura II. 4. Esquema do potencial para a caixa unidimensional (a); níveis de energia (linhas descontínuas) e funções de onda (linhas contínuas) da partícula em uma caixa unidimensional (b) (GRIFFITHS, 2004).....	11
Figura II. 5. Variação da energia do éxciton em função do tamanho para nanocristais com propriedades de confinamento quântico e de <i>bulk</i>	13
Figura II. 6. Movimento de precessão de um dipolo magnético em um campo magnético oscilando no plano xy com uma frequência angular ω , onde $\vec{H}_1 \ll \vec{H}_0$ (WEIL e BOLTON, 2007).....	16
Figura II. 7. Efeito Zeeman do spin eletrônico. Na ausência do campo magnético ($H_0 = 0$), os estados de spin α e β , representados por setas ascendentes e descendentes, tem a mesma energia. Na presença de um campo magnético estático ($H_0 \neq 0$) o estado de spin β está deslocado em baixa energia e α em alta energia. A separação de energia é proporcional à intensidade do campo magnético e, também, é linear, dependente do fator g eletrônico (BRUSTOLON e GIAMELLO, 2009).....	19
Figura II. 8. Desdobramento fino e hiperfino das linhas de absorção ressonante de íons Mn^{2+} , que possui $S = 5/2$ e $I = 5/2$ (SILVA, 2008).....	24
Figura II. 9. Desdobramento fino e hiperfino das linhas de absorção ressonante de íons Co^{2+} , que possui $S = 3/2$ e $I = 7/2$	25

Figura II. 10. Espectro RPE de uma amostra contendo NCs de $\text{Zn}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{Te}$. g_I e A_I , correspondem: ao fator- g e constante A de interação hiperfina para íons de Mn^{2+} , localizados no interior dos NCs de ZnTe . g_{II} e A_{II} , correspondem: ao fator- g e à constante de interação hiperfina para íons de Mn^{2+} , localizados próximos à superfície dos NCs de ZnTe	27
Figura II. 11. Componentes principais de um espectrômetro de RPE Bruker EMX-CW (BRUSTOLON e GIAMELLO, 2009).....	28
Figura II. 12. Equipamento utilizado para obtenção dos espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica (Bruker ESP-300).....	28
Figura II. 13. Orbitais atômicos d (modificado a partir de (ORCHIN et al., 2005)).....	29
Figura II. 14. (a) Geometria de coordenação octaédrica (Disponível em http://www.moderna.com.br , acesso em: mai. 2015) e (b) a correspondente estrutura cristalina (cúbica simples) (NEVES, 2008).....	32
Figura II. 15. Variações de energia dos orbitais d em campo cristalino octaédrico (FARIAS, 2009).....	32
Figura II. 16. (a) Geometria de coordenação tetraédrica (Disponível em: http://www.quimitube.com/ . Acesso em: mai. 2015) e (b) a correspondente estrutura cristalina (zincblende) (Disponível em: http://minerva.mlib.cnr.it . Acesso em: mai. 2015).....	33
Figura II. 17. Variações de energia em orbitais d em campo tetraédrico (FARIAS, 2009).....	34
Figura II. 18. Diagramas Tanabe-Sugano para configurações (a) d^2 em campo octaédrico (d^8 em campo tetraédrico) e (b) d^8 em campo octaédrico (d^2 em campo tetraédrico) (Disponível em: http://pt.slideshare.net/mahboeb/t-sdiagram . Acesso em: 15 mai. 2015).....	36
Figura II. 19. Diagramas Tanabe-Sugano para configurações (a) d^3 em campo octaédrico (d^7 em campo tetraédrico) e (b) d^7 em campo octaédrico (d^3 em campo tetraédrico) (Disponível em: http://pt.slideshare.net/mahboeb/t-sdiagram . Acesso em: 15 mai. 2015).....	37
Figura II. 20. Diagramas Tanabe-Sugano para configurações (a) d^4 em campo octaédrico (d^6 em campo tetraédrico) e (b) d^6 em campo octaédrico (d^4 em campo tetraédrico)(Disponível em: http://pt.slideshare.net/mahboeb/t-sdiagram . Acesso em: 15 mai. 2015).....	38
Figura II. 21. Diagramas Tanabe-Sugano para configuração d^5 (Disponível em: http://pt.slideshare.net/mahboeb/t-sdiagram . Acesso: 15 mai. 2015).....	39
Figura II. 22. Transição correspondente às configurações d^1 (a) e d^9 (b) (FARIAS, 2009).....	39
Figura III. 1. (a) Forno de alta temperatura com resistências de carbeto de silício durante o processo de retirada do cadinho e (b) <i>melt</i> resultante da fusão sendo entornado na placa metálica à 0°C	42

Figura III. 2. Representação esquemática do Método de Fusão e resfriamento rápido para a formação de amostras vítreas (A) não-dopadas e (B) dopadas com NCs.....	45
Figura III. 3. Fotografias das amostras vítreas PZABP, PZABP: $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ e PZABP: $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$	46
Figura III. 4. Representação do processo de transições de absorção (AO) e emissão (FL) para pontos quânticos (PQs) e NCs <i>bulk</i>	48
Figura III. 5. Representação da emissão excitônica (E_{exc}) e de níveis metaestáveis, originados de defeitos de superfície (E_{SDL}) e de defeitos relacionados a vacâncias de zinco (V_{Zn}) e a centros de oxigênio (E_{O}), presentes em NCs de ZnTe.....	49
Figura III. 6. (a) Ilustração esquemática do Espalhamento Raman (ER); (b) Mecanismos do Espalhamento Raman, onde a radiação eletromagnética com frequência ω_i é espalhada por uma amostra: sem perda de energia (banda Rayleigh) ou inelasticamente, com a qual modos vibracionais são excitados (banda <i>Stokes</i>) ou modos vibracionais previamente excitados podem ser reprimidos (banda <i>Anti-Stokes</i>); ω_{ph} representa uma frequência vibracional do sistema (amostra).....	51
Figura III. 7. Representação da difração de Raios-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distancia d (disponível em: http://slideplayer.com.br) (lado esquerdo) e de um difratômetro com uma amostra (lado direito).....	52
Figura III. 8. Representação esquemática do princípio de operação MFA/MFM, à direita (CATÁLOGO SPM-9600 – Shimadzu); e imagem ampliada, à esquerda (Disponível em: http://profvicenteneto.blogspot.com.br . Acesso em: 15 mai. 2015).....	54
Figura III. 9. Representação esquemática de um artefato da imagem MFA que é causado por efeitos de convolução entre a ponta de sondagem e o nanocristal (NC): uma parte do NC esférico está inserida dentro da superfície vítrea, em que sua altura é equivalente ao raio R (DANTAS et al., 2012).....	55
Figura III. 10. Processo esquemático da formação da imagem de MFM em NCs SMD 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 pólos magnéticos: Norte (N) e Sul (S) (DANTAS et al., 2012). Na parte inferior da figura (lado direito) estão apresentadas uma imagem topográfica (MFA) e a sua correspondente fase magnética (MFM) de uma amostra contendo NCs de $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{Te}$ (produzida neste trabalho).....	56
Figura III. 11. Curvas de histerese magnética mostrando os principais estágios do processo de magnetização/desmagnetização (a) (disponível em: http://www.alunosonline.com.br/ . Acesso em: jun. 2014) e características de materiais ferromagnéticos (b), diamagnéticos (c) e paramagnéticos (d) (COEY, 2009).....	58
Figura IV. 1. Imagens de MET e histogramas de tamanho dos NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ na matriz vítrea PZABP, em concentrações (A) $x = 0,000$ e (B) $x = 0,100$. Essas imagens ilustram morfologias das amostras contendo pontos	

quânticos (PQs) e nanocristais (NCs) *bulk*. Os diâmetros médios determinados para PQs e NCs *bulk* são aproximadamente, 4,25 e 13,35 nm, respectivamente.....61

Figura IV. 2. Imagens de MFA/MFM de NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ na matriz vítrea PZABP, em concentrações (A) $x = 0,000$ e (B) $x = 0,100$. Os painéis do topo mostram imagens topográficas e distribuições de altura de NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$. Os painéis inferiores mostram as correspondentes imagens de fase magnética, em que os contrastes entre os pólos magnéticos norte (N) e sul (S) identificam as orientações do momento magnético total dos NCs. O lado direito dos painéis da Figura IV. 2(B) são ampliações das regiões destacadas na figura.....62

Figura IV. 3. Curvas de magnetização da amostra pura PZABP e de amostras contendo NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, em concentrações de Mn $x = 0,000$ (A), variando de $x = 0,000$ a $x = 0,800$ (B), $x = 0,005$ (C) e $x = 0,800$ (D), submetidas a um campo magnético variando de -25 a +25 kOe. O *inset* em (B) mostra o aumento linear da magnetização em função da concentração de Mn, na presença de um campo magnético constante de 20 kOe. Os *insets* em (C) e (D) revelam que as amostras não exibem campo coercivo.64

Figura IV. 4. Susceptibilidade magnética de NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ como função da concentração de Mn, variando de 0,000 a 0,800, medida em campo magnético de 20 kOe.....66

Figure IV. 5. (A) Espectros RPE de amostras contendo NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, com concentrações de Mn variando de $x = 0,000$ à $x = 0,800$. O *inset* mostra as transições que satisfazem as regras de seleção $\Delta M_S = \pm 1$ e $\Delta M_L = 0$. (B) e (C) - Espectros RPE da matriz vítrea PZABP dopada com Mn e amostras contendo NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, com concentrações $x = 0,010$ e $x = 0,100$, respectivamente.....67

Figure IV. 6. (a) Espectros RPE experimental e simulado das amostras contendo NCs de $Zn_{0,99}Mn_{0,01}Te$. A simulação mostra uma sobreposição do espectro S_I , de íons Mn^{2+} localizados no interior dos NCs, e o espectro S_{II} , de íons Mn^{2+} localizados próximos à superfície dos NCs. (b) Diferença entre os espectros RPE experimental e simulado.....69

Figura IV. 7. (A) Espectros AO da matriz vítrea PZABP e dessa contendo NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, com concentração variando de 0,000 a 0,800, e da amostra PZABP:0,8Mn. Diagramas de níveis de energia Tanabe-Sugano de sistemas (B) $3d^3$ e (C) $3d^5$ em um campo cristalino octaédrico (calculado a partir das Refs. (HENDERSON e IMBUSCH, 1989) e (ATKINS et al., 2006) para $C / B = 4,50$).....73

Figura IV. 8. Imagens de MFA 2D (painéis esquerdos) e 3D (painéis direitos) de amostras vítreas, contendo NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, com $x = 0,000$ (A) e $x = 0,800$ (B).....74

Figura IV. 9. Difrátogramas de raios-X (DRX) de amostras vítreas contendo NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$. Para comparação, os padrões de DRX das amostras vítreas PZABP e PZABP: 0,8Mn são apresentados.....76

Figura IV. 10. Espectros Raman das amostras vítreas contendo NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ (A), das amostras PZABP, PZABP:0,005Mn e PZABP:0,800Mn, e intensidade relativa I_{ILO}/I_{PZABP} como função da concentração de Mn (C).....78

- Figura IV. 11.** Espectros AO da matriz vítrea PZABP e desta contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ em diferentes concentrações de Mn: variando de 0,000 a 0,800.....**81**
- Figura IV. 12.** Diagramas Tanabe-Sugano de configurações (A) d^3 e (B) d^5 para $C/B = 4.5$. Pode ser observado transições de spin permitidas e proibidas. (C) Espectros AO das amostras vítreas contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, com $x = 0,800$ ($\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Te}$), e da matriz vítrea dopada apenas com Mn (PZABP:0,8Mn), em que as linhas pontilhadas correspondem às transições observadas nos diagramas Tanabe-Sugano (ao lado).....**83**
- Figura IV. 13.** Imagens de MET das amostras vítreas contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, em concentrações (A) $x = 0,000$ e (B) $x = 0,800$. Os painéis do lado direito são ampliações das regiões quadradas da figura.....**84**
- Figura IV. 14.** **Figura IV. 14.** Fotografias (A) e espectros FL (B) das amostras vítreas contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, em concentrações variando de 0,000 a 0,800. Espectro FL da amostra vítrea contendo NCs de $\text{Zn}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{Te}$ ($x = 0,005$) (C); As linhas tracejadas representam os ajustes gaussianos dos dados experimentais.....**87**
- Figura IV. 15.** (A) Espectros FL das amostras vítreas contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, com $x = 0,005$, 0,100 e 0,800; As linhas tracejadas representam os ajustes gaussianos dos dados experimentais. (B) Níveis de energia de Mn^{2+} ($3d^5$) e Mn^{4+} ($3d^3$) detalhados em simetria octaédrica, mostrando as transições de absorção e emissão.....**88**
- Figura IV. 16.** **Figura IV. 16.** Espectros AO da matriz vítrea PZABP contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$, com diferentes concentrações de Co variando de 0,000 a 0,800, na faixa de 250 a 750 nm (A) e de 750 a 2500 nm (B). Ao lado da Fig. (B) estão apresentadas as fotografias das amostras.....**92**
- Figura IV. 17.** Imagens de MET das amostras vítreas contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$, com concentrações (a) $x = 0,000$, (b) $x = 0,005$ e (c) $x = 0,800$. Essas imagens ilustram morfologias das amostras contendo pontos quânticos (PQs) e nanocristais (NCs) *bulk*. Os diâmetros médios determinados para PQs e NCs *bulk* são aproximadamente, 4,45 e 15,23 nm, respectivamente.....**95**
- Figura IV. 18.** (A) – (D) Imagens de MFA/MFM mostrando NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$ com diferentes concentrações (como indicado) na superfície das amostras: imagens topográficas (MFA), no lado esquerdo de cada painel, com distribuição de altura (topo de cada painel) para NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$ (PQs e *bulk*); no lado direito de cada painel: a correspondente imagem de fase magnética (MFM), em que os contrastes entre os pólos magnéticos Norte (N) e Sul (S) identificam a orientação do momento magnético total dos NCs SMD.....**96**
- Figura IV. 19.** Difratogramas de raios-X (DRX) de amostras vítreas contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$, com $x = 0,000$, $x = 0,005$, $x = 0,050$, $x = 0,200$ e $x = 0,800$. O cartão padrão da fase *zincblende* (ZB) de ZnTe foi colocado para comparação.....**98**

Lista de Tabelas

Tabela II. 1. Estrutura cristalina de alguns semicondutores magnéticos diluídos (SMD) (BLACHNIK et al., 1999).....	9
Tabela II. 2. Spins eletrônicos e nucleares dos isótopos ^{55}Mn e ^{59}Co com abundância de 100% (http://www.webelements.com).....	22
Tabela II. 3. Termos espectrais para as configurações eletrônicas d^n em ordem crescente de energia.....	30
Tabela II. 4. Desdobramento dos termos espectrais (termos componentes) de íons livres sob a ação de um campo octaédrico ou tetraédrico (cúbico) (FARIAS, 2009).....	35
Tabela III. 1. Cálculo da massa resultante referente à composição química da vítrea PZABP e ponto de fusão de cada composto químico.....	41
Tabela III. 2. Cálculo das massas referente à composição química das amostras: PZABP + 2,0Te (% wt) + xA (% wt de Zn), onde os números em negrito representam as massas utilizadas de cada composto. Foram utilizados os seguintes parâmetros de óxido de zinco para os cálculos: [ZnO (81,4084 g/mol) = Zn (65,409 g/mol + O (15,9994 g/mol); Mn (54,94 g/mol); Co (58,93 g/mol)] (“Alfa Aesar Research Chemicals, Metals and Materials,”[S. d.].....	43
Tabela III. 3. Características químicas dos dopantes utilizados para obter NCs de ZnTe e $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{Te}$	44

Lista de Símbolos

Δ : Desdobramento do Campo Cristalino

AO: Absorção Óptica

DRX: Difração de Raios-X

E_g : Energia do gap

ER: Espalhamento Raman

FL: Fotoluminescência

JCPDF: Número do Cartão Padrão de DRX

LA: Longitudinal Acústico

LO: Longitudinal Óptico

MAV: Magnetometria de Amostra Vibrante

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MFA: Microscopia de Força Atômica

MFm: Microscopia de Força Magnética

NCs: Nanocristais

Oh: Simetria Octaédrica

PQs: Pontos Quânticos

PZABP: Sistema Vítreo $P_2O_5 - ZnO - Al_2O_3 - BaO - PbO$

RPE: Ressonância Paramagnética Eletrônica

S_I : Sítio I (Interior do Nanocristal)

S_{II} : Sítio II (Superfície do Nanocristal)

SMD: Semicondutores Magnéticos Diluídos

TA: Transversal Acústico

TCC: Teoria do Campo Cristalino

Td: Simetria Tetraédrica

T_g : Temperatura de Transição Vítreo

UV: ultravioleta

ZB: Zinblende

λ_{exc} : Comprimento de Onda de Excitação

Lista de Termos Técnicos

Bulk: Material sem propriedades de confinamento quântico.

Inset: Inserção.

Lift Mode: Modo dinâmico de microscopia de força magnética (distante da superfície da amostra a uma altura dz)

Melt: Líquido resultante do processo de fusão.

Redshift: Deslocamento para o vermelho.

Tapping Mode: Modo dinâmico de microscopia de força magnética (tocando na superfície da amostra)

Zincblende: Estrutura cristalina correspondente à Blenda de Zinco.

Resumo

Neste trabalho, nanocristais semicondutores magnéticos diluídos (SMD) de $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{Te}$ ($\text{A} = \text{Mn}; \text{Co}$) foram crescidos com sucesso no sistema vítreo $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{PbO}$, sintetizado pelo método de Fusão-Nucleação, após submetê-lo a tratamento térmico apropriado. Várias técnicas experimentais foram utilizadas neste estudo a fim de obter um entendimento compreensivo das propriedades ópticas, morfológicas, estruturais e magnéticas desses NCs. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia de força atômica (MFA) revelaram o tamanho tanto de NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ quanto de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$. A partir da técnica de magnetometria de amostra vibrante (MAV), verificou-se o crescimento da magnetização e o comportamento da susceptibilidade magnética, em função da concentração de Mn, em amostras contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Em baixas concentrações de Mn, os elétrons *sp* do semicondutor hospedeiro ZnTe, interagem com os elétrons *d* dos íons Mn^{2+} , resultando na interação de troca *sp-d*, que provoca um pequeno aumento na susceptibilidade magnética. Já, em concentrações mais elevadas de Mn, a interação de troca *d-d* entre átomos de Mn domina a interação de troca *sp-d*, o que resulta em um aumento abrupto da susceptibilidade. Os espectros RPE, além de comprovar esses resultados, exibiram o bem conhecido sexteto de linhas hiperfinas de íons Mn^{2+} , uma vez que amostras com baixas concentrações de Mn revelaram a presença de íons Mn^{2+} no interior e próximos à superfície dos NCs de ZnTe. A partir dos espectros de absorção óptica (AO) e fotoluminescência (FL), analisados com base na teoria do campo cristalino (TCC), bem como das técnicas de difração de raios-X (DRX), espalhamento Raman (ER) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), confirmou-se a incorporação substitucional de íons Mn^{2+} até seu limite de solubilidade nominal ($x = 0,100$) em NCs de ZnTe. Acima dessa concentração, observa-se a formação de NCs de óxido de manganês, tais como MnO e MnO_2 , uma vez que a taxa de nucleação para a formação desses NCs é maior que a de NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, em altas concentrações. Além disso, a partir dos espectros FL, verificou-se que é possível sintonizar a energia de emissão relacionada à transição ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ de íons Mn^{2+} , da região espectral laranja ao infravermelho próximo, em função da concentração de Mn. Isso é possível devido à variação do campo cristalino local, onde esses íons estão inseridos. A partir dos espectros AO, analisados com base na TCC, evidenciou-se que íons Co^{2+} são incorporados substitucionalmente em sítios tetraédricos de NCs de ZnTe, devido às suas transições características na região espectral do visível e infravermelho próximo. Essa evidência foi reforçada a partir de imagens de MFM, uma vez que os NCs, dopados com íons magnéticos, respondem magneticamente quando induzidos pela magnetização da sonda.

Palavras-Chave

Nanocristais semicondutores magnéticos diluídos, absorção óptica, fotoluminescência, espalhamento Raman, difração de raios-X, ressonância paramagnética eletrônica, microscopia de força atômica/magnética, microscopia eletrônica de transmissão, limite de solubilidade, teoria do campo cristalino.

Abstract

In this work, $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{Te}$ ($\text{A} = \text{Mn, Co}$) diluted magnetic semiconductors (DMS) nanocrystal (NCs) were successfully grown in the $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{PbO}$ glass system synthesized by the method of Fusion-Nucleation, after subjecting to appropriate thermal annealing. Various experimental techniques were used in this study in order to get a comprehensive understanding of the optical, morphological, structural and magnetic properties these NCs. Transmission electron microscopy (TEM) and atomic force microscopy (AFM) images revealed the size of both of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$ NCs. From the vibrating sample magnetometer (VSM) technique, there was growth behavior of magnetization and magnetic susceptibility as a function of the Mn concentration in the samples containing $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ NCs. At lower Mn concentrations, the sp electrons of ZnTe host semiconductor interact with the d electrons of Mn^{2+} ions, resulting in the $sp-d$ exchange interaction, which causes a small increase in susceptibility. At higher Mn concentrations, the $d-d$ exchange interaction between Mn atoms dominates over the $sp-d$ exchange interaction, resulting in an abrupt increase in susceptibility. The EPR spectra, in addition to prove the results exhibited the well-known sextet hyperfine lines of Mn^{2+} ions, since samples with low Mn concentrations revealed the presence of Mn^{2+} ions within and near the surface of the ZnTe NCs. From the optical absorption spectra (OA) and photoluminescence (PL), analyzed on the basis of crystal field theory (CFT) as well as of the diffraction X-ray (XRD), Raman scattering (RS) and electron microscopy transmission (TEM) techniques, the substitutional incorporation of Mn^{2+} ions was confirmed up to its solubility limit ($x = 0.100$) ZnTe NCs. Above this concentration, can observe the formation of manganese oxide NCs such as MnO and MnO_2 , since the nucleation rate for the formation of these NCs is greater than that of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ NCs, at high concentrations. Furthermore, from the PL spectra, it was found that it is possible to tune the emission of energy related to transition ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ of Mn^{2+} ions, of the spectral orange region to the near infrared, depending on Mn concentration. This is possible due to the variation of the local crystal field, where these ions are inserted. From the OA spectra, analyzed on the basis of CFT, it showed that Co^{2+} ions are substitutionally incorporated in tetrahedral sites of ZnTe NCs, due to its characteristics transitions in visible and near infrared spectral region. This evidence has been enhanced from MFM images, since NCs doped with magnetic ions, magnetically respond when induced by the magnetization of the probe.

Keywords

Diluted magnetic semiconductors nanocrystals, optical absorption, photoluminescence, Raman scattering, X-rays diffraction, electron paramagnetic resonance, atomic/magnetic force microscopy, transmission electron microscopy, solubility limit, crystal field theory.

CONTEÚDO

CAPÍTULO I	3
I. INTRODUÇÃO	3
I. 1. Pontos Quânticos Semicondutores e Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD)	3
I. 2. Objetivos desta Pesquisa	6
CAPÍTULO II	8
II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	8
II. 1. Estrutura de Bandas	8
II. 2. Confinamento Quântico.....	11
II. 3. Origem do Magnetismo em SMD.....	13
II. 3. 1. Interações de Troca em NCs SMD.....	14
II. 4. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	16
II. 4. 1. Spin Eletrônico (S).....	17
II. 4. 2. Spin Eletrônico em Átomos e Moléculas	20
II. 4. 3. Spin Nuclear (I)	21
II. 4. 4. Interação entre Spins Eletrônicos e Nucleares: Interação Hiperfina	23
II. 4. 5. Fator g de Landè.....	25
II. 4.6. Montagem Experimental para a Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica	27
II. 5. Teoria do Campo Cristalino (TCC).....	29
II. 5. 1. Efeito do Campo Cristalino em Simetria Octaédrica (Oh)	31
II. 5. 2. Efeito do Campo Cristalino em Simetria Tetraédrica (Td).....	33
II. 5. 3. Transições $d-d$ e Diagramas Tanabe-Sugano	34
CAPÍTULO III	41
III. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	41
III. 1. Materiais e Métodos.....	41
III. 1. 1. Composição Química da Matriz Vítreas	41
III. 1. 2. Método de Fusão-Nucleação e Processamento das Amostras.....	42
III. 2. Absorção Óptica (AO)	46
III. 3. Fotoluminescência (FL)	48
III. 4. Espalhamento Raman (ER)	50

III. 5. Difractometria de Raios-X (DRX).....	51
III. 6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	53
III. 7. Microscopia de Força Atômica/Magnética (MFA/MFM)	53
III. 8. Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV).....	57
CAPÍTULO IV.....	60
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
IV. 1. Comportamento Paramagnético, à Temperatura Ambiente, de Nanocristais de Zn _{1-x} Mn _x Te Crescidos em uma Matriz Vítrea Fosfato pelo Método de Fusão.....	60
IV. 2. Limite de Solubilidade de Íons Mn ²⁺ em Nanocristais de Zn _{1-x} Mn _x Te Crescidos em um Sistema Vítreo Transparente no Ultravioleta Próximo.....	70
IV. 3. Sintonização da Emissão ⁴ T ₁ (⁴ G) → ⁶ A ₁ (⁶ S) de Mn ²⁺ , Dependente da Concentração de Mn, em Nanocristais de Zn _{1-x} Mn _x Te Crescidos em um Sistema Vítreo	80
IV. 4. Evidência da Formação de Nanocristais de ZnTe Dopados com Co em uma Matriz Vítrea	90
REFERÊNCIAS	100
CAPÍTULO V	112
V. CONCLUSÕES.....	112
Lista de Artigos Publicados e Submetidos desta Tese de Doutorado	114
Futuros Trabalhos	114

CAPÍTULO I

I. INTRODUÇÃO

I. 1. Pontos Quânticos Semicondutores e Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD)

Um ponto quântico (PQ) semicondutor é um nanocristal (NC) que apresenta confinamento quântico dos portadores de carga (elétrons e buracos) nas três dimensões espaciais. Devido a esse confinamento quântico, elétrons e buracos em um PQ têm sua energia quantizada em valores discretos, como em um átomo. Por essa razão, PQs são, por vezes, denominados como “átomos artificiais”. Dessa forma, os estados de energia podem ser controlados mudando a forma e o tamanho desses NCs (BUHRO et al., 2003; DANTAS et al., 2003).

Dentre vários NCs semicondutores, encontram-se os pontos quânticos de telureto de zinco (ZnTe), os quais são muito interessantes, pois apresentam propriedades ópticas e eletrônicas únicas (PENG et al., 2000; MANNA et al., 2000; DEVAMI et al., 2011; CHEMAM et al., 2004) que diferem significativamente das observadas no material com propriedades de *bulk* (sem confinamento quântico). Uma das características mais interessantes desses NCs é a capacidade de se controlar essas propriedades, na região do espectro eletromagnético ultravioleta (UV) próximo e visível, a depender do tamanho e da forma dos mesmos.

A Figura I. 1 mostra a variação do gap de energia de vários semicondutores em função do tamanho. Para o ZnTe essa variação é pequena, comparada com a de outros semicondutores como, por exemplo, sulfeto de chumbo (PbS) e antimoneto de índio (InSb). Essa diferença na variação do gap de energia ocorre, devido aos semicondutores apresentarem raios de Bohr do éxciton (a_B) diferentes ($a_{B(\text{ZnTe})} = 5,2 \text{ nm}$ (ZHAO et al., 2006); $a_{B(\text{PbS})} = 20 \text{ nm}$ (SILVA, 2008); $a_{B(\text{InSb})} = 65 \text{ nm}$ (XI e LAI, 2012)). Nessa figura, todos os semicondutores destacados têm sido estudados pelo grupo LNMIS (Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores).

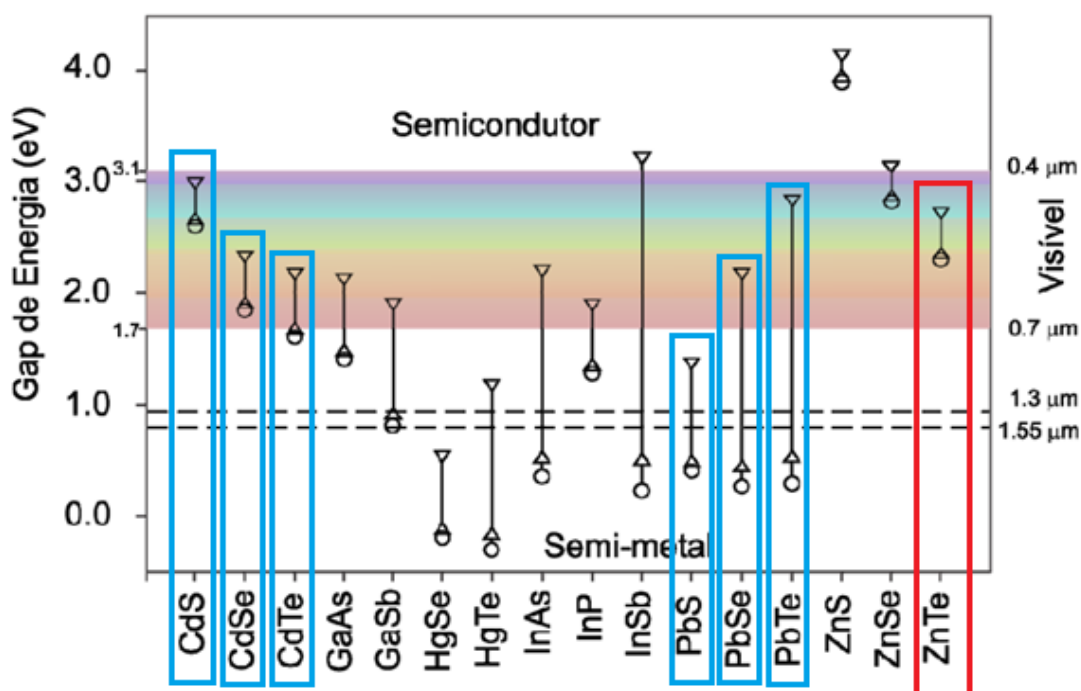


Figura I.1. Região de controle do gap de energia de vários semicondutores em função do tamanho do nanocristal. Em \circ o gap do semiconductor com propriedades de *bulk*, em Δ o gap de pontos quânticos com raio de 10 nm e em ∇ o gap de pontos quânticos com raio de 3 nm. As retas tracejadas horizontais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

NCs de ZnTe dopados com metais de transição como Mn e Co (denominados de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ e $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$), com o efeito de confinamento quântico, fazem parte de uma nova classe de materiais denominada pontos quânticos (PQs) semicondutores magnéticos diluídos (SMD). A principal característica desses SMD é a possibilidade de uma interação de troca entre os elétrons dos subníveis *sp* do semiconductor hospedeiro e os elétrons dos subníveis *d*, parcialmente preenchidos, provenientes do átomo magnético, introduzido intencionalmente. A incorporação de íons metais de transição em semicondutores hospedeiros cria estados de energia intermediários entre as bandas de valência e de condução, o que permite o controle simultâneo das propriedades semicondutoras e magnéticas desses SMD, e favorece aplicações tecnológicas promissoras, como a utilização do spin de portadores de cargas, que pode produzir novas funções para dispositivos spintrônicos (YAO et al., 2014; SAPRA et al., 2002; JAYANTI et al., 2007; JUN et al., 2002; NA et al., 2006; DIETL et al., 2014; WOJNAR et al., 2012; WOLF et al., 2001). Por exemplo, ao incorporar íons Mn^{2+} em um NC semiconductor quanticamente confinado, esses íons podem atuar como centro de recombinação

de pares elétron-buraco excitados, o que resulta na emissão característica [${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$], que apresenta uma maior eficiência quântica quando comparada a de semicondutores não dopados (DING et al., 2011). Diante disso, uma das principais motivações para estudar semicondutores dopados com metais de transição, especialmente íons Mn^{2+} , também tem sido a sua utilização para aplicações em dispositivos luminescentes (BEAULAC et al., 2008).

Como mencionado anteriormente, esses NCs SMD dopados com metais de transição exibem, simultaneamente, propriedades semicondutoras e magnéticas, que permitem mais aplicações tecnológicas quando comparados com semicondutores não dopados (HU et al., 2011; OGALE, 2010). Contudo, uma compreensão completa desse processo de dopagem e uma metodologia de síntese eficiente para a produção de tais nanomateriais, são ainda questões em aberto. Embora NCs dopados com impurezas magnéticas sejam atualmente sintetizados por vários métodos, tais como coloidal (BEAULAC et al., 2008) ou epitaxia de feixe molecular (EFM) (VLASKIN et al., 2010), algumas aplicações requerem que esses sejam incorporados em materiais hospedeiros robustos e transparentes. Assim, a metodologia de Fusão-Nucleação pode ser muito adequada, uma vez que permite a incorporação e o crescimento de NCs SMD em diferentes matrizes vítreas, evitando condições que possam comprometer as nanoestruturas, tais como corrosão e umidade. Além disso, meios hospedeiros como vidros oferecem vantagens em termos de estabilidade a longo prazo. Isto pode ser decisivo para futuras aplicações envolvendo NCs de $Zn_{1-x}A_xTe$, tais como em fotodetectores no ultravioleta próximo (CAO, 2011), meio ativo para laser de comprimento de onda sintonizável (KAPON, 1999), sensores magnéticos (WOLF e TREGER, 2000) e novas memórias de armazenamento de dados (WOLF e TREGER, 2000). Neste contexto, o presente trabalho apresenta um estudo das propriedades ópticas, morfológicas, estruturais e magnéticas de NCs de $ZnTe$ e $Zn_{1-x}A_xTe$ ($A = Mn; Co$) crescidos no sistema vítreo PZABP ($P_2O_5 - ZnO - Al_2O_3 - BaO - PbO$) pelo método de Fusão-Nucleação, quando submetido a tratamento térmico apropriado. Este sistema vítreo é transparente até a região espectral do UV próximo (SILVA, 2012), onde NCs de $ZnTe$ e $Zn_{1-x}A_xTe$ apresentam transições de absorção e emissão, sendo essencial para observar o crescimento desses NCs. Dessa forma, o estudo de todas as propriedades mencionadas foi feito por absorção óptica (AO), fotoluminescência (FL), espectroscopia Raman (ER), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia de força atômica/magnética (MFA/MFM), magnetometria de amostra vibrante (MAV) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Analisou-se, também, com base na teoria do campo cristalino (TCC), como o aumento da concentração de Mn e Co pode modificar o

campo cristalino local, onde esses íons metais de transição estão inseridos.

O primeiro grupo de pesquisa do mundo a crescer pontos quânticos SDM, em sistemas vítreos, foi o Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), da Universidade Federal de Uberlândia, o que resultou na publicação de vários artigos, desde o ano de 2007 e, por conseguinte, foi convidado a escrever vários capítulos de livros, desde o ano de 2010 (DANTAS et al., 2015; DANTAS et al., 2014; DANTAS et al., 2012-1; DANTAS et al., 2012-2; DANTAS et al., 2012-3; DANTAS et al., 2010).

Como grande motivação deste trabalho, a Figura I. 2 mostra fotografias de amostras vítreas contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ desenvolvidas nesta Tese de Doutorado, com a concentração variando de $x = 0,000$ a $x = 0,800$, e da matriz vítrea PZABP dopada apenas com Mn para comparação (amostra PZABP:0,8Mn). As fotografias das amostras, na presença de luz branca, mostram a variação de sua cor com o aumento da concentração de Mn. As amostras, sob a presença de luz ultravioleta (UV), apresentam uma forte luminescência quando dopadas com Mn. Observa-se que a intensidade da luminescência é aumentada em função do aumento da concentração de Mn. Esse efeito pode ser muito interessante para aplicações em dispositivos luminescentes.

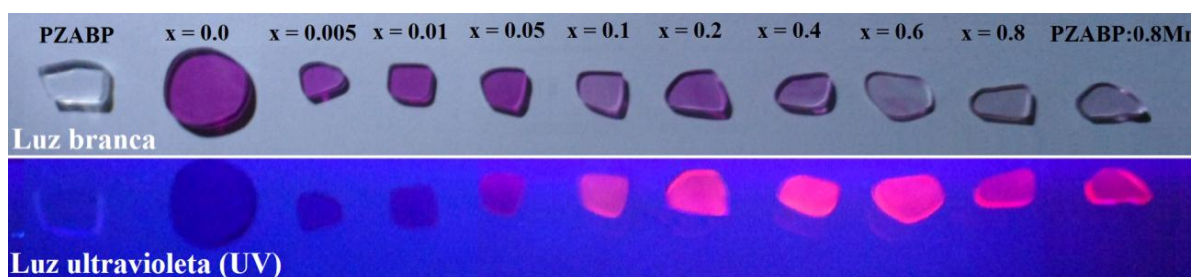


Figura I. 2. Fotografias de amostras vítreas contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, com concentrações variando de $x = 0,000$ a $x = 0,800$.

Diante de tantas possibilidades de aplicações, diretamente relacionadas à Nanotecnologia, fica evidenciada a importância dos pontos quânticos de ZnTe e $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{Te}$, estudados neste trabalho. Além disso, uma compreensão detalhada sobre PQs SMD foi obtida, visando tais aplicações.

I. 2. Objetivos desta Pesquisa

Os objetivos gerais desta pesquisa foram: (i) crescer nanocristais SDM de ZnTe e $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{Te}$ ($A = \text{Mn}; \text{Co}$) de alta qualidade em um sistema vítreo óxido, a partir do Método de Fusão-Nucleação, seguido por tratamento térmico apropriado; (ii) estudar propriedades

ópticas, morfológicas, estruturais e magnéticas desses NCs, com a utilização de diversas técnicas experimentais; (iii) estudar o efeito do campo cristalino nas referidas propriedades desses NCs, em função do aumento da concentração do metal de transição (Mn ou Co).

Os objetivos específicos foram:

- Sintetizar amostras vítreas pelo método de fusão, adotando a matriz vítrea PZABP com composição nominal $65\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{ZnO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{BaO} \cdot 10\text{PbO}$ (mol %) e os precursores, como Te, Mn/Co, com o intuito de formar NCs semicondutores magnéticos diluídos (SMD) de $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{Te}$ (Mn; Co).
- Obter espectros de Absorção Óptica (AO) desses NCs.
- Estimar o tamanho médio dos PQs a partir dos espectros AO, utilizando um modelo teórico de confinamento quântico, baseado na aproximação de massa efetiva (AME).
- Realizar caracterizações morfológicas por microscopia de força atômica/magnética (MFA/MFM) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), visando avaliar o tamanho e a distribuição de tamanho dos NCs.
- Analisar o tamanho médio e a distribuição de tamanho dos PQs a partir de imagens de MFA/MFM e MET, verificando se estão em acordo com os resultados obtidos por AO.
- Obter espectros de Fotoluminescência (FL) desses NCs com diferentes concentrações de Mn, visando investigar os estados luminescentes.
- Estudar a Teoria de Campo Cristalino (TCC), para explicar as transições eletrônicas de absorção e emissão obtidas, respectivamente, por AO e FL, de íons metais de transição (MT) incorporados em sítios dos NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{Te}$.
- Obter espectros Raman dos NCs, visando investigar as alterações nos seus modos vibracionais, induzidas pelo aumento da dopagem magnética.
- Obter difratogramas de raios-X (DRX), visando confirmar a estrutura cristalina dos NCs e verificar se a mesma é alterada com a incorporação substitucional de íons MT (Mn^{2+} e Co^{2+}).
- Obter curvas de Magnetização, visando informações sobre as propriedades magnéticas dos NCs, com a aplicação de um campo magnético.
- Obter espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) dos NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{Te}$, visando confirmar a incorporação substitucional de íons MT em sítios desses NCs.

CAPÍTULO II

II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este capítulo é dedicado à apresentação dos modelos teóricos que servirão de base para o entendimento dos processos físicos, presentes na formação e crescimento de nanocristais semicondutores e semicondutores magnéticos diluídos (SMD). A seguir tem-se uma revisão dos principais tópicos tratados neste trabalho, como fundamentos teóricos sobre estrutura de bandas e confinamento quântico de semicondutores; origem do magnetismo em SMD; ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e teoria do campo cristalino (TCC).

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 fabricação e aplicação em dispositivos. 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 de buracos, e da banda proibida (gap de energia) de cada material, são grandezas fundamentais, por exemplo, para o estudo de transições ópticas.

ZnTe é um semicondutor do grupo II-VI, que se apresenta na estrutura cúbica, do tipo *zincblende* (ZB), também conhecida como rede do diamante (Figura II.1(a)). Essa estrutura consiste em duas redes cúbicas de faces centradas (cfc) interpenetrantes, deslocadas ao longo do corpo diagonal da célula cúbica por um quarto do comprimento dessa diagonal. Essa pode ser considerada como uma rede cfc com a base de dois pontos $\mathbf{0}$ e $[a/4](\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$ (ASHCROFT e MERMIN, 1976). Como já descrito anteriormente na Seção I. 1, em um SMD, uma pequena fração dos cátions nativos do semicondutor hospedeiro não magnético é substituída por metais de transição. Dessa forma, em compostos $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{Te}$ ($\text{A} = \text{Mn}; \text{Co}$), cátions Zn^{2+} , presentes na estrutura ZB de ZnTe, são substituídos por cátions A^{2+} (como mostra a Figura II.1(b)).

