

Ricardo Souza da Silva

SISBI/UFU



1000218895

Crescimento, Caracterização Óptica e Estrutural e Estudo de Pontos
Quânticos Semicondutores de PbS e PbSe em Matrizes Vítreas

Uberlândia, 30 de Julho de 2004

Universidade Federal de Uberlândia – UFU
FAFIS

5/011
53
35250
TEC/MEM

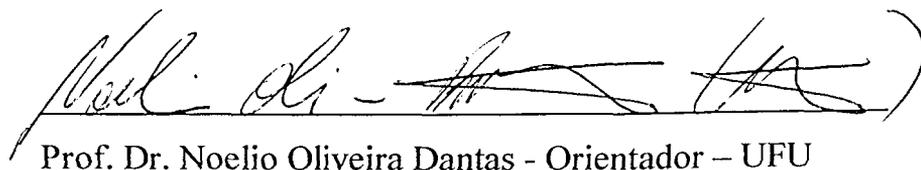
Crescimento, Caracterização Óptica e Estrutural e Estudo de Pontos
Quânticos Semicondutores de PbS e PbSe em Matrizes Vítreas

*Dissertação apresentada para obtenção
do título de Mestre em Física pela
Universidade Federal de Uberlândia, sob
orientação do Prof. Dr. Noelio Oliveira
Dantas.*

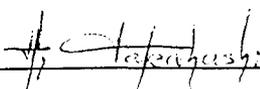
Uberlândia, 30 de Julho de 2004

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE RICARDO SOUZA DA SILVA, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 30/07/2004.

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas - Orientador – UFU


Prof. Dr. Paulo César de Moraes – UNB


Prof. Dr. Eduardo Kojoy Takahashi – UFU

Este trabalho contou com o apoio financeiro da CAPES, FAPEMIG e CNPq.

A minha família, por todo apoio e companheirismo.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas pelo apoio, incentivo, dedicação, interesse, paciência e amizade.

Ao Prof. Dr. Qu Fanyao, por me auxiliar e incentivar durante esse trabalho.

Ao Profs. Dr. Gilmar Eugenio Marques, Dr. Augusto Miguel Alcalde e ao Dr. Silvio Prado, por me ajudarem na elaboração desta Dissertação e dos resultados teóricos aqui utilizados.

Ao Prof. Dr. Shigueo Watanabe, pela disponibilidade do equipamento de Absorção óptica.

Ao Dr. Walter Ayala, pela ajuda nas medidas de Absorção Óptica.

Ao Prof. Dr. Paulo César Moraes, pela disponibilidade do equipamento de Fotoluminescência.

Ao Dr. Adamo, pela ajuda nas medidas de Fotoluminescência e Microluminescência.

Ao Marcio Nascimento, por obter os resultados de Calorimetria Diferencial de Varredura apresentados nesta Dissertação.

Aos amigos conquistados no LNMIS:

Allan, Alex, Bruno, Cássio, Damaso, Daniel, Diego, Djalma, Edmar, Elias, Flávio Augusto, Flávio Guirelli, Frederico, Ginetom, Hanna, Polyana, Rodrigo, Roniere, Samir, Walter, Weiller, Tiago, pela agradável convivência e companheirismo.

Aos amigos conquistados na Graduação e no Mestrado.

Aos Professores da Física, no qual tive a oportunidade de aprender e conviver.

Aos Funcionários da Faculdade de Física:

Agrenor, Ailsson, André, Lúcia, Maria José, Jussara, Rosalia, Rui.

A Deus, pela dádiva da vida.

A todos, o meu respeito e sincero agradecimento.

Lista de Figuras

- Figura 1.1** - Diagrama esquemático representando o espectro de absorção de um 3
semicondutor bulk (linha) e de um ponto quântico (barras).
- Figura 1.2** - Região de controle do Band Gap de vários semicondutores em 5
função do tamanho do ponto quântico. Em \bullet o gap do bulk, em \blacktriangle o
gap de pontos quânticos com raio de 10 nm e em \blacktriangledown gap de pontos
quânticos com raio de 3 nm. As retas tracejadas horizontais
compreendem a região de comunicação óptica.
- Figura 2.1** – Estrutura cristalina do tipo NaCl, que é característica dos sais de 9
chumbo. Os pontos pretos e brancos formam as duas estruturas de
rede do tipo fcc. A figura só mostra 2/3 da rede fcc para pontos
brancos.
- Figura 2.2** – Primeira Zona de Brillouin para a rede cúbica de face centrada. 10
- Figura 2.3** – Estrutura eletrônica calculada, utilizando-se o método LAPW, para 11
o bulk dos compostos PbS, PbSe e PbTe. O ponto Γ corresponde ao
ponto $(0,0,0)2\pi/a$ e o ponto L a $(1,1,1)\pi/a$, sendo a o parâmetro de
rede da estrutura fcc desses materiais.
- Figura 2.4** – Representação dos tipos de densidades de estados que portadores 13
podem apresentar, quando o confinamento passa do contínuo
(bulk), em que os estados de Bloch são quase-livres, até um ponto
quântico, onde são completamente localizados idênticamente ao
que ocorre com portadores em um átomo.

- Figura 2.5** – Funções de Bessel $j_l(x)$ para $l = 0, 1$ e 2 . Os três primeiros zeros, 26 em ordem crescente, determinam os três primeiros estados, que corresponderão as funções com $l = 0$ (1s), $l = 1$ (2p) e $l = 2$ (3d).
- Figura 2.6** – Variação da energia livre ΔG em função do raio (R) das partículas. 30
- Figura 2.7** – Concentração de átomos em função do desenvolvimento do raio de 32 pontos quânticos.
- Figura 3.1** - (a) Forno do DSC com a amostra e a referência. (b) Esquema de 40 funcionamento do DSC.
- Figura 3.2** - Curva de DSC (a) esquemática e (b) para um vidro. 41
- Figura 3.3** – Representação gráfica dos aspectos fundamentais relacionados ao 45 processo de PL.
- Figura 3.4** - (a-d) Recombinação radiativa: a) banda a banda; b) Doador para 46 banda de valência; c) Banda de condução para aceitador; d) Doador para aceitador; e) Recombinação não-radiativa.
- Figura 3.5** – Diagrama esquemático da montagem da Técnica Experimental de 47 Fotoluminescência.
- Figura 3.6** - Diagrama esquemático da montagem da Técnica de Varredura 48 Superficial da Microluminescência (MSST).

- Figura 3.7** - Detalhe da focalização do feixe do laser sobre a superfície da amostra. 49
- Figura 3.8** - Diagrama esquemático de funcionamento do Microscópio de Força Atômica. 51
- Figura 4.1** – Gráficos de DSC das matrizes vítreas B (a) e C (b) não-dopadas. 53
- Figura 4.2** – Gráficos de DSC das matrizes vítreas B (a) e C (b) dopadas com S. 54
- Figura 4.3** – Gráficos de DSC das matrizes vítreas B (a) e C (b) dopadas com Se. 54
- Figura 4.4** – Fotografias da matriz C dopada com S (a) sem tratamento térmico e (b) submetida 500°C por 5 horas. 55
- Figura 4.5** – Fotografias da matriz C dopada com Se (a) sem tratamento térmico e (b) submetida 500°C por 5 horas. 56
- Figura 4.6** - Espectros de absorção óptica, obtidos à temperatura ambiente, de pontos quânticos de (a) PbS e (b) PbSe crescidos na matriz B. 56
- Figura 4.7** - Espectros de absorção óptica, obtidos a temperatura ambiente, de pontos quânticos de (a) PbS e (b) PbSe crescidos na matriz C. 57
- Figura 4.8** – Ajuste gaussiano (linha tracejada) do espectro de absorção óptica de pontos quânticos de (a) PbS e (b) PbSe crescidos na matriz C. 59
- Figura 4.9** – Espectros de fotoluminescência, obtidos à temperatura ambiente, de pontos quânticos de (a) PbS e de (b) PbSe crescidos na matriz C. 61

Figura 4.10 – Espectros de fotoluminescência em função da potência, obtidos à 62 temperatura ambiente, de pontos quânticos de (a) PbS e de (b) PbSe crescidos na matriz C.

Figura 4.11 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura de 63 pontos quânticos de PbS crescidos na matriz C ao ser submetida a 500°C por (a) 3, (b) 5 e (c) 12 horas.