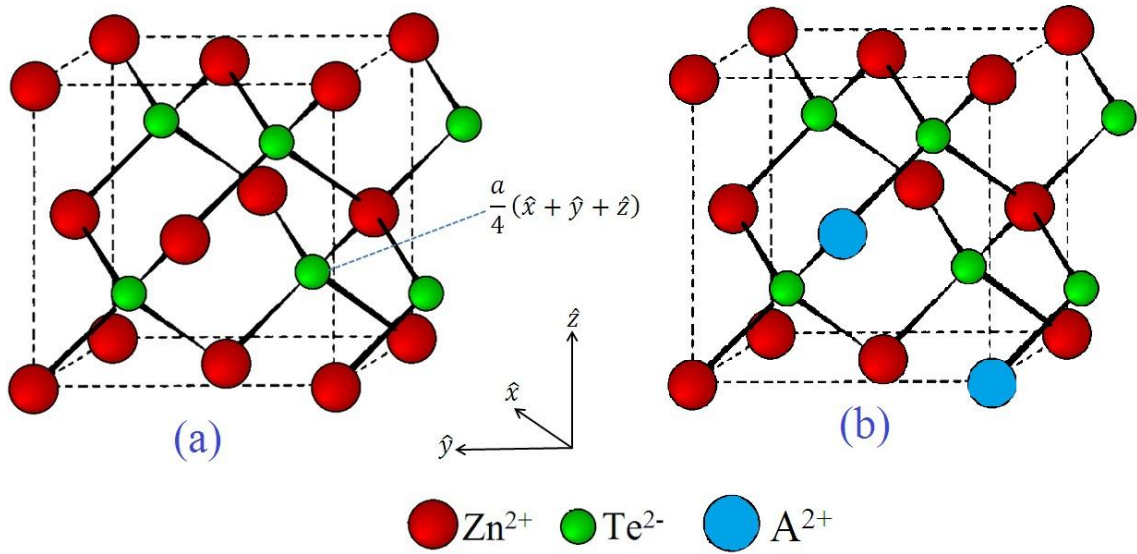


Figura II. 1. Estrutura cristalina do tipo *zincblende* (ASHCROFT e MERMIN, 1976) para semicondutores ZnTe (a) e $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{Te}$ ($\text{A} = \text{Mn}; \text{Co}$) (b).

Os compostos SMD de $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{Te}$ se cristalizam na estrutura ZB até determinada concentração, como apresentado na Tabela II. 1. Por exemplo, o composto $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ cristaliza-se na estrutura cúbica do tipo ZB, com concentração variando entre 0 e 0,86 (BLACHNIK et al., 1999); já para $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$, essa concentração varia de 0 a 0,06 (BLACHNIK et al., 1999).

Tabela II. 1. Estrutura cristalina de alguns semicondutores magnéticos diluídos (SMD) (BLACHNIK et al., 1999).

SMD	Concentração	Estrutura Cristalina
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	$0,00 < x \leq 0,86$	<i>Zincblende</i>
$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$	$0,00 < x \leq 0,06$	<i>Zincblende</i>

A rede recíproca referente à *zincblende* é um octaedro truncado, conforme a Figura II.

2.

II. 2. Confinamento Quântico

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. Esse confinamento resulta 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. Dessa forma, a dependência do confinamento quântico com o tamanho pode ser comprovada utilizando-se um sistema bastante simples, o poço de potencial unidimensional. Considerando o movimento de uma partícula em uma região entre $x = 0$ e $x = a$, tal como uma molécula em uma caixa ou um elétron em um metal, caso a energia do elétron seja pequena, comparada à altura da barreira de potencial, o elétron se movimentará livremente apenas através do metal, mas não poderá escapar do mesmo. Essa situação física poderá ser representada por um poço de potencial retangular de altura infinita (Figura II. 4), de forma que $V(x) = 0$ para $0 < x < a$ e a partícula move-se livremente nesta região, fora da qual a energia potencial torna-se infinita. Assim, qualquer que seja o valor da energia E , a partícula não poderá localizar-se à esquerda de $x = 0$ e à direita de $x = a$, devido às funções de onda serem nulas nessas regiões.

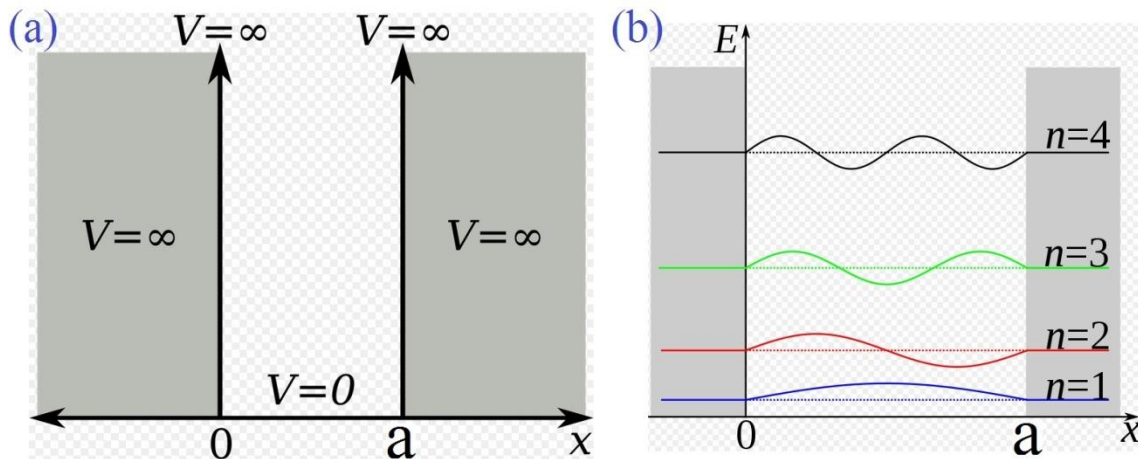


Figura II. 4. Esquema do potencial para a caixa unidimensional (a); níveis de energia (linhas descontínuas) e funções de onda (linhas contínuas) da partícula em uma caixa unidimensional (b) (GRIFFITHS, 2004).

Resolvendo a equação de Schrödinger, para o poço de potencial infinito, encontra-se a dependência da energia com a largura do poço, que na análise do ponto quântico, será o seu diâmetro (Equação II. 1).

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(n+1)^2 \pi^2}{a^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^2 \pi^2}{a^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2} (2n+1). \quad (\text{II. 1})$$

A partir da Equação (II. 1), observa-se que, à medida que a largura (a) do poço diminui, a diferença entre os níveis de energia aumenta, tornando mais difícil a transição de um nível para outro. Dessa forma, verifica-se que houve um aumento do confinamento. Isso ocorre, também, para um ponto quântico que, à medida que o raio diminui, a diferença entre os níveis de energia aumenta e o elétron fica mais confinado.

Um nanocristal esférico é considerado ponto quântico se $I_c \ll R \sim a_B$, onde I_c é o parâmetro de rede do semiconductor e a_B é o raio de Bohr dos portadores fotoexcitados, ou raio de Bohr do éxciton. Essa grandeza física é definida como a distância do par elétron-buraco, a qual é inversamente proporcional à massa efetiva dos portadores, de acordo com a relação $a_B = (4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty\hbar^2)/(m_0e^2\mu^*)$, onde ϵ_∞ é a constante dielétrica relativa ao meio onde se encontra o elétron e o buraco, m_0 é a massa do elétron em repouso, e μ^* é a massa efetiva reduzida ($(1/\mu^*) = (1/m_e^* + 1/m_b^*)$); em que m_e^* e m_b^* são, respectivamente, as massas efetivas do elétron e do buraco, relativas à m_0) (PRIERO, 1998). A massa efetiva leva em consideração a massa do portador, bem como as suas interações com os íons da rede cristalina. Essa é uma grandeza que está associada à curvatura da banda (de valência ou de condução) e pode ser definida como $m^* = (\hbar^2)/(\partial^2 E/\partial k^2)_{\vec{k}=\vec{k}_0}$ (KITTEL, 1968).

Cada material, supracitado, apresenta uma massa efetiva (m^*) e, conseqüentemente um determinado a_B . A partir de um determinado raio médio, maior que a_B , o NC começa a exibir propriedades de *bulk*, ou seja, sem confinamento quântico. A Figura II. 5 mostra uma representação esquemática de nanocristais esféricos que apresentam propriedades de confinamento quântico (pontos quânticos) e de *bulk*, bem como a variação da energia do éxciton com o tamanho do NC. Em NCs com propriedades de *bulk*, os níveis de energia são próximos uns dos outros, formando bandas. Já, em pontos quânticos, os níveis de energia são discretizados.

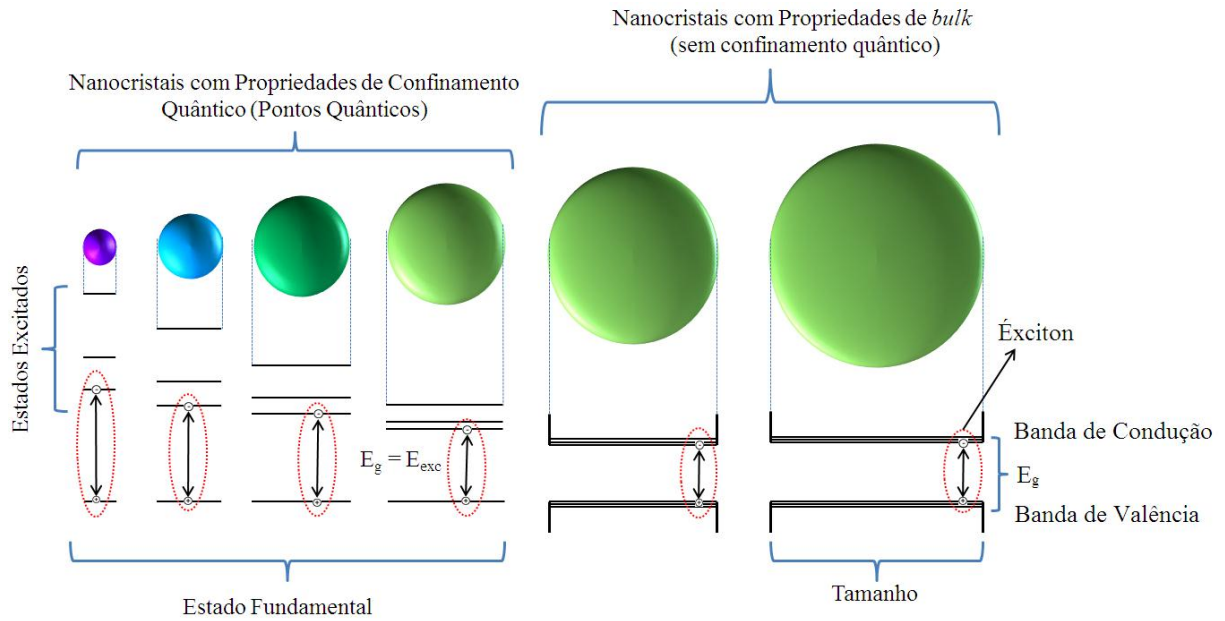


Figura II. 5. Variação da energia do éxciton em função do tamanho para nanocristais com propriedades de confinamento quântico e de *bulk*.

Dependendo da relação entre o raio R do nanocristal e o raio de Bohr dos éxcitons (a_B), três regimes de confinamento são definidos:

- (i) Se $R \ll a_B$, tem-se um regime de confinamento forte e ocorre a quantização de elétrons e buracos;
- (ii) Se $R \approx a_B$, tem-se um regime de confinamento intermediário e somente os elétrons têm o seu movimento quantizado;
- (iii) Se $R \gg a_B$, obtém-se o regime de confinamento fraco e somente os éxcitons têm o seu movimento confinado. Mais detalhes sobre esses três regimes de confinamento quântico podem ser encontrados na literatura (EFROS e EFROS, 1982; TSUDA, 1994; REYNOSO, 1996; BRUS, 1984; GRAHN, 1998).

II. 3. Origem do Magnetismo em SMD

As propriedades magnéticas de SMD são determinadas basicamente por quatro contribuições importantes (SOUTO, 2006):

- 1) A interação de troca *sp-d* que envolve os íons dos subníveis *d* do metal de transição (MT) e os elétrons *sp* da banda de condução ou buracos *sp* da banda de valência do semiconductor hospedeiro.
- 2) A interação de troca *d-d* que ocorre entre íons MT vizinhos mais próximos.

- 3) O tipo de configuração do íon MT introduzido no SMD. Por exemplo, a configuração eletrônica local dos íons Mn e Co é $3d^5 4s^2$ e $3d^7 4s^2$, respectivamente.
- 4) As concentrações dos íons magnéticos, que influenciam os parâmetros de rede cristalina dos SMD e o seu comportamento magnético.

A interação e a competição entre essas contribuições dão origem aos vários tipos de comportamentos magnéticos: paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, etc. Dessa forma, detalha-se algumas dessas contribuições, no tópico subsequente.

II. 3. 1. Interações de Troca em NCs SMD

Quando íons MT magnéticos são incorporados em semicondutores (por exemplo, II-VI), surge uma forte interação entre os elétrons d dos íons magnéticos e os estados s ou p da banda de condução (BC) ou da banda de valência (BV) em $k = 0$, conhecida como interação de troca $sp-d$. Essa interação de troca origina-se da função de onda eletrônica, espacialmente estendida, de portadores que se sobrepõem com um número grande de momentos de spin magnético local, alinhado na presença de um campo magnético externo. Desse modo, o Hamiltoniano para um éxciton em um semicondutor dopado (SMD) sob a ação de um campo magnético externo é dado (segundo, BEAULAC et al., 2010; EFROS et al., 1996; SOUTO, 2006) por:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_o + \mathbf{H}_{int} + \mathbf{H}_{sp-d} + \mathbf{H}_{d-d}. \quad (\text{II. 2})$$

Neste Hamiltoniano, \mathbf{H}_o descreve as energias cinéticas e potencial do éxciton em um cristal perfeito, \mathbf{H}_{int} descreve a interação intrínseca do éxciton com o campo magnético externo, \mathbf{H}_{sp-d} descreve as interações de troca ($sp-d$) magnética (elétrons (e) e buracos (h)) e os dopantes magnéticos, e \mathbf{H}_{d-d} refere-se à interação entre os íons MT vizinhos, que interagem através da chamada interação de dupla troca $d-d$. A depender da concentração do dopante magnético (baixas concentrações), essa interação $d-d$ é menor que a interação $sp-d$, uma vez que, neste caso, pode ser desprezada.

O termo \mathbf{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, esse termo dá origem ao

desdobramento Zeeman linear dos níveis de spin descrito (segundo, BEAULAC et al., 2010) pela seguinte expressão:

$$\mathbf{H}_{int} = g_e \mu_B \vec{\sigma}_e \cdot \vec{H} + g_h \mu_B \vec{\sigma}_h \cdot \vec{H}. \quad (\text{II. 3})$$

Nesta equação, μ_B é a constante magneton de Bohr, g_i e $\vec{\sigma}_i$ são respectivamente o fator g de Landé e o operador spin para o elétron (ou buraco), \vec{H} é o campo magnético externo.

O termo \mathbf{H}_{sp-d} é diretamente dependente da concentração de dopantes magnéticos, uma vez que esse é expresso pelo Hamiltoniano de Heisenberg dado (conforme BEAULAC et al., 2010; FURDYNA, 1998; KACMAN, 2001) por:

$$\mathbf{H}_{sp-d} = \sum_i J_{sp-d} (\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) \vec{S}_i \cdot \vec{\sigma}_i. \quad (\text{II. 4})$$

Pode-se depreender que J_{sp-d} é a constante de acoplamento de troca de Heisenberg, $\vec{\sigma}_i$ é o spin do portador (elétron ou buraco) em uma posição \mathbf{r} da rede, e \vec{S}_i é o spin do dopante magnético localizado na posição \mathbf{R}_i . A soma nessa expressão é feita em todos os sítios dos dopantes. \mathbf{H}_{sp-d} não possui a simetria completa da rede do semiconductor, 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):

$$\Delta E_{Zeeman} = \Delta E_{int} + \Delta E_{sp-d} = g_{exc} \mu_B H + x \langle S_z \rangle N_0 (\alpha - \beta). \quad (\text{II. 5})$$

Nesta expressão 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 H , 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.

No limite de campo magnético externo igual à zero ($H = 0$), 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 (II. 5), 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 ($\Delta E_{\text{sp-d}} \neq 0$), que pode ser muito maior que o termo intrínseco $H_{\text{int}} = g_{\text{exc}} \mu_B H$. Portanto, ΔE_{Zeeman} é dependente do valor esperado de spin ($\langle S_z \rangle$) dos cátions dopantes ao longo da direção do campo magnético \vec{H} aplicado (BEAULAC et al., 2010; FURDYNA e KOSSUT, 1988).

II. 4. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A Ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é uma técnica baseada na absorção da radiação eletromagnética, geralmente na região de frequências de microondas, por uma amostra paramagnética colocada na presença de um campo magnético. A RPE foi descoberta por Zavoisk em 1945, sendo também denominada ressonância de spin eletrônico (RSE). O termo ressonância está relacionado ao fato de que o fenômeno ocorre quando há sintonia entre a frequência natural de precessão dos momentos magnéticos, 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 , como ilustrado na Figura II. 6. As frequências de ressonância associadas aos spins nucleares e spins eletrônicos encontram-se nas faixas de rádio frequências (MHz) e microondas (GHz), respectivamente (segundo, WEIL e BOLTON, 2007).

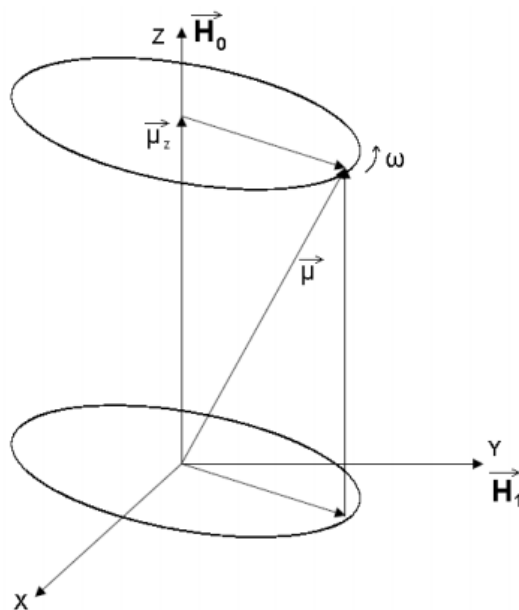


Figura II. 6. Movimento de precessão de um dipolo magnético em um campo magnético oscilando no plano xy com uma frequência angular ω , onde $\vec{H}_1 \ll \vec{H}_0$ (WEIL e BOLTON, 2007).

II. 4. 1. Spin Eletrônico (S)

Para estudar o fenômeno de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é importante entender que o spin do elétron pode estar em dois estados, indicados por α e β . O vetor de spin é indicado por \vec{s} e os componentes ao longo dos eixos x, y, z de um plano cartesiano por s_x, s_y, s_z , respectivamente. O momento angular das partículas quânticas é da ordem de \hbar e os momentos magnéticos são normalmente representados em termo de \hbar . Nestas unidades, a magnitude de \vec{s} é dada (conforme BRUSTOLON e GIAMELLO, 2009; WEIL e BOLTON, 2007) por:

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)}. \quad (\text{II. 6})$$

Tem-se na expressão acima que $s = 1/2$ é o número quântico do spin eletrônico. Como esse momento angular intrínseco é descrito por um número quântico s , semelhante ao número quântico l , utilizado para descrever o momento orbital, espera-se que existam $2s+1$ valores possíveis para a componente z do momento angular orbital (TIPLER e LLEWELLYN, 2001; LOPES, 2005). Assim, convencionou chamar os estados de spin eletrônico α e β com componentes definidas s_z ao longo do eixo z do plano cartesiano, em que s_z , em unidade de \hbar , assume o valor $1/2$ (estado α) ou $-1/2$ (estado β).

Em RPE um fator essencial a ser considerado é que um momento magnético $\vec{\mu}_e$ de um elétron está sempre associado ao seu momento angular de spin \vec{s} , sendo $\vec{\mu}_e$ proporcional a \vec{s} . Assim, o momento magnético eletrônico pode ser escrito como a seguir:

$$\vec{\mu}_e = g \mu_B \vec{S}. \quad (\text{II. 7})$$

Nesta equação g é um número denominado *fator g de Landè*, ou simplesmente fator g , e μ_B é conhecido como *magneton de Bohr*. Para o elétron livre $g = 2,002319$ e $\mu_B = -|e|\hbar/4\pi m_e = -9,2741 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$, m_e e e são a massa e a carga do elétron, respectivamente; $\hbar = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ é a constante de Planck. Devido $\mu_B < 0$, geralmente, é considerado o seu valor absoluto em várias equações. A existência de um momento

magnético, associado ao spin eletrônico é a razão para existir uma separação de energia entre estados de spin eletrônico α e β , quando o elétron está na presença de um campo magnético. Assim, ao aplicar um campo magnético \vec{H}_0 constante em um spin eletrônico, a sua energia dependerá das orientações de $\vec{\mu}_e$ em relação a \vec{H}_0 . Isso ocorre devido à energia do momento magnético $\vec{\mu}_e$ ser definida (por BRUSTOLON e GIAMELLO, 2009; WEIL e BOLTON, 2007) como o produto escalar entre $\vec{\mu}_e$ e \vec{H}_0 :

$$E = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H}_0 = g \left| \vec{\mu}_B \right| \vec{S} \cdot \vec{H}_0. \quad (\text{II. 8})$$

O produto reduz-se a um único termo, se a direção de \vec{H}_0 coincidir com um dos eixos em que \vec{H}_0 e \vec{S} estão representados. A escolha do plano de referência é arbitrária, e pode ser feita de forma que o eixo z está ao longo da direção de \vec{H}_0 . Neste contexto, a equação da energia torna-se:

$$E = g \left| \vec{\mu}_B \right| H_0 S_z. \quad (\text{II. 9})$$

H_0 é considerada a intensidade do campo magnético.

Levando em consideração que o spin eletrônico pode ter dois estados α e β , com componentes $1/2$ e $-1/2$, respectivamente, a sua energia assumirá apenas dois valores na presença de um campo magnético,

$$E = \pm (1/2) g \left| \vec{\mu}_B \right| H_0. \quad (\text{II. 10})$$

Nesta expressão, o estado positivo refere-se ao estado α e o negativo refere-se ao estado β .

A divisão do nível de energia do spin eletrônico em dois níveis, na presença de um campo magnético, é chamada de efeito Zeeman. Já a interação de um momento magnético com um campo magnético, aplicado externamente, é chamada de interação Zeeman eletrônica. O efeito Zeeman está representado graficamente na Figura II. 7.

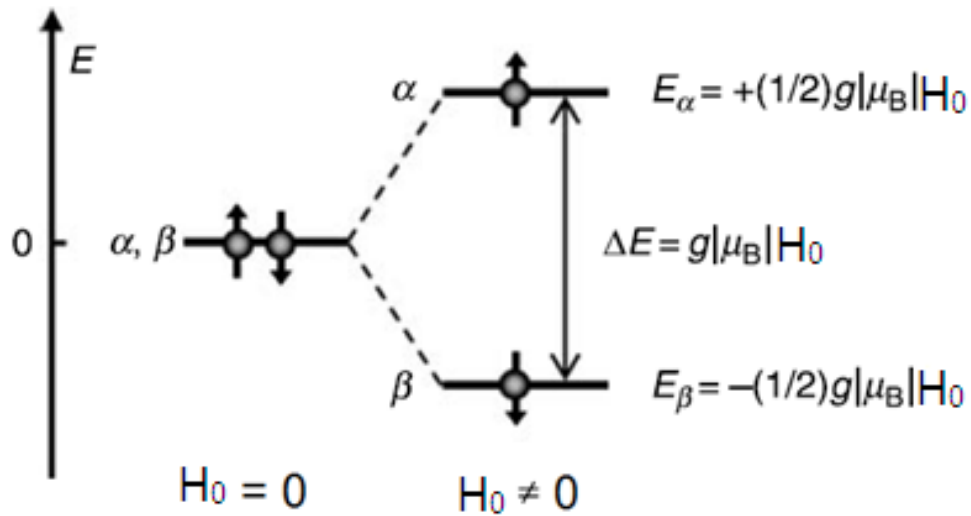


Figura II. 7. Efeito Zeeman do spin eletrônico. Na ausência do campo magnético ($H_0 = 0$), os estados de spin α e β , representados por setas ascendentes e descendentes, tem a mesma energia. Na presença de um campo magnético estático ($H_0 \neq 0$) o estado de spin β está deslocado em baixa energia e α em alta energia. A separação de energia é proporcional à intensidade do campo magnético e, também, é linear, dependente do fator g eletrônico (BRUSTOLON e GIAMELLO, 2009).

Um spin eletrônico no estado β (por exemplo), que é o de mais baixa energia, pode absorver um “quantum” de energia da radiação eletromagnética, desde que este “quantum” de energia $h\nu$ coincida com a diferença de energia entre os estados α e β :

$$h\nu = E_\alpha - E_\beta = g |\vec{\mu}_B| H_0. \quad (\text{II. 11})$$

Tem-se aqui que ν é a frequência da radiação. A Equação (II. 11) é a equação fundamental da espectroscopia de RPE, também conhecida como condição de ressonância.

Para um sistema de spin absorver a energia da radiação, o campo magnético oscilante \vec{H}_1 , associado à radiação eletromagnética, deve estar no plano xy, perpendicular ao campo Zeeman estático \vec{H}_0 , ou seja, a radiação eletromagnética necessita estar perpendicularmente polarizada em relação a \vec{H}_0 (BRUSTOLON e GIAMELLO, 2009).

Em equilíbrio térmico com a rede, os spins distribuem entre estados α e β , de tal forma que estejam em um pequeno excesso no nível de energia inferior (estado β). A razão entre o número (N) de spins nos estados α e β depende da temperatura. Essa razão é dada

pela lei de Maxwell-Boltzmann (BRUSTOLON e GIAMELLO, 2009; ALTSHULER e KOZIREV, 1964):

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(\frac{-g|\mu_B|H_0}{k_B T}\right). \quad (\text{II. 12})$$

Nesta expressão k_B é a constante de Boltzmann ($k_B = 1,3806 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta da rede.

Em temperatura ambiente (300K) e em campos magnéticos da ordem de 12 kOe (espectrômetro de banda-Q), $g|\mu_B|H_0 \ll k_B T$ e a exponencial pode ser expandida em séries, mantendo apenas o termo linear. Assim, a relação descrita a partir da Equação II.12, torna-se aproximadamente:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = 1 - \frac{g|\mu_B|H_0}{k_B T}. \quad (\text{II. 13})$$

De acordo com a Equação (II. 13), à temperatura ambiente e em campo de espectrômetro de banda-Q, há um excesso de spins β em relação aos spins α . Esse pequeno excesso é suficiente para a absorção de microondas superar a emissão e tornar possível a observação de um sinal de absorção RPE (BRUSTOLON e GIAMELLO, 2009).

II. 4. 2. Spin Eletrônico em Átomos e Moléculas

Consideremos um caso simples de um átomo isolado com um elétron extra. Neste átomo, os spins eletrônicos são todos acoplados aos pares, exceto um. Assim, o momento do elétron apresenta duas contribuições: uma surge do spin eletrônico e a outra do momento angular orbital do elétron em torno do núcleo. Dessa forma, o momento magnético é a soma de dois termos, referentes às duas contribuições:

$$\vec{\mu}_e = \mu_B \vec{l} + g \mu_B \vec{S}, \quad (\text{II. 14})$$

\vec{l} é o momento angular orbital. O módulo de \vec{l} é quantizado e pode assumir os valores dados analogamente pela Equação (II. 15), que se referem ao momento de spin:

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)}, \quad (\text{II. 15})$$

l é um número inteiro, que depende da função de onda eletrônica espacial. Esse pode assumir valores inteiros ou zero, dependendo do orbital ocupado pelo elétron. Além disso, a componente l ao longo do eixo z pode assumir apenas os valores quantizados $2l + 1$:

$$l_z = -l, -l + 1, \dots, l. \quad (\text{II. 16})$$

A Equação (II. 14) é válida apenas se o momento de spin e o momento orbital forem independentes um do outro. Na realidade, estes são acoplados pela interação spin-órbita. Ao contrário do átomo de um elétron com simetria esférica, as moléculas são sistemas de baixa simetria, em que o momento angular orbital é nulo e o momento angular eletrônico, na ausência do acoplamento spin-órbita, é apenas devido ao spin. O efeito do acoplamento spin-órbita é restaurar uma pequena quantidade para a contribuição orbital, que resulta na variação $\Delta g = g - g_e$ do fator g do elétron livre (BRUSTOLON e GIAMELLO, 2009). A consequência disso é um deslocamento do valor da intensidade do campo ressonante, correspondente ao spin eletrônico livre, como dado pela Equação (II. 12).

Devido à dependência de Δg no acoplamento spin-órbita, este valor é grande para metais complexos, em que o elétron movimenta próximo ao núcleo atômico. Para radicais orgânicos livres contendo apenas átomos leves, a interação spin-órbita é pequena, e a variação do valor de g do elétron livre é também pequena ($\leq 1\%$) (BRUSTOLON e GIAMELLO, 2009). No entanto, pequenas variações podem fornecer importantes informações estruturais, bem como informações sobre radicais do meio.

II. 4. 3. Spin Nuclear (I)

Como os elétrons, os núcleos são caracterizados por um momento angular de spin, geralmente indicado por I , e pelo correspondente momento magnético associado. Assim, o spin nuclear é dado por uma relação análoga à Equação (II. 7):

$$\vec{\mu}_N = g_N \mu_N \vec{I}. \quad (\text{II. 17})$$

Da mesma forma que o elétron, para o núcleo a magnitude do momento angular e sua componente ao longo da direção z, são quantizadas. Assim, dependendo do tipo de núcleo, o número quântico de spin nuclear I pode ter outros valores diferentes de $1/2$, incluindo 0 (BRUSTOLON e GIAMELLO, 2009). Alguns exemplos de spins eletrônicos e nucleares estão apresentados na Tabela II. 2, a seguir.

Tabela II. 2. Spins eletrônicos e nucleares dos isótopos ^{55}Mn e ^{59}Co com abundância de 100% (<http://www.webelements.com>).

Isótopo	Spin Eletrônico	Spin Nuclear
^{55}Mn	5/2	5/2
^{59}Co	3/2	7/2

A magnitude e a componente z do momento de spin nuclear em unidades de \hbar são:

$$|\vec{I}| = \sqrt{I(I+1)} \quad (\text{II. 18})$$

e

$$I_z = -I, -I+1, \dots, I. \quad (\text{II. 19})$$

Assim como ocorre para um spin eletrônico, a energia de spins nucleares é influenciada por um campo magnético, de acordo com a componente de momento angular do spin nuclear ao longo da direção do campo magnético (I_z). Esse efeito é chamado de efeito Zeeman nuclear (BRUSTOLON e GIAMELLO, 2009).

$$E = -g_N \mu_N H_0 I_z. \quad (\text{II. 20})$$

Na presença de um spin nuclear, o spin eletrônico experimenta um campo magnético adicional fornecido por um momento magnético nuclear, que afeta a condição de ressonância. A interação do spin eletrônico-nuclear é chamada de *interação hiperfina*.

II. 4. 4. Interação entre Spins Eletrônicos e Nucleares: Interação Hiperfina

Quando o spin eletrônico interage com o spin nuclear, a Equação (II. 9), para a interação Zeeman do spin nuclear com o campo magnético, deve ser modificada pela adição de dois termos: a interação Zeeman do spin nuclear com o campo magnético e uma contribuição que deriva do campo hiperfino, experimentado pelo spin eletrônico (BRUSTOLON e GIAMELLO, 2009).

As interações decorrentes do spin eletrônico (S) com o spin nuclear (I) para íons MT geram desdobramentos hiperfinos, em que cada subnível eletrônico M_s é desdobrado em $(2I+1)$ subníveis nucleares M_I . Para analisar os resultados de RPE de íons A^{2+} ($A = \text{Mn}; \text{Co}$) em pontos quânticos, pode-se considerar o Hamiltoniano de spin com simetria axial, representada pela expressão a seguir (proposta por DANTAS et al., 2008; BEERMANN et al, 2006; SILVA et al, 2007):

$$H = g\beta H + D[S_Z^2 - S(S+1)/3] + E(S_X^2 - S_Y^2) + AS_Z I_Z , \quad (\text{II. 21})$$

Nesta equação, o primeiro termo representa a interação Zeeman; o segundo e o terceiro termos, as interações finas de spin eletrônico com o campo cristalino e spin-órbita, respectivamente; ademais, o terceiro termo, apresenta interação hiperfina entre spins eletrônicos (S) e nucleares (I). As constantes g , β , H e A , são, respectivamente, o fator g de Landé, magneton de Bohr, campo magnético aplicado, e constante de interação hiperfina isotrópica. As constantes de interação fina D e E são fortemente dependentes do campo cristalino em torno dos íons MT.

Para íons Mn^{2+} com configuração $3d^5$, na presença da interação hiperfina, cada nível sexteto, associado com o número quântico magnético eletrônico $M_s = \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$, divide-se em seis níveis adicionais identificados como números quânticos magnéticos nucleares, $M_I = \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$. A Figura II. 8 apresenta o desdobramento das linhas no espectro RPE de íons de Mn^{2+} , em que cada uma das linhas da estrutura fina desdobra-se em seis 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 $\Delta M_I = 0$ (SILVA, 2008). Nesta figura, o desdobramento hiperfino dos níveis de energia será dado por $(1/2)A$, onde A é a constante de interação hiperfina.

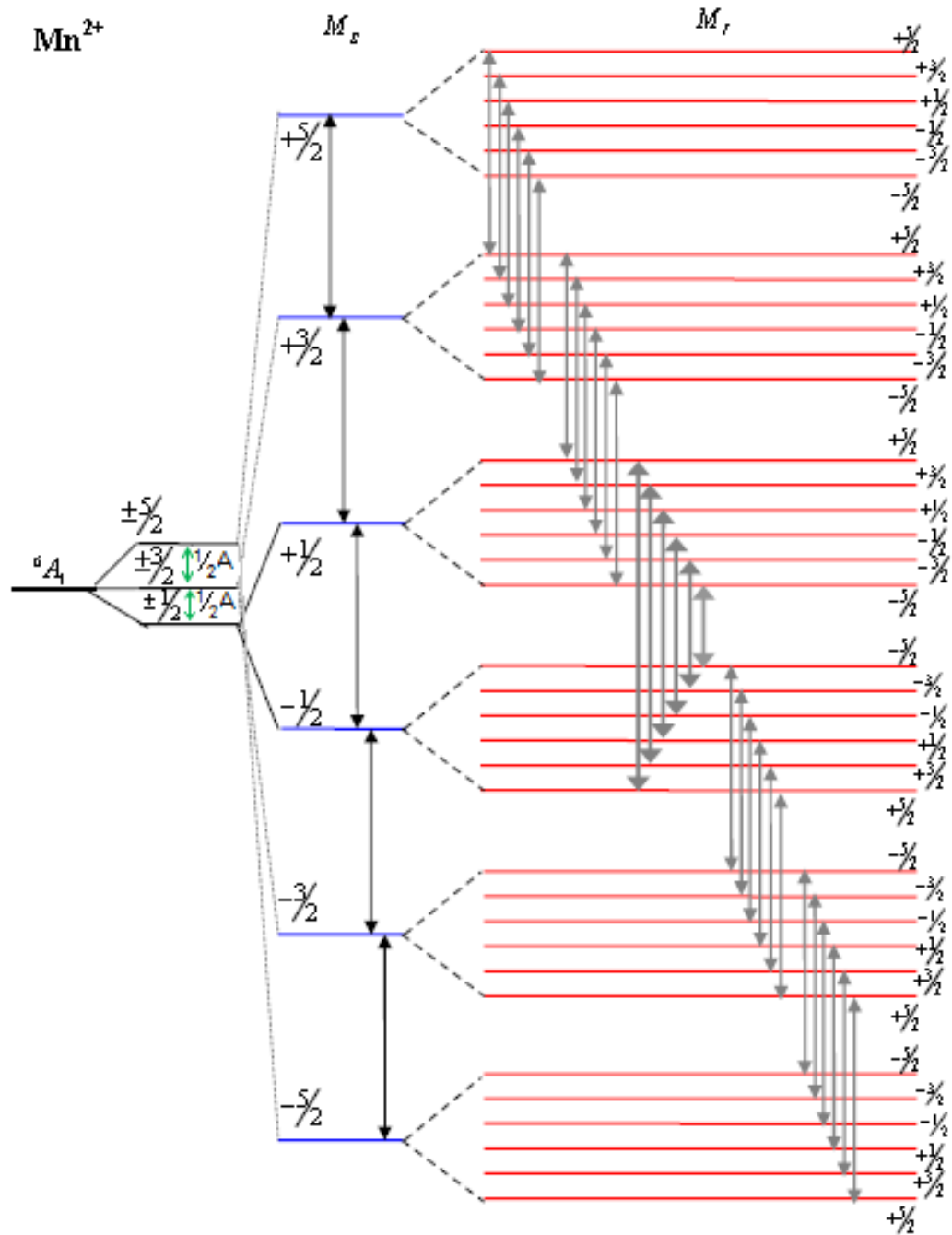


Figura II. 8. Desdobramento fino e hiperfino das linhas de absorção ressonante de íons Mn^{2+} , que possui $S = 5/2$ e $I = 5/2$ (SILVA, 2008).

Para íons Co^{2+} com configuração $3d^7$, na presença da interação hiperfina, cada nível, associado com o número quântico magnético eletrônico $M_s = \pm 3/2, \pm 1/2$, divide-se em oito níveis adicionais identificados como números quânticos magnéticos nucleares, $M_I = \pm 7/2, \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ (LUO et al., 2006; FREITAS NETO et al., 2013). A Figura II. 9

apresenta o desdobramento das linhas no espectro RPE de íons Co^{2+} , em que cada uma das linhas da estrutura fina desdobra-se em oito linhas adicionais hiperfinas. O número total de níveis de energia será $(2S+1)(2I+1)$, resultando em 32 níveis com 24 transições permitidas, sendo $\Delta M_s = \pm 1$ e $\Delta M_I = 0$.

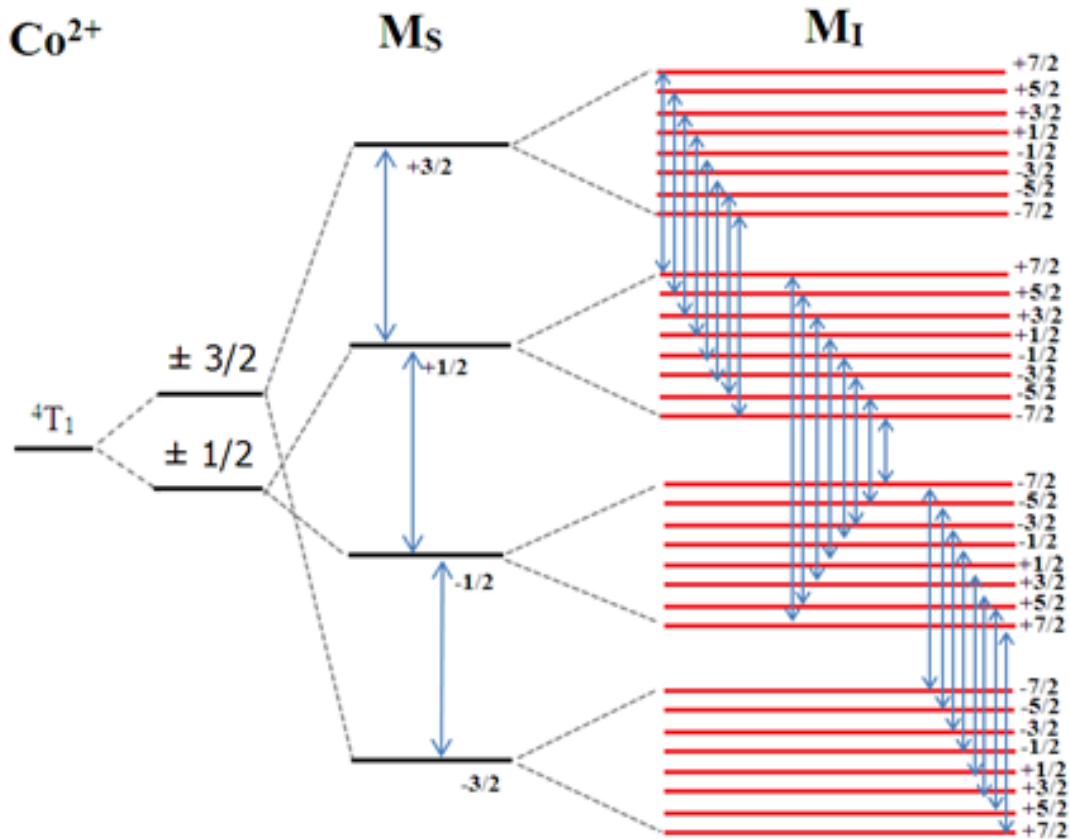


Figura II. 9. Desdobramento fino e hiperfino das linhas de absorção ressonante de íons Co^{2+} , que possui $S = 3/2$ e $I = 7/2$.

II. 4. 5. Fator g de Landè

O sinal central do espectro RPE de uma amostra paramagnética é denominado fator g de Landè ou, simplesmente, fator g . A teoria do fator g eletrônico em semicondutores é bastante complexa, sendo fortemente determinado pela estrutura de bandas do semiconductor. Contudo, o fator g em cristais *zincblende*, contendo íons de metais de transição, é geralmente similar ao do elétron livre ($g_e = 2,0023$) (WEIL e BOLTON, 2007).

A aplicação de um campo magnético externo pode gerar um campo magnético interno na amostra, que será subtraído ou adicionado ao primeiro. Dessa forma, como \vec{H}_0 é o campo magnético externo de ressonância, o fator g efetivo será:

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B H_0}. \quad (\text{II. 22})$$

O fator g desloca-se em relação ao do elétron livre de acordo com as interações com a vizinhança e pode refletir as características da molécula, em que os elétrons desemparelhados estão presentes. Esse desvio de g em relação a g_e depende da orientação da molécula em relação ao campo magnético externo. Desse modo, a medida do fator g para um sinal desconhecido pode ser valiosa para auxiliar na identificação da origem deste sinal (Esta informação pode ser melhor verificada em <http://www.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas>).