Figura 4.12 - Espectros de fotoluminescência em função da temperatura de 64 pontos quânticos de PbSe crescidos na matriz C ao ser submetida a 500°C por (a) 5 e (b) 12 horas.

Figura 4.13 – Variação da posição do pico de emissão em função da temperatura 66 de pontos quânticos de (a) PbS e (b) PbSe.

Figura 4.14 – Comportamento dos níveis de energia, para o ponto L da Zona de 67 Brillouin, em função da temperatura para o PbTe bulk.

Figura 4.15 – Espectros de AO e PL de pontos quânticos de (a) PbS e de (b) 68 PbSe crescidos na matriz C ao ser submetida a 500°C por diferentes intervalos de tempo.

Figura 4.16 – Espectros de microluminescência em função da temperatura de 70 pontos quânticos de PbS crescidos na matriz C ao ser submetida a 500°C por (a) 3, (b) 5 e (c) 12 horas.

Figura 4.17 – Esquema representativo da transferência de fotoportadores entre 71 pontos quânticos.

Figura 4.18 – Comprimento de difusão de fótons em função da temperatura de 71 pontos quânticos de PbS crescidos na matriz C ao ser submetida a 500°C por 3, 5 e 12 horas.

Figura 4.19 – (a) Imagem AFM e (b) distribuição de tamanhos dos nanocristais 72 de PbS.

Figura 4.20 – Detalhe da morfologia estrutural de pontos quânticos de PbS 73 crescidos na matriz C ao ser submetida a 500°C por (a) 3, (b) 5 e (c) 12 horas.

Figura 4.21 – Cálculo dos níveis de energia não-perturbados para a banda de 80 condução e de valência de pontos quânticos de (a) PbS e (b) PbSe.

Figura 4.22 – Cálculo das energias em função do diâmetro de pontos quânticos 81 de (a) PbS e (b) PbSe para as transições permitidas do estado fundamental.

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Valores da energia do gap dos semicondutores bulk PbS, PbSe e PbTe, para diferentes temperaturas.	12
Tabela 4.1 – Parâmetros característicos de pontos quânticos de PbS crescidos na matriz C, quando submetida a 500°C por diferentes intervalos de tempo.	60
Tabela 4.2 – Parâmetros característicos de pontos quânticos de PbSe crescidos na matriz C, quando submetida a 500°C por diferentes intervalos de tempo.	60
Tabela 4.3 – Posição de máximos das bandas de AO e de PL de pontos quânticos de PbS crescidos na matriz C ao ser submetida a 500°C por 3 e 5 horas.	69
Tabela 4.4 – Posição de máximos das bandas de AO e PL de pontos quânticos de PbSe, crescidos na matriz C ao ser submetida a 500°C por 5 e 12 horas.	69
Tabela 4.5 – Parâmetros para o ponto L da Zona de Brillouin, para os sais PbS e PbSe bulk.	75

Resumo

Sintetizou-se e caracterizou-se pontos quânticos (nanocristais semicondutores) de PbS e PbSe em matrizes vítreas. Obtiveram-se Espectros de Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL) e Microluminescência. Tanto as bandas de AO como as de PL deslocaram-se para comprimentos de onda maiores à medida que as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos por intervalos de tempo crescentes, dando indícios de crescimento de pontos quânticos de PbS e PbSe. Espectros de PL de pontos quânticos de PbS e PbSe, obtidos em função da potência e da temperatura, mostram a presença de uma estrutura na região entre 1350 e 1400 nm que se atribui a defeitos intrínsecos desses nanocristais. Espectros de Microluminescência, em função da temperatura, mostram uma maior difusão de fótons em pontos quânticos menores. Imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM), obtidas para a matriz vítrea de composição $40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{PbO}_2 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) + 2S (%wt), confirmam o crescimento de pontos quânticos de PbS. Por meio do Modelo de Função Envelope de Quatro Bandas, estimou-se o tamanho médio de pontos quânticos de PbS e PbSe.

Abstract

It was synthesized and characterized quantum dots (semiconductor nanocrystals) PbS and PbSe hosted in glasses. It was obtained optical absorption (OA), Photoluminescence (PL) and Microluminescence spectra. Both OA and PL bands dislocate for higher wavelength when submitted to thermal-treatment for time increasing, starting growing the PbS and PbSe quantum dots. PL spectra, obtained as a power and temperature function, showed a structure present in 1350 and 1400 nm range attributed to intrinsic defects in the nanocrystals. Microluminescence spectra, obtained as temperature function, show photon diffusion larger in the smallest quantum dots. Atomic Force Microscopic (AFM) images, obtained in glasses host with composites $40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{PbO}_2 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) + 2S (%wt), confirm the PbS quantum dots growing. The average size of PbS and PbSe quantum dots were estimated, through four-band envelope function model.