A Figura II. 10 mostra como calcular os valores do fator g e a constante de interação hiperfina A de uma amostra contendo nanocristais de $\text{Zn}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{Te}$, desenvolvida neste trabalho. Nessa figura, o sexteto de linhas, das amostras contendo NCs de $\text{Zn}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{Te}$, pode ser interpretado como a soma de dois sextetos. Esses dois sextetos, com parâmetros de interação hiperfina e fatores g distintos, surgem a partir de íons Mn^{2+} incorporados em diferentes sítios dos NCs de ZnTe , o que favorece as fortes interações de troca entre os elétrons do subnível $3d$ de íons Mn^{2+} e os elétrons do subnível sp do semiconductor hospedeiro. O fator g do espectro de RPE é obtido, considerando seu valor médio correspondente à terceira (g_1) e à quarta (g_2) linhas (como mostrado na Figura II. 10). O valor da constante A corresponde à separação entre as linhas de RPE, dada em unidades de mT (militesla).

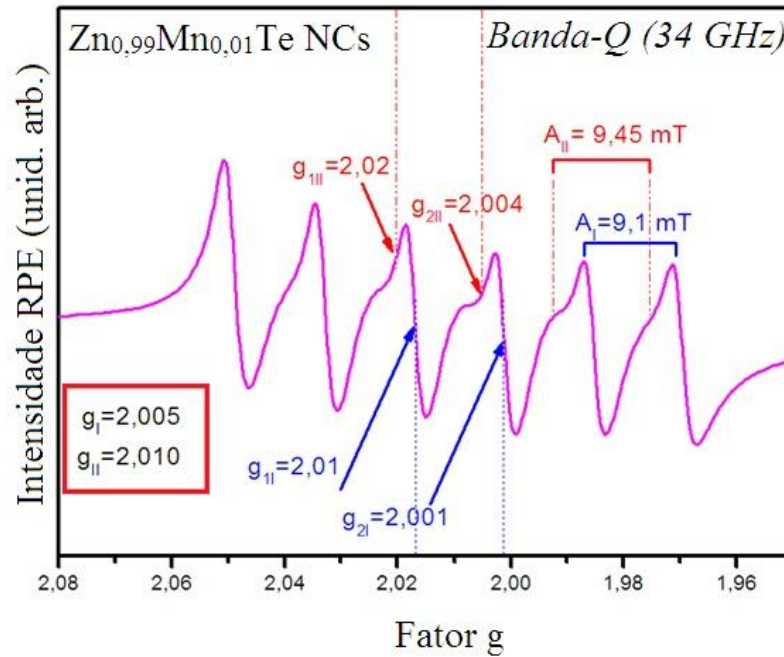


Figura II. 10. Espectro RPE de uma amostra contendo NCs de $\text{Zn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te}$. g_I e A_I , correspondem: ao fator-g e constante A de interação hiperfina para íons de Mn^{2+} , localizados no interior dos NCs de ZnTe. g_{II} e A_{II} , correspondem: ao fator-g e à constante de interação hiperfina para íons de Mn^{2+} , localizados próximos à superfície dos NCs de ZnTe.

A Figura II. 10 mostra que os íons de Mn^{2+} podem ocupar sítios distintos em nanocristais: no interior (sinal S_I) e próximo à superfície (sinal S_{II}). Isso será apresentado no capítulo IV desta Tese de Doutorado.

II. 4.6. Montagem Experimental para a Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

O sistema que forma as componentes principais de um espectrômetro de RPE é constituído de um eletroímã alimentado por uma fonte que pode produzir campos magnéticos de no máximo 20 KGauss, e uma fonte de microondas baseada em uma *Klystron*, que gera a radiação eletromagnética responsável pelas transições Zeeman dos níveis de energia do sistema. A radiação de microondas emitida pela *Klystron* é dividida por um sistema próprio em duas partes, ficando uma como referência e a outra é conduzida por uma guia de ondas até o ressonador (presentes na cavidade ressonante), onde está centrada a amostra. A frequência de microondas é analisada por um freqüencímetro digital. Os principais componentes de um espectrômetro RPE estão apresentados na Figura II. 11.

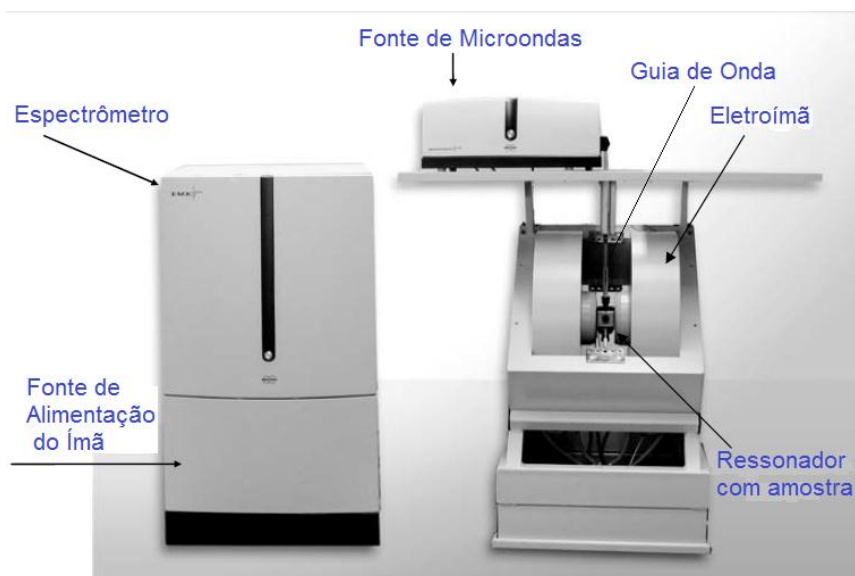


Figura II. 11. Componentes principais de um espectrômetro de RPE Bruker EMX-CW (BRUSTOLON e GIAMELLO, 2009).

Os espectros RPE, à temperatura ambiente, das amostras contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, foram obtidos utilizando o espectrômetro Bruker ESP-300 de alta sensibilidade operando na banda-Q, na frequência de microondas aproximadamente igual a 34 GHz (Figura II.12). Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Magnetismo, do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (UFG).

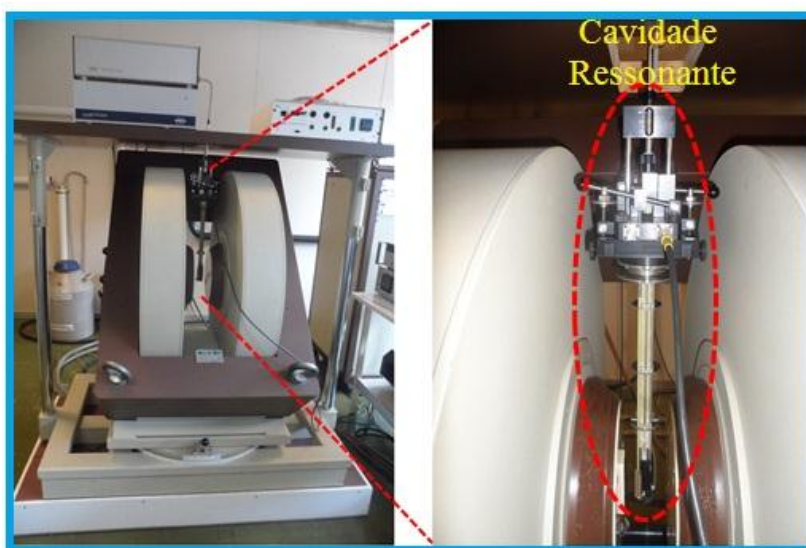


Figura II. 12. Equipamento utilizado para obtenção dos espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica (Bruker ESP-300).

II. 5. Teoria do Campo Cristalino (TCC)

A Teoria do Campo Cristalino (TCC), proposta por Hans Bethe em 1929, faz uma abordagem simples da formação de compostos de coordenação, analisando-se, apenas, os efeitos causados pelos ligantes sobre os orbitais d do átomo central. Esses efeitos são muito interessantes para interpretar propriedades espectroscópicas, magnéticas e termoquímicas de compostos com configuração eletrônica d^n ($n = 1, 2, \dots, 10$). Essa teoria tem como pressuposto básico que a interação metal-ligante é, exclusivamente, de natureza eletrostática (HOUSECROFT, 2013). As espécies ligantes são entendidas como cargas pontuais negativas que interagem com elétrons dos orbitais d do elemento central, promovendo o desdobramento desses em novos grupos de orbitais, cujas energias são diferentes (FARIAS, 2009).

De acordo com a mecânica quântica, existem cinco orbitais d (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}), como apresentados na Figura II. 13, que são os estados estacionários da função de onda de um elétron, dados pela equação de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$, onde Ψ é a função de onda (ORCHIN et al., 2005). Em átomos ou íons isolados, esses cinco orbitais d são degenerados, ou seja, apresentam a mesma energia. Contudo, quando esses átomos ou íons coordenam com os ligantes, as energias dos referidos orbitais tornam-se diferentes. Dessa forma, em compostos formados nessas combinações, originam-se os campos cristalinos, que são determinados a partir da diferença de energia dos orbitais d .

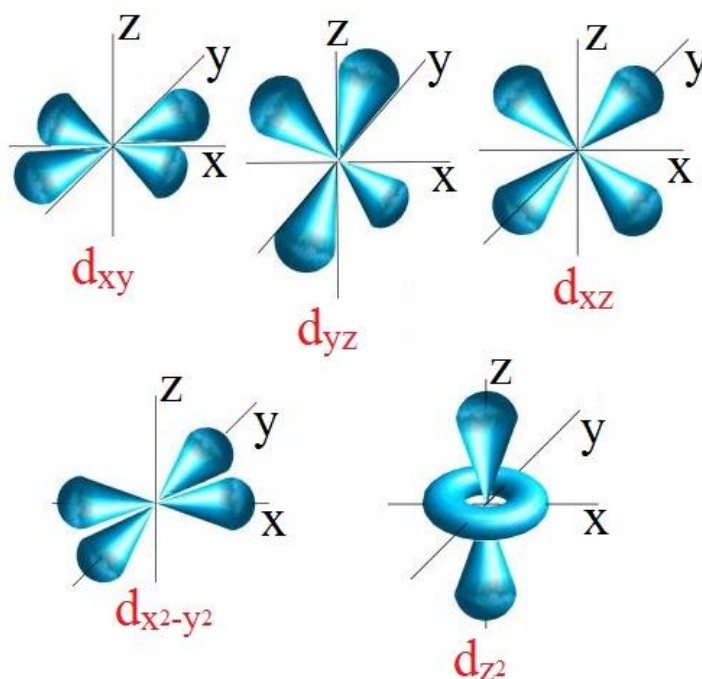


Figura II. 13. Orbitais atômicos d (modificado a partir de (ORCHIN et al., 2005)).

O centro metálico ou átomo central é normalmente um íon metal de transição e sua configuração é marcada pelos elétrons do orbital d (d^1, d^2, \dots, d^{10}). Nesse orbital, os elétrons são organizados de acordo com o Princípio de Exclusão de Pauli, uma vez que esses arranjos recebem o nome de microestados e podem ser melhor visualizados em um diagrama de caixas. Para estabelecer a ordem de energia desses estados, utiliza-se a aproximação de *Russel-Saunders* ou *acoplamento L-S*, em que se tem duas grandezas que definem a energia do sistema (FARIAS, 2009):

1. Número quântico momento angular total (L) - valor absoluto da soma de todos os valores m_l para cada elétron dentro dos orbitais.
2. Número quântico momento angular de spin total (S) - valor absoluto da soma de todos os valores de m_s para cada elétron dentro dos orbitais.

Para cada par de valores L e S tem-se um estado energético, definido pelo termo espectral $(2S+1)L$, em que $(2S+1)$ é a multiplicidade de spin do termo espectral e, L define o símbolo a ser utilizado (L=1, termo S; L=2, termo P; L=3, termo D; L=4, termo F; L=5, termo G; L=6, termo H; etc.). Por exemplo, compostos, cujo átomo central tem configuração eletrônica d^2 , apresentam os termos espectrais 3F (denominado tripleto F), 3P (tripleto P), 1G (singleto G), 1D (singleto D) e 1S (singleto S). Esses termos espectrais definem o estado de energia do centro metálico antes da ação do campo cristalino. A Tabela II. 3 mostra (FARIAS, 2009) as configurações eletrônicas para o orbital d e os respectivos espectros.

Tabela II. 3. Termos espectrais para as configurações eletrônicas d^n em ordem crescente de energia.

Configuração d^n	Termos espectrais do íon (átomo) livre
d^1 e d^9	2D
d^2 e d^8	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3 e d^7	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2P$
d^4 e d^6	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F, ^3D, ^3P, ^1I, ^1G, ^1F, ^1D, ^1S$
d^5	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2P, ^2S$

Como já descrito anteriormente, quando os orbitais atômicos do centro metálico sentem a presença da carga dos ligantes, ocorre o desdobramento desses em novos grupos de orbitais, com energias diferentes. Assim, os cinco orbitais d (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}) de mesma energia, desdobram-se em dois conjuntos - um triplamente degenerado (orbitais do tipo **t**) e outro duplamente degenerado (orbitais do tipo **e**). Esses orbitais recebem um índice que é composto pelos algarismos 1 ou 2 e das letras g ou u. Os orbitais indicados como 1 ou 2 são, respectivamente, simétricos ou antissimétricos em relação a uma rotação de 180° perpendicular ao eixo de rotação principal. Já, a letra g, indica que a função de onda dos elétrons é par (simétrica) ou u, indica que a função é ímpar (FARIAS, 2009).

Antes de aplicar a TCC, precisa-se conhecer a geometria dos complexos, uma vez que os números de coordenação mais importantes e responsáveis pela maioria absoluta dos compostos de coordenação (NC) são 4 e 6. NC = 4 correspondem à geometria tetraédrica e quadrática plana e, NC = 6, correspondem à geometria octaédrica (FARIAS, 2009; HOUSECROFT, 2013). Assim, para aplicação em espectroscopia, a TCC oferece soluções para geometrias octaédrica e tetraédrica. Esses referidos tipos de geometria são descritos nas Seções II. 5. 1 e II. 5. 2 e pertencem ao sistema cúbico.

II. 5. 1. Efeito do Campo Cristalino em Simetria Octaédrica (Oh)

Em compostos de coordenação, se os ligantes formassem um campo cristalino esférico em torno do átomo central, as energias de todos os orbitais aumentariam igualmente. Contudo, como os ligantes ocupam apenas algumas posições em torno desse átomo, o campo produzido influenciará sobre alguns orbitais mais intensamente do que outros. Por exemplo, em compostos de simetria octaédrica (Oh) os átomos ou ligantes estão simetricamente arranjados ao redor de um átomo central, nas posições x , $-x$, y , $-y$, z e $-z$, definindo os vértices de um octaedro, como apresentado na Figura II. 14(a). A Figura II. 14(b) mostra um exemplo de estrutura cristalina (cúbica simples), que apresenta coordenação octaédrica local.

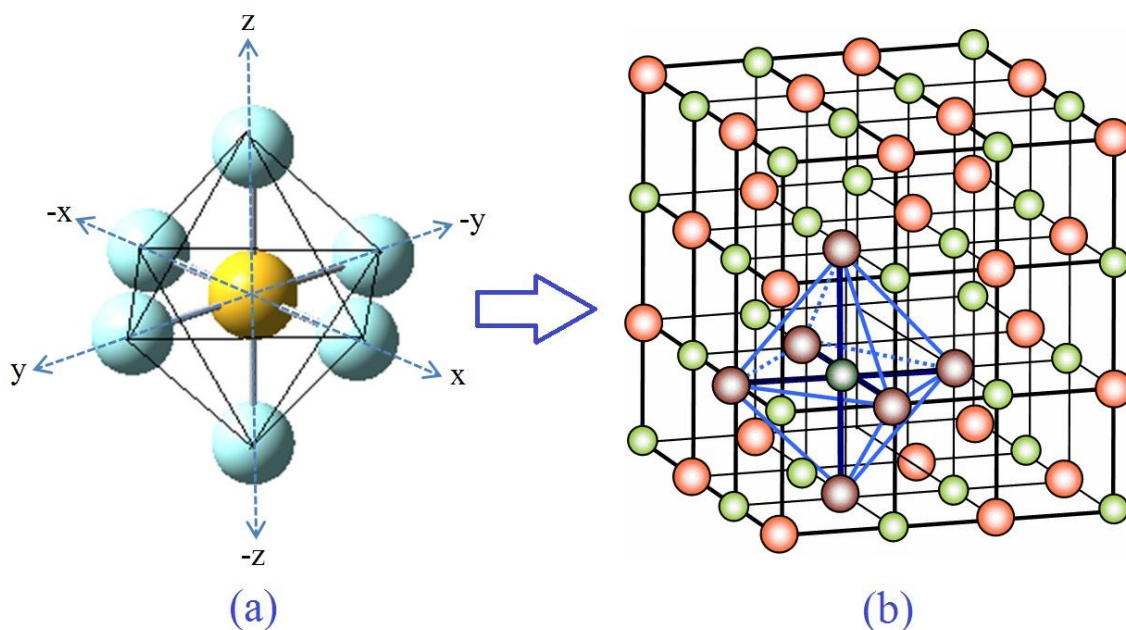


Figura II. 14. (a) Geometria de coordenação octaédrica (Disponível em [http:// www. moderna.com.br](http://www.moderna.com.br), acesso em: mai. 2015) e (b) a correspondente estrutura cristalina (cúbica simples) (NEVES, 2008).

Nesse tipo de coordenação, os ligantes interagem mais fortemente com os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_z , que têm maior densidade sobre os eixos cartesianos, e menos intensamente com os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , que ficam entre esses eixos. Isso provoca a separação dos orbitais d em dois grupos, simbolizados por t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}) e e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_z), entre os quais a diferença de energia depende da força de interação metal-ligante, sendo definida pelo parâmetro $10Dq$ (ou Δ), também conhecido como desdobramento do campo cristalino (FARIAS, 2009; HOUSECROFT, 2013). A Figura II. 15 mostra os desdobramentos em espécies, cujos átomos centrais tem configuração d^{10} .

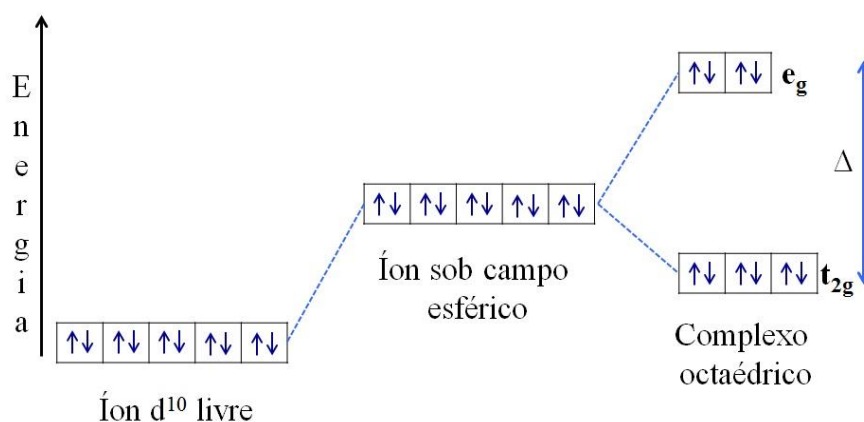


Figura II. 15. Variações de energia dos orbitais d em campo cristalino octaédrico (FARIAS, 2009).

II. 5. 2. Efeito do Campo Cristalino em Simetria Tetraédrica (Td)

Em compostos com coordenação tetraédrica (Td) os quatro ligantes estão localizados, simetricamente, em torno do átomo central, entre os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , interagindo mais fortemente com elétrons desses orbitais do que com elétrons dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_z^2 . A Figura II. 16 apresenta a estrutura idealizada de um composto com geometria de coordenação tetraédrica e um exemplo de estrutura cristalina (*zincblende*) correspondente a esse tipo de simetria.

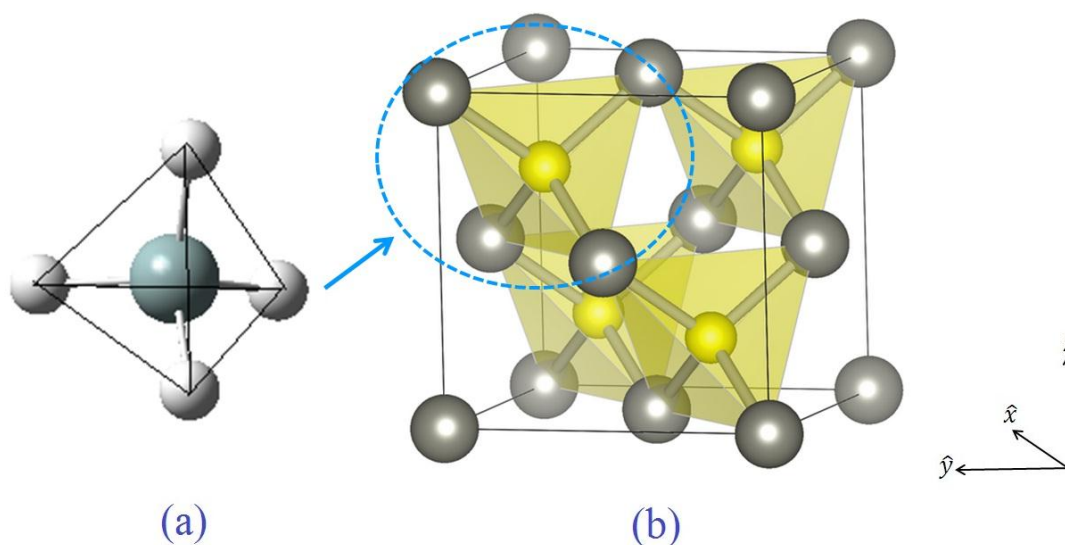


Figura II. 16. (a) Geometria de coordenação tetraédrica (Disponível em: <http://www.quimitube.com/>. Acesso em: mai. 2015) e (b) a correspondente estrutura cristalina (*zincblende*) (Disponível em: <http://minerva.mlib.cnr.it>. Acesso em: mai. 2015).

De forma inversa à que ocorre em compostos octaédricos, em compostos com coordenação tetraédrica os orbitais d desdobram-se conforme é ilustrado no diagrama apresentado na Figura II. 17.

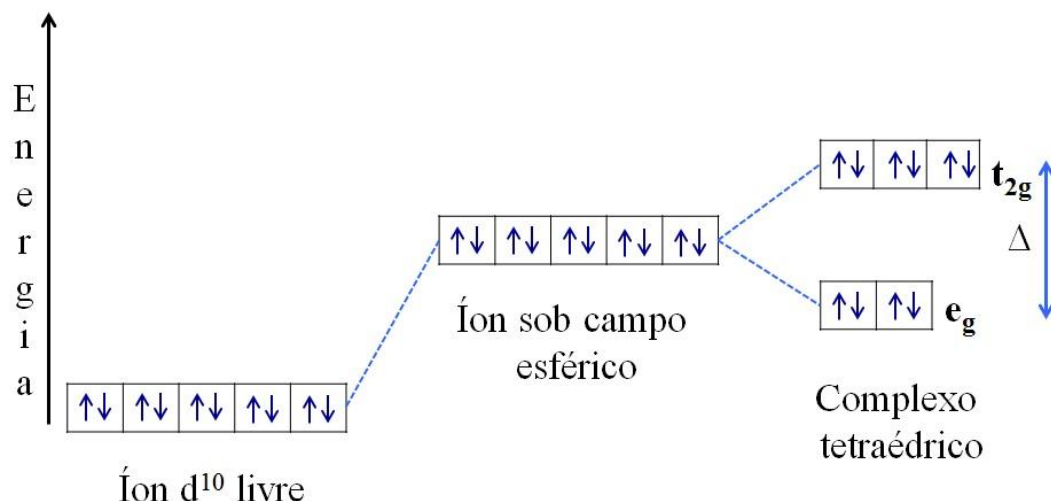


Figura II. 17. Variações de energia em orbitais d em campo tetraédrico (FARIAS, 2009).

Nesse tipo de coordenação, existem apenas quatro ligantes interagindo mais diretamente com elétrons de três dos orbitais d (d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}), diferentemente do que ocorre em sistemas octaédricos, nos quais seis ligantes interagem frontalmente com os elétrons de, apenas, dois orbitais d ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}). Consequentemente, os valores de Δ em campos tetraédricos são sempre menores do que em campos octaédricos. De acordo com a TCC, essa relação pode ser expressa na forma $[\Delta(\text{Td}) \sim 0,5 \Delta(\text{Oh})]$ (BURNS, 1993). Dessa forma, quando se passa da simetria tetraédrica para a octaédrica, o valor de Δ aumenta, devido os ligantes ficarem mais próximos dos orbitais d no segundo caso do que no primeiro e, também, devido à presença de mais ligantes interagindo de forma mais direta com menos orbitais do átomo central.

II. 5. 3. Transições $d-d$ e Diagramas Tanabe-Sugano

De forma análoga aos orbitais que se desdobram sob a ação de um campo, os termos espectrais também se desdobram, uma vez que os termos componentes guardam a multiplicidade de spin do termo original. Por exemplo, o termo 3F da configuração d^2 se desdobra em $^3A_{2g}$, $^3T_{1g}$ e $^3T_{2g}$. A Tabela II. 6 mostra esses desdobramentos.

Esses termos componentes mudam de energia conforme a intensidade do campo aplicado. Os valores de energia entre esses termos são obtidos a partir da perturbação do Hamiltoniano representativo do sistema (FIGGIS, 1966). Para resolver o sistema, assume-se duas aproximações: a aproximação de campo fraco, em que a intensidade do campo é pequena e, portanto, pouco desdobramento é realizado e Δ é pequeno em relação à energia de

emparelhamento dos elétrons no sistema; e a aproximação de campo forte, em que o campo aplicado é muito intenso, resultando em um grande desdobramento e, conseqüentemente, o valor de Δ é maior do que a energia de emparelhamento dos elétrons do sistema. Dentro de cada uma dessas aproximações, pode-se calcular a variação de energia em função de Δ e de parâmetros de interação dos elétrons (parâmetros de Racah). Esses parâmetros (B e C) expressam a repulsão eletrônica (integral coulombiana e integral de troca) da configuração sob o campo em relação ao elétron livre, e são colocados constantes para cada tipo de configuração d^n . Como tem-se uma solução para cada tipo de aproximação, é preciso conectá-las para poder aumentar o campo sem causar problemas de continuidade na passagem do campo fraco para o campo forte. Isso é feito utilizando diagramas propostos por Tanabe e Sugano em 1954 (HORMANN, 1987).

Tabela II. 4. Desdobramento dos termos espectrais (termos componentes) de íons livres sob a ação de um campo octaédrico ou tetraédrico (cúbico) (FARIAS, 2009).

Termo	Termos espectrais do íon (átomo) livre
S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	$E_g + T_{2g}$
F	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	$E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$
I	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$

Os diagramas Tanabe-Sugano são utilizados na Química de Coordenação para estudar as transições dos centros metálicos envolvendo os orbitais d , denominadas de transições $d-d$. Dessa forma, pode-se prever absorções no espectro eletromagnético de vários compostos de coordenação. O eixo x , desses diagramas, é expresso pelo parâmetro Δ e, o eixo y , pelas energias relativas dos termos. Os dois eixos são normalizados em relação ao parâmetro de Racah B. Uma linha do diagrama corresponde a cada estado eletrônico. O termo de menor energia (estado fundamental) é colocado como referência com valor zero. As Figuras II. 18, II. 19, II. 20 e II. 21 apresentam, respectivamente, diagramas Tanabe-Sugano correspondentes

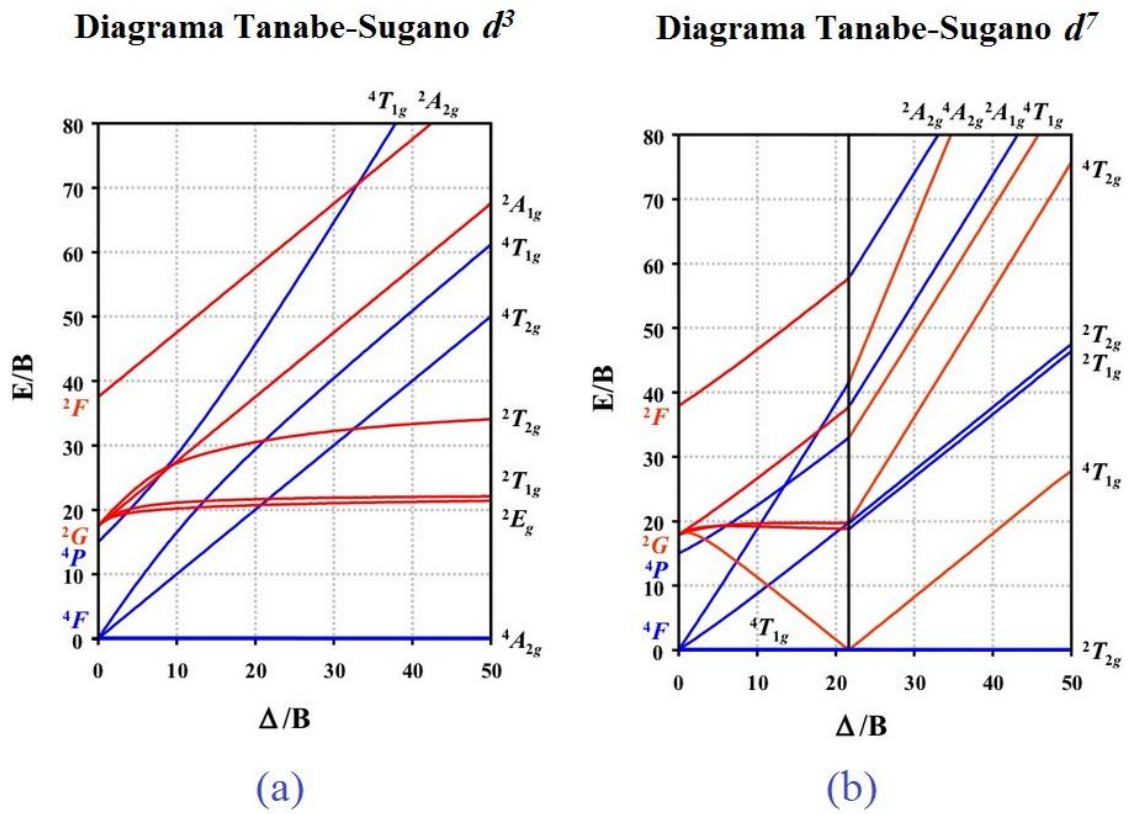
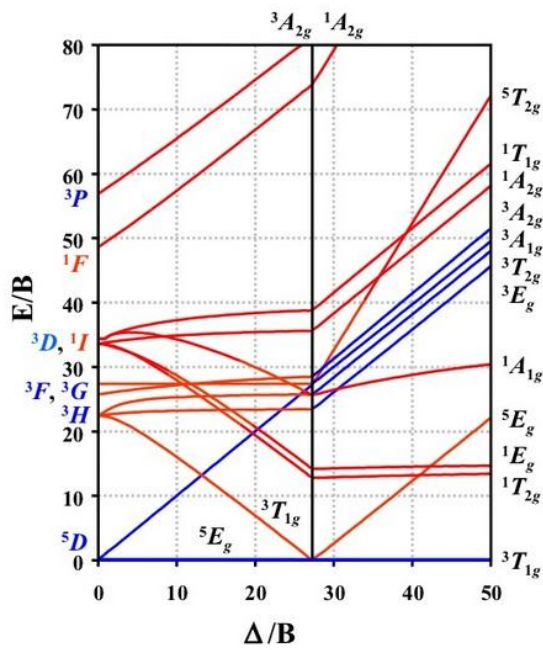
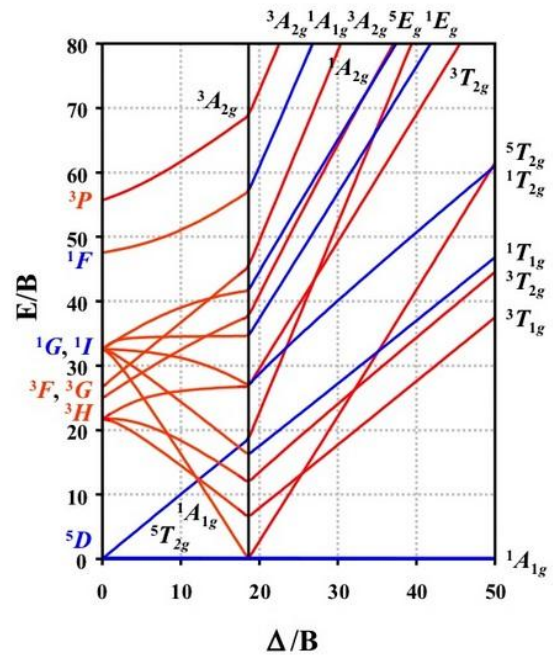


Figura II. 19. Diagramas Tanabe-Sugano para configurações (a) d^3 em campo octaédrico (d^7 em campo tetraédrico) e (b) d^7 em campo octaédrico (d^3 em campo tetraédrico) (Disponível em: <http://pt.slideshare.net/mahboeb/t-sdiagram>. Acesso em: 15 mai. 2015).

Diagrama Tanabe-Sugano d^4 

(a)

Diagrama Tanabe-Sugano d^6 

(b)

Figura II. 20. Diagramas Tanabe-Sugano para configurações (a) d^4 em campo octaédrico (d^6 em campo tetraédrico) e (b) d^6 em campo octaédrico (d^4 em campo tetraédrico) (Disponível em: <http://pt.slideshare.net/mahboeb/t-sdiagram>. Acesso em: 15 mai. 2015).

Para a configuração d^{10} não existem transições eletrônicas em complexos metálicos, devido os orbitais d estarem completamente preenchidos. Assim, as bandas de absorção do espectro eletromagnético não são observadas em um diagrama Tanabe-Sugano (FARIAS, 2009).

Ao analisar os diagramas Tanabe-Sugano, deve-se conhecer as regras que regem a intensidade das transições eletrônicas, que estão associadas à probabilidade dessas ocorrerem. A aplicação de qualquer regra que se restrinja à transição, implica dizer que essa é proibida em relação à regra. Contudo, uma transição proibida não significa que a mesma não ocorra, mas que sua probabilidade é restringida e, conseqüentemente, sua intensidade é diminuída. Essas regras, denominadas como Regras de Seleção, estão relacionadas à paridade, conhecida como Paridade de Laporte (SAKURAI, 1994), e às mudanças de multiplicidade de spin (proibida ou permitida por spin) (HARRIS e BERTOLUCCI, 1978). As transições entre os termos de mesma paridade $g \rightarrow g$ e $u \rightarrow u$ são proibidas. Por outro lado, uma transição é proibida por spin se os estados eletrônicos inicial e final possuem multiplicidade de spin diferentes.

Neste trabalho, os parâmetros de desdobramento Δ e de Racah (B e C), correspondentes às transições características dos íons metais de transição (Mn^{2+} e Co^{2+}), observadas experimentalmente a partir dos espectros de absorção óptica (AO), foram obtidos utilizando diagramas Tanabe-Sugano. Esses valores também foram obtidos, utilizando o programa *Spectrum simulator* (o que pode ser verificado em: <http://www.chem.uwimona.edu.jm/courses/Tanabe-Sugano>) para comparação.

CAPÍTULO III

III. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo é dedicado aos detalhes experimentais quanto à síntese e caracterização da matriz vítrea PZABP: $65\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{ZnO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{BaO} \cdot 10\text{PbO}$ (mol %), dopada com os correspondentes precursores para a formação de nanocristais (NCs).

III. 1. Materiais e Métodos

III. 1. 1. Composição Química da Matriz Vítrea

A matriz vítrea estudada neste trabalho, denominada PZABP, apresenta a seguinte composição nominal: $65\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{ZnO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{BaO} \cdot 10\text{PbO}$ (mol%). Para a escolha dessa composição química, foi necessário um estudo a respeito das características e funções de cada composto. A utilização de compostos químicos de purezas relativamente altas, entre 98 a 99,9 %, e precisão na pesagem desses elementos, são fatores determinantes quanto às características da matriz vítrea. Dessa forma, foram utilizados compostos de alta pureza de acordo com as especificações da *American Chemical Society* (ACS): P_2O_5 ($\geq 99,99\%$ Sigma-Aldrich); ZnO ($\geq 99\%$ Sigma-Aldrich); Al_2O_3 ($\geq 98\%$ Sigma-Aldrich); BaO ($\geq 99,99\%$ Sigma-Aldrich); e PbO ($\geq 99\%$ Sigma-Aldrich). Para garantir a estequiometria das amostras, foi utilizada uma balança Gehaka BG 200 de três casas decimais.

Os cálculos efetuados para obtenção das quantidades desejadas de cada composto químico, presente na matriz vítrea PZABP, são apresentados na Tabela III. 1.

Tabela III. 1. Cálculo da massa resultante referente à composição química da matriz vítrea PZABP e ponto de fusão de cada composto químico.

PZABP: $65\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{ZnO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{BaO} \cdot 10\text{PbO}$ (mol%)				
Fórmula Química (mol%)	Peso Molecular (g/mol)	Ponto de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Massa Parcial (g)	Fator x Massa Parcial = Massa Resultante (g)
$65\text{P}_2\text{O}_5$	141,94	340	$0,65 \times 141,94 = 92,261$	$92,261 \times 10 = 922,61$
14ZnO	81,37	1975	$0,14 \times 81,37 = 11,392$	$11,392 \times 10 = 113,92$
$1\text{Al}_2\text{O}_3$	101,96	2072	$0,01 \times 101,96 = 1,019$	$1,019 \times 10 = 10,19$

10BaO	153,33	1923	$0,10 \times 153,33 = 15,333$	$15,333 \times 10 = 153,33$
10PbO	223,19	886	$0,10 \times 223,19 = 22,319$	$22,319 \times 10 = 223,19$
Massa Total Parcial (g)			142,324	Fator 10
Massa Total Resultante (g)				1423,24

III. 1. 2. Método de Fusão-Nucleação e Processamento das Amostras

Os compostos na forma de pó foram adequadamente pesados, seguindo a estequiometria descrita na Seção III. 1, misturados e homogeneizados, utilizando cadinhos de porcelana esterilizados para evitar contaminação. Em seguida, essa composição foi submetida ao processo de fusão a 1300°C por 30 minutos (Figura III. 1(a)). Logo após a fusão, o *melt* resultante foi entornado sobre uma chapa metálica, à temperatura de aproximadamente 0°C (Figura III. 1(b)), tornando um vidro (sólido não-cristalino que apresenta a propriedade de transição vítrea).

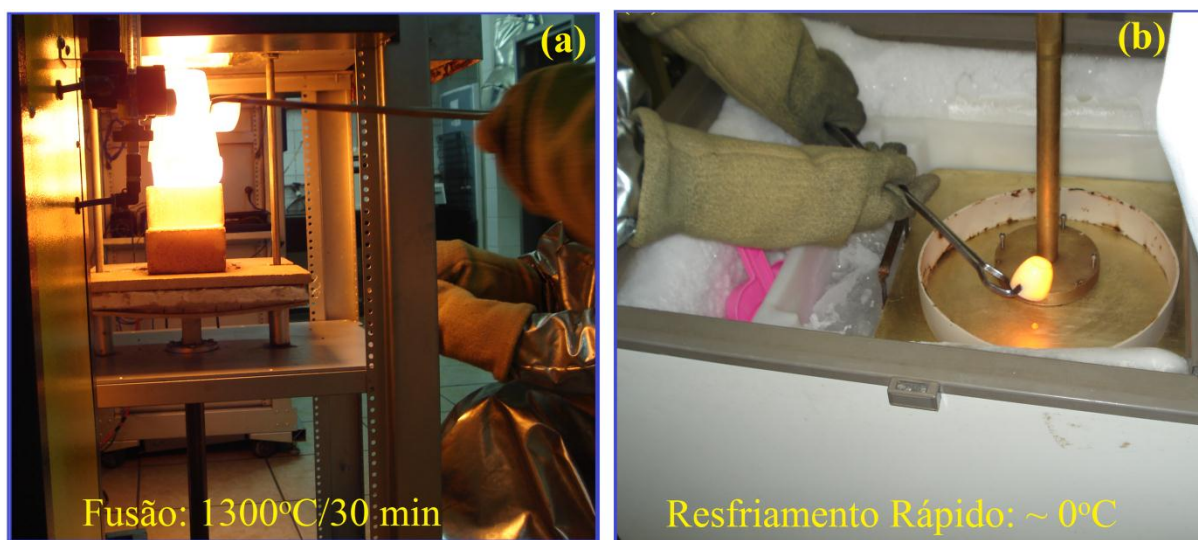


Figura III. 1. (a) Forno de alta temperatura com resistências de carbetto de silício durante o processo de retirada do cadinho e (b) *melt* resultante da fusão sendo entornado na placa metálica à 0°C.

A dopagem da matriz vítrea, sintetizada pelo método de fusão, foi efetuada refundindo-a já pulverizada, com a adição de dopantes. Pesou-se diferentes concentrações de dopantes, em uma balança de quatro casas decimais (Shimadzu, modelo AY220), e as colocaram separadamente em cadinhos de porcelana. Adicionou-se 10g de matriz vítrea PZABP cada concentração de dopante. Para os dopantes pesou-se 0,2 g de telúrio (Te)

metálico, correspondente a 2,0 % em peso da matriz vítrea, que foram utilizados na síntese de NCs de ZnTe e $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{Te}$ ($\text{A} = \text{Mn}; \text{Co}$). As concentrações de Mn/Co utilizadas, percentualmente em relação ao peso de zinco (Zn), presente em óxido de zinco (ZnO) (composto presente na matriz vítrea PZABP), foram: 0,00; 0,005; 0,010; 0,050; 0,100; 0,200; 0,400; 0,600 e 0,800. A tabela III. 2 mostra os cálculos realizados nessa etapa. Já, a Tabela III. 3 apresenta as características químicas dos dopantes utilizados para obter NCs de ZnTe e $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{Te}$. Os compostos foram homogeneizados e, em seguida, armazenados em recipientes fechados, permanecendo livres de contaminação para posterior etapa de fusão. Adotando-se o mesmo procedimento de síntese da matriz vítrea PZABP (fusão a 1300°C/30 min), o *melt* da matriz vítrea dopada foi entornado sobre uma chapa metálica à 0°C, obtendo-se, dessa forma, lâminas de vidro dopadas com íons precursores.

Tabela III. 2. Cálculo das massas referente à composição química das amostras: PZABP + 2,0Te (% wt) + xA (% wt de Zn), onde os números em negrito representam as massas utilizadas de cada composto. Foram utilizados os seguintes parâmetros de óxido de zinco para os cálculos: [ZnO (81,4084 g/mol) = Zn (65,409 g/mol + O (15,9994 g/mol); Mn (54,94 g/mol); Co (58,93 g/mol)] (“Alfa Aesar Research Chemicals, Metals and Materials,”[S. d.]).

PZABP (g)	ZnO			A (Mn;Co)					
	ZnO (g)	Zn (g)	O (g)	x (%)	x	Mn (g)	Mn (mol % de Zn)	Co (g)	Co (mol % de Zn)
10	0,800	0,642	0,158	0,0	0,000	0,00000	0,000	0,00000	0,000
				0,5	0,005	0,00321	0,595	0,00321	0,555
				1,0	0,010	0,00642	1,191	0,00642	1,110
				5,0	0,050	0,03210	5,952	0,03210	5,550
				10	0,100	0,06420	11,906	0,06420	11,100
				20	0,200	0,12840	23,811	0,12840	22,199
				40	0,400	0,25680	47,623	0,25680	44,398
				60	0,600	0,38520	71,434	0,38520	66,598
				80	0,800	0,51360	95,246	0,51360	88,797

Tabela III. 3. Características químicas dos dopantes utilizados para obter NCs de ZnTe e $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{Te}$.

Dopantes Precursores			
Elementos Químicos (Pureza - Marca)	Peso Molecular (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)
Telúrio (Te) (99,99% - <i>Sigma Aldrich</i>)	127,60	449,51	988
Manganês (Mn) (99,99% - <i>Sigma Aldrich</i>)	54,94	1246	2061
Cobalto (Co) (99,8% - <i>Sigma Aldrich</i>)	58,93	1495	2927

O processo de fusão pode ser efetuado em diferentes condições atmosféricas, apropriadas aos objetivos da pesquisa. Por exemplo, neste trabalho, a composição química da matriz vítrea PZABP, bem como desta já dopada com precursores, foram submetidas à fusão em uma atmosfera redutora apropriada. Essa atmosfera é de fundamental importância uma vez que possibilita a diminuição na oxidação dos precursores na matriz vítrea. Isso favorece o aumento na concentração de íons disponíveis de Zn^{2+} , Te^{2-} e A^{2+} ($\text{A} = \text{Mn}; \text{Co}$), necessários para a formação de NCs de ZnTe e $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{Te}$.

Logo após a fusão, seguida do rápido resfriamento, as amostras vítreas foram submetidas a vários tratamentos térmicos em temperaturas acima da transição vítrea (T_g) da matriz PZABP, que é em torno de $T_g = 432^\circ\text{C}$ (SILVA, 2012), e por vários intervalos de tempo, para favorecer a nucleação e o crescimento de NCs, provenientes das diferentes dopagens. Para o crescimento dos NCs, o melhor tratamento térmico ocorreu a uma temperatura constante de 500°C por 10 horas. A Figura III. 2, a seguir, ilustra esquematicamente o processo de síntese das amostras vítreas pelo Método de Fusão-Nucleação.

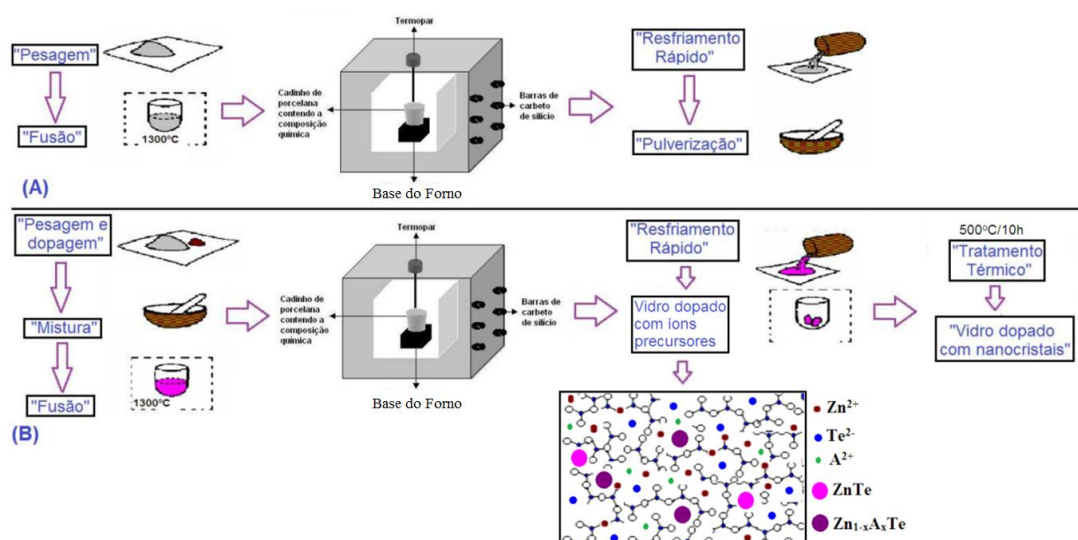


Figura III. 2. Representação esquemática do Método de Fusão e resfriamento rápido para a formação de amostras vítreas (A) não-dopadas e (B) dopadas com NCs.

Após o tratamento térmico, as amostras vítreas foram submetidas a um processo de polimento óptico cuidadoso, utilizando lixas d'água, com os correspondentes abrasivos, nesta ordem: 400, 600, 1000, 1200, 1500, 2000 e 2500, para assegurar que a rugosidade da superfície vítrea seja menor do que o tamanho médio das nanoestruturas. A Figura III. 3 mostra as fotografias das amostras vítreas, denominadas PZABP, PZABP: $Zn_{1-x}Mn_xTe$ e PZABP: $Zn_{1-x}Co_xTe$, após o polimento óptico. Essas amostras polidas foram analisadas utilizando-se as seguintes técnicas de caracterização: absorção óptica (AO); fotoluminescência (FL) e microscopia de força atômica/magnética (MFA/MFM). Já, para as medidas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, ressonância paramagnética eletrônica (RPE), microscopia de transmissão eletrônica (MET) e magnetometria de amostra vibrante (MAV), foram utilizadas amostras na forma de pó.

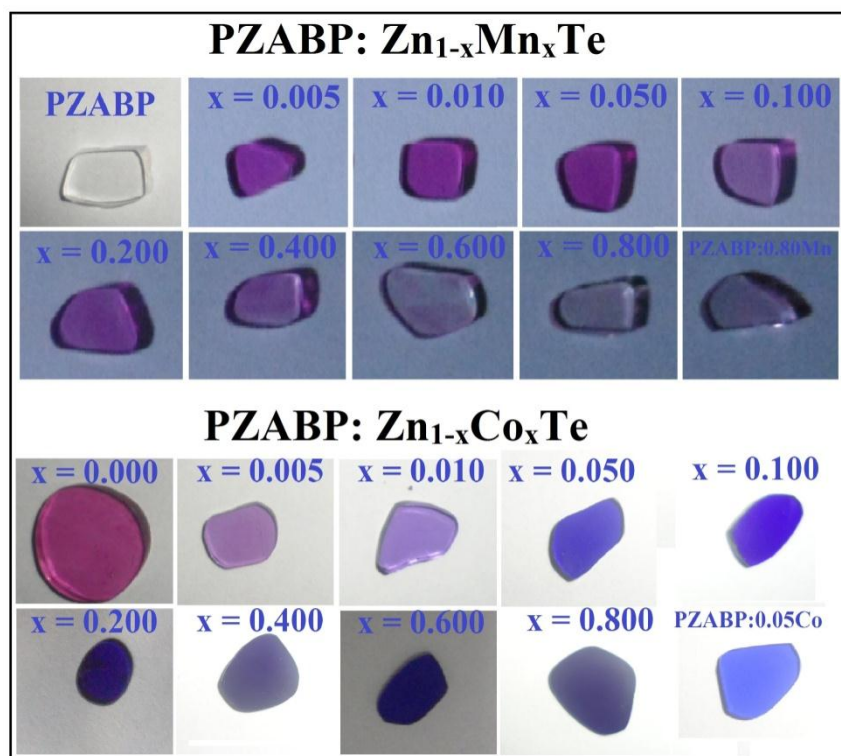


Figura III. 3. Fotografias das amostras vítreas PZABP, PZABP: $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ e PZABP: $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$.

A seguir são descritas as técnicas de caracterização, que foram utilizadas nesta Tese de Doutorado, para investigar os NCs SMD, são essas: absorção óptica (AO); fotoluminescência (FL); microscopia de força atômica/magnética (MFA/MFM); microscopia de transmissão eletrônica (MET); difratometria de raios-X (DRX); e magnetometria de amostra vibrante (MAV).

III. 2. Absorção Óptica (AO)

A transição de absorção, na região do espectro eletromagnético visível (VIS) e ultravioleta próximo (UV), é caracterizada pela excitação de elétrons, em átomos e moléculas, do estado fundamental a um estado excitado. Em materiais isolantes e semicondutores, essa excitação ocorre quando um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco, com carga oposta à do elétron, na banda de valência. Esse par elétron-buraco ligado é conhecido como éxciton, como já descrito na Seção II, desta Tese de Doutorado.

Os espectros de AO, de uma determinada amostra, são obtidos a partir de espectrofotômetros de interesse. A maioria desses equipamentos registra, diretamente, a

grandeza absorvância ou densidade óptica em função do comprimento de onda ou da energia dos fótons incidentes na amostra. A energia está relacionada com o comprimento de onda pela relação $E(eV) = 1239,8/\lambda(nm)$ (EISBERG e RESNICK, 1994). A absorvância ou densidade óptica representa o decréscimo de intensidade de fótons ao atravessar a matéria e é governada pela lei de Beer (LAKOWICZ, 2006):

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I \quad (\text{III. 1})$$

Ao integrar essa expressão, encontra-se a equação III. 2 que, após aplicar os limites de integração, tem-se I representando a intensidade de luz que atravessa a amostra, I_0 a intensidade de luz incidente na amostra e x a espessura da amostra.

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\alpha \int_0^x dx; I = I_0 e^{-\alpha x} . \quad (\text{III. 2})$$

Nesta expressão, α é definido como o coeficiente de absorção óptica e tem dimensão [comprimento]⁻¹.

A absorvância A (ou densidade óptica) tem como definição:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right). \quad (\text{III. 3})$$

Consequentemente, sua relação com o coeficiente de absorção óptica α é dada por:

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = \frac{2,303}{x} \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \frac{2,303}{x} A. \quad (\text{III. 4})$$

A partir dos espectros AO é possível acompanhar a cinética de crescimento de NCs em matrizes vítreas, observando a evolução das bandas de absorção, quanto à posição, forma e largura de banda, em função de tratamentos térmicos prévios, em que as amostras dopadas foram submetidas. É possível, também, verificar a incorporação substitucional de íons metais de transição em NCs SMD, ao variar a concentração de íons magnéticos.

Neste trabalho, os espectros AO foram registrados com um Espectrofotômetro UV-VIS-NIR da marca Shimadzu, modelo UV-3600 que opera entre 190-3300 nm (6,53 a 0,38

eV). Estes foram obtidos no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

III. 3. Fotoluminescência (FL)

A técnica de fotoluminescência consiste, essencialmente, na criação do par elétron-buraco a partir da absorção de luz incidente em um cristal. O feixe incidente deve possuir fótons com energia ($E_{\text{exc}} = h\nu_{\text{exc}}$) maior ou igual ao gap de energia (E_g) do cristal ($E_{\text{exc}} \geq E_g$), suficiente para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução. Ao ocorrer esse processo, 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 termalização. Nesse 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 criação de fônons (recombinação elétron-buraco não radiativa). Posteriormente, esses elétrons e buracos recombina-se por emissão espontânea de luz, emitindo fótons com energia correspondente ou não ao valor do gap (GFROERER, 2000). A Figura III. 4 ilustra todo esse processo de excitação, termalização e recombinação de elétrons e buracos para NCs com confinamento quântico (PQs) e com propriedades de *bulk*. Observa-se, na Figura III. 4, que a redução do tamanho dos PQs resulta no aumento da energia de transição entre os estados fundamental e excitado.

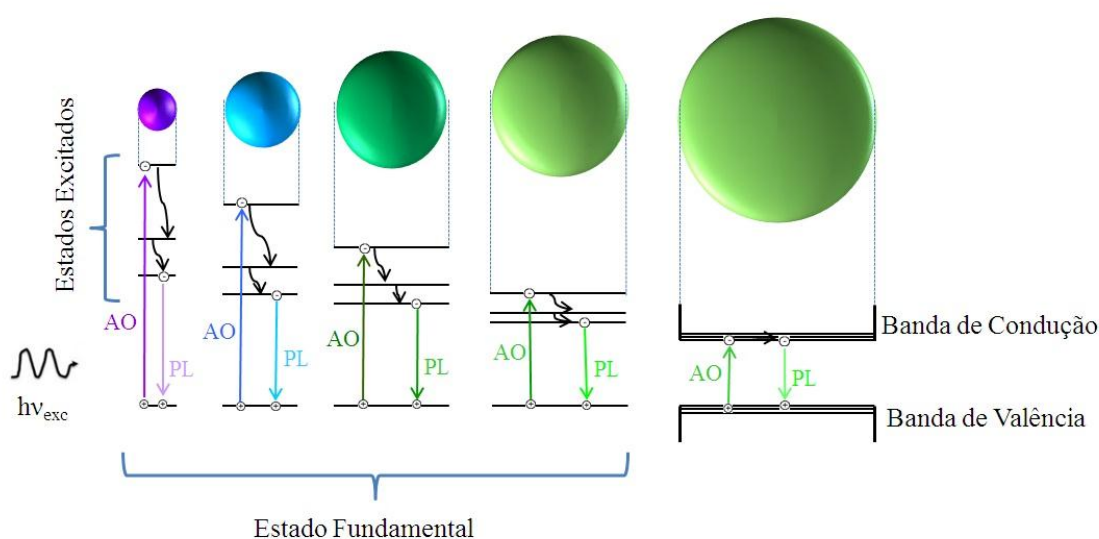


Figura III. 4. Representação do processo de transições de absorção (AO) e emissão (FL) para pontos quânticos (PQs) e NCs *bulk*.

A partir da técnica de fotoluminescência, também, é possível observar a formação de PQs e acompanhar a cinética de crescimento desses NCs em matrizes vítreas, a partir da evolução da (s) banda (s) de emissão, quanto à posição, forma e largura de banda, em função de tratamentos térmicos prévios aos quais as amostras foram submetidas. É possível, também, verificar a incorporação substitucional de íons metais de transição em NCs SMD, ao variar a concentração de íons magnéticos.

Na Figura III. 4, a representação dos processos de AO e FL em NCs não mostra a presença de defeitos intrínsecos ou de superfície no material. Esses defeitos criam níveis metaestáveis no gap de energia, causando decréscimo na intensidade da emissão excitônica (E_{exc}). A presença desses níveis metaestáveis pode ser observada a partir dos espectros FL. Dessa forma, a Figura III. 5 mostra uma representação da emissão excitônica (E_{exc}) e de níveis metaestáveis, originados de defeitos de superfície (E_{SDL}) e de defeitos relacionados, por exemplo, a vacâncias de zinco (V_{Zn}) e a centros de oxigênio (E_O), presentes em NCs de ZnTe.

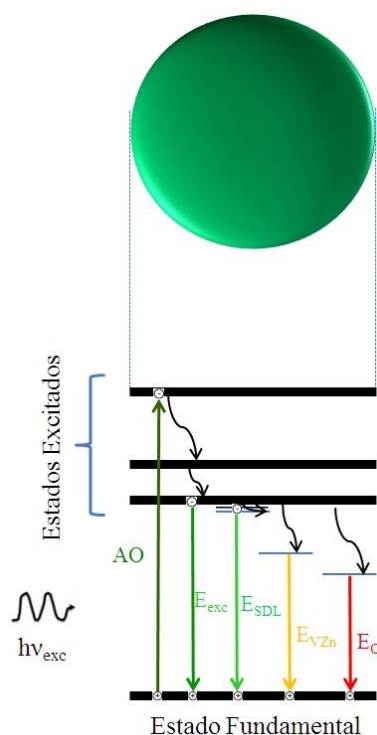


Figura III. 5. Representação da emissão excitônica (E_{exc}) e de níveis metaestáveis, originados de defeitos de superfície (E_{SDL}) e de defeitos relacionados a vacâncias de zinco (V_{Zn}) e a centros de oxigênio (E_O), presentes em NCs de ZnTe.

Neste trabalho, os espectros FL foram registrados com um espectrômetro USB4000, de marca Ocean Optics, equipado com um detector TCD/304AP Toshiba 3648, um filtro em 435 nm, um laser de onda contínua, com uma linha de excitação em 405 nm (3,06 eV) e

potência de excitação de 2,5 mW. Essas medidas de fotoluminescência foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

III. 4. Espalhamento Raman (ER)

Quando uma radiação eletromagnética interage com um material, além dos fenômenos de transmitância e absorbância, deve-se considerar os efeitos de espalhamento de luz. Se a luz espalhada tem a mesma frequência do laser incidente (ω_i), mudando apenas a direção, mas conservando sua energia, tem-se um espalhamento elástico chamado de espalhamento Rayleigh. Contudo, se a luz espalhada tem frequência diferente em relação à luz incidente, o fenômeno é chamado de espalhamento Raman (ER) (RAMAN, 1928). Esse consiste de um espalhamento inelástico de luz que ocorre quando a radiação eletromagnética, com energia $\hbar\omega_i$, interage com os modos vibracionais de um material. Esse processo é chamado de interação fóton-fônon, no qual pode ocorrer a criação (componente *Stokes*) ou a aniquilação de fônons ópticos no sistema (componente *Anti-Stokes*). No ER *Stokes*, a interação do fóton incidente, de energia $\hbar\omega_i$, com o sistema, resulta na criação de um fônon óptico de energia $\hbar\omega_{ph}$; assim, o fóton espalhado tem energia $\hbar(\omega_i - \omega_{ph})$, enquanto que no ER *Anti-Stokes* ocorre a aniquilação de um fônon óptico, em que a energia $\hbar\omega_{ph}$ é somada com a do fóton incidente, resultando em um fóton espalhado $\hbar(\omega_i + \omega_{ph})$ (NAKAMOTO, 1997).

Quando no ER ocorre criação ou aniquilação de apenas um fônon tem-se o Espalhamento Raman de primeira ordem. No entanto, é possível ocorrer um ER em que dois fônons participam, sendo este chamado de Espalhamento Raman de segunda ordem. A Figura III. 6 representa esquematicamente o ER, bem como o mecanismo das componentes Stokes e Anti-Stokes para o ER de primeira ordem.

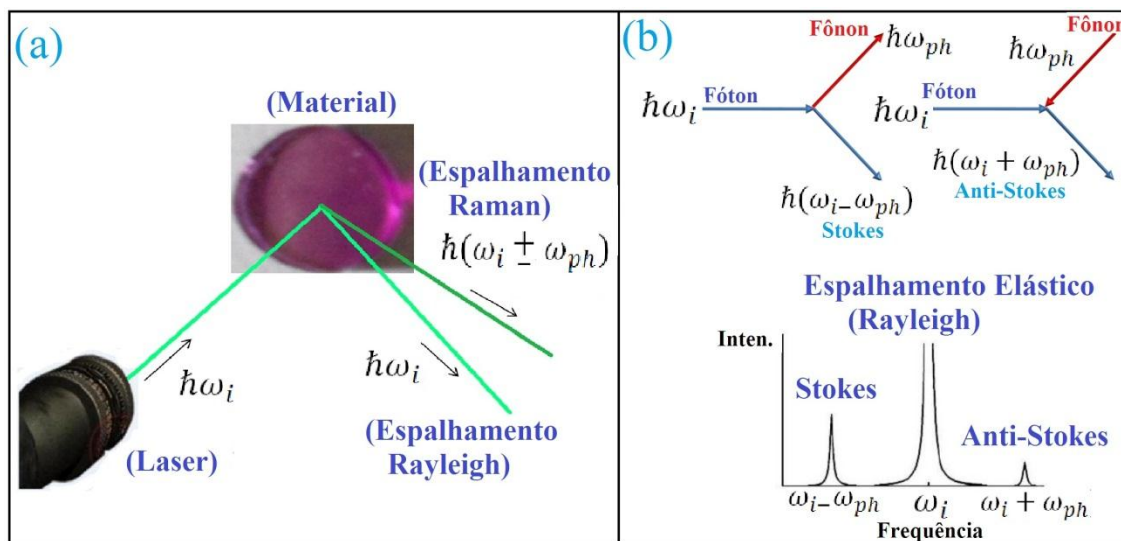


Figura III. 6. (a) Ilustração esquemática do Espalhamento Raman (ER); (b) Mecanismos do Espalhamento Raman, onde a radiação eletromagnética com frequência ω_i é espalhada por uma amostra: sem perda de energia (banda Rayleigh) ou inelasticamente, com a qual modos vibracionais são excitados (banda Stokes) ou modos vibracionais previamente excitados podem ser reprimidos (banda Anti-Stokes); ω_{ph} representa uma frequência vibracional do sistema (amostra).

Neste trabalho, os espectros Raman foram obtidos, a temperatura de 300 K, utilizando a linha 514,5 nm de um laser de Argônio, no Laboratório de Espectroscopia Óptica do Instituto de Física da UnB em Brasília. A partir da espectroscopia Raman, é possível confirmar o tipo de material que constitui a amostra, por meio de seus modos vibracionais característicos.

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

As propriedades cristalográficas de NCs embebidos em vidros podem ser avaliadas pela técnica de difração de raios-X (DRX). Difração é um fenômeno que ocorre com as ondas quando passam por um orifício ou contornam um objeto, cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda (KITTEL, 1968). Os feixes difratados são formados quando as reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva (KITTEL, 1968). Os planos paralelos da rede são separados por uma distância interplanar d , como indicado na Figura III. 7.

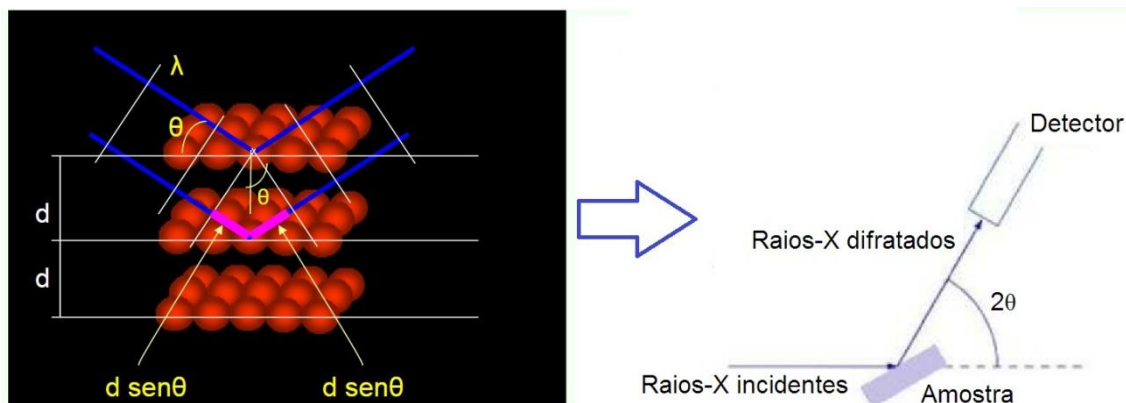


Figura III. 7. Representação da difração de Raios-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distância d (disponível em: <http://slideplayer.com.br>) (lado esquerdo) e de um difratômetro com uma amostra (lado direito).

A diferença de caminho para os feixes incidente e difratado é $2d\sin\theta$, em que θ é o ângulo medido a partir do plano de átomos. A interferência construtiva da radiação, proveniente de planos sucessivos, ocorre quando a diferença desse caminho for igual a um número inteiro de comprimentos de onda (λ), escrita como:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda. \quad (\text{III. 5})$$

A Equação III. 5 representa a lei de Bragg, com $d_{hkl} = \frac{1}{|H_{hkl}|}$ 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, $\vec{a}^* = (\vec{b} \times \vec{c})/v$, $\vec{b}^* = (\vec{c} \times \vec{a})/v$ e $\vec{c}^* = (\vec{a} \times \vec{b})/v$, são os vetores recíprocos da rede cristalina, $v = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$ é o volume da célula unitária (KITTEL, 1968). A lei de Bragg é, portanto, uma consequência direta da periodicidade da rede cristalina.

A partir do difratograma, 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*) (Verificar mais em: <https://icsd.fiz-karlsruhe.de>), de maneira que a estrutura cristalina do material pode ser identificada.

Neste trabalho, as medidas de DRX das amostras vítreas, em forma de pó, foram realizadas em um difratômetro XRD-6000 Shimadzu, utilizando a radiação monocromática Cu-K α 1 ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), com passo angular de $0,02^\circ$ na faixa de 15° a 60° . Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Multiusuários, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

III. 6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Um microscópio eletrônico de transmissão (MET) consiste de um feixe de elétrons que atravessa uma amostra ultrafina, sofrendo diversos tipos de espalhamento que dependem das características do material. Esta técnica possibilita a aquisição de imagens com resolução muito superior às obtidas com microscópios ópticos comuns, em consequência da utilização de elétrons para a formação das imagens (WILLIAMS, 1996). Essa característica permite examinar detalhes ínfimos da amostra como, por exemplo, tamanho, morfologia e, a depender da resolução do equipamento, pode-se obter até mesmo a distância d entre os planos cristalográficos dos NCs.

Neste trabalho, as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras vítreas, contendo NCs de ZnTe e $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{Te}$ ($\text{A} = \text{Mn}; \text{Co}$) foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (UFG), utilizando um microscópio MET JOEL, JEM-2100, com uma tensão de 200 kV e no modo de imagem. Para essas medidas, 50 mg de amostra em pó foram dispersos em álcool isopropílico e submetidos a ultrassom por 15min. Logo em seguida, após 1 minuto, uma alíquota do sobrenadante foi gotejada numa tela de cobre revestido com carbono. Após a secagem, o filme contendo a amostra foi colocado no equipamento para análise.

III. 7. Microscopia de Força Atômica/Magnética (MFA/MFM)

A técnica de microscopia de força atômica (MFA) permite determinar o tamanho médio dos NCs em uma determinada área nanométrica do material em estudo. O princípio fundamental da MFA é a medida das deflexões de um braço ou suporte (de 100 a 200 μm de comprimento) em cuja extremidade livre está montada uma sonda extremamente fina (~ 100 Å de diâmetro) que varre a superfície da amostra em inspeção. Essas deflexões são causadas pelas interações que agem entre sonda e amostra. Os modos de fazer as imagens, também chamados modos de varredura ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda e a amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a sonda sobre a superfície a ser estudada (ZANETE, 2010). Conforme o caráter da interação, atrativo ou repulsivo, pode-se definir esses referidos modos. São esses: *Contato*, em que a interação é repulsiva; *Não-contato*, com interação atrativa; e *Dinâmico*, em que o regime ora é

atrativo, ora é repulsivo. A escolha da utilização de cada modo depende das características da superfície da amostra e das propriedades que se está interessado em analisar.

Quando a sonda aproxima-se da superfície da amostra, forças de interação ente a sonda e a amostra surgem e fazem a alavanca defletir. Essa deflexão é monitorada por um detector à medida que a sonda varre a superfície. O sinal de deflexão da alavanca pode ser utilizado pelo computador para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra. Assim, o computador, durante a varredura, ajusta a posição vertical da amostra, através do *scanner* piezoelétrico, de maneira a manter a força, ou o sinal, no valor previamente determinado. A variação de altura no *scanner* corresponde exatamente à variação topográfica na amostra, e assim a morfologia da amostra é revelada. A Figura III. 8 mostra uma ilustração esquemática de MFA, que possui os seguintes componentes básicos: *scanner* piezoelétrico (um dispositivo que sofre deslocamentos micrométricos quando uma tensão é aplicada entre seus elétrodos), laser, ponta de sondagem (ou sonda), cantilever (braço com uma extremidade livre na qual é colocada a sonda), fotodetector de posição, circuito de realimentação e parte computacional.

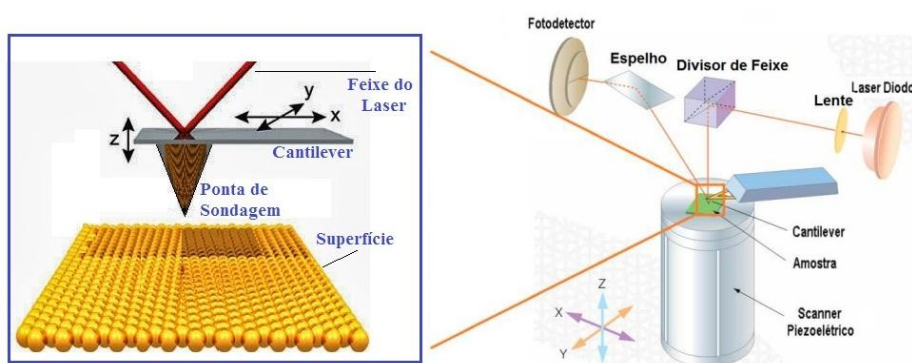


Figura III. 8. Representação esquemática do princípio de operação MFA/MFM, à direita (CATÁLOGO SPM-9600 – Shimadzu); e imagem ampliada, à esquerda (Disponível em: <http://profvicenteneto.blogspot.com.br>. Acesso em: 15 mai. 2015).

Nas medidas de MFA 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. 9 ilustra um tipo específico de artefato da imagem MFA que é comum para nanopartículas, quando essas são relativamente menores do que a ponta de sondagem. Na

Figura III. 9, uma vez que uma parte do NC está inserido dentro da superfície vítrea da amostra, a sua altura pode ser assumida como sendo equivalente ao seu raio R . Observa-se claramente 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. 9. 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 (DANTAS et al., 2012-1). Por exemplo, quando medimos nanopartículas globulares (esféricas) com um diâmetro conhecido de 2 nm, é normal encontrar características na imagem de MFA tendo 2 nm de altura mas 10–20 nm de largura (EATON et al., 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 de MFA, que não é influenciada pelos mencionados efeitos de convolução.

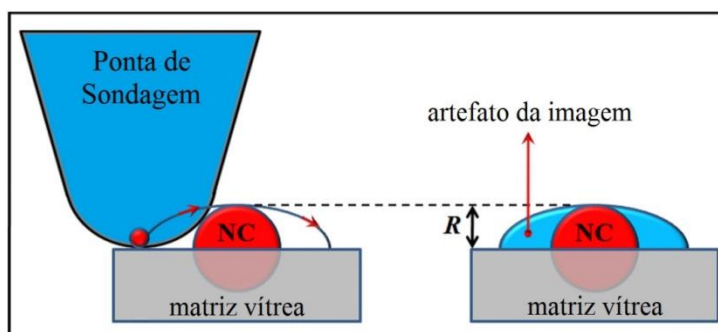


Figura III. 9. Representação esquemática de um artefato da imagem MFA que é causado por efeitos de convolução entre a ponta de sondagem e o nanocristal (NC): uma parte do NC esférico está inserida dentro da superfície vítrea, em que sua altura é equivalente ao raio R (DANTAS et al., 2012-1).

A técnica de detecção de força magnética realiza-se como uma variante do microscópio de força atômica, seguindo praticamente o mesmo princípio de operação. A microscopia de força magnética (MFM) estuda a topografia de amostras magnetizadas, em que é possível obter uma imagem topográfica e, simultaneamente, a sua distribuição de magnetização na superfície, com resolução vertical de sub angstroms (ZANETE, 2010). Esta técnica é muito interessante para estudar a presença de momentos magnéticos em nanocristais semicondutores magnéticos diluídos (SMD).

Quando a sonda aproxima-se da superfície da amostra dentro de uma distância de 10 a 500 nm, é possível perceber a interação magnética da sonda com o campo que emana da amostra. Nesta técnica, utiliza-se uma ponta magnetizada, em que o *cantilever* oscila, geralmente, no modo *Dinâmico* sobre a superfície da amostra, obtendo, dessa forma, uma imagem topográfica. Em seguida, o *cantilever* é levantado a uma altura dz da superfície da amostra, seguindo exatamente o mesmo contorno topográfico, permitindo a formação de imagens com base na informação magnética obtida para a superfície da amostra. Devido à altura dz , o cantilever é influenciado apenas por interações de longas distâncias (HENDRYCH, 2007). Este processo é representado na Figura III. 10 para NCs com tamanhos diferentes inseridos em uma superfície vítrea, em que o momento magnético total de cada nanoestrutura formada por um semiconductor magnético diluído (SMD) é assumido ser bem definido, como ilustrado pelos polos magnéticos Norte (N) e Sul (S). Esses 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 próximo da superfície da amostra. A Figura III. 10 também mostra as forças magnéticas (atrativa ou repulsiva) entre a ponta magnetizada e dos NCs SMD, cuja convolução entre seus momentos magnéticos produzem o contraste característico na imagem de MFM.

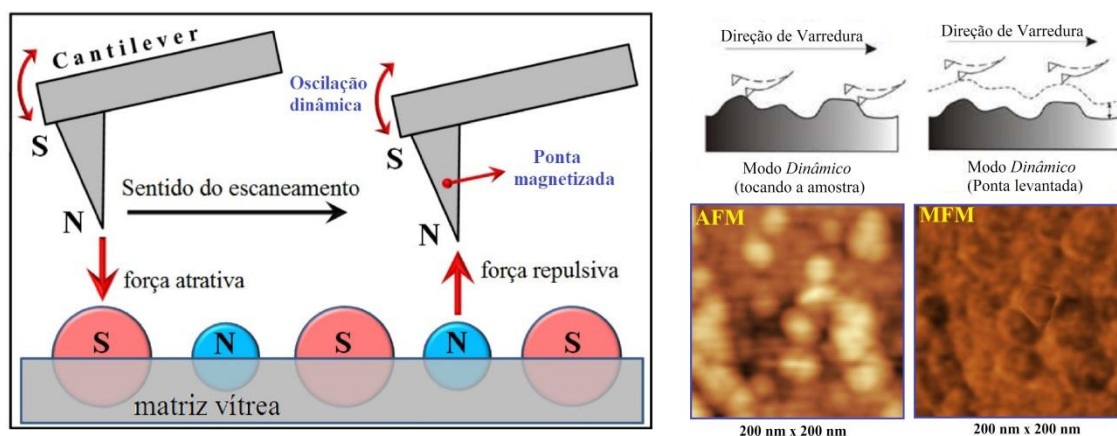


Figura III. 10. Processo esquemático da formação da imagem de MFM em NCs SMD com diferentes tamanhos e inseridos em uma matriz vítrea. A presença da magnetização em cada nanopartícula, bem como na ponta de sondagem, é representada pelos pólos magnéticos: Norte (N) e Sul (S) (DANTAS et al., 2012-1). Na parte inferior da figura (lado direito) estão apresentadas uma imagem topográfica (MFA) e a sua correspondente fase magnética (MFM) de uma amostra contendo NCs de $\text{Zn}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{Te}$ (produzida neste trabalho).

Neste trabalho, as análises de microscopia de força atômica/magnética (MFA/MFM) das amostras vítreas foram realizadas no Laboratório de Multiusuários, do Instituto de Física

da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Para obtenção dessas imagens de MFA/MFM, utilizou-se um Scanning Probe Microscope (SPM-9600) Shimadzu (Figura III. 19) no modo *Dinâmico*, tocando a amostra (*tapping mode*), para obter a topografia da superfície da amostra e, no modo *Dinâmico* levantado (*lift mode*), para obter a fase magnética. No *lift mode*, a distância entre a ponta e a amostra variou em torno de dezenas a centenas de nanômetros. Essas imagens foram registradas a fim de confirmar a formação de NCs SMD na matriz vítrea PZABP.

III. 8. Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV)

O comportamento de materiais, submetidos a um campo magnético externo \vec{H} , é determinado pela origem de seus dipolos magnéticos e pela natureza da interação entre eles (REZENDE, 1996). Dessa forma, na presença de \vec{H} , os momentos atômicos individuais em um material contribuem para a sua natureza global, a indução magnética $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$, na qual μ_0 é a permeabilidade no vácuo, e a magnetização $\vec{M} = \vec{m}/V$ é o momento magnético (\vec{m}) por unidade de volume (V) (PANKHURST et al., 2009; COEY, 2009). Todos os materiais reagem ao efeito de aplicação de um campo magnético externo, podendo ser classificados em termos de sua susceptibilidade magnética volumétrica χ , onde $\vec{M} = \chi \vec{H}$ descreve a magnetização induzida num material por \vec{H} .

A maioria dos materiais, anteriormente mencionados, exibe pouco magnetismo e, mesmo assim, apenas na presença de um campo magnético. Estes são classificados como paramagnéticos e quando a sua magnetização tem a mesma direção e o mesmo sentido do campo magnético aplicado, e apresenta χ na faixa de 10^{-6} a 10^{-1} (unidades de magnetização/unidades de campo magnético); ou diamagnéticos, com χ na faixa de -10^{-6} a -10^{-3} , em que sua magnetização tem mesma direção e sentido oposto ao campo magnético.

No entanto, alguns destes materiais exibem estados de ordenamento magnético e são magnéticos, mesmo sem a presença de um campo; esses são classificados como ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos, em que a interação de acoplamento entre os elétrons dentro do material pode dar origem a grandes magnetizações espontâneas. Em materiais ferromagnéticos, por exemplo, \vec{M} é tipicamente 10^4 vezes maior que os classificados de outra forma (PANKHURST et al., 2009).

O comportamento magnético dos referidos materiais é, geralmente, descrito por meio de curvas de resposta magnética que descrevem a magnetização do material em função do

campo magnético aplicado sobre ele (gráfico M-H), ou a indução magnética em função do campo (gráfico B-H). Esses gráficos são conhecidos como curvas de histerese magnética (COEY, 2009; CULLITY e GRAHAM, 2009).

A Figura III. 11(a) apresenta um gráfico de histerese, mostrando como a magnetização de um material magnético varia em função da intensidade do campo magnético aplicado sobre ele. Observa-se que, quando o campo magnético aumenta até a saturação e, em seguida, é diminuído, a magnetização não diminui tão rapidamente quanto o campo H . Assim, quando H chega a zero, ainda existe uma magnetização remanente ou remanência (M_r). Para que M chegue à zero, é necessário aplicar um campo negativo, chamado de campo coercivo ou coercividade ($-H_c$). Se H continuar aumentando no sentido negativo, o material é magnetizado com polaridade oposta, aproximando da saturação. A redução do campo novamente a zero deixa uma magnetização remanente ($-M_r$) e, para reduzi-la a zero, aplica-se um campo coercivo no sentido positivo (H_c) (CULLITY e GRAHAM, 2009). As Figuras III. 11(b), III. 11(c) e III. 11(d) mostram exemplos de curvas M-H características de materiais ferromagnéticos, diamagnéticos e paramagnéticos, respectivamente.

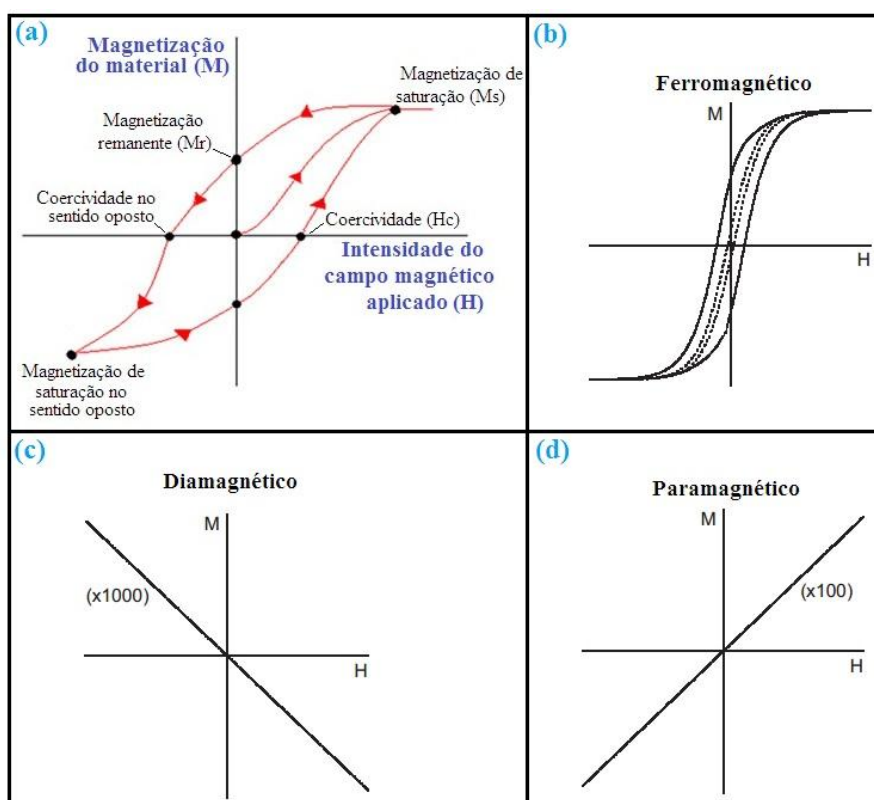


Figura III. 11. Curvas de histerese magnética mostrando os principais estágios do processo de magnetização/desmagnetização (a) (disponível em: <http://www.alunosonline.com.br/>. Acesso em: jun. 2014) e características de materiais ferromagnéticos (b), diamagnéticos (c) e paramagnéticos (d) (COEY, 2009).

Neste trabalho, as curvas M-H das amostras vítreas em pó foram obtidas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (MAV), de marca ADE e modelo EV-9. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Magnetometria, do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás (UFG), utilizando campos magnéticos de até 25 kOe e à temperatura de 300 K.

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 subseções, apresentando os diversos estudos realizados para os nanocristais SMD (ZnTe , $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ e $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$).

IV. 1. Comportamento Paramagnético, à Temperatura Ambiente, de Nanocristais de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ Crescidos em uma Matriz Vítre Fosfato pelo Método de Fusão

O presente estudo mostra uma investigação fenomenológica, à temperatura ambiente, do comportamento magnético, em função da concentração de Mn, de NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, crescidos na matriz vítrea PZABP. As propriedades morfológicas das amostras vítreas foram estudadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia de força atômica (MFA) e as propriedades magnéticas foram estudadas por microscopia de força magnética (MFM), magnetometria de amostra vibrante (MAV) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Todas essas caracterizações foram obtidas à temperatura ambiente (300 K). De acordo com o nosso conhecimento, este é provavelmente o primeiro estudo relacionado ao comportamento paramagnético, à temperatura ambiente, em NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com propriedades de confinamento quântico, crescidos em uma matriz vítrea.

A Figura IV. 1 mostra imagens de MET da matriz vítrea PZABP, dopada com 2,0 percentual em peso de Te e concentrações de Mn com percentual em peso em relação a concentração de Zn, com o intuito de formar NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, uma vez que $x = 0,000$ (amostra denominada ZnTe - Figura IV. 1(A)) e $x = 0,100$ (amostra denominada $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te}$ - Figura IV. 1(B)). As imagens mostram dois grupos distintos de NCs. Um grupo pode ser atribuído a pontos quânticos (PQs) e o outro a NCs *bulk* de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, como já observado em nosso trabalho anterior (para NCs de ZnTe , com $x = 0,000$) (DANTAS et al., 2010). Os diâmetros médios desses NCs são de aproximadamente $D \sim 4,25$ nm para PQs e $D \sim 13,35$ nm para NCs *bulk*, como apresentado pelo histograma de tamanho. As dispersões de tamanho σ

para PQs e NCs *bulk* são, respectivamente, 0,8 e 0,4 nm, para a amostra ZnTe - Figura IV. 1(A), e 0,4 e 0,6 nm, para a amostra $\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te}$ - Figura IV. 1(B). O diâmetro médio e a dispersão de tamanho dos NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ foram determinados usando o software ImageJ (Disponível em <<http://downloads.tomsguide.com/ImageJ>>) para encontrar o melhor ajuste das distribuições de altura, a partir de uma função Log-Normal.

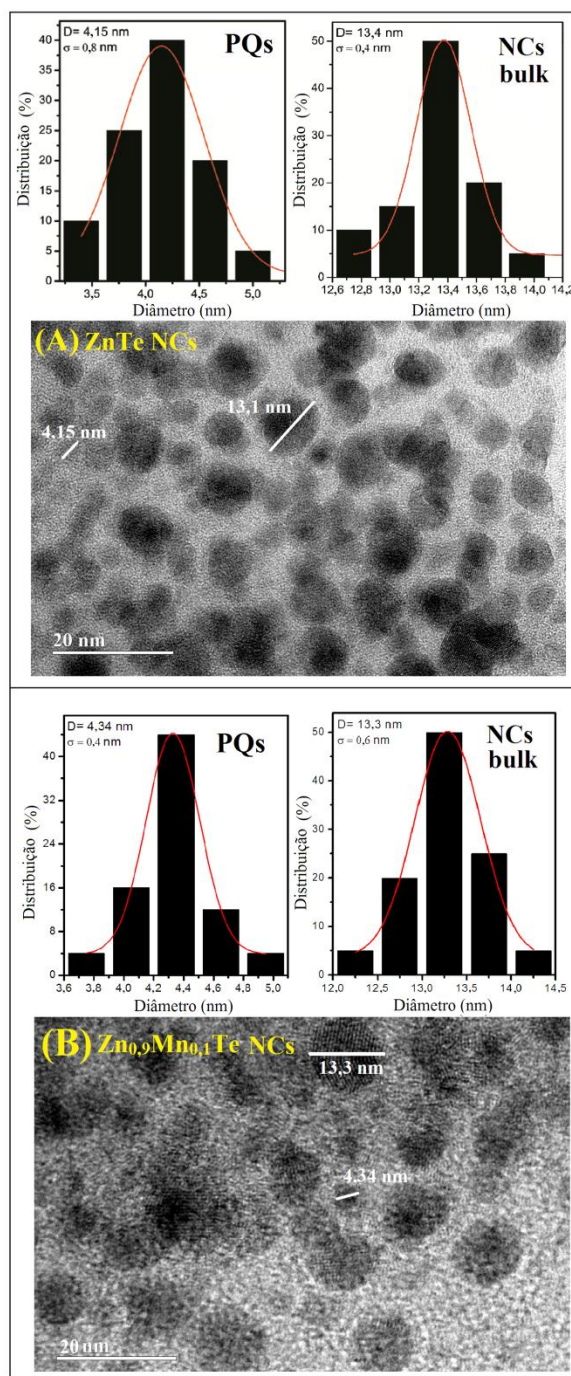


Figura IV. 1. Imagens de MET e histogramas de tamanho dos NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ na matriz vítrea PZABP, em concentrações (A) $x = 0,000$ e (B) $x = 0,100$. Essas imagens ilustram morfologias das amostras contendo pontos quânticos (PQs) e nanocristais (NCs) *bulk*. Os diâmetros médios determinados para PQs e NCs *bulk* são aproximadamente, 4,25 e 13,35 nm, respectivamente.

A Figura IV. 2 mostra imagens bidimensionais de MFA/MFM das mesmas amostras apresentadas na Figura IV. 1, com concentrações $x = 0,000$ [ZnTe – Figura IV. 2(A)] e $x = 0,100$ [$\text{Zn}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{Te}$ – Figura IV. 2(B)]. Cada figura exibe uma imagem topográfica de 500 x 500 nm da amostra (painéis do topo), com distribuições de tamanho dos NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, e a sua correspondente imagem de fase magnética (painéis inferiores). As ampliações das regiões destacadas da Figura IV. 2(B) são mostradas no lado direito do painel abaixo.

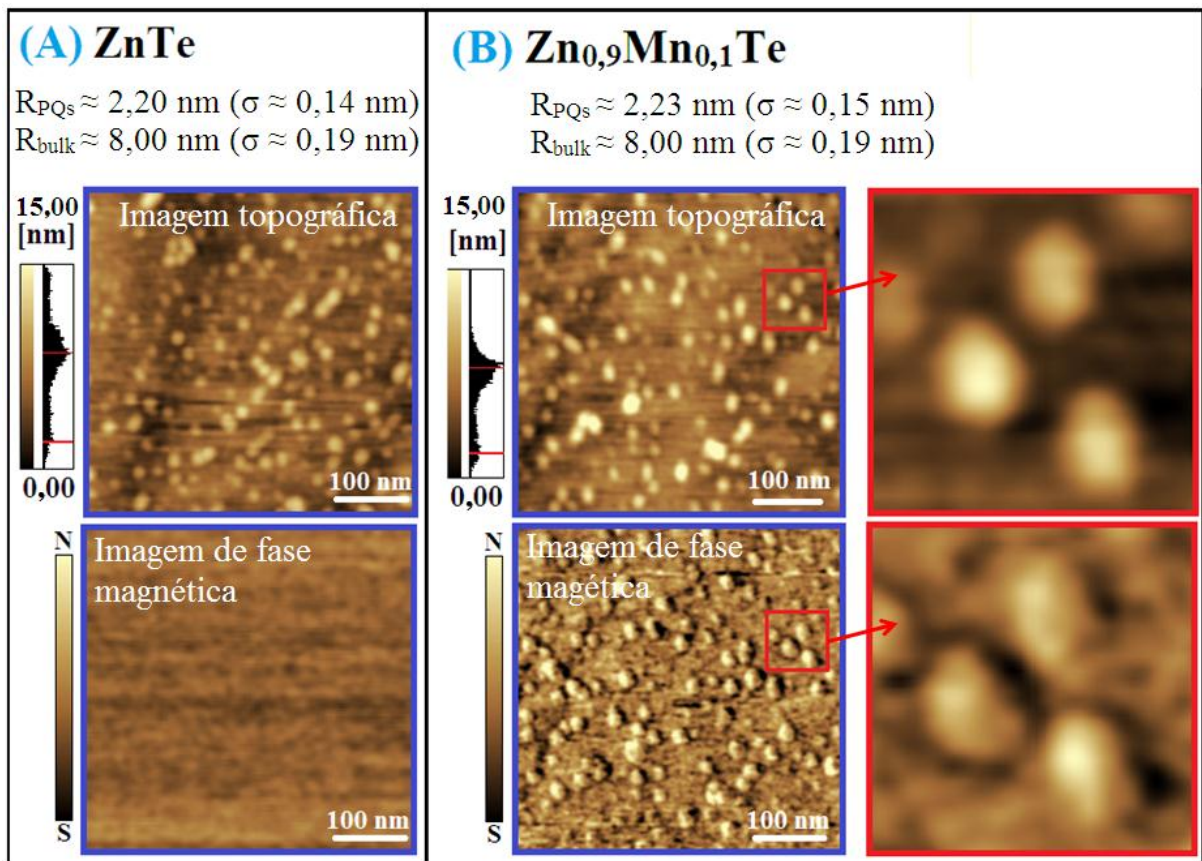


Figura IV. 2. Imagens de MFA/MFM de NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ na matriz vítrea PZABP, em concentrações (A) $x = 0,000$ e (B) $x = 0,100$. Os painéis do topo mostram imagens topográficas e distribuições de altura de NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Os painéis inferiores mostram as correspondentes imagens de fase magnética, em que os contrastes entre os pólos magnéticos norte (N) e sul (S) identificam as orientações do momento magnético total dos NCs. O lado direito dos painéis da Figura IV. 2(B) são ampliações das regiões destacadas na figura.

O raio médio dos NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ foi determinado a partir da altura média das partículas nas imagens topográficas. Espera-se que o tamanho dos NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ não varie com o aumento da concentração de Mn, uma vez que todas as amostras foram sintetizadas sob as mesmas condições termodinâmicas. Com efeito, as Figuras IV. 2(A) e IV. 2(B) mostram que o raio médio dos PQs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ é $R \approx 2,20 \text{ nm}$ (com $\sigma = 0,14 \text{ nm}$),

para $x = 0,000$ (Figura IV. 2(A)) e $R \approx 2,23$ nm (com $\sigma = 0,15$ nm), para $x = 0,100$ (Figura IV. 2(B)). O raio médio dos NCs *bulk* foi determinado, sendo aproximadamente $R \approx 8,00$ nm (com $\sigma = 0,19$ nm). O raio médio e a dispersão de tamanho dos NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ foram determinados pelo software Get Data Graph Digitizer, analisando o ajuste da distribuição de altura por uma função LogNormal. Já é bem conhecido que NCs de ZnTe começam a exibir propriedades de *bulk* quando R é aproximadamente maior que 5,39 nm (DANTAS et al., 2010). Esses resultados concordam com os obtidos por MET. Assim, PQs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, com raio médio de $R \sim 2,22$ nm, exibem regime de confinamento quântico forte, dado que o raio de Bohr do éxciton de NCs de ZnTe *bulk* é de 5,2 nm (ZHAO et al., 2006).

As imagens de fase magnética na Figura IV. 2(B) mostram contrastes bem definidos, que são atribuídos aos NCs magnéticos. Já, a imagem de fase magnética das amostras contendo NCs de ZnTe ($x = 0,000$) (Figura IV. 2(A)) não mostra claramente esses contrastes. Essa diferença surge devido as amostras, contendo íons magnéticos de Mn, responderem à magnetização induzida pela sonda de MFM. Com efeito, os painéis da Figura IV. 2(B) e as ampliações das regiões em destaque mostram que os NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ estão magnetizados numa direção paralela (antiparalela) à magnetização da sonda, quando apresentam contrastes escuros (claros) (DANTAS et al., 2012-3). Este resultado é uma forte evidência de que NCs de ZnTe estão dopados com íons Mn^{2+} , formando um SMD.

As Figuras IV. 3(A)-(D) exibem curvas de magnetização (M-H) da amostra vítrea pura PZABP e das amostras contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, resultantes de uma variação do campo magnético de -25 a 25 kOe, à temperatura ambiente de 300 K. Os valores de magnetização foram obtidos após subtrair a contribuição do comportamento diamagnético do porta amostra.

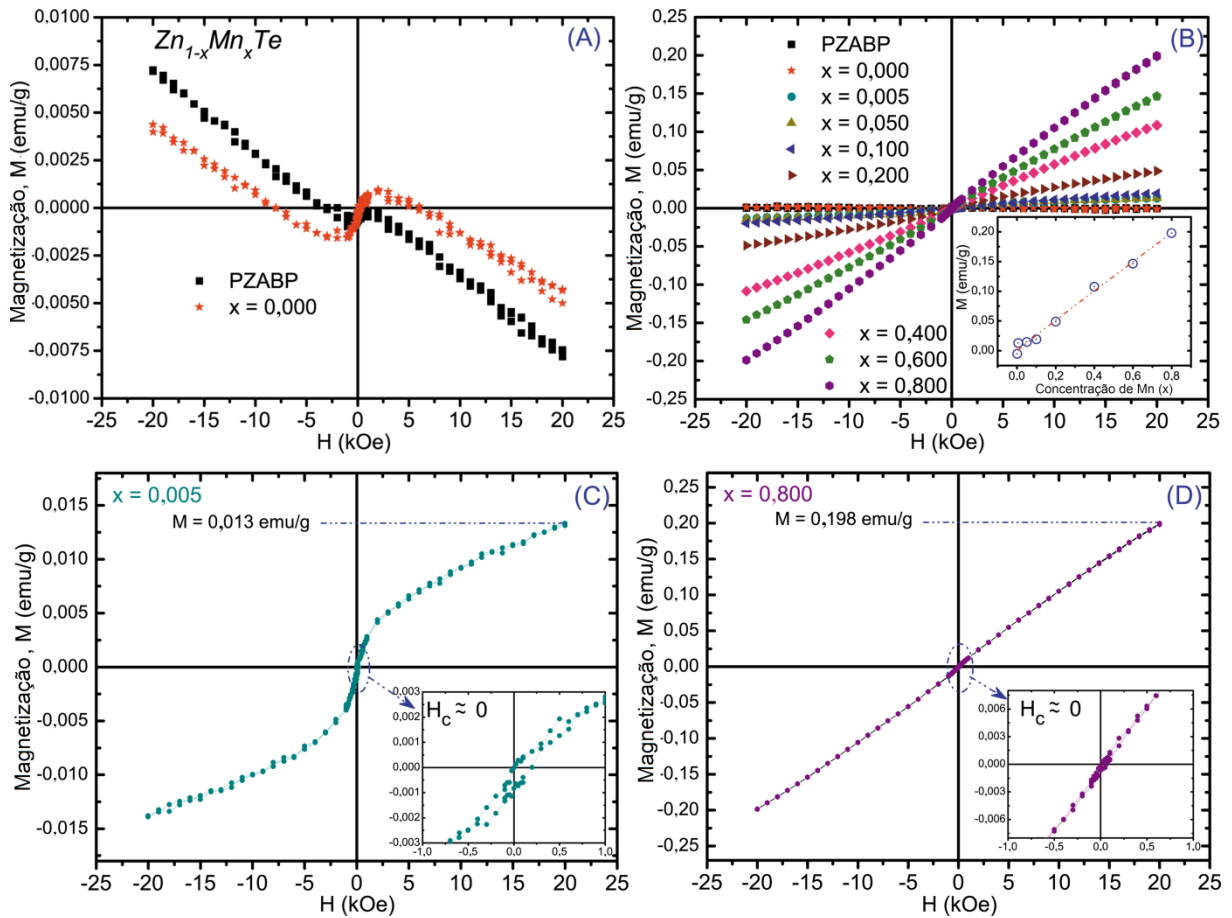


Figura IV. 3. Curvas de magnetização da amostra pura PZABP e de amostras contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, em concentrações de Mn $x = 0,000$ (A), variando de $x = 0,000$ a $x = 0,800$ (B), $x = 0,005$ (C) e $x = 0,800$ (D), submetidas a um campo magnético variando de -25 a +25 kOe. O *inset* em (B) mostra o aumento linear da magnetização em função da concentração de Mn, na presença de um campo magnético constante de 20 kOe. Os *insets* em (C) e (D) revelam que as amostras não exibem campo coercivo.

As curvas de magnetização exibidas na Figura IV. 3(A) revelam, por conseguinte, que a amostra vítrea PZABP e a amostra contendo apenas NCs de ZnTe, em concentração $x = 0,000$, exibem comportamento diamagnético puro (COEY, 2009). Com efeito, a sua susceptibilidade magnética χ negativa (deduzida a partir de $M = \chi H$) é em torno de -10^{-5} emu/kOe.g. Esse comportamento é consistente com o de outros materiais diamagnéticos relatados na literatura sobre tal temática (OGALE, 2010; WU et al. 2014). No entanto, as curvas de magnetização das amostras contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, com concentração de Mn variando de 0,005 a 0,800 (Figura IV. 3(B)), mostram que a magnetização aumenta continuamente com o aumento da intensidade do campo magnético aplicado, o que implica em susceptibilidades magnéticas χ positivas na faixa de 10^{-4} a 10^{-2} emu/kOe.g. Além disso, as curvas M - H não exibem laços de histerese, demonstrando campos coercivos insignificantes (H_c) à temperatura ambiente; os *insets* nas Figuras IV. 3(C) e IV. 3(D) revelam que $H_c \approx 0$. Esse comportamento

das curvas M-H é uma característica bem conhecida de materiais com propriedades paramagnéticas (BHATTACHARYYA et al., 2009).

As medidas de MAV também revelam que a magnetização aumenta com o aumento da concentração de Mn, quando essas são submetidas a um campo magnético constante [*inset* das Figuras IV. 3 (C) e (D)]. Por exemplo, em campo magnético de $H = 20$ kOe, M é $\sim 0,013$ emu/g [Figura IV. 3(C)] e $\sim 0,198$ emu/g (Figura IV. 3(D)) para $x = 0,005$ e $x = 0,800$, respectivamente. Esse resultado demonstra que, quanto maior a concentração de Mn, mais paramagnética é a amostra. Esse comportamento é melhor exibido pela susceptibilidade magnética χ de NCs $Zn_{1-x}Mn_xTe$ como função da concentração de Mn, variando de 0,000 a 0,800, apresentado na Figura IV. 4. De acordo com essa figura, verifica-se que a inclinação da curva ' χ ' versus ' x ' em baixas concentrações ($x < 0,100$) é menor em comparação com a inclinação em concentrações mais elevadas ($x \geq 0,100$). Esse comportamento também foi observado em cristais *bulk* de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ (BRAHMAM et al., 2004), e pode ser interpretado da seguinte forma: em concentrações mais baixas de Mn, os elétrons *sp* do átomo na rede de ZnTe interagem com os elétrons do átomo de Mn, resultando na interação de troca *sp-d*, que provoca um pequeno aumento na susceptibilidade magnética; já, em concentrações mais elevadas de Mn, a interação de troca *d-d* entre átomos de Mn domina a interação de troca *sp-d*, o que resulta em um aumento abrupto da susceptibilidade.

Os resultados de susceptibilidade magnética (Figura IV. 4) confirmam o estado paramagnético de NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, à temperatura ambiente. A origem do paramagnetismo dessas estruturas, em nanoescala, é devida à existência de íons Mn^{2+} na estrutura semicondutora de NCs de ZnTe, sugerindo que íons Zn^{2+} são substituídos por íons Mn^{2+} (com configuração eletrônica $3d^5$), durante o processo de síntese. Isso, permite a existência de spins desemparelhados nas estruturas. Neste contexto, variando apenas a concentração de Mn, é possível controlar a propriedade paramagnética, à temperatura ambiente, de NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$. Essa propriedade pode induzir aplicações desse tipo de NC em novos dispositivos nanotecnológicos. Para esses serem úteis, isto deve ser conseguido preferencialmente à temperatura ambiente.

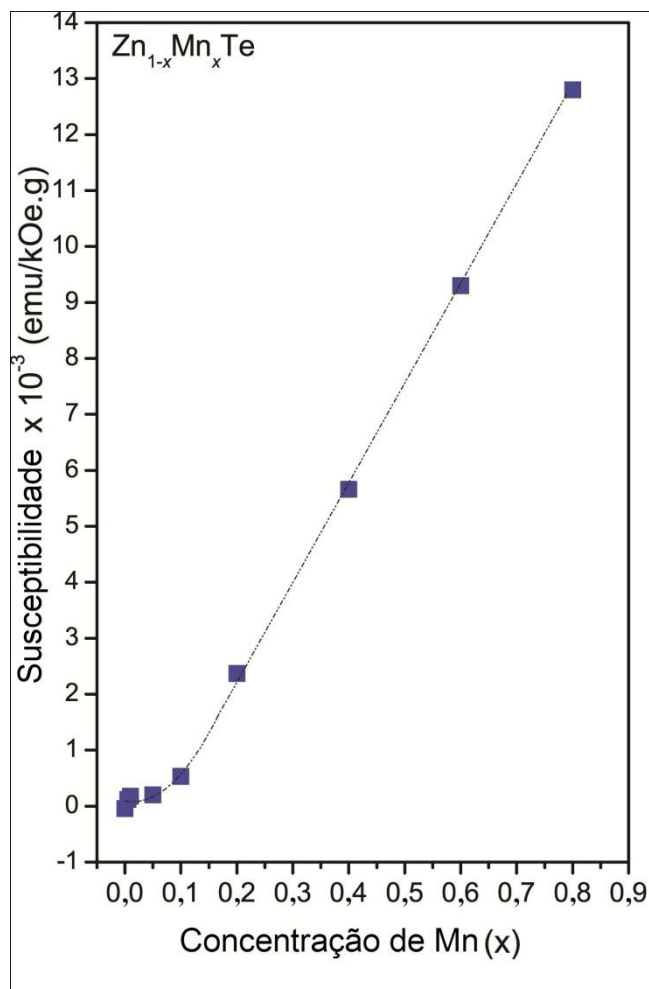


Figura IV. 4. Susceptibilidade magnética de NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ como função da concentração de Mn, variando de 0,000 a 0,800, medida em campo magnético de 20 kOe.

A Figura IV. 5(A) apresenta espectros RPE da matriz vítrea pura PZABP e das amostras vítreas contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, com concentrações variando de 0,000 a 0,800. As seis linhas ressonantes nos espectros RPE da Figura IV. 5(A), das amostras com baixas concentrações de Mn ($x < 0,100$), são devidas às interações hiperfinas entre o spin eletrônico ($S=5/2$) e o spin nuclear ($I=5/2$) de íons Mn^{2+} . Essas interações promovem transições entre estados eletrônicos $M_S = \pm 1/2$, de acordo com as regras de seleção $\Delta M_S = \pm 1$ e $\Delta M_I = 0$ (NORRIS et al., 2001). Essas são a melhor prova da presença de íons Mn^{2+} incorporados substitucionalmente em NCs, ou seja, a explicação conclusiva para o comportamento paramagnético de NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Dessa forma, o parâmetro de interação hiperfina pode ser deduzido a partir de campos ressonantes das terceira e quarta linhas ressonantes (SILVA et al., 2007); o fator-g é deduzido a partir do valor de campo magnético correspondente ao centro do espectro. A técnica de RPE pode detectar concentrações muito baixas de íons paramagnéticos em um cristal ou matriz hospedeira, da ordem de 10^{13} spins (LAKSHMI et

al., 2009), e em diferentes locais tais como interior ou superfície de NCs semicondutores II-VI (MURALI et al., 2005). Essa técnica também pode contribuir para identificar o estado de oxidação de um íon metal de transição na rede de um semicondutor hospedeiro e pode revelar a existência de interações de troca magnética entre íons dopantes. O estado de oxidação pode ser identificado pelo número de transições permitidas por spin e pelo fator-g, dados a partir do espectro RPE (LAKSHMI et al., 2009).

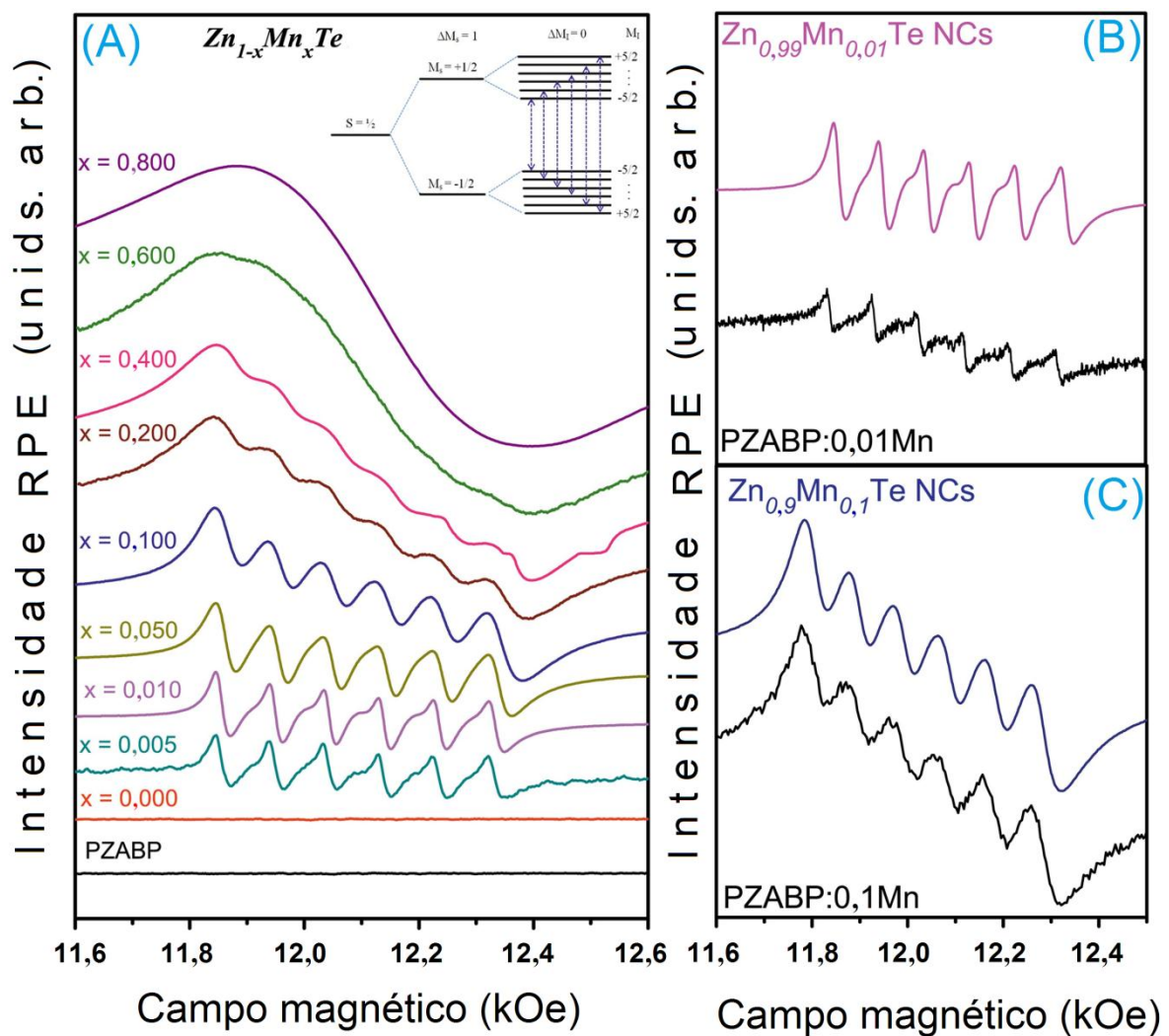


Figure IV. 5. (A) Espectros RPE de amostras contendo NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, com concentrações de Mn variando de $x = 0,000$ à $x = 0,800$. O *inset* mostra as transições que satisfazem as regras de seleção $\Delta M_S = \pm 1$ e $\Delta M_L = 0$. (B) e (C) - Espectros RPE da matriz vítrea PZABP dopada com Mn e amostras contendo NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, com concentrações $x = 0,010$ e $x = 0,100$, respectivamente.

A Figura IV. 5(B) revela a diferença entre os espectros RPE da matriz vítrea PZABP dopada apenas com Mn e amostras contendo NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$. Em concentração $x = 0,01$,

o sexteto de linhas do espectro do vidro PZABP, não contendo NCs, exibe uma única estrutura, ao passo que o sexteto de linhas, das amostras contendo NCs de $\text{Zn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Te}$, pode ser interpretado como a soma de dois sextetos. Esses dois sextetos, com parâmetros de interação hiperfina e fatores-g distintos, surgem a partir de íons Mn^{2+} incorporados em diferentes sítios dos NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, o que favorece as fortes interações de troca entre os elétrons do subnível $3d$ de íons Mn^{2+} e os elétrons do subnível sp do semiconductor hospedeiro. No entanto, em concentrações mais elevadas ($x > 0,100$), as seis linhas ressonantes ampliam-se [(Figura IV. 5(A) e IV. 5(C)], resultando em um colapso da estrutura hiperfina. Isso pode ser entendido pelo fato de que, a probabilidade de íons magnéticos vizinhos, que ocupam sítios da rede, aumenta na amostra com uma elevada concentração de íons Mn^{2+} , favorecendo as interações Mn-Mn e/ou a formação de aglomerados (*clusters*) de Mn. Essas interações aumentam as distorções em sítios de Mn, resultando em um pico largo devido a sobreposição de numerosos espectros com diferentes larguras e intensidades do pico (NORRIS et al., 2001)]. Este resultado está em excelente acordo com os resultados obtidos pela susceptibilidade magnética χ como função da concentração de Mn (Figura IV. 4), uma vez que, em amostras com concentrações mais elevadas, a interação de troca $d-d$ de átomos domina sobre a interação de troca $sp-d$.

A incorporação de íons Mn^{2+} em dois sítios distintos dos NCs magnéticos é fortemente apoiada pela boa concordância entre os espectros RPE experimental e simulado, utilizando o programa *Win-EPR SimFonia*, como apresentado nas Figuras IV. 6 (a) e (b). O espectro simulado é a sobreposição do espectro S_I de íons Mn^{2+} no interior dos NCs, com o espectro S_{II} de íons Mn^{2+} próximos à superfície dos NCs (DANTAS et al., 2008; ZHOU et al., 2006). Essa boa concordância entre os espectros RPE experimental e simulado é apresentada pela pequena diferença entre os mesmos, tendendo a uma linha reta, como mostrado na Figura IV. 6(b).

As simulações dos espectros são baseadas na teoria de perturbação dependente do tempo, uma vez que, os espectros RPE de NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ em vidros foram analisados utilizando o Hamiltoniano de Spin ($H = g\beta H + D[S_Z^2 - S(S + 1)/3] + E(S_X^2 - S_Y^2) + AS_Z I_Z$), já descrito na Seção II. 4. 4 (Equação II. 21) desta Tese de Doutorado. As constantes de interação fina D e E são fortemente dependentes do campo cristalino em torno dos íons Mn^{2+} ; essas realmente representam, respectivamente, as distorções de simetrias cúbicas e rômicas. Como consequência disso, o espectro RPE varia quando a simetria cristalina local de íons Mn^{2+} é modificada do interior (S_I) para a superfície (S_{II}) dos NCs. Os espectros simulados S_I e S_{II} , e o seu efeito sobre as transições permitidas $\Delta M_S = \pm 1$ e $\Delta M_I = 0$, foram comparados com

o espectro experimental da amostra $\text{Zn}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te}$ (Figura IV. 6). Os parâmetros físicos utilizados foram: $A_I = 90$ Oe, $g_I = 2,005$, $D_I = 40$ Oe e $E_I = 15$ Oe, para íons Mn^{2+} no interior do NC (espectro S_I), e $A_{II} = 95$ Oe, $g_{II} = 2,01$, $D_{II} = 25$ Oe e $E_{II} = 10$ Oe, para íons Mn^{2+} próximos à superfície do NC (espectro S_{II}). A forte concordância entre as simulações e o experimento, confirmam a incorporação de íons Mn^{2+} no interior e próximos à superfície dos NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Diferenças nas constantes de interações hiperfina (A_I e A_{II}) e fina (D_I , D_{II} , E_I e E_{II}) são devidas aos diferentes campos cristalinos nos sítios que, por vezes, dão origem a espectros S_I e S_{II} distintos. Essas constantes estão em bom acordo com os valores conhecidos para semicondutores II-VI dopados com Mn^{2+} (DANTAS et al., 2008; ZHOU et al., 2006; DANTAS et al., 2012; BEERMANN et al., 2006). Portanto, os resultados de RPE concordam com os resultados de MFM e MAV, dando a confirmação conclusiva da incorporação de íons Mn^{2+} em NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, substituindo íons Zn^{2+} .

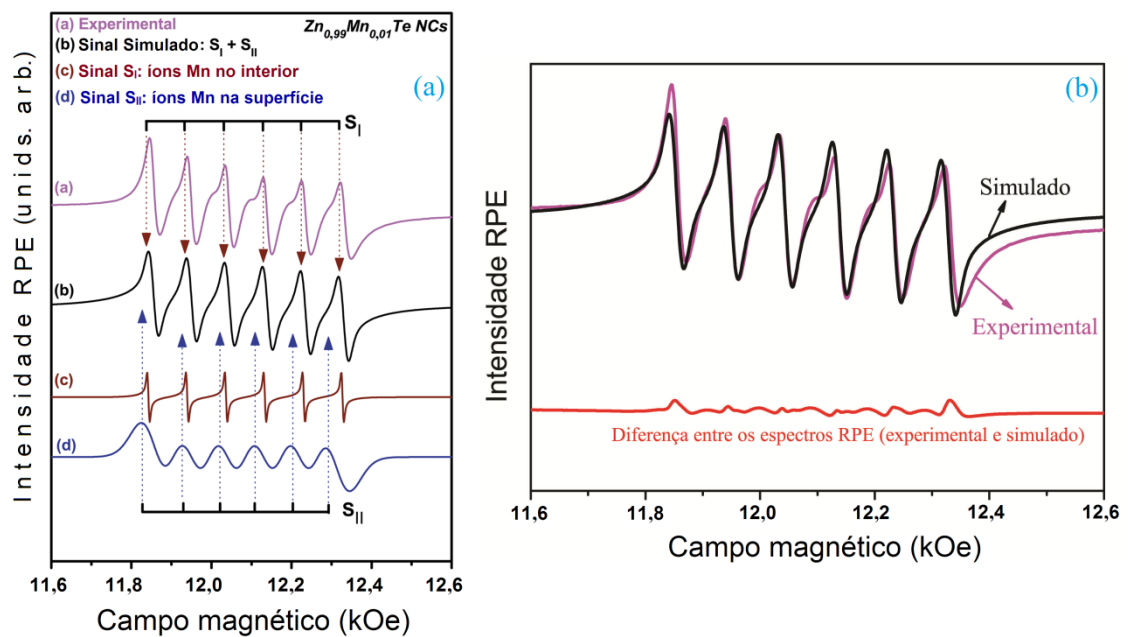


Figure IV. 6. (a) Espectros RPE experimental e simulado das amostras contendo NCs de $\text{Zn}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{Te}$. A simulação mostra uma sobreposição do espectro S_I , de íons Mn^{2+} localizados no interior dos NCs, e o espectro S_{II} , de íons Mn^{2+} localizados próximos à superfície dos NCs. (b) Diferença entre os espectros RPE experimental e simulado.

Finalmente, vale a pena mencionar que os resultados apresentados não ignoram a existência de estruturas, como óxidos de Mn (por exemplo, MnO). Com efeito, tem sido relatado que o fator-g de amostras vítreas dopadas com MnO aumenta com a concentração (MOGUS-MILANKOVIC et al., 2012). Esse comportamento, no entanto, não foi observado nos espectros RPE das amostras estudadas neste trabalho.

Em conclusão, nanocristais de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ foram crescidos em uma matriz vítrea, sintetizada pelo método de fusão e submetida a tratamento térmico apropriado. As amostras, com concentrações de Mn, variando de 0,000 a 0,800, foram caracterizadas pelas técnicas experimentais de MET, MFA/MFM, MAV e RPE. MET e MFA foram utilizadas para determinar o tamanho dos NCs, exibindo morfologias com pontos quânticos e NCs *bulk*. As imagens de MFM (fase magnética) revelam que as amostras, contendo íons Mn^{2+} respondem à magnetização induzida pela sonda de MFM. Isto sugere que íons Mn^{2+} estão incorporados em NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, resultando na formação de estruturas SMD. As medidas de MAV mostram que a magnetização das amostras aumenta com o aumento da concentração de Mn e, além disso, não existem campos coercivos significantes; essas medidas também revelam o comportamento da susceptibilidade magnética, em função da concentração de Mn. Os espectros RPE exibem o bem conhecido sexteto de linhas hiperfinas de íons Mn^{2+} , devido às transições entre os estados eletrônicos $M_S = \pm 1/2$, de acordo com as regras de seleção $\Delta M_S = \pm 1$ e $\Delta M_I = 0$. Os espectros RPE das amostras dopadas com baixas concentrações de Mn ($x \leq 0,050$) podem ser simulados como a soma de dois espectros de íons Mn^{2+} , localizados no interior (espectro S_I) e próximos à superfície (espectro S_{II}) dos NCs. Os espectros das amostras com altas concentrações de Mn ($x \geq 0,100$) exibem uma única linha de ressonância ampla, resultante do colapso das linhas hiperfinas, devido às interações Mn-Mn. Todos os resultados confirmam a existência de uma fase paramagnética em NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, à temperatura ambiente. Uma intensa investigação das propriedades de estruturas SMD, dopadas com íons Mn^{2+} poderá conduzir a aplicações tecnológicas em novos dispositivos spintrônicos. Por exemplo, um campo magnético que atua sobre os spins dos elétrons desemparelhados, permitiria a utilização simultânea das propriedades de spin, eletrônica e óptica.

IV. 2. Limite de Solubilidade de Íons Mn^{2+} em Nanocristais de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ Crescidos em um Sistema Vítreo Transparente no Ultravioleta Próximo

Neste trabalho, investigou-se experimentalmente até que concentração nominal limite íons Mn^{2+} podem ser incorporados em NCs de ZnTe, crescidos na matriz vítrea PZABP. Especificamente, as propriedades físicas das amostras vítreas sintetizadas foram investigadas por absorção óptica (AO), microscopia de força atômica (MFA), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman (ER).

A Figura IV. 7(A) mostra espectros AO, da matriz vítrea PZABP e dessa contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, com concentrações variando de 0,000 a 0,800 (amostras denominadas $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) e dopada apenas com $x = 0,800$ de Mn para comparação (amostra denominada PZABP:0,8Mn). Como já observado em nossos trabalhos anteriores (DANTAS et al., 2010; DANTAS et al., 2012-4), os espectros AO mostram que a matriz vítrea PZABP é transparente na região espectral do ultravioleta (UV) próximo, em que os NCs de ZnTe e $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ exibem transições de absorção. Portanto, esses espectros AO são essenciais para investigar o crescimento desses NCs na matriz vítrea PZABP, apresentada neste estudo. Entre $x = 0,000$ e $x = 0,050$, os espectros AO apresentam um bom ajuste, considerando três transições eletrônicas, representadas na Figura IV. 7(A) por três picos gaussianos tracejados. As bandas centradas em torno de 3,10 eV (400 nm) e 2,33 eV (535 nm), são atribuídas a NCs de ZnTe com confinamento quântico (PQs) e propriedades de *bulk*, respectivamente (DANTAS et al., 2010; DANTAS et al., 2012-2). O terceiro pico, em baixos comprimentos de onda (abaixo de 280 nm ($E_g = 4,43$ eV)) está relacionado ao gap óptico do vidro.

A partir dos espectros AO (Figura IV. 7(A)), estimou-se o raio médio (R) dos PQs de ZnTe ($x = 0,000$) como $R \sim 2,23$ nm, pelo modelo de aproximação de massa efetiva (AME), no qual a transição de energia entre os estados de elétrons e buracos pesados pode ser estimada pela equação $E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1,8 \frac{e^2}{\epsilon R}$ (BRUS, 1984). Nessa equação, E_g ($E_{g(\text{ZnTe})} = 2,26$ eV) é o gap de energia do material com propriedades de *bulk*, μ é a massa efetiva reduzida do par elétron-buraco ($\mu_{\text{ZnTe}} = 0,1m_0 = 9,11 \times 10^{-32}$ Kg (GRAHN, 1999)) e R é o raio da região de confinamento esférico. O terceiro termo é uma estimativa da interação coulombiana elétron-buraco, onde ϵ é a constante dielétrica do material ($\epsilon_{\text{ZnTe}} = 8,7 \hbar^2 \pi^2 = 1,09 \times 10^{-67}$ Js (GRAHN, 1999)). Ao substituir o terceiro termo, no modelo AME, pela energia de ligação do éxciton de buraco pesado ($E_{ex(\text{ZnTe})} = 18$ meV) (GRAHN, 1999), observa-se que as estruturas formadas na nova matriz vítrea PZABP apresentam propriedades de *bulk* acima de $R = 5,39$ nm.

Quando $x \geq 0,100$, além das bandas de absorção atribuídas aos NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (PQs e NCs *bulk*), observa-se na Figura IV. 7(A) três bandas de AO centradas em torno de 350 nm (3,54 eV), 410 nm (3,02 eV) e 510 nm (2,43 eV), também observadas quando a matriz vítrea PZABP está dopada apenas com Mn (PZABP:0,8Mn), e cujas intensidades são acrescentadas com o aumento da concentração (de $x = 0,100$ a $x = 0,800$). Essas bandas (350, 410 e 510 nm) também têm sido observadas em cristais de $\text{YAlO}_3\text{:Mn}$ (NOGINOV et al.,

1999) e MnO (MOCHIZUKI et al., 1990) e em sistemas vítreos LiI – AgI – B₂O₃ (WAN et al., 2014) e SrO – Al₂O₃ – B₂O₃ – SiO₂ (MILANKOVIC et al., 2012) dopados com MnO. As bandas (350, 410 e 510 nm) são identificadas como transição $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4F)$ permitida por spin de íons Mn⁴⁺ (3d³), e transições $^6A_1(^6S) \rightarrow ^4A_1$, $^4E(^4G)$ e $^6A_1(^6S) \rightarrow ^4T_2(^4G)$ proibidas por spin de íons Mn²⁺ (3d⁵), como apresentadas nos diagramas de energia Tanabe-Sugano das Figuras IV. 7(B) e IV. 7(C), respectivamente. Esse resultado sugere a formação de fases de óxido de manganês, provavelmente MnO e MnO₂, a partir da concentração $x = 0,100$, em que os íons Mn⁴⁺ e Mn²⁺ estão localizados em sítios octaédricos desses NCs. Além disso, à medida que se aumenta a concentração acima de $x = 0,100$, ocorre um decréscimo na densidade óptica das bandas de absorção atribuídas aos NCs de Zn_{1-x}Mn_xTe (PQs e *bulk*) e um aumento na densidade óptica das bandas de absorção atribuídas a MnO e MnO₂. Isso é um forte indício de que, em altas concentrações de Mn a taxa de nucleação para a formação de NCs de óxido de manganês, tais como MnO e MnO₂ é maior que a de NCs de Zn_{1-x}Mn_xTe.

Segundo a literatura, íons manganês podem ser incorporados em NCs semicondutores II-VI até o seu limite de solubilidade (BHATTACHARYYA et al., 2009). A partir desse limite, além de incorporar substitucionalmente em NCs semicondutores, esses íons podem ficar dispersos intersticialmente ou formar outros compostos, por afinidade iônica com íons presentes na composição química do meio hospedeiro. Com efeito, os espectros AO sugerem que o limite de solubilidade sólida dos íons manganês seja correspondente ao da concentração nominal $x = 0,100$. Dessa forma, como o meio vítreo hospedeiro PZABP apresenta uma considerável quantidade de oxigênio em sua composição, possivelmente, ao atingir o seu limite de solubilidade, alguns íons manganês intersticiais (Mn²⁺ e Mn⁴⁺) se ligaram aos íons O²⁻, formando óxidos de manganês (MnO e MnO₂).

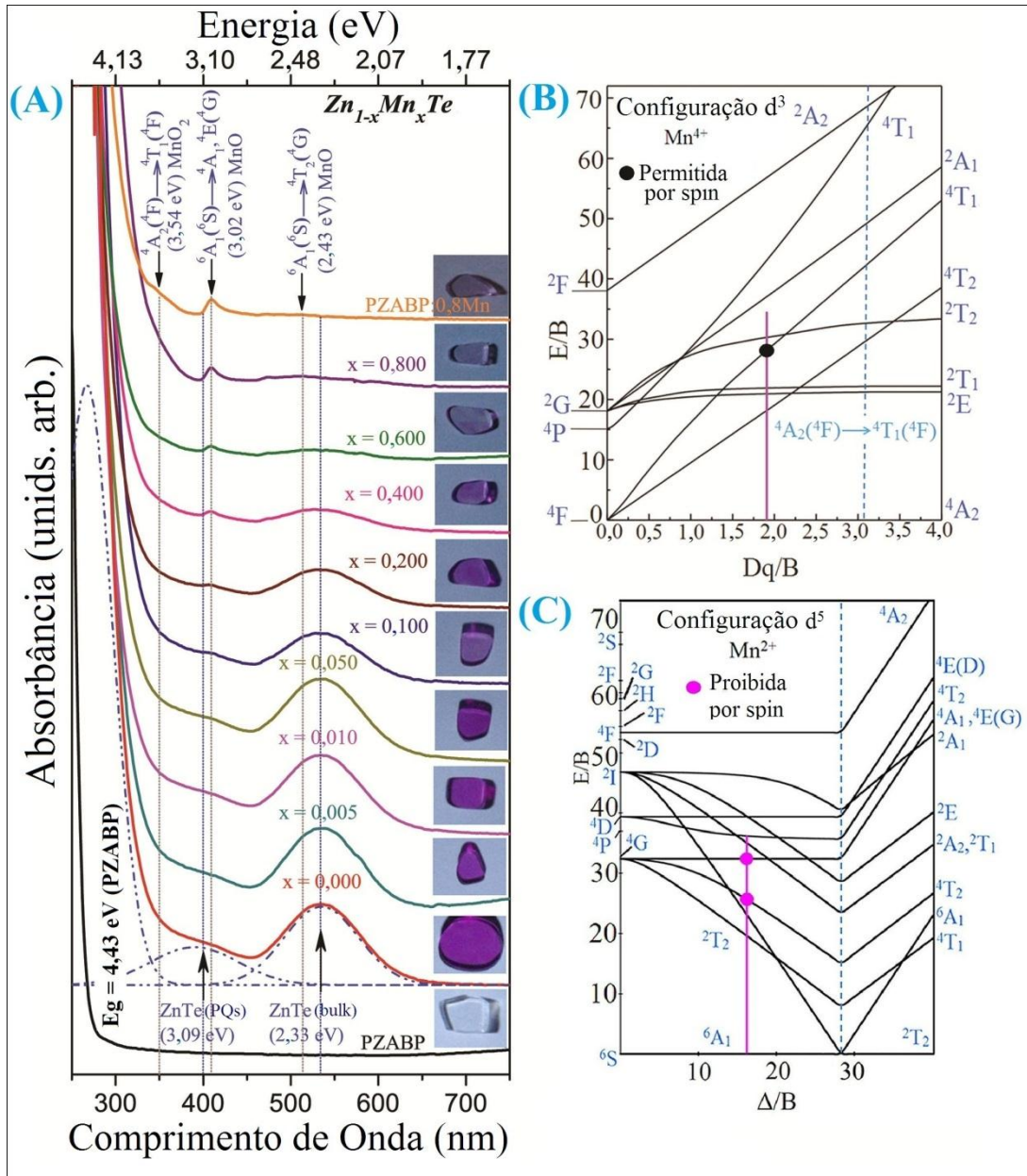


Figura IV. 7. (A) Espectros AO da matriz vítrea PZABP e dessa contendo NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, com concentração variando de 0,000 a 0,800, e da amostra PZABP:0,8Mn. Diagramas de níveis de energia Tanabe-Sugano de sistemas (B) $3d^3$ e (C) $3d^5$ em um campo cristalino octaédrico (calculado a partir das Refs. (HENDERSON e IMBUSCH, 1989) e (ATKINS et al., 2006) para $C/B = 4,50$).

As Figuras IV. 8(A) e IV. 8(B) mostram imagens de MFA das amostras vítreas contendo NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, para $x = 0,000$ e $x = 0,800$, respectivamente. Os painéis esquerdo e direito (500×500 nm) das Figuras IV. 8(A) e IV. 8(B) mostram a distribuição de altura de NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, a partir de imagens bi (2D) e tridimensionais (3D), respectivamente. Essas imagens mostram que o raio médio dos PQs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ é $R(PQs)$

$\approx 2,20$ nm para $x = 0,000$ (Figura IV. 8(A)) e $R(\text{PQs}) \approx 2,21$ nm para $x = 0,800$ (Figura IV. 8(B)). O raio médio dos NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ *bulk* é aproximadamente $R \approx 8,00$ nm.

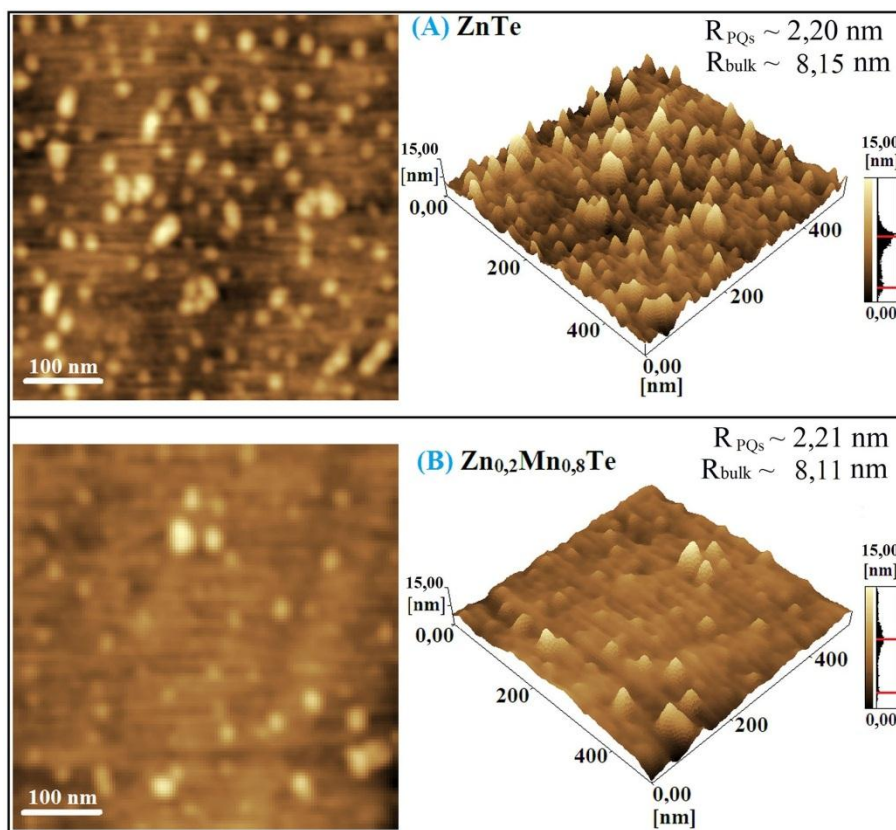


Figura IV. 8. Imagens de MFA 2D (painéis esquerdos) e 3D (painéis direitos) de amostras vítreas, contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, com $x = 0,000$ (A) e $x = 0,800$ (B).

As imagens de MFA também revelam que a densidade de NCs, na superfície do vidro, diminui com o aumento da concentração de Mn. Isso está em bom acordo com os resultados obtidos por AO, uma vez que, a densidade óptica relacionada aos NCs de MnO e MnO_2 (em altas concentrações) é menor que a de NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (em baixas concentrações). Provavelmente, em altas concentrações, há mais NCs de MnO e MnO_2 do que NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Para avaliar a qualidade cristalográfica dos NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, com a variação da concentração de Mn, obteve-se difratogramas de raios-X (DRX) das amostras, com concentrações $x = 0,000$ (não dopadas), $x = 0,050$, $x = 0,100$, $x = 0,100$ e $x = 0,800$ (Figura IV. 9). A Figura IV. 9 também mostra difratogramas das amostras PZABP e PZABP: 0,8Mn para comparação. Certamente, o caráter amorfo dessa matriz vítrea hospedeira, em que os NCs estão inseridos, dificulta a observação dos picos de difração relacionados a essas nanoestruturas. No difratograma da matriz vítrea PZABP (curva preta), observa-se claramente uma banda larga na região em torno de $20 < 2\theta < 30$ graus, característica de sistemas amorfos.

Essa banda amorfa também está presente nos difratogramas das amostras contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, bem como no difratograma da amostra PZABP:0,8Mn. As amostras contendo NCs de ZnTe ($x = 0,000$) apresentam picos de difração aproximadamente em 25,00 graus (1 1 1), 28,89 graus (2 0 0), 41,12 graus (2 2 0) e 48,59 graus (3 1 1), que são típicos de ZnTe com estrutura cúbica do tipo *zincblende* (ZB) (JCPDS: 15-0746) (BHATTACHARYYA et al., 2009; ISHIZAKI et al., 2004; ZHANG et al., 2008).

A Figura IV. 9 também mostra picos de DRX adicionais (para $x = 0,000$), aproximadamente em torno de 21,27 graus (1 0 0) e 31,89 graus (1 0 1), que são típicos de Te com estrutura trigonal (JCPDS: 36-1452) (XUE et al., 2012), e picos DRX em torno de 22,65 graus (1 0 1), 27,59 graus (1 1 0), 30,27 graus (1 1 1) e 32,26 graus (1 0 2), que são típicos de TeO_2 com estrutura tetragonal (JCPDS: 11-0693) (LIU et al., 2008). Essas referidas fases cristalinas (Te e TeO_2) podem ter sido formadas durante o processo de tratamento térmico. Além disso, para NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, com $x = 0,100$, $x = 0,600$ e $x = 0,800$, observa-se picos extras em torno de 34,18 graus (1 1 1) e 39,94 graus (2 0 0), que são típicos de MnO com estrutura cúbica simples (JCPDS: 07-0230) (PANDEY et al., 2013) e picos em torno de 18,87 graus (2 0 0), 26,42 graus (2 2 0) e 30,43 graus (3 1 0), que são típicos de MnO_2 com estrutura tetragonal (JCPDS: 44-0141), também conhecida como fase $\alpha\text{-MnO}_2$ (LUO et al., 2008; WANG et al., 2007). O pico de difração em 30,43 graus (3 1 0), atribuído a fase $\alpha\text{-MnO}_2$ sobrepõe com o pico (1 1 1) de TeO_2 tetragonal. Com efeito, os picos de DRX relacionados com as fases MnO e MnO_2 foram identificados no padrão de DRX da amostra PZABP:0,8Mn.

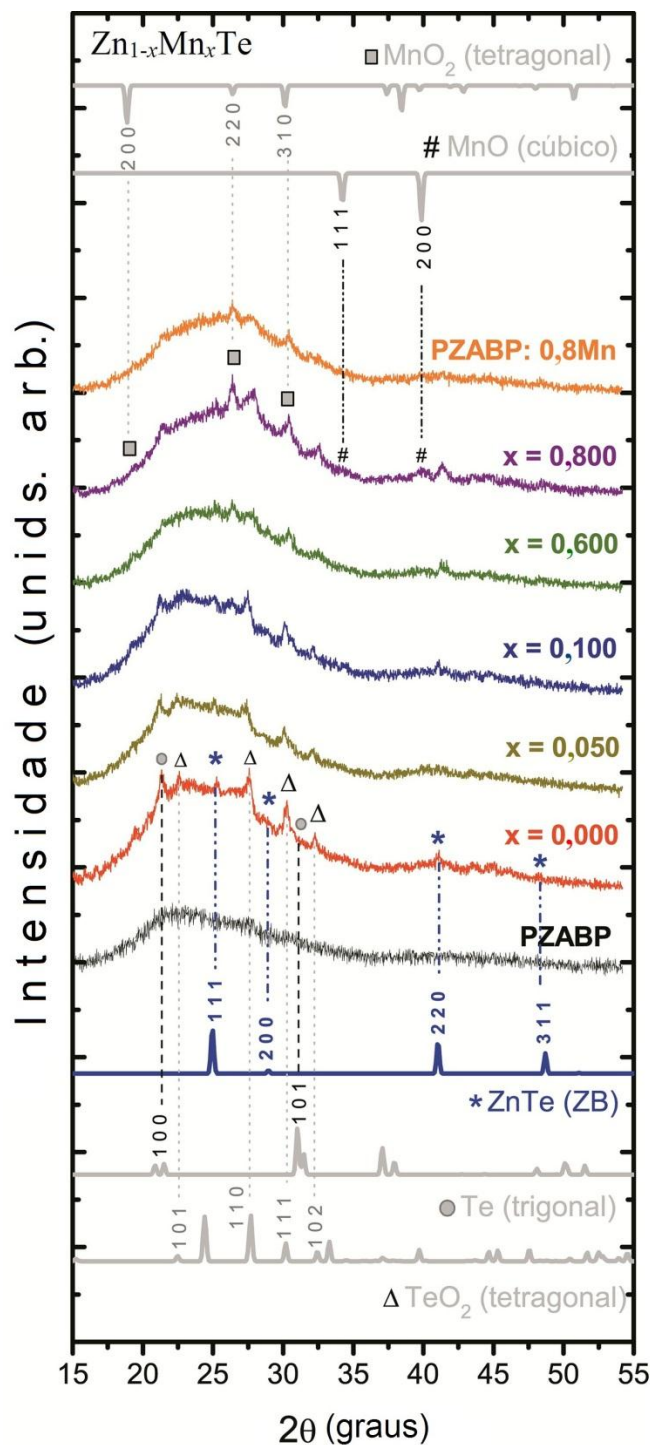


Figura IV. 9. Difrátogramas de raios-X (DRX) de amostras vítreas contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Para comparação, os padrões de DRX das amostras vítreas PZABP e PZABP: 0,8Mn são apresentados.

Os picos de DRX (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1) dos NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0,000, 0,050, 0,100, 0,600$ e $0,800$) permanecem na mesma posição, ao variar a concentração de Mn (Figura IV. 10). Isso é uma confirmação de que, a incorporação substitucional de íons Mn^{2+} , não altera o parâmetro de rede dos NCs de ZnTe, mantendo a mesma estrutura ZB. Esse resultado já é esperado, uma vez que os raios iônicos de Zn^{2+} (0,68 Å) e Mn^{2+} (0,75 Å) não

são muito diferentes (AHMED et al., 2014). Além disso, a Figura IV. 9 mostra que o aumento da concentração de Mn de 0,100 a 0,800, favorece o decréscimo da intensidade relativa dos picos de DRX relacionados a ZnTe com estrutura ZB, enquanto que a intensidade relativa dos picos de DRX, relacionados a MnO cúbico e MnO₂ tetragonal, aumenta. Essa observação está relacionada com o aumento da densidade de NCs de MnO e MnO₂ na matriz vítrea, bem como o decréscimo da densidade de NCs de Zn_{1-x}Mn_xTe. Isso está em excelente acordo com os resultados obtidos por AO, em que íons Mn²⁺ atingiram seu limite de solubilidade na concentração nominal de $x = 0,100$. Portanto, em altas concentrações de Mn, íons Mn²⁺ começam a se difundir com espécies de oxigênio disponíveis na matriz vítrea PZABP, formando fases de óxido de manganês. Esses resultados também estão em excelente acordo com os dados de RPE, apresentados na Seção IV. 1, uma vez que os mesmos não descartam a possibilidade da formação dos referidos compostos.

A Figura IV. 10(A) mostra espectros Raman das mesmas amostras apresentadas na Figura IV. 7(A), os quais revelam modos vibracionais em aproximadamente 108, 214, 283, 323, 428, e 642 cm⁻¹. Esses correspondem aos modos vibracionais normais, típicos de ZnTe com estrutura ZB: (i) acústico transversal de segunda ordem (2TA) (SEN et al., 2003); (ii) óptico longitudinal de primeira ordem (1LO) (ERSCHING et al., 2009); (iii) acústico longitudinal de segunda ordem (2LA) (SEN et al., 2003); (iv) óptico transversal/longitudinal de primeira ordem acoplado a um acústico longitudinal de primeira ordem (TO/LO + LA) (SEN et al., 2003); (v) óptico longitudinal de segunda ordem (2LO) (ERSCHING et al., 2009) e (vi) óptico longitudinal de terceira ordem (3LO) (ERSCHING et al., 2009). Todos os espectros Raman foram normalizados em relação ao pico em torno de 700 cm⁻¹, característico da matriz vítrea PZABP. Para comparação, a Figura IV. 10 mostra espectros Raman da matriz vítrea PZABP e dessa dopada apenas com Mn (amostras denominadas PZABP:0,005Mn e PZABP:0,800Mn).

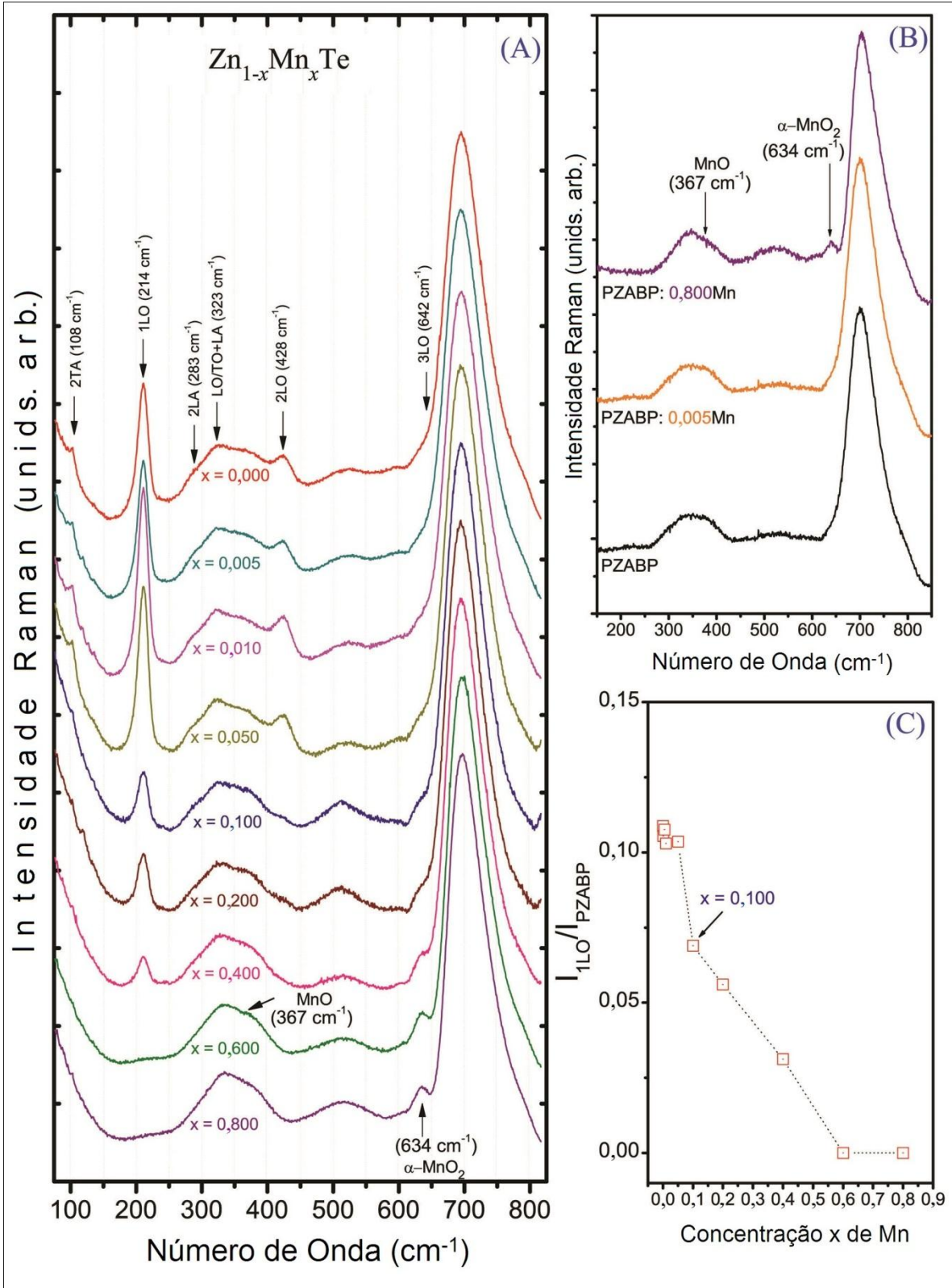


Figura IV. 10. Espectros Raman das amostras vítreas contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (A), das amostras PZABP, PZABP:0,005Mn e PZABP:0,800Mn, e intensidade relativa $I_{1\text{LO}}/I_{\text{PZABP}}$ como função da concentração de Mn (C).

Na Figura IV. 10(A), observa-se claramente que a intensidade relativa dos principais picos Raman, 1LO e 2LO, é diminuída em função do aumento da concentração de Mn (de $x = 0,100$ a $x = 0,800$). Esses picos desaparecem completamente quando $x = 0,600$ e $x = 0,800$, o que comprova que altas concentrações de Mn diminuem a taxa de nucleação para a formação de NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ na matriz vítrea PZABP. Quando as amostras contém NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, com $x \geq 0,100$, além dos picos Raman, característicos de ZnTe com estrutura *zincblende*, observa-se também, dois picos centrados em torno de 367 cm^{-1} e 634 cm^{-1} , que são característicos de MnO (ZHANG et al., 2008), com estrutura cúbica simples, e MnO_2 , com estrutura tetragonal ($\alpha\text{-MnO}_2$) (LIU et al., 2008; XUE et al., 2012), respectivamente. Estes picos tornam-se mais intensos, com o aumento da concentração (de $x = 0,100$ a $x = 0,800$). Isso confirma os resultados já obtidos por AO e DRX, que a partir da concentração nominal $x = 0,100$, inicia-se a formação de óxidos de manganês, uma vez que os íons Mn^{2+} atingiram seu limite de solubilidade e se ligaram aos íons O^{2-} , presentes na composição química da matriz vítrea PZABP, formando MnO e MnO_2 .

Em conclusão, nanocristais de ZnTe dopados com Mn ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) foram crescidos com sucesso na matriz vítrea PZABP, sintetizada pelo método de fusão, após submetê-la a um tratamento térmico apropriado. Tem-se discutido até que concentração nominal limite, íons Mn^{2+} podem ser incorporados em NCs de ZnTe, embebidos no referido sistema vítreo. Para isso, investigou-se as propriedades físicas das amostras por AO, MFA, DRX e Raman. A partir dos espectros de AO, em concentrações abaixo de $x = 0,100$, verificou-se a formação de PQs e NCs bulk de ZnTe ($x = 0,000$) e $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x \neq 0,000$), como já observado em nossos trabalhos anteriores (DANTAS et al., 2010; DANTAS et al., 2012-1; DANTAS et al., 2012-2). Já, a partir de $x = 0,100$, além da formação desses NCs, observou-se também a formação de NCs de óxidos de manganês. Além disso, os espectros de AO evidenciaram que, em altas concentrações de Mn a taxa de nucleação para a formação de NCs de MnO e MnO_2 é maior que a de NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. A partir de imagens de MFA, determinou-se o tamanho dos NCs (PQs e NCs bulk). As imagens de MFA também revelam que a densidade de NCs, na superfície do vidro, diminui com o aumento da concentração de Mn. Isso está em bom acordo com os resultados obtidos por AO. A partir dos difratogramas de raios-X, verificou-se que a estrutura cúbica *zincblende* dos NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ permanece inalterada ao variar a concentração de Mn. Por outro lado, a partir da concentração $x = 0,100$, os difratogramas de raios-X mostram que os íons manganês atingiram seu limite de solubilidade e se ligaram a íons O^{2-} , formando óxidos de manganês (MnO e $\alpha\text{-MnO}_2$). Todos esses resultados estão em excelente acordo com os obtidos a partir dos espectros Raman.

IV. 3. Sintonização da Emissão ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ de Mn^{2+} , Dependente da Concentração de Mn, em Nanoscristais de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ Crescidos em um Sistema Vítreo

Relatos na literatura mostram que a emissão característica ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ de íons Mn^{2+} , incorporados em NCs de CdS, por exemplo, pode ser sintonizada ao longo de até 40 nm (NAG et al., 2010). Isto foi conseguido, surpreendentemente, por um ajuste fino do tamanho do NC hospedeiro, mudando, assim, a cor da emissão global de vermelho para o amarelo, com o aumento do diâmetro do NC. A origem dessa sintonização da energia de emissão ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ observada, é devido às várias contribuições de emissão resultantes de Mn^{2+} incorporados em vários sítios do NC, como no núcleo, na sub superfície e na superfície, ao variar o seu tamanho (NAG et al., 2010). Isto resulta em uma mudança significativa no campo cristalino em torno do íon Mn^{2+} e, conseqüentemente, na sua estrutura eletrônica local. Neste trabalho, estudou-se, como o aumento da concentração de Mn (de $x = 0,000$ a $x = 0,800$) pode modificar o campo cristalino local desse metal de transição e, conseqüentemente, resultar na sintonização da energia de emissão ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ de íons Mn^{2+} , incorporados nesses NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$. Esse estudo foi feito por absorção óptica (AO), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e fotoluminescência (FL).

A Figura IV. 11 mostra os mesmos espectros de AO da Figura IV. 7(A). Entre $x = 0,000$ e $x = 0,050$, observa-se bandas de absorção, centradas em torno de 3,10 eV (400 nm) e 2,33 eV (535 nm), que são atribuídas a NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ com confinamento quântico (PQs) e propriedades de *bulk*, respectivamente (DANTAS et al., 2012-2; DANTAS et al., 2010).

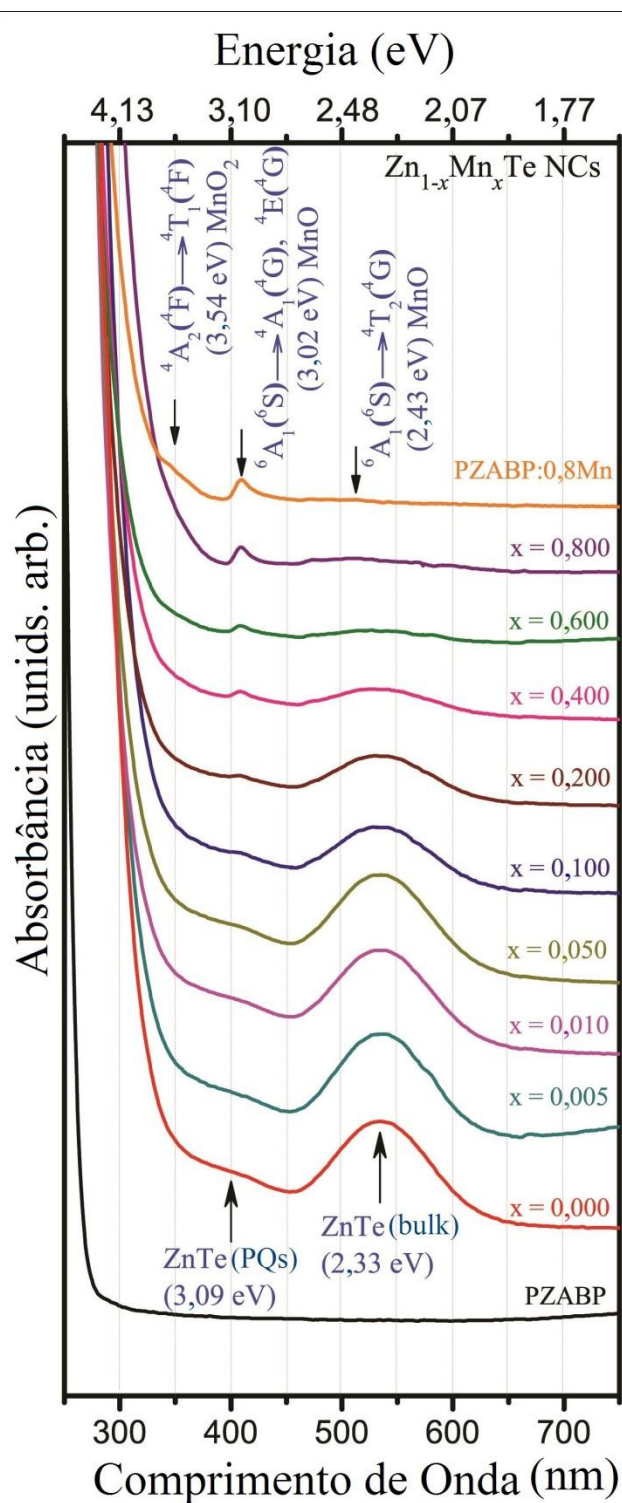


Figura IV. 11. Espectros AO da matriz vítrea PZABP e desta contendo NCs de Zn_{1-x}Mn_xTe em diferentes concentrações de Mn: variando de 0,000 a 0,800.

Na Figura IV. 11, a partir da concentração $x = 0,100$, além das bandas de absorção atribuídas aos NCs de Zn_{1-x}Mn_xTe (PQs e NCs *bulk*), observa-se três bandas centradas em

torno de 350 nm (3,54 eV), 410 nm (3,02 eV) e 510 nm (2,43 eV), também observadas quando a matriz vítrea PZABP está dopada apenas com Mn (PZABP:0,8Mn), e cujas intensidades são elevadas com o aumento da concentração (de $x = 0,100$ a $x = 0,800$). Como já mencionado na Seção IV. 2, a banda de absorção centrada em 350 nm pode ser atribuída à transição ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ de íons $Mn^{4+} (3d^3)$ (NOGINOV et al., 1999), provavelmente localizados em sítios octaédricos de NCs de MnO_2 . Já as bandas centradas em 410 nm e 510 nm podem ser atribuídas, respectivamente, às transições ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4A_1({}^4G), {}^4E({}^4G)$ e ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$ de $Mn^{2+}(3d^5)$ (KUMAR et al., 2012), provavelmente localizados em sítios octaédricos de NCs de MnO.

Esse resultado pode ser melhor analisado com base na teoria de campo cristalino (TCC), uma vez que, a partir dos espectros AO (Figura IV. 11), pode-se calcular o desdobramento de campo cristalino Δ e o parâmetro de Racah B, levando em consideração a configuração eletrônica de $Mn^{2+} (3d^5)$ e $Mn^{4+} (3d^3)$. Na configuração eletrônica $3d^5$, o estado fundamental de energia 6S de um íon Mn^{2+} é dividido em dois estados 6A_1 (campo fraco) e 2T_2 (campo forte), e o estado excitado 4G divide-se em três estados ${}^4A_1, {}^4E(G), {}^4T_2$ e 4T_1 (Figura IV. 12(A)). Já para íons Mn^{4+} , o estado fundamental 4F é dividido em três estados ${}^4T_1, {}^4T_2$ e 4A_2 , e o estado excitado 2G divide-se em quatro estados ${}^2A_1, {}^2T_2, {}^2T_1$ e 2E (Figura IV. 12(B)), como mostrado nos diagramas Tanabe-Sugano para $C/B = 4,50$ (HENDERSON e IMBUSCH, 1989). Dessa forma, as energias correspondentes às transições ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4A_1({}^4G), {}^4E({}^4G)$ e ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$ de íons $Mn^{2+} (3d^5)$, podem ser bem descritas com um parâmetro de Racah, $B = 762,19 \text{ cm}^{-1}$ e desdobramento de campo cristalino $\Delta = 12957,23 \text{ cm}^{-1}$, e esses valores são mostrados pela linha sólida vertical, em que $\Delta/B = 17$. Para íons $Mn^{4+} (3d^3)$, a energia correspondente à transição ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ é bem descrita com $B = 1068,35 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta = 19230,23 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta/B = 18$. A Figura IV. 12(C) mostra os espectros AO das amostras vítreas contendo NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, com $x = 0,800$ ($Zn_{0,2}Mn_{0,8}Te$) e da matriz vítrea PZABP dopada apenas com Mn (PZABP:0,8Mn), nas quais as linhas pontilhadas correspondem às transições observadas no diagrama Tanabe-Sugano das Figuras IV. 12(A) e IV. 12(B). Assim, com base nos espectros AO e na TCC, pode-se evidenciar fortemente que, íons Mn^{2+} incorporam substitucionalmente em NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ até seu limite de solubilidade (até a concentração $x = 0,100$). A partir dessa concentração, provavelmente inicia-se a formação de NCs de MnO e MnO_2 no sistema vítreo PZABP, como já descrito na Seção IV. 2.

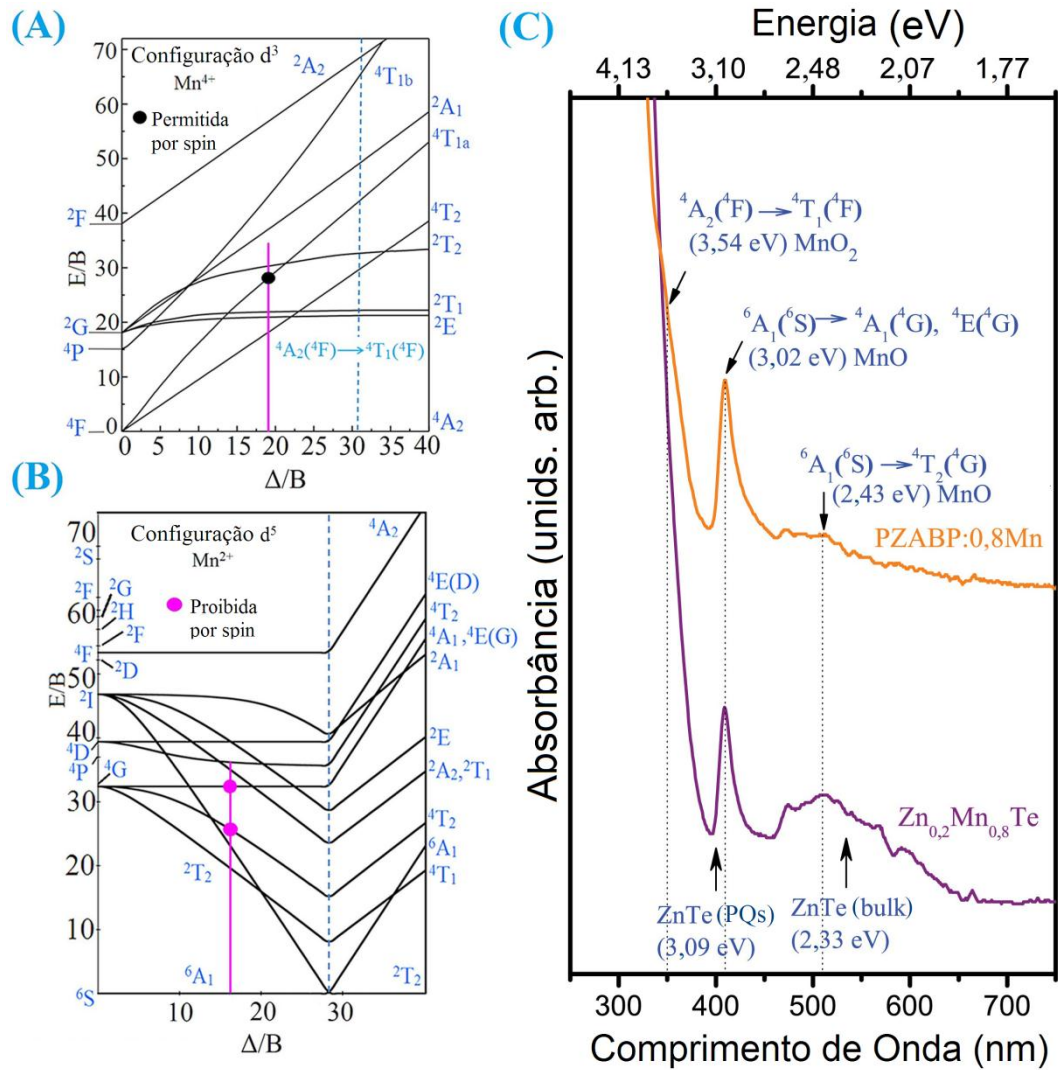
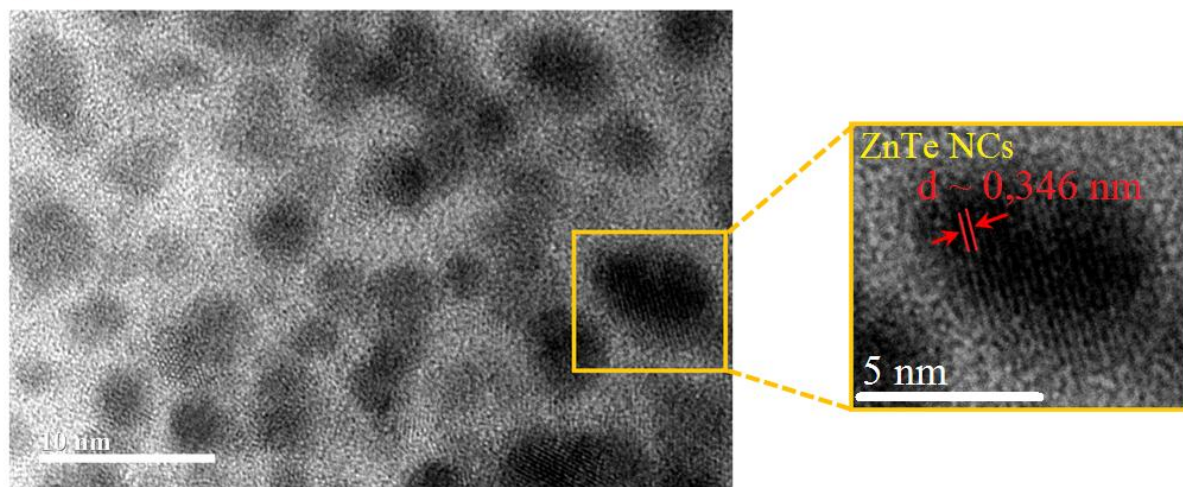


Figura IV. 12. Diagramas Tanabe-Sugano de configurações (A) d^3 e (B) d^5 para $C/B = 4.5$. Pode ser observado transições de spin permitidas e proibidas. (C) Espectros AO das amostras vítreas contendo NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, com $x = 0,800$ ($Zn_{0,2}Mn_{0,8}Te$), e da matriz vítrea dopada apenas com Mn (PZABP:0,8Mn), em que as linhas pontilhadas correspondem às transições observadas nos diagramas Tanabe-Sugano (ao lado).

A Figura IV. 13 mostra imagens de MET das amostras vítreas contendo NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, com concentrações (A) $x = 0,000$ e (B) $x = 0,800$, com ampliações nas regiões quadradas ao lado.

(A) $x = 0,000$



(B) $x = 0,800$

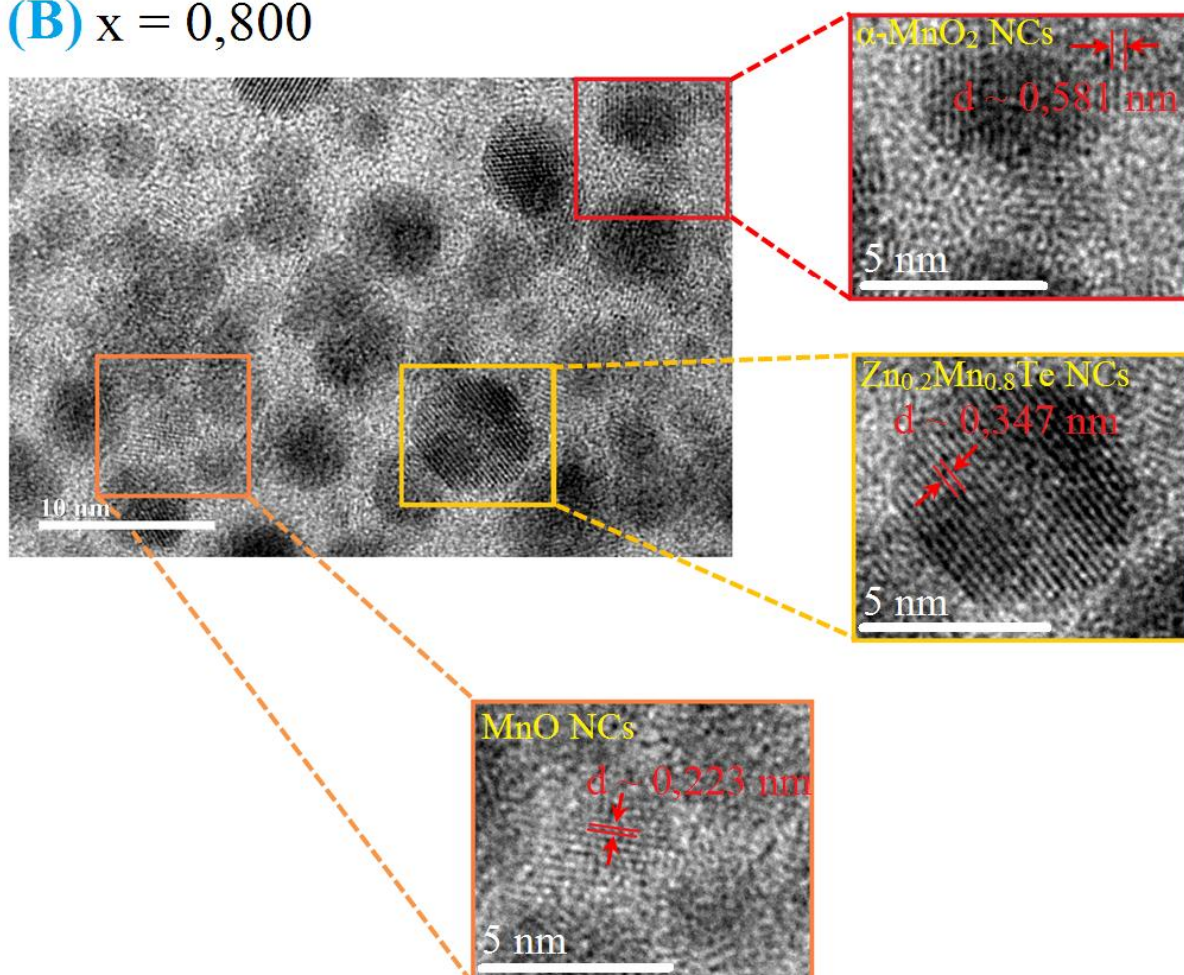


Figura IV. 13. Imagens de MET das amostras vítreas contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, em concentrações (A) $x = 0,000$ e (B) $x = 0,800$. Os painéis do lado direito são ampliações das regiões quadradas da figura.

Quando as amostras vítreas não estão dopadas com Mn ($x = 0,000$), a região ampliada da imagem de MET [Figura IV. 13(A)] apresenta distâncias entre os planos da rede de $\sim 0,346$ nm, basicamente consistente com o valor encontrado na literatura de espaçamento $d(111)$ igual a $0,350$ nm, correspondente a NCs de ZnTe com estrutura *zincblende* (ZB) (JCPDF No. 15-0746) (LIN et al., 2012). Já, quando as amostras vítreas estão dopadas com Mn ($x = 0,800$), observa-se a formação de NCs de $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Te}$ praticamente com a mesma distância interplanar ($d \sim 0,347$) que os NCs de ZnTe ($x = 0,000$) na estrutura ZB (Figura IV. 13(B)). Esse resultado é esperado, uma vez que os raios iônicos de Zn^{2+} ($0,68 \text{ \AA}$) e Mn^{2+} ($0,75 \text{ \AA}$) não são muito diferentes (AHMED et al., 2014), como já discutido na Seção IV. 1. Além disso, em alta concentração de Mn ($x = 0,800$), observa-se, também, nas imagens ampliadas de MET, planos da rede com distâncias interplanares de $0,223$ nm e $0,581$ nm, que correspondem, respectivamente, aos planos (200) de MnO com estrutura cúbica (JCPDF No. 07-0230) (LIU et al., 2014) e (220) de $\alpha\text{-MnO}_2$ com estrutura tetragonal (JCPDF No. 44-0141) (WEI et al., 2005). Esta observação está em excelente acordo com as conclusões obtidas a partir dos espectros AO, confirmando claramente a formação tanto de NCs de $\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Te}$, quanto de óxidos de manganês (MnO e $\alpha\text{-MnO}_2$) nas amostras vítreas, em altas concentrações de Mn. O espaçamento d foi analisado pelo software ImageJ.

A Figura IV. 14 mostra as fotografias das amostras (A) e os espectros FL, na faixa de $450 \text{ nm} - 850 \text{ nm}$ para as amostras vítreas contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, de $x = 0,000$ a $x = 0,800$, e da matriz vítrea PZABP dopada apenas com Mn (% wt de Zn) para comparação (PZABP:0,8Mn) (B) e $\text{Zn}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{Te}$ ($x = 0,005$) (C). Nas fotografias das amostras, iluminadas com luz branca, observa-se que a matriz vítrea PZABP é transparente, já as amostras contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ mudam de cor gradualmente, com o aumento da concentração. Já nas fotografias das mesmas amostras, iluminadas com luz ultravioleta (UV), observa-se um aumento da luminescência em função do aumento da concentração de Mn. Este resultado é mais uma evidência que o aumento da concentração favorece a incorporação de íons Mn^{2+} em NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Na Figura IV. 14(B), para $x = 0,000$, observa-se emissões referentes aos dois grupos de NCs de tamanhos diferentes, observados nos espectros de AO: a emissão excitônica (E_{ex}) dos PQs, em torno de 500 nm ($2,48 \text{ eV}$), a recombinação elétron-buraco (E_{b}) dos NCs *bulk*, em torno de 570 nm ($2,17 \text{ eV}$) e uma emissão, em torno de 680 nm ($1,82 \text{ eV}$), relacionada a níveis de defeitos correspondentes a centros de oxigênio (E_{O}). A formação desses centros de oxigênio ocorre devido à substituição de telúrio por oxigênio na estrutura cristalina de ZnTe (KORBUTYAK et al., 2007; YU et al., 2001). Observa-se claramente que, a incorporação substitucional de íons Mn^{2+} em NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

$x\text{Mn}_x\text{Te}$, provoca uma forte supressão da emissão E_{ex} dos PQs, bem como da emissão E_b dos NCs *bulk*, com o aumento da dopagem magnética. Para amostras com $x \neq 0,000$, além dessas emissões, observa-se uma banda larga nos espectros FL, que apresenta um *redshift* do espectro eletromagnético laranja ao infravermelho próximo.

Segundo a literatura, a emissão luminescente de Mn^{2+} ($3d^5$) consiste numa banda larga que varia do espectro eletromagnético verde ao vermelho, uma vez que sua posição depende do campo cristalino da rede hospedeira. Geralmente Mn^{2+} emite uma luz verde quando é tetraedricamente coordenado ($\text{CN} = 4$), ao passo que esse emite luz vermelha em coordenação octaédrica ($\text{CN} = 6$) (GACEM et al., 2009; WAN et al., 2014). Dessa forma, a banda larga observada nos espectros FL (Figura IV. 14(B)), pode ser atribuída à contribuição de duas transições proibida por spin, características de íons Mn^{2+} : uma emissão centrada em torno de 610 nm (2,03 eV), correspondente a Mn^{2+} coordenado tetraedricamente (Td) e, outra centrada em torno de 660 nm (1,89 eV), correspondente a Mn^{2+} coordenado octaedricamente (Oh), como mostrado na Figura IV. 14(C), para amostras contendo NCs de $\text{Zn}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{Te}$. O *redshift* observado nos espectros FL pode estar relacionado à mudança de campo cristalino em torno do íon Mn^{2+} com o aumento da concentração de Mn. Esse comportamento também pode ser analisado com base na teoria de campo cristalino (TCC), levando em consideração a configuração eletrônica de íons manganês em suas simetrias locais, como apresentado na Figura IV. 15.

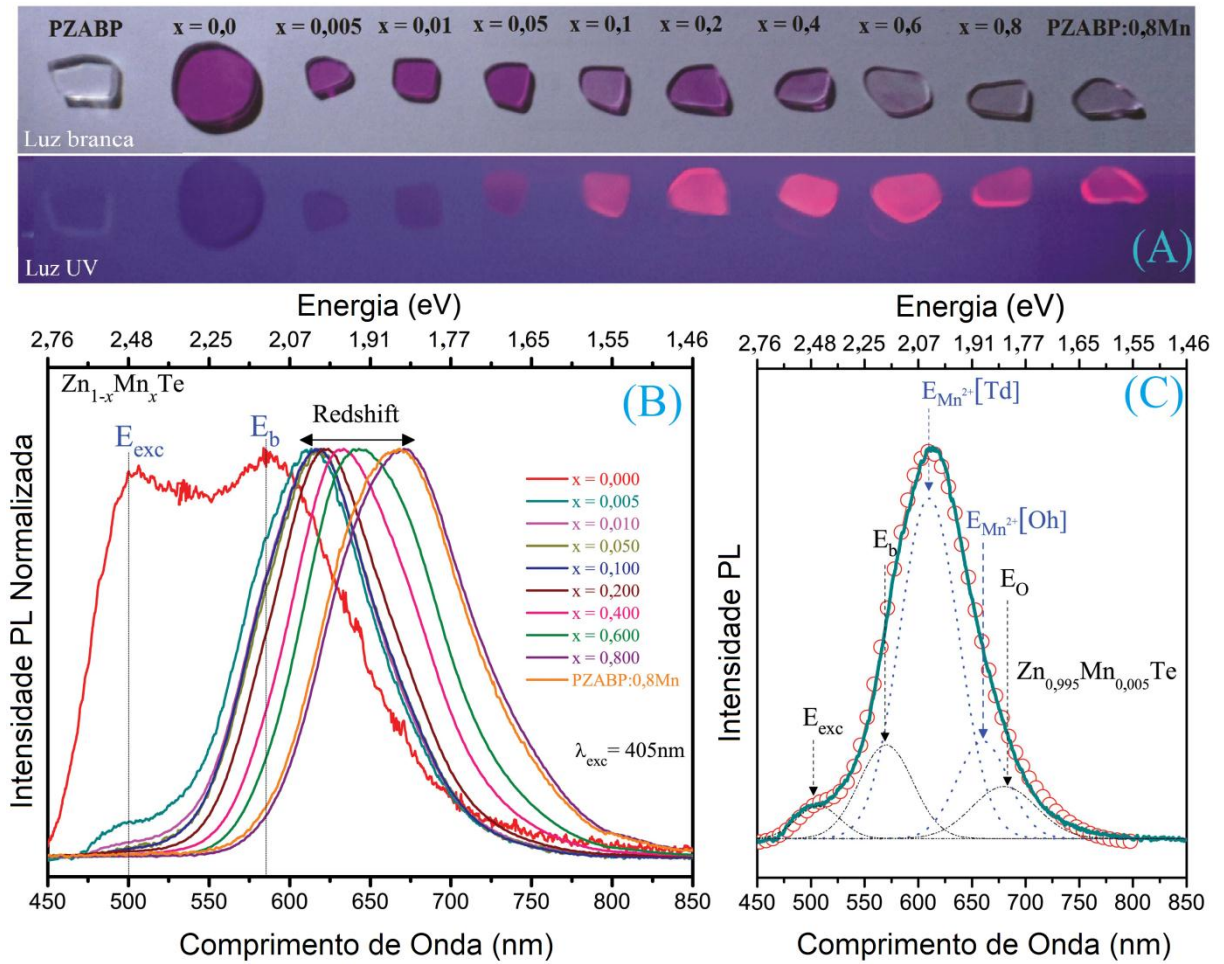


Figura IV. 14. Fotografias (A) e espectros FL (B) das amostras vítreas contendo NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, em concentrações variando de 0,000 a 0,800. Espectro FL da amostra vítrea contendo NCs de $Zn_{0,995}Mn_{0,005}Te$ ($x = 0,005$) (C); As linhas tracejadas representam os ajustes gaussianos dos dados experimentais.

A Figura IV. 15(A) apresenta os espectros FL das amostras vítreas contendo NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, com $x = 0,005$, $0,100$ e $0,800$, em que as curvas gaussianas correspondem às emissões já observadas na Figura IV. 14(C) (para $x = 0,005$) e, também, a emissão em torno de 715 nm (para $x = 0,100$ e $0,800$). Já, a Figura IV. 15(B) mostra os diagramas de energia de Mn^{2+} ($3d^5$) e Mn^{4+} ($3d^3$) contendo as transições de absorção, observadas na Figura IV. 12(C), e de emissão, observadas na Figura IV. 15(A).

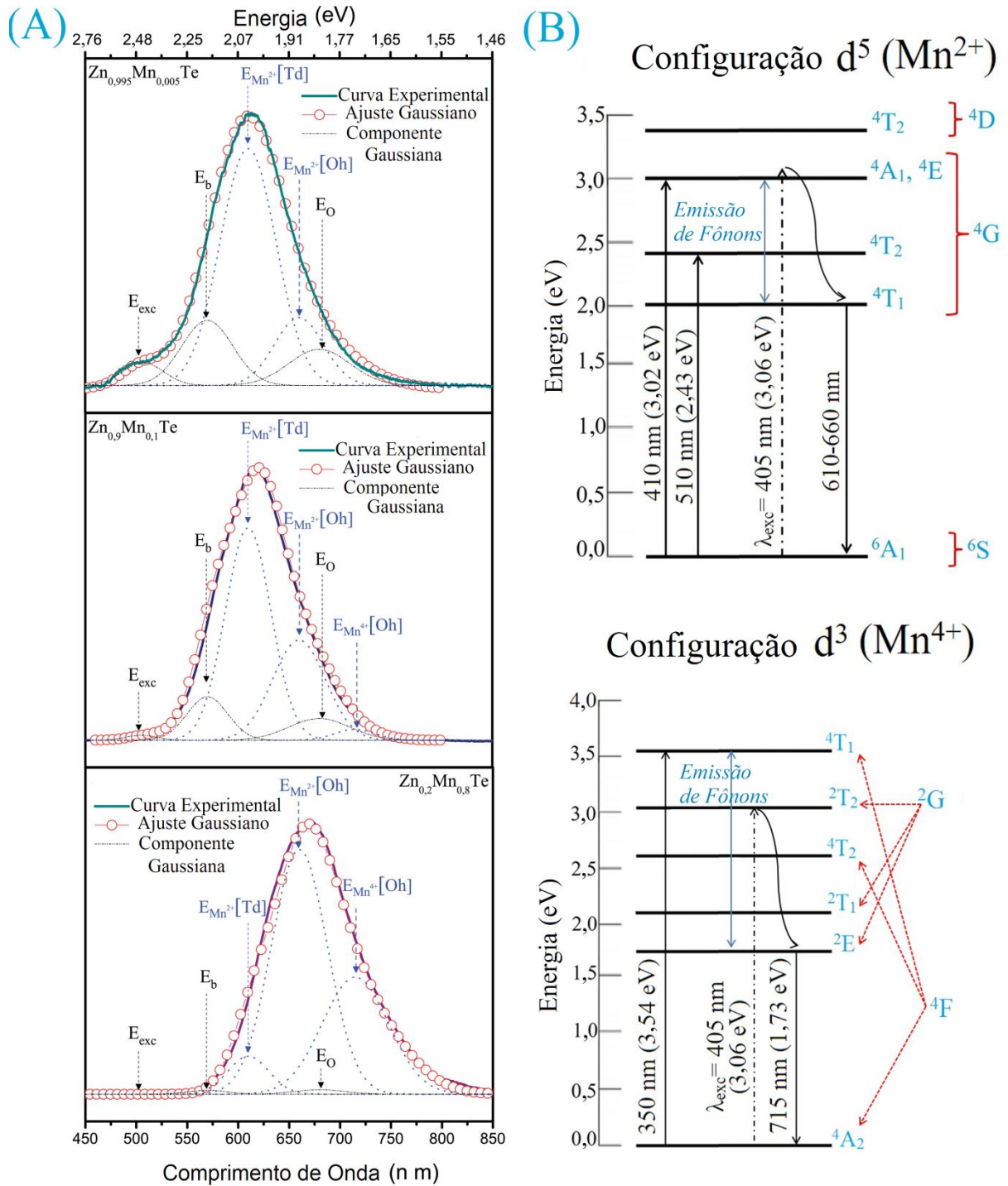


Figura IV. 15. (A) Espectros FL das amostras vítreas contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, com $x = 0,005, 0,100$ e $0,800$; As linhas tracejadas representam os ajustes gaussianos dos dados experimentais. (B) Níveis de energia de Mn^{2+} ($3d^5$) e Mn^{4+} ($3d^3$) detalhados em simetria octaédrica, mostrando as transições de absorção e emissão.

Nesses diagramas de energia, para a configuração $3d^5$, os elétrons livres no estado fundamental ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ são excitados, com $\lambda_{\text{exc}} = 405 \text{ nm}$ ($3,06 \text{ eV}$), para estados de maior energia. A partir desses estados, o elétron segue-se pelo decaimento não radiativo (via

emissão de fônons) para o estado ${}^4T_1({}^4G)$, e desse estado realiza uma transição radiativa para estado fundamental $({}^6A_1)$ (RAO et al., 2009). Similarmente, para a configuração $3d^3$, os elétrons livres no estado fundamental ${}^4A_2({}^4F)$ são excitados para estados de maior energia. A partir desses estados, o elétron segue-se pelo decaimento não radiativo para o estado ${}^2E({}^2G)$, e deste realiza uma transição radiativa para o estado fundamental ${}^4A_2({}^4F)$. Nos espectros FL (Figura IV. 15(A)), a banda de emissão em torno de 715 nm (1,73 eV), para amostras contendo NCs de $Zn_{0,9}Mn_{0,1}Te$ e $Zn_{0,2}Mn_{0,8}Te$, é devida à transição proibida por spin ${}^2E({}^2G) \rightarrow {}^4A_2({}^4F)$ de íons Mn^{4+} em sítios octaédricos (NOGINOV et al., 1999) [Figura IV. 15(B)].

A partir dos espectros FL das amostras vítreas contendo NCs de $Zn_{0,995}Mn_{0,005}Te$, $Zn_{0,9}Mn_{0,1}Te$ e $Zn_{0,2}Mn_{0,8}Te$ (Figura IV. 15(A)), observa-se que as intensidades relativas I_{Exc} , I_{Eb} , I_{Eo} e $I_{Mn^{2+}(Td)}$ diminuem e, em contrapartida, as intensidades $I_{Mn^{2+}(Oh)}$ e $I_{Mn^{4+}(Oh)}$ aumentam, com o aumento da concentração de Mn. A diminuição das intensidades relativas I_{Exc} , I_{Eb} , I_{Eo} , de $x = 0,005$ a $x = 0,100$, é uma clara confirmação da incorporação substitucional de íons Mn^{2+} em NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$. Já, em altas concentrações ($x = 0,800$), as bandas de emissão E_{exc} , E_b e E_o praticamente desaparecem, o que resulta em I_{Exc} , I_{Eb} , I_{Eo} quase nulas. Isto comprova que, altas concentrações diminuem a taxa de nucleação para a formação de NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, bem como de seus níveis devido a defeitos relacionados a centros de oxigênio. Este resultado também pode ser confirmado a partir dos espectros de AO (Figura IV. 11), em que se pode observar um decréscimo na intensidade da banda de absorção atribuída aos NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ (PQs e NCs *bulk*). Já, o decréscimo da $I_{Mn^{2+}(Td)}$ e o aumento das $I_{Mn^{2+}(Oh)}$ e $I_{Mn^{4+}(Oh)}$, são atribuídos às mudanças estruturais que surgem devido às diferentes ocupações de íons manganês na rede hospedeira.

Assim, pode-se concluir que, em baixas concentrações de Mn ($x \leq 0,100$) há mais íons Mn^{2+} localizados em sítios tetraédricos (Td) e em altas concentrações ($x > 0,100$) predomina-se a emissão de íons Mn^{2+} e Mn^{4+} localizados em sítios octaédricos (Oh). De acordo com a TCC, o forte campo cristalino Δ para sítio tetraédrico é menor do que quando o íon Mn^{2+} está em sítio octaédrico [$\Delta(T_d) \sim 0,5\Delta(O_h)$] (BURNS, 1993). Essa mudança significativa no campo cristalino em torno do íon magnético e, conseqüentemente, na sua estrutura eletrônica local, leva a uma variação na energia de transições ópticas observadas tanto nos espectros de absorção, quanto nos de emissão (TORRES et al., 2007). Diante desse resultado, certamente é esperado um *redshift* nos espectros FL, com o aumento da dopagem magnética.

Esta é uma prova clara de que íons Mn^{2+} , localizados em sítios tetraédricos (Td) da estrutura ZB dos NCs de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, atingiram o limite de solubilidade (a partir da concentração $x = 0,100$) e formaram NCs de MnO. Além disso, pode-se afirmar que parte

desses íons Mn^{2+} mudaram seu estado de oxidação $2+$ (Mn^{2+}) para $4+$ (Mn^{4+}), formando, assim, NCs de MnO_2 . Esses NCs de MnO e MnO_2 apresentam uma simetria local do tipo octaédrica. Essa sintonização da energia de emissão ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ de íons Mn^{2+} , do laranja (sítio Td) ao infravermelho próximo (sítio Oh), bem como o aumento da luminescência das amostras, com o aumento da concentração de Mn, são muito interessantes para aplicações em dispositivos luminescentes.

Em conclusão, NCs de ZnTe dopados com manganês ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) têm sido crescidos com sucesso em uma matriz vítrea, transparente ao UV próximo, produzida pelo método de fusão e submetida a tratamento térmico apropriado. Com base em diagramas de energia Tanabe-Sugano, estudou-se como o aumento da concentração de Mn (de $x = 0,000$ a $x = 0,800$) pode modificar o campo cristalino local desse metal de transição. Para esse estudo, as propriedades físicas das amostras vítreas foram investigadas por absorção óptica (AO), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e fotoluminescência (FL). A partir dos espectros AO e da teoria de campo cristalino (TCC), pode-se evidenciar fortemente que, íons Mn^{2+} incorporaram substitucionalmente em NCs de ZnTe até seu limite de solubilidade (concentração $x = 0,100$). A partir dessa concentração, provavelmente inicia-se a formação de NCs de MnO e MnO_2 no sistema vítreo PZABP. Este resultado é confirmado a partir de imagens de MET, em que se observou distâncias interplanares correspondentes a NCs de ZnTe (quando $x = 0,000$) e, em altas concentrações (quando $x = 0,800$) observou-se a formação de NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, MnO e $\alpha\text{-MnO}_2$. Os espectros FL, além de comprovar as evidências obtidas a partir de AO, TCC e MET, mostra que é possível sintonizar a energia de emissão ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ de íons Mn^{2+} , do laranja ao infravermelho próximo, em função da concentração. Esse efeito é muito interessante para aplicações em dispositivos luminescentes.

IV. 4. Evidência da Formação de Nanocristais de ZnTe Dopados com Co em uma Matriz Vítrea

Recentemente, NCs SMD contendo íons Co^{2+} também têm sido preparados com sucesso, visando aplicações em dispositivos spintrônicos (SINGH et al., 2012; VAZ et al., 2012). Neste contexto, este trabalho prova, possivelmente pela primeira vez, que NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$ foram crescidos, com sucesso, em um sistema vítreo, sintetizado pelo método de fusão, após submetê-lo a tratamento térmico apropriado. As propriedades físicas desses NCs, como função da concentração de Co, foram estudadas por absorção óptica (AO), microscopia

eletrônica de transmissão (MET), microscopia de força atômica/magnética (MFA/MFM), difração de raios-X (DRX). Além disso, analisou-se, com base em diagramas de energia Tanabe-Sugano, as transições características de íons Co^{2+} .

A Figura IV. 16 mostra espectros AO da matriz vítrea PZABP e dessa dopada com 2,0 percentual em peso de Te e concentrações de Co, com percentual em peso em relação a concentração de Zn, variando de 0,000 a 0,800 (amostras denominadas $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$), na faixa espectral de 250 a 750 nm (Figura IV. 16 (A)) e de 750 a 2500 nm (Figura IV. 16 (B)). O *inset* da Figura IV. 16 (A) mostra os espectros AO da amostra vítrea contendo NCs de $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{Te}$ ($x = 0,050$) e da matriz vítrea PZABP dopada apenas com Co para comparação (amostra denominada PZABP:0,05Co). Já o *inset* da Figura IV. 16 (B) mostra transições de spin de Co^{2+} ($3d^7$) no diagrama Tanabe-Sugano d^7 , bem como detalhadas em níveis de energia em simetria tetraédrica. Ao lado da Figura IV. 16 (B) são apresentadas as fotografias das amostras vítreas. Nos espectros AO, observa-se em $x = 0,000$, bandas de absorção centradas em torno de 3,10 eV (400 nm) e 2,33 eV (535 nm) atribuídas, respectivamente, a pontos quânticos (PQs) e NCs *bulk* de ZnTe, como já observado e discutido na seção IV. 2.

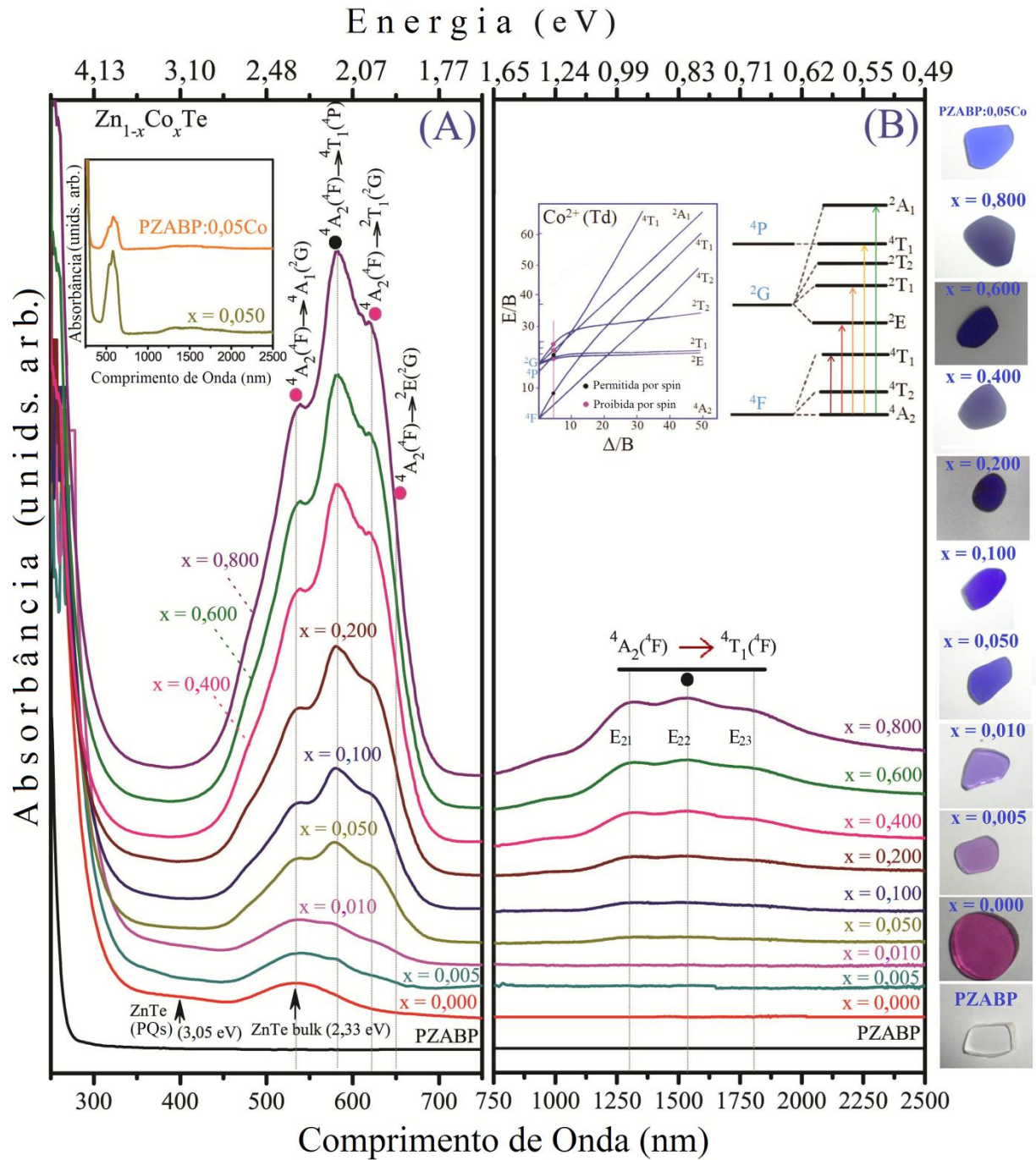


Figura IV. 16. Espectros AO da matriz vítrea PZABP contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$, com diferentes concentrações de Co variando de 0,000 a 0,800, na faixa de 250 a 750 nm (A) e de 750 a 2500 nm (B). Ao lado da Fig. (B) estão apresentadas as fotografias das amostras.

Além das bandas atribuídas aos PQs e NCs *bulk* de ZnTe, a Figura IV. 16 apresenta quatro bandas características na faixa espectral 500–700 nm, bem como três bandas características na região 1200–2000 nm, para todas as amostras dopadas com Co ($x \neq 0,000$), também observadas para a amostra PZABP:0,05Co, cuja intensidade é aumentada com o aumento da concentração de Co. Essas bandas de AO, observadas na região do espectro

eletromagnético visível e infravermelho próximo podem ser analisadas com base na teoria do campo cristalino (TCC), utilizando diagramas Tanabe-Sugano. Dessa forma, com base nos espectros AO (Figura IV. 16), o desdobramento de campo cristalino Δ e o parâmetro de Racah B podem ser calculados a partir da configuração eletrônica de Co^{2+} ($3d^7$), em sítios tetraédricos (Td), considerando as transições de spin, apresentadas no *inset* da Figura IV. 16(B). Em sítios tetraédricos desse diagrama de energia, o estado de menor energia 3F de um íon livre Co^{2+} desdobra-se no estado fundamental 4A_2 e em dois estados excitados, 4T_2 e 4T_1 , sob ação do campo cristalino. Os termos de energia imediatamente superiores 2G desdobra-se nos estados 2E , 2T_1 , 2T_2 e 2A_1 , e 4P no estado 4T_1 , como apresentados no diagrama Tanabe-Sugano (*inset* da Figura IV. 16(B)).

As quatro bandas na faixa espectral do visível, observadas nos espectros AO (Figura IV. 16 (A)), também foram observadas em NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, sintetizados pelo método sol-gel (LI et al., 2009), bem como em filmes finos de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$, crescidos por deposição a laser pulsado (DLP) (PATEL et al., 2011), e são devidas às transições permitidas por spin: $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$ (582 nm); e transições proibidas por spin: $^4A_2(F) \rightarrow ^2A_1(G)$ (535 nm), $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(G)$ (620 nm) e $^4A_2(F) \rightarrow ^2E(G)$ (650 nm), em região de campo ligante de íons Co^{2+} , de acordo com o diagrama Tanabe-Sugano d^7 (Td) para $C/B = 4,5$ (NATAF et al., 2012). Essas energias de transição, correspondentes a configuração d^7 , podem ser bem descritas com um parâmetro de Racah, $B = 788,2 \text{ cm}^{-1}$ e desdobramento do campo cristalino $\Delta = 3882,9 \text{ cm}^{-1}$, e são apresentadas pela linha sólida vertical, em que $\Delta/B = 4,93$. Essas bandas de absorção são correlacionadas às transições $d-d$ de íons Co^{2+} com coordenação tetraédrica (GHOSHAL e KUMAR, 2008). Todas as amostras contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$ ($x \neq 0,000$) apresentam absorções nas regiões do visível e infravermelho próximo, e a intensidade dessas bandas se eleva com o aumento da concentração. Esse comportamento está associado com o aumento de íons Co^{2+} localizados em sítios tetraédricos de NCs de $\text{ZnTe}:\text{Co}^{2+}$.

A banda de absorção no infravermelho próximo, centrada em torno 1538 nm (0,81 eV) é atribuída à transição $^4A_2(^4F) \rightarrow ^4T_1(^4F)$ permitida por spin. Esta transição pode ser explicada pela interação de acoplamento spin-órbita que divide o estado excitado $^4T_1(^4F)$ em três sub-estados: Γ_6 , Γ_8 e $\Gamma_8 + \Gamma_7$. A Figura IV. 16 (B) mostra a energia de absorção óptica envolvida nestes estados de *splitting*, com energias: E_{21} , E_{22} e E_{23} (LOURENÇO, SILVA et al., 2015). Este resultado está em acordo com o observado em outros materiais (NATAF et al., 2012) e comprova a substituição de íons Co^{2+} em sítios tetraédricos de íons Zn^{2+} , em que as

posições dessas energias são características desse sítio particular (PATEL et al., 2011). Contudo, deve-se notar que as transições características de íons Co^{2+} em sítios Td, também estão presentes no espectro de AO da amostra PZABP:0,05Co, porém com menor intensidade quando comparadas com as das amostras vítreas contendo NCs de $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{Te}$ ($x = 0,050$). Dessa forma, pode-se concluir que, em altas concentrações de Co, ocorre tanto a incorporação de íons Co^{2+} em NCs de ZnTe (formando NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$), que apresenta simetria tetraédrica, bem como a dispersão desses íons Co^{2+} na matriz vítrea PZABP, que provavelmente apresenta alguns sítios com alguma distorção tetraédrica.

A Figura IV. 17 mostra imagens de MET das amostras vítreas contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$, com concentrações $x = 0,000$ (amostra denominada ZnTe - Figura IV. 17(a)), $x = 0,005$ (amostra denominada $\text{Zn}_{0,995}\text{Co}_{0,005}\text{Te}$ - Figura IV. 17(b)) e $x = 0,800$ (amostra denominada $\text{Zn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Te}$ - Figura IV. 17(c)), com ampliações nas regiões quadradas ao lado. As imagens mostram dois grupos distintos de NCs esféricos de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$. Um grupo é atribuído a pontos quânticos (PQs) e o outro a NCs *bulk*, como já discutido anteriormente na Seção IV. 1 (para amostras com $x = 0,000$). Os diâmetros médios desses NCs são de aproximadamente $D \sim 4,45$ nm para PQs e $D \sim 15,24$ nm para NCs *bulk*, como indicado na figura. O diâmetro dos PQs, determinado por MET, está em excelente acordo com o estimado pelo modelo EMA, a partir dos espectros AO (para concentração $x = 0,000$).

Quando as amostras vítreas não estão dopadas com Co ($x = 0,000$), a região ampliada da imagem de MET (Figura IV. 17(a)) apresenta distâncias entre os planos da rede de $d \sim 0,349$ nm, basicamente consistente com o valor encontrado na literatura de espaçamento d (111) igual a 0,350 nm, correspondente a NCs de ZnTe com estrutura *zincblende* (ZB) (JCPDF No. 15-0746) (LIN et al., 2012). Já, quando as amostras vítreas estão dopadas com Co ($x = 0,005$ e $x = 0,800$), observa-se a formação de NCs de $\text{Zn}_{0,995}\text{Co}_{0,005}\text{Te}$ e $\text{Zn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Te}$ praticamente com a mesma distância interplanar ($d \sim 0,350$ e $d \sim 0,347$, respectivamente) que os NCs de ZnTe ($x = 0,000$) na estrutura ZB (Figura IV. 17(b) e IV. 17(c)). Esse resultado é esperado, uma vez que os raios iônicos de Zn^{2+} (0,68 Å) (AHMED et al., 2014) e Co^{2+} (0,72 Å) (LOURENCO; SILVA et al., 2015) não são muito diferentes. Dessa forma, espera-se que o parâmetro de rede dos NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$ não seja modificado com a incorporação de íons Co^{2+} . O diâmetro médio dos NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$ e o espaçamento d foram determinados usando o software ImageJ.

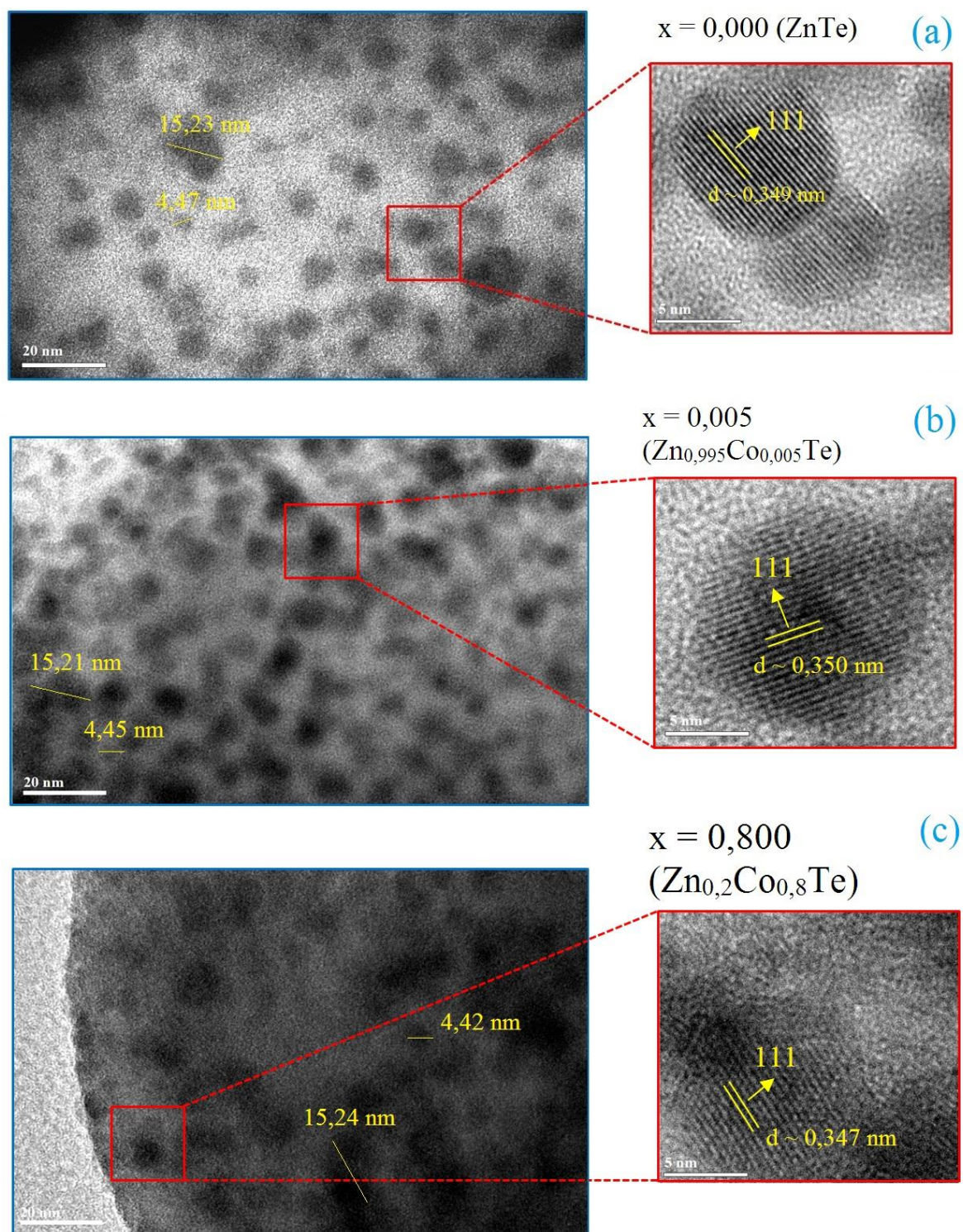


Figura IV. 17. Imagens de MET das amostras vítreas contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$, com concentrações (a) $x = 0,000$, (b) $x = 0,005$ e (c) $x = 0,800$. Essas imagens ilustram morfologias das amostras contendo pontos quânticos (PQs) e nanocristais (NCs) *bulk*. Os diâmetros médios determinados para PQs e NCs *bulk* são aproximadamente, 4,45 e 15,23 nm, respectivamente.

A Figura IV. 18 mostra imagens de MFA/MFM da matriz vítrea PZABP e dessa contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$, com concentrações $x = 0,000$ (Figura IV. 18(A)), $x = 0,005$ (Figura IV. 18(B)), $x = 0,050$ (Figura IV. 18(C)) e $x = 0,800$ (Figura IV. 18(D)). Cada um dos painéis mostra uma imagem topográfica de $250 \times 250 \text{ nm}$ (MFA) (lado esquerdo), bem como sua correspondente imagem de fase magnética (MFM) (lado direito), e a distribuição de tamanho de PQs e NCs *bulk* de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$ é mostrada na parte superior. A partir das imagens de MFA (topográficas), o raio médio dos NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$ é praticamente, em torno de $R \approx 2,14 \text{ nm}$, como mostrado nas Figuras IV. 18 (A) – (D) pelos valores: (i) $R \approx 2,11 \text{ nm}$, para $x = 0,000$; (ii) $R \approx 2,15 \text{ nm}$, para $x = 0,005$; (iii) $R \approx 2,12 \text{ nm}$, para $x = 0,050$ e (iv) $R \approx 2,16 \text{ nm}$, para $x = 0,800$. Esses valores estão de acordo com o que foi estimado a partir dos espectros AO, para $x = 0,000$, e com os obtidos a partir das imagens de MET. Para os NCs *bulk* de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$, o raio médio R , determinado a partir de imagens de MFA, é de aproximadamente $R \approx 8,14 \text{ nm}$.

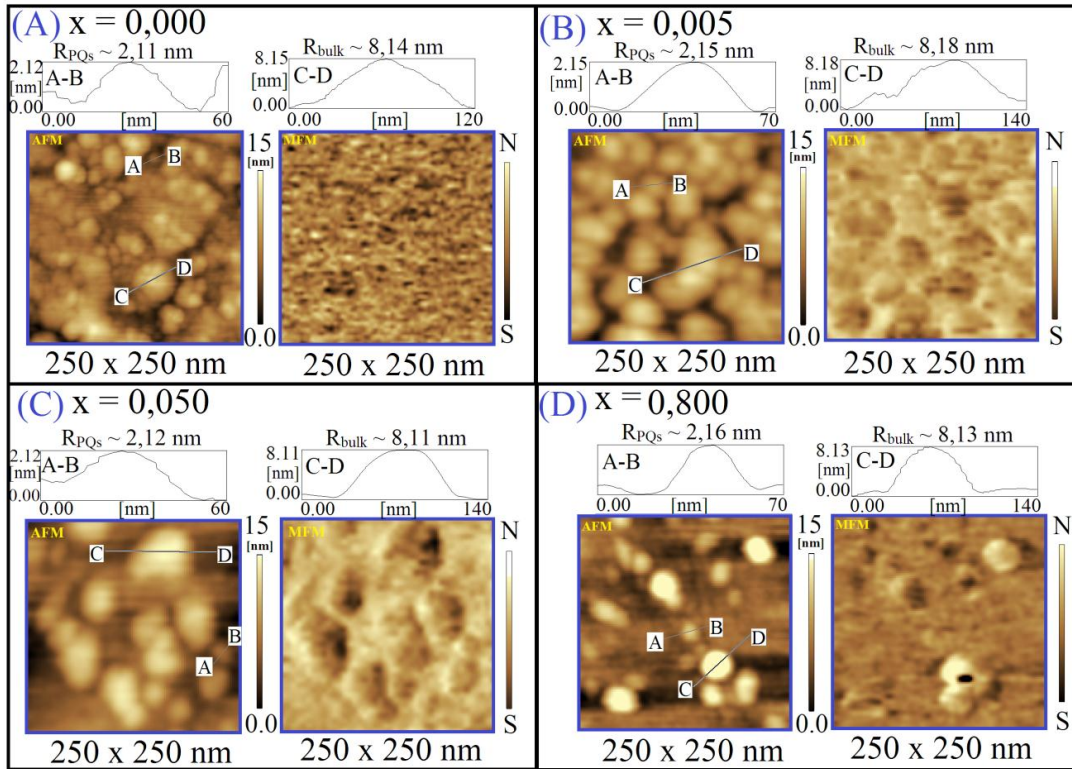


Figura IV. 18. (A) – (D) Imagens de MFA/MFM mostrando NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$ com diferentes concentrações (como indicado) na superfície das amostras: imagens topográficas (MFA), no lado esquerdo de cada painel, com distribuição de altura (topo de cada painel) para NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$ (PQs e *bulk*); no lado direito de cada painel: a correspondente imagem de fase magnética (MFM), em que os contrastes entre os pólos magnéticos Norte (N) e Sul (S) identificam a orientação do momento magnético total dos NCs SMD.

As imagens de MFM (fase magnética) nas Figuras IV. 18(B), (C) e (D) apresentam alguns contrastes que correspondem às estruturas nanocristalinas SMD, observadas nas imagens de MFA. Esses contrastes magnéticos dos NCs não aparecem claramente para a amostra não dopada com Co ($x = 0,000$), como mostrado na Figura IV. 18(A). Esta observação pode ser atribuída ao fato das amostras, contendo íons magnéticos, responderem magneticamente quando induzidas pela magnetização da ponta. Assim, os contrastes escuros (claros), mostrados nas imagens de MFM (Figuras IV. 18(B) - (D)) revelam que os NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$ estão magnetizados numa direção paralela (antiparalela) à magnetização da ponta (DANTAS et al., 2012-2; FREITAS NETO et al., 2011), como representado pelo polo magnético Sul (Norte) na barra de escala vertical das Figuras IV. 18(A) - (D). Este resultado reforça as evidências obtidas a partir dos espectros AO, em que íons Co^{2+} estão sendo incorporados em NCs de ZnTe.

A Figura IV. 19 mostra difratogramas de raios-X (DRX) das amostras vítreas contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$, com $x = 0,000$, $x = 0,005$, $x = 0,050$ e $x = 0,800$. Para todas as amostras, observa-se picos de difração orientados ao longo dos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1), típicos de ZnTe com estrutura *zincblende* (ZB) (JCPDS: 15-0746) (LIN et al., 2012). Além desses, ressaltam-se picos característicos de Te com estrutura trigonal (JCPDS: 36-1452) e TeO_2 com estrutura tetragonal (JCPDS: 11-0693), como já mencionado e discutido anteriormente na Seção IV. 2.

Os picos característicos de DRX orientados ao longo dos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1) das amostras contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$ ($x = 0,000$, 0,005, 0,050, 0,200 e 0,800) permanecem na mesma posição. Esta observação é uma comprovação clara de que, a incorporação substitucional de íons Co^{2+} em NCs de ZnTe, não altera o parâmetro de rede e, portanto, a estrutura cristalina desses NCs permanece inalterada. Este resultado já é esperado, e está em excelente acordo com o que foi observado a partir das imagens de MET, uma vez que os raios iônicos de Zn^{2+} e Co^{2+} não são muito diferentes.

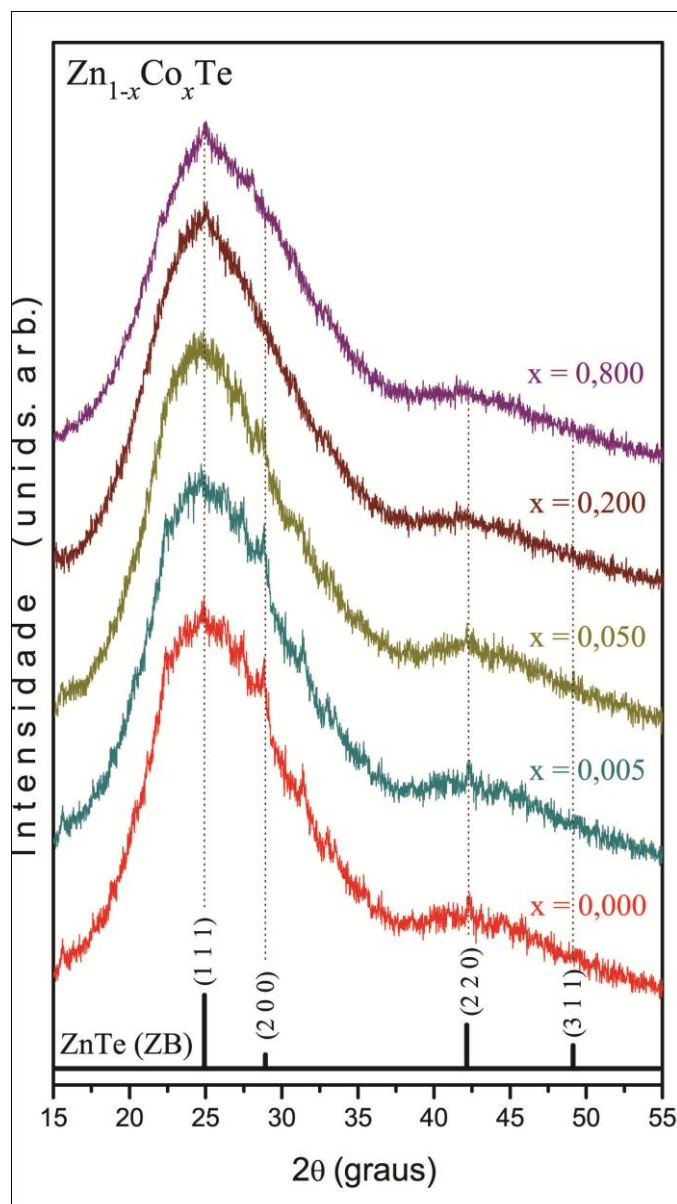


Figura IV. 19. Difratogramas de raios-X (DRX) de amostras vítreas contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$, com $x = 0,000$, $x = 0,005$, $x = 0,050$, $x = 0,200$ e $x = 0,800$. O cartão padrão da fase *zincblende* (ZB) de ZnTe foi colocado para comparação.

Nos difratogramas de raios-X, observa-se, também, com o aumento da concentração de Co, um alargamento da banda na região em torno de $20 < 2\theta < 30$ graus, característica de sistemas amorfos. Esse efeito está relacionado à desordem causada pelos íons Co^{2+} no meio vítreo hospedeiro, e está em acordo com o que foi observado nos espectros AO, uma vez que a dispersão desses íons Co^{2+} na matriz vítrea PZABP, provavelmente causou alguma distorção nesse meio vítreo.

Em conclusão, NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$ foram crescidos com sucesso na matriz vítrea PZABP, sintetizada pelo método de fusão, após submetê-la a um tratamento térmico

apropriado. As propriedades físicas desses NCs foram estudadas por AO, MET, MFA/MFM e DRX. Os espectros AO, analisados com base na TCC, evidenciaram que íons Co^{2+} estão incorporados em sítios tetraédricos de NCs de ZnTe e, em altas concentrações são dispersos na matriz vítrea, devido às transições características desses íons na região espectral do visível e infravermelho próximo. A partir das imagens de MET e MFA, determinou-se o diâmetro médio dos NCs (PQs e NCs *bulk*), uma vez que o diâmetro dos PQs está em bom acordo com o estimado pelo modelo AME, a partir dos espectros AO. Além disso, a partir de imagens de MET, observa-se a formação de NCs de $\text{Zn}_{0,995}\text{Co}_{0,005}\text{Te}$ e $\text{Zn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Te}$, praticamente, com a mesma distância interplanar que a dos NCs de ZnTe ($x = 0,000$) na estrutura ZB. Isto sugere invariância no parâmetro de rede dos NCs, com a incorporação de íons Co^{2+} . Este resultado já é esperado, e está em bom acordo com o que foi observado a partir dos difratogramas de raios-X (DRX), uma vez que os raios iônicos de Zn^{2+} e Co^{2+} não são muito diferentes. Nos difratogramas de raios-X observa-se, também, que íons Co^{2+} causaram desordem no meio vítreo hospedeiro. As imagens de MFM mostram que as amostras, contendo íons magnéticos, respondem magneticamente quando induzidas pela magnetização da sonda. Este resultado é mais uma prova da incorporação substitucional de íons Co^{2+} em NCs de ZnTe.

REFERÊNCIAS

- (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 (2005).
- (AHMED et al., 2014) AHMED, M. A.; EL-SAYED RADY, K.; EL-SHOKROFY, K. M.; ARAIS, A. A.; SHAMS, M. S. *Materials Sciences and Applications*, **5**, 932-942 (2014).
- Alfa Aesar Research Chemicals, Metals and Materials. Sellex inc.,[S. d.].
- (ALTSHULER e KOZIREV, 1964) ALTSHULER, S. A. e KOZIREV, B. M.; Electron Paramagnetic Resonance. Academic, New York, 1964.
- (ASHCROFT e MERMIN, 1976) ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Solid State Physics, Thonson, 1976.
- (ATKINS et al., 2006) ATKINS, P.; OVERTON, T.; ROURKE, J.; WELLER, M.; ARMSTRONG, F.; SALVADOR, P.; HAGERMAN, M.; SPIRO, T.; STIEFEL, E. *Shriver & Atkins Inorganic Chemistry*. New York: W.H. Freeman and Company, 478–483 (2006).
- (BEAULAC et al., 2008) BEAULAC, R.; Archer, P. I.; OCHSENBEIN, S. T.; GAMELIN, D. R. *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 3873–3891 (2008).
- (BEAULAC et al., 2010) BEAULAC, R.; OCHSENBEIN, 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).
- (BEERMANN et al., 2006) BEERMANN, P. A. G.; MCGARVEY, B. R.; SKADTCHENKO, B. O.; MURALIDHARAN, S.; SUNG, R. C. W. J. *Nanopart. Res.*, **8**, 235 (2006).
- (BHATTACHARYYA et al., 2009) BHATTACHARYYA, S.; ZITOUN, D.; ESTRIN, Y.; MOSHE, O.; RICH, D. H.; GEDANKEN, A. *Chem. Mater.*, **21**, 326-335 (2009).
- (BLACHNIK et al., 1999) BLACHNIK, R.; CHU, J.; GALAZKA, R. R.; GEURTS, J.; GUTOWSKI, J.; HÖNERLAGE, B.; HOFMANN, D.; KOSSUT, J.; LÉVY, R.; MICHLER, P.; NEUKIRCH, U.; STORY, T.; STRAUCH, D.; WAAG, A. Semiconductors: II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds., **41B**, 1-4 (1999).

- (BRAHMAM et al., 2004) BRAHMAM, K. V.; REDDY, D. R.; REDDY, B. K. *Spectrochimica Acta Part A*, **60**, 741–745 (2004).
- (BRUS, 1984) BRUS, L. E. *Journal of Chemical Physics*, **80** (9), 4403 - 5409 (1984).
- (BRUSTOLON e GIAMELLO, 2009) BRUSTOLON, M.; GIAMELLO, E.; *Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioner's Toolkit*. New Jersey: Wiley, 2009.
- (BUHRO et al., 2003) BUHRO, W. E.; COLVIN, V. L. *Nature Materials*, **2**, 138-139 (2003).
- (BURNS, 1993) BURNS, R. G. *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*. Cambridge University Press: Cambridge, UK, Second Edition ed., 1993.
- (CAO, 2011) CAO, Y. L. et al., *Opt. Express.*, **19**, 6100 (2011).
- (CATÁLOGO SPM-9600 – Shimadzu) Disponível em < <http://www.shimadzu.com> >; Acesso em: 15 mai. 2015.
- (CHEMAM et al., 2004) CHEMAM, R.; BOUABELLOU, A.; GROB, J. J.; MULLER, D.; SCHMERBER, G. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **216**, 116–120 (2004).
- (COEY, 2009) COEY, J. M. D. *Magnetism and Magnetic Materials*. Trinity College, Dublin (2009).
- (COZAR et al., 2011) COZAR, O.; BRATU, I.; SZABÓ, L.; COZAR, I. B.; CHIS, V.; DAVID, L. *Journal of Molecular Structure*, **993**, 397 (2011).
- (CULLITY e GRAHAM, 2009) CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. IEEE Press, Wiley, 2 ed., 2009.
- (DANTAS et al., 2003) DANTAS, N. O.; FANYAO, Q.; DAUD, S. P.; ALCALDE, A. M.; ALMEIDA, C. G.; DINIZ NETO, O. O; MORAIS, P. C. *Microelectronics Journal*, **34**, 471-473 (2003).
- (DANTAS et al., 2008) DANTAS, N. O.; NETO, E. S. F.; SILVA, R. S.; JESUS, D. R.; PELEGRINI, F. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 193115-3 (2008).

(DANTAS et al., 2010) DANTAS, N. O.; FREITAS NETO, E. S.; SILVA, R. S. *Diluted Magnetic Semiconductor Nanocrystals in Glass Matrix*, Cap. 6, Hard cover, 2010. ISBN: 978-953-307-126-8.

(DANTAS et al., 2010) DANTAS, N. O.; SILVA, A. S.; SILVA, S. W.; MORAIS, P. C.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; MARQUES, G. E. *Chem. Phys. Lett.*, **500**, 46-48 (2010).

(DANTAS et al., 2012) DANTAS, N. O.; SILVA, A. S.; AYTA, W. E. F.; SILVA, S. W.; MORAIS, P. C.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; MARQUES, G. E. *Chem. Phys. Lett.*, **541**, 44-48 (2012).

(DANTAS el al., 2012-1) DANTAS, N. O.; SILVA, A. S.; SILVA, A. C. A.; E. S. *Atomic and Magnetic Force Microscopy of Semiconductor and Semimagnetic Nanocrystals Grown in Colloidal Solutions and Glass Matrices*. In: Akira Tanaka and Botan Nakamura. (Org.). *Optical Imaging: Technology, Methods and Applications*. 1ed. Hauppauge New York: Nova Science Publishers, v. 1, p. 109-132 (2012).

(DANTAS el al., 2012-2) DANTAS, N. O.; *Carrier Dynamics and Magneto-Optical Properties of $Cd_{1-x}Mn_xS$ Nanoparticles*. 1ed. p. 1-28 (2012).

(DANTAS el al., 2012-3) DANTAS, N. O.; *Optical, Magnetic, and Structural Properties of Semiconductor and Semimagnetic Nanocrystals*. 1ed. v. 1, p. 61-80 (2012).

(DANTAS et al., 2012-4) DANTAS, N. O.; SILVA, A. S.; NETO, E. S. F.; LOURENÇO, S. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 3520-3529 (2012).

(DANTAS el al., 2014) LOURENCO, S. A.; DANTAS, N. O.; SILVA, R. S. *On Synthesis, Optical and magnetic Properties of Semimagnetic Nanocrystals Growth in Glass Matrix*. In: Professor Julian Maria Gonzalez Estevez, University of the Basque Country, San Sebastián, Spain. (Org.). *Nanomagnetism*. 1ed. San Sebastián, Spain: One Central Press (OCP), v. 1, p. 53-73 (2014).

(DANTAS el al., 2015) DANTAS, N. O.; SILVA, A. S.; SILVA, A. C. A.; FREITAS NETO, E. S. *Scanning Probe Microscopies of Semiconductor and Semimagnetic Nanocrystals*. *Advances in Laser and Optics Research*. 1ed. New York: Nova Science Publishers, v. 11, p. 73-96 (2015).

- (DEVAMI et al., 2011) DEVAMI, K.; KANG, D.; LEE, J. S.; MEYYAPPAN, M. *Chem. Phys. Lett.*, **504**, 62–66 (2011).
- (DIETL et al., 2014) DIETL, T.; OHNO, H. *Rev. Mod. Phys.*, **86**, 187–251 (2014).
- (DING et al., 2011) DING, Y.; LIANG, L. B.; LI, M.; HE, D. F.; XU, L.; WANG, P.; YU, X. *F. Nanscale Research Letters*, **6**, 119 (2011).
- (EATON et al., 2010) EATON, P.; WEST, P. *Atomic Force Microscopy*; Oxford University Press Inc.: New York, NY, 2010.
- (EFROS e EFROS, 1982) EFROS, A. L.; EFROS, A. L. *Soviet Physics of Semiconductors*, **16**, 772 (1982).
- (EISBERG e RESNICK, 1994) EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica*. Campus, 9 ed., 1994.
- (ERSCHING et al., 2009) ERSCHING, K.; CAMPOS, C. E. M.; LIMA, J. C.; GRANDI, T. A.; SOUZA, S. M.; SILVA, D. L.; PIZANI, P. S. *J. Appl. Phys.*, **105**, 123532 (2009).
- (FARIAS, 2009) FARIAS, R. F. *Química de Coordenação - Fundamentos e Atualidades*. Editora Átomo, 2 ed., 2009.
- (FIGGIS, 1966) FIGGIS, B. N. *Introduction to Ligand Fields*, 1 ed, New York: Intersciences Publishers, 1966.
- (FREITAS NETO et al., 2011) 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** (8), 1660 (2011).
- (FREITAS NETO et al., 2013) FREITAS NETO, E. S.; SILVA, A. C. A.; da SILVA, S. W.; MORAIS, P. C.; GÓMEZ, J. A.; BAFFA, O.; DANTAS, N. O. *J. Raman Spectrosc.*, **44**, 1022 (2013).
- (FURDYNA e 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).

(GACEM et al., 2009) GACEM, L.; ARTEMENKO, A.; OUADJAOUT, D.; CHAMINADE, J. P.; GARCIA, A.; POLLET, M.; VIRAPHONG, O. *Solid State Sci.*, **11**, 1854 (2009).

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

(GFROERER, 2000) GFROERER, T. H. Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces. Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2000.

(GHOSHAL e KUMAR, 2008) GHOSHAL, S.; KUMAR, P. S. A. *J. Magn. Mater.*, **320** (12), L93 (2008).

(GRAHN, 1999) GRAHN, H. T. Introduction to Semiconductor Physics. New York: World Scientific Publishing, 1999.

(GRIFFITHS, 2004) GRIFFITHS, D. J.; Introduction to Quantum Mechanics, Prentice Hall, 2004.

(HARRIS e BERTOLUCCI, 1978) HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. Symetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy. Courier Corporation, 1978.

(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).

(HENDERSON e IMBUSCH, 1989) HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. Clarendon Press Oxford, 48-76 (1989).

(HENDRYCH, 2007) HENDRYCH, A.; KUBINEK, R.; ZHUKOV, A. V.; Modern Research and Educational Topics in Microscopy, 2007. Disponível em: <<http://www.formatex.org/microscopy>>. Acesso em: 13 fev. 2014.

(HORMANN e SHAW, 1987) HORMANN, A. L.; SHAW, C. F. J. *Chem. Educ.*, **64**, 918 (1987).

(HOUSECROFT, 2013) HOUSECROFT, C. E. Química Inorgânica. LTC, v. 2, 4 ed., 2013.

- (ISHIZAKI et al., 2004) ISHIZAKI, T.; OHTOMO, T.; SAKAMOTO Y.; FUWA, A. *Materials Transactions*, **45**, 277-280 (2004).
- (IU et al., 2014) LIU, B.; HU, X.; XU, H.; LUO, W.; SUN, Y.; HUANG, Y. *Scientific Reports*, **4**, 4229 (2014).
- (JAYANTI et al., 2007) JAYANTI, K.; CHAWLA, S.; CHANDER, H.; HARANATH, D. *Cryst. Res. Technol.*, **4**, 976-982 (2007).
- (JUN et al., 2002) JUN, Y. W.; JUNG, Y. Y.; CHEON, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 615-619 (2002).
- (KACMAN, 2001) KACMAN, P. Spin interactions in diluted magnetic semiconductors and magnetic semiconductor structures. *Semicond. Sci. Technol.* **16**, R25 (2001).
- (KITTEL, 1968) KITTEL, C. *Introdução à física do estado sólido*. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- (KORBUTYAK et al., 2007) KORBUTYAK, D. V.; VAKHNYAK, N. D.; TSUTSURA, D. I.; PIHUR, O. M.; PELESHCHAK, R. M. *Ukr. J. Phys.*, **52**, 378-381 (2007).
- (KUMAR et al., 2012) KUMAR, A. V. R.; RAO, C. S.; RAO, N. N.; KUMAR, V. R.; KITYK, I.V.; VEERAAIAH, N. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **358**, 1278–1286 (2012).
- (LAKOWICZ, 2006) LAKOWICZ, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer, 3 ed., 2006.
- (LAKSHMI et al., 2009) LAKSHMI, P. V. B.; RANGANATHAN, B.; RAJKUMAR, N.; RAMACHANDRAN, K. *Int. J. Mod. Phys. B*, **23**, 3221-3229 (2009).
- (LI et al., 2009) LI, J. J.; HAO, W. C.; XU, H. Z.; WANG, T. M. *J. Appl. Phys.*, **105** (5) (2009).
- (LIN et al., 2012) LIN, Y. W.; CHEN, W. J.; LU, J. Y.; CHANG, Y. H.; LIANG, C. T.; CHEN, Y. F.; LU, J. Y. *Nanoscale Research Letters*, **7**, 401 (2012).
- (LIU et al., 2008) LIU, Z.; YAMAZAKI, T.; SHEN, Y.; KIKUTA, T.; NAKATANI, N. *Japanese Journal of Applied Physics*, **47**, 771–774 (2008).

(LOPES, 2005) LOPES, J. L. A estrutura quântica da matéria: do átomo pré-socrático às partículas elementares. 3 ed. ver. ampl. – Rio de Janeiro: Editora UFRJ, 2005.

(LOURENÇO, SILVA et al., 2015) LOURENÇO, S. A.; Silva, R. S.; Silva, A. C. A.; Dantas, N. O. *J. Phys. Chem. C*, **119**, 13277 (2015).

(LUO et al., 2006) LUO, M.; GARCES, N. Y. ; GILES, N. C.; ROY, U. N.; CUI, Y.; BURGER, A. *Journal of Applied Physics*, **99**, 073709 (2006).

(LUO et al., 2008) LUO, J.; ZHU, H. T.; FAN, H. M.; LIANG, J. K.; SHI, H. L.; RAO, G. H.; LI, J. B.; DU, Z. M.; SHEN, Z. X. *The Journal Physical Chemistry C Letters*, **112**, 12594–12598 (2008).

(MANNA et al., 2000) MANNA, L.; SCHER, E. C.; ALIVISATOS, A. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12700–12706 (2000).

(MARGEAT et al., 1998) MARGEAT, E.; GRIMELLEC, C. L.; ROYER, C. A. *Biophys.*, **75**, 2712 (1998).

(MILANKOVIC et al., 2012) MILANKOVIC, A. M.; PAVIC, L.; SRILATHA, K.; RAO, C. S.; SRIKUMAR, T.; GANDHI, Y.; VEERAIAH, N. *Journal of Applied Physics*, **111**, 013714 (2012).

(MOCHIZUKI et al., 1990) MOCHIZUKI, S.; PIRIOU, B.; DEXPERT-GHYS, J. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2**, 5225-5232 (1990).

(MOGUS-MILANKOVIC et al., 2012) MOGUS-MILANKOVIC, A.; PAVIC, L.; SRILATHA, K.; RAO, C. S.; SRIKUMAR, T.; GANDHI, Y.; VEERAIAH, N.; *J. Appl. Phys.*, **111**, 013714 (2012).

(MURALI et al., 2005) MURALI, A.; CHAKRADHAR, R. P. S.; RAO, J. K. *Physica B*, **358**, 19-26 (2005).

(NA et al., 2006) NA, C. W.; HAN, D. S.; KIM, D. S.; KANG, Y. J.; PARK, J.; OH, D. K.; KIM, K. S.; KIM, D. J. *Phys. Chem. B*, **110**, 6699-1704 (2006).

(NAG et al., 2010) NAG, A.; CHERIAN, R.; MAHADEVAN, P.; GOPAL, A. V.; HAZARIKA, A.; MOHAN, A.; VENGURLEKAR, A. S.; SARMA, D. D. J. *Phys. Chem C*, **114**, 18323-18329 (2010).

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

(NATAF et al., 2012) NATAF, L.; RODRIGUEZ, F.; VALIENTE, R., *Phys. Rev. B*, **86** (2012).

(NEVES, 2008) NEVES, P. C. P. *Introdução à mineralogia prática*. Canoas: ULBRA. 2ª ed., 2008.

(NOBEL LECTURES, 1967) NOBEL LECTURES, *Physics 1901-1921*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1967. Disponível em <http://www.nobelprize.org/nobel>> Acesso em: 15 mai. 2015.

(NOGINOV et al., 1999) NOGINOV, M. A.; LOUTTS, G. B. *J. Opt. Soc. Am. B*, **16**, 3-11 (1999).

(NORRIS et al., 2001) NORRIS, D. J.; YAO, N.; CHARNOCK, F. T.; KENNEDY, T. A. *Nano Lett.*, **1**, 3-7 (2001).

(OGALE, 2010) OGALE, S. B. *Adv. Mater.*, **22**, 3125-3155 (2010).

(ORCHIN et al., 2005) ORCHIN, M.; MACOMBER, R. S.; PINHAS, A.; WILSON, R. M. *Atomic Orbital Theory.*, Wiley Online Library, 2005. Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/>> Acesso em: 04 jun. 2015.

(PANDEY et al., 2013) PANDEY, B. K.; SHAHI, A. K.; GOPAL, R. *Applied Surface Science*, **283**, 430-437 (2013).

(PANKHURST et al., 2009) PANKHURST, Q. A.; CONNOLLY, J.; JONES, S. K.; DOBSON, J. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**, R167 (2003);

(PATEL et al., 2011) PATEL, S. P.; PIVIN, J. C.; CHAWLA, A. K.; CHANDRA, R.; KANJILAL, D.; KUMAR, L. *J. Magn. Mater.*, **323** (22), 2734 (2011).

(PENG et al., 2000) PENG, X.; MANNA, L.; YANG, W.; WICKHAM, J.; SCHER, E.; KADAVANICH, A.; ALIVISATOS, A. P. *Nature*, **404**, 59–61 (2000).

(PRIERO, 1998) PRIERO, R. E. M. Dinâmica de Femtossegundos em Pontos Quânticos de CdTe. Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 1998.

(RAMAN, 1928) RAMAN, C. V. *Indian J. Phys.*, **2**, 387 (1928).

(RAO et al., 2009) RAO, J. L. ; KESAVULU, C. R.; MURALIDHARA, R.S.; ANAVEKAR, R.V.; CHAKRADHAR, R. P. S. *J. Alloys Comp.*, **486**, 46 (2009).

(REYNOSO, 1996) REYNOSO, V. C. R. Estudo do Controle do Crescimento de Nanoestruturas Semicondutoras do tipo CdTe e $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ em Matrizes Vítreas Borosilicatos. Tese (Doutorado em Física), Unicamp, 1996.

(REZENDE, 1996) REZENDE, S. M. A Física de materiais e dispositivos eletrônicos. Editora da Universidade Federal de Pernambuco, 1996.

(SAKURAI, 1994) SAKURAI, J. J. Modern quantum mechanics. University of California, Los Angeles, Addison Wesley, 1994.

(SAPRA et al., 2002) SAPRA, S.; SARMA, D. D.; SANVITO, S.; HILL, N. A. *Nano Lett.*, **2**, 605-608 (2002).

(SEN et al., 2003) SEN, W.; WEN-ZHONG, S.; HIROSHI, O.; QI-XIN, G. *Chin. Phys.*, **12**, 1026-07 (2003).

(SILVA et al., 2007) SILVA, R. S.; MORAIS, P. C.; SULLASI, H. S. L.; AYTA, W. E. F.; QU, F.; DANTAS, N. O. *IEEE Trans. Magn.*, **43**, 3124-3126 (2007).

(SILVA, 2008) SILVA, R. S. Síntese e Estudo das Propriedades Ópticas e Magnéticas de Pontos Quânticos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ Crescidos em Matrizes Vítreas. Tese de Doutorado (Doutorado em Física). Universidade de Brasília (UNB), 2008.

(SILVA, 2012) SILVA, A. S. Crescimento, Caracterizações e Estudo de Nanocristais de ZnTe e $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ em Matrizes Vítreas. Dissertação (Mestrado em Física). Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia (UFU), 2012.

(SINGH et al., 2012) SINGH, S.; FITZSIMMONS, M. R.; JEEN, H.; BISWAS, A.; HAWLEY, M. E. *Appl. Phys. Lett.*, **101** (2) (2012).

(SOUTO, 2006) SOUTO, E. S. Propriedades de Spintrônica do Gás de Elétrons e Dinâmica do Íon Mn em Nano Estruturas Semicondutoras Magnéticas. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física, Universidade de Brasília (UnB), 2006.

(TARTAKOVSKII, 2012) TARTAKOVSKII, A.; Quantum Dots; Optics, Electron Transport and Future Applications, Cambridge University Press, 2012.

(TIPLER e LLEWELLYN, 2001) TIPLER, P. A.; Llewellyn, R. A. Física Moderna. 3 ed Rio de Janeiro: LTC, 2001.

(TORRES et al., 2007) TORRES, F. J.; RODRIGUEZ- MENDOZA, U. R.; LAVIN, V.; de SOLA, E. R.; Alarcon, J. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **353**, 44-46 (2007).

(TSUDA, 1994) TSUDA, S. Espectroscopia de Femtossegundos em Vidros Dopados com $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ e Pontos Quânticos de CdTe. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), 1994.

(VALLIERES et al., 2007) VALLIERES, K.; CHEVALLIER, P.; SARRA-BOURNETT, C.; TURGEON, S.; LAROCHE, G. AFM Imaging of Immobilized Fibronectin: Does the Surface Conjugation Scheme Affect the Protein Orientation/Conformation. *Langmuir*, **23**, 9745 (2007).

(VAZ et al., 2012) VAZ, C. A. F.; MOUTAFIS, C.; QUITMANN, C.; RAABE, J. *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 083114 (2012).

(WAN et al., 2014) WAN, M. H.; WONG, P. S.; HUSSIN, R.; LINTANG, H. O.; ENDUD, S. *Journal of Alloys and Compounds*, **595**, 39-45 (2014).

(WANG et al., 2007) WANG, H.; LU, Z.; QIAN, D.; ZHANG, Y. W. *Nanotechnology*, **18**, 115616 (2007).

(WEI et al., 2005) WEI, M.; KONISHI, Y.; ZHOU, H.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H.; *Nanotechnology*, **16**, 245-249 (2005).

(WEIL e BOLTON, 2007) WEIL, J. A.; BOLTON, J. R. *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*. New Jersey: Wiley, 2007.

(WILLIAMS, 1996) WILLIAMS, D. B. *The Transmission Electron Microscope*, Springer (1996).

(WOJNAR et al., 2012) WOJNAR, P.; JANIK, E.; BACZEWSKI, L. T.; KRET, S.; DYNOWSKA, E.; WOJCIECHOWSKI, T.; SUFFCZYNSKI, J.; PAPIERSKA, J.; KOSSACKI, P.; KARCZEWSKI, G.; KOSSUT, J.; WOJTOWICZ, T. *Nano Lett.*, **12**, 3404-3409 (2012).

(WOLF e TREGER, 2000) WOLF, S. A., TREGER, D., *IEE Trans. Magn.*, 36, 2748 (2000)(KAPON, 1999) KAPON, E. *Semiconductor Lasers: Materials and Structures*. Lusanne: Academic Press, 1999.

(WOLF et al., 2001) WOLF, S. A.; AWSCHALOM, D. D.; BUHRMAN, R. A.; DAUGHTON, J. M.; von MOLNAR, S.; ROUKES, M. L.; CHTCHELKANOVA, A. Y.; TREGER, D. M. *Science*, **294**, 1488–1495 (2001).

(WU et al. 2014) WU, K.; JIANG, J.; TANG, K.; GU, S.; YE, J.; ZHU, S.; LU, K.; ZHOU, M.; XU, R. ZHANG, M.; ZHENG, Y. *J. Magn. Magn. Mater.*, **355**, 51-57 (2014).

(WU et al., 2005) WU, S.; REN, Z. Q.; SHEN, W. Z.; OGAWA, H.; GUO, Q. X. *Appl. Surface Science*, **249**, 216 (2005).

(XI e LAI, 2012) XI, N.; LAI, K. *Nano Optoelectronic Sensors and Devices: Nanophotonics from Design to Manufacturing*. Watthan: Elsevier, Micro & Nano Technologies Series, 2012.

(XUE et al., 2012) XUE, F.; BI, N.; LIANG, J.; HAN, H. *Journal of Nanomaterials*, **2012**, 751519 (2012).

(YAO et al., 2014) YAO, B.; WANG, P.; WANG, S.; ZHANG, M. *Cryst. Eng. Comm.*, **16**, 2584-2588 (2014).

(YU et al., 2001) YU, Y.-M.; NAM, S.; LEE, K.-S.; CHOI, Y. D.; BYUNGSUNG, O. *J. Appl. Phys.*, **90**, 807-812 (2001).

(ZANETE, 2010) ZANETTE, S. I. Introdução à Microscopia de Força Atômica. São Paulo: Livraria da Física, 2010.

(ZHANG et al., 2008) ZHANG, J.; SUN, K.; KUMBHAR, A.; FANG, J. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 5454–5458 (2008).

(ZHAO et al., 2006) ZHAO, L.; ZHANG, B.; PANG, Q.; YANG, S.; ZHANG, X.; GE, W.; WANG, J. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 092111 (2006).

(ZHOU et al., 2006) ZHOU, H.; HOFMANN, D. M.; ALVES, H. R.; MEYER, B. K. *J. Appl. Phys.*, **99**, 103502-4 (2006).

<<http://www.moderna.com.br>> Acesso em: 15 jan. 2015.

<<http://minerva.mlib.cnr.it>> Acesso em: 15 jan. 2015.

<<http://profvicenteneto.blogspot.com.br>> Acesso em: 15 mai. 2015.

<<http://pt.slideshare.net/mahboeb/t-sdiagram>> Acesso em: 15 mai. 2015.

<<http://www.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas>> Acesso em: 08 jun. 2015.

<<http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/GaN/bandstr.html>> Acesso em: 08 jun. 2015.

<<http://www.quimitube.com>> Acesso em: 15 jan. 2015.

<<http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/Tanabe-Sugano/TanSug>> Acesso em: 15 jan. 2015.

<<https://icsd.fiz-karlsruhe.de>> Acesso em: 02 fev. 2015.

CAPÍTULO V

V. CONCLUSÕES

Esta Tese apresenta o estudo das propriedades ópticas, morfológicas, estruturais e magnéticas de NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{Te}$ ($\text{A} = \text{Mn}; \text{Co}$), crescidos no sistema vítreo PZABP ($\text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{PbO}$) sintetizado pelo método de fusão, após submetê-lo a tratamento térmico apropriado. Este estudo foi motivado devido às possíveis aplicações desses NCs na área de nanotecnologia. Várias técnicas experimentais, tais como absorção óptica (AO), fotoluminescência (FL), espalhamento Raman (ER), microscopia de força atômica/magnética (MFA/MFM), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X (DRX), magnetometria de amostra vibrante (MAV) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e, também, a teoria do campo cristalino (TCC), foram utilizadas neste estudo a fim de obter um entendimento compreensivo das referidas propriedades desses NCs, visando orientar as suas possíveis aplicações nanotecnológicas.

Investigou-se nanocristais de ZnTe dopados com Mn ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) crescidos na matriz vítrea PZABP, confirmando o comportamento paramagnético desses NCs à temperatura ambiente. Experimentos à temperatura ambiente revelaram o tamanho dos NCs, o crescimento da magnetização e o comportamento da susceptibilidade magnética em função da concentração de íons Mn^{2+} . Em baixas concentrações, os elétrons *sp* do átomo da rede semicondutora de ZnTe interagem com os elétrons do átomo de Mn, resultando na interação de troca *sp-d*, que provoca um pequeno aumento na susceptibilidade magnética; em concentrações mais elevadas de Mn, a interação de troca *d-d* entre átomos de Mn domina a interação de troca *sp-d*, o que resulta em um aumento abrupto da susceptibilidade. Essa observação confirma o estado paramagnético de NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, à temperatura ambiente. A origem do paramagnetismo dessas estruturas, em nanoescala, é devido a existência de íons Mn^{2+} na estrutura semicondutora de NCs de ZnTe, sugerindo que íons Zn^{2+} são substituídos por íons Mn^{2+} . Os espectros RPE exibem o bem conhecido sexteto de linhas hiperfinas de íons Mn^{2+} , uma vez que amostras com baixas concentrações de Mn revelaram a presença de íons Mn^{2+} no interior e próximos à superfície dos NCs de ZnTe. Essas são a melhor prova da presença de íons Mn^{2+} incorporados substitucionalmente em NCs, ou seja, a explicação conclusiva para o comportamento paramagnético de NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Confirmou-se a incorporação de íons Mn^{2+} até seu limite de solubilidade nominal ($x =$

0,100) em NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Acima dessa concentração, observou-se a formação de NCs de óxido de manganês, tais como MnO e MnO_2 , uma vez que a taxa de nucleação para a formação desses NCs é maior que a de NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, em altas concentrações. Essa observação é obtida a partir dos espectros AO, analisados com base na teoria de campo cristalino (TCC), DRX, MET e Raman. Medidas de FL, além de comprovar esses resultados, mostram a sintonização da energia de emissão relacionada à transição $^4\text{T}_1(^4\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_1(^6\text{S})$ de íons Mn^{2+} , do laranja ao infravermelho próximo, em função da concentração. Isso foi possível devido à mudança do campo cristalino local, em que o íon Mn^{2+} está inserido. Esse efeito é muito interessante para aplicações em dispositivos luminescentes.

A partir dos espectros AO, analisados com base na TCC, evidenciou-se que íons Co^{2+} são incorporados substitucionalmente em sítios tetraédricos de ZnTe , devido às transições características desses íons na região espectral do visível e infravermelho próximo. A partir das imagens de MET, observa-se a formação de NCs de $\text{Zn}_{0,995}\text{Co}_{0,005}\text{Te}$ e $\text{Zn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Te}$, praticamente, com a mesma distância interplanar que a dos NCs de ZnTe ($x = 0,000$) na estrutura ZB. Isto sugere invariância no parâmetro de rede dos NCs, com a incorporação substitucional. Este resultado já é esperado, e está de acordo com o que foi observado a partir dos difratogramas de raios-X (DRX), uma vez que os raios iônicos de Zn^{2+} e Co^{2+} não são muito diferentes. Nesses difratogramas observa-se, também, que íons Co^{2+} causaram desordem no meio vítreo hospedeiro. As imagens de MFM mostraram que as amostras, contendo íons magnéticos, respondem magneticamente quando induzidas pela magnetização da sonda. Este resultado é mais uma prova da incorporação substitucional de íons Co^{2+} em NCs de ZnTe . O crescimento de NCs de ZnTe dopados com Co^{2+} , em uma matriz vítrea, ainda não foi relatado na literatura.

Enfatizamos que todos esses resultados podem ter impactos sobre possíveis aplicações nanotecnológicas que requerem a manipulação de diversas propriedades dos nanocristais.

Lista de Artigos Publicados e Submetidos desta Tese de Doutorado

- Artigo Publicado:

- Paramagnetic behavior at room temperature of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ nanocrystals grown in a phosphate glass matrix by the fusion method.
Alessandra S. Silva, Adolfo Franco Jr., Fernando Pelegrini, Noelio O. Dantas. *Journal of Alloys and Compounds* 647 (2015) 637-643.

- Artigos Submetidos:

- Solubility limit of Mn^{2+} ions in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ nanocrystals grown within an ultraviolet-transparent glass template.
Alessandra S. Silva, Sebastião W. Silva, Paulo C. Morais, Noelio O. Dantas.
Submetido na *Journal of Alloys and Compounds*.
- Mn concentration-dependent tuning of Mn^{2+} *d* emission of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ nanocrystals grown in a glass system.
Alessandra dos Santos Silva, Sidney Alves Lourenço, Noelio Oliveira Dantas.
Submetido na *Journal of Physical Chemistry Letters*.

- Artigo em Fase de Submissão:

- Evidência da Formação de Nanocristais de ZnTe Dopados com Co em uma matriz vítrea.

Futuros Trabalhos

- Estudar as propriedades luminescentes das amostras vítreas contendo NCs de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$ a partir da técnica de fotoluminescência (FL), e correlacionar, com base na

TCC, as transições de emissão com as transições de absorção características, observadas a partir dos espectros AO.

- Crescer SMD quaternários como, por exemplo, $\text{Zn}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Co}_x\text{Te}$ (e vários outros), e aplicar a TCC para estudar as transições características de cada metal de transição, bem como processos de transferência de energia.
- Dopar NCs de ZnTe com outros íons metais de transição como Cu, Cr, Ni, Sc, Ti, V e Fe e estudar suas propriedades físicas.
- Crescer outros NCs de sais de zinco, tais como ZnS e ZnSe, na matriz vítrea PZABP, devido a mesma ser transparente ao UV próximo, bem como dopados com metais de transição.