Índice

Lista de Figuras	I
Lista de Tabelas	VI
Resumo	VII
Abstract	VIII

Capítulo I

I – Introdução	1
I.1 - Pontos Quânticos	3
I.2 - Aplicações de Pontos Quânticos	4
I.3 - Pontos Quânticos em Vidros	6
I.4 – Objetivos	8

Capítulo II

II - Fundamentos Teóricos	9
II.1 - Estrutura Cristalina dos Sais de Chumbo	9
II.2 - Estrutura de Bandas	10

II.3 - Confinamento Quântico	12
II.3.1 - Cálculos de Estrutura de Bandas pelo Método $\vec{k} \cdot \vec{p}$	14
II.3.1.1 - Método $\vec{k} \cdot \vec{p}$	15
I.3.1.2 - Teoria $\vec{k} \cdot \vec{p}$ para Bandas Degeneradas	19
II.3.1.3 - Formalismo da Função Envelope	22
II.3.2 - Cinética de Crescimentos de Nanocristais	27
II.3.3 - Etapa de Nucleação	28
II.3.3.1 - Análise Física do Processo de Nucleação	28
I.3.3.2 - Crescimento Normal	33
II.3.3.3 – Coalescência	33

Capítulo III

III - Procedimentos Experimentais e Técnicas de Caracterização	35
III.1 - Preparação de Matrizes Vítreas pelo Método de Fusão	35
III.2 - Escolha da Matriz Vítreas	36

III.2.1 - Primeira Composição Química	36
III.2.2 - Segunda Composição Química	36
III.2.3 - Terceira Composição Química	37
III.3 - Concentração de Dopantes nas Matrizes B e C	38
III.4 - Preparação das Matrizes B e C Dopadas	38
III.5 - Tratamentos Térmicos para o Desenvolvimento de Pontos Quânticos	39
III.6 - Técnicas de Caracterização	39
III.6.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	39
III.6.2 - Absorção Óptica (AO)	41
III.6.3 - Fotoluminescência (PL)	44
III.6.4 - Varredura Superficial da Microluminescência (MSST)	48
III.6.5 - Microscopia de Força Atômica (AFM)	50

Capítulo IV

IV - Resultados e Discussões	53
------------------------------	----

IV.1 - Gráficos de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	53
IV.2 - Tratamentos Térmicos para o Desenvolvimento de Pontos Quânticos de PbS e PbSe	55
IV.3 - Espectros de Absorção Óptica de Pontos Quânticos de PbS e PbSe	56
IV.4 - Determinação da Distribuição de Tamanhos em Pontos Quânticos de PbS e PbSe	58
IV.5 - Espectros de Fotoluminescência de Pontos Quânticos de PbS e PbSe	61
IV.6 - Deslocamento Stokes	67
IV.7 - Espectros de Microluminescência de Pontos Quânticos de PbS	69
IV.8 - Imagens de Microscopia de Força Atômica de Pontos Quânticos de PbS	72
IV.9 - Modelo de Função Envelope de Quatro Bandas ou Modelo \vec{k}, \vec{p} 4X4	74

Capítulo V

V - Conclusões Finais.	83
V.1 - Sugestões para Futuros Trabalhos	84
Referências Bibliográficas	
Apêndice (Artigos Publicados)	

Capítulo I

I – Introdução

O estudo da Ciência e Tecnologia em escala nanométrica é muito extenso e interdisciplinar. O campo emergente da Nanociência e Nanotecnologia está levando ao entendimento e controle sem precedentes de propriedades fundamentais da matéria. Um nanômetro corresponde a um bilionésimo de metro, sendo uma escala de comprimento onde os menores dispositivos construídos pelo homem encontram os átomos e moléculas formadas naturalmente. O desenvolvimento científico nessa área é muito recente. Considera-se como ponto inicial da Nanotecnologia, a palestra proferida por Richard Feynman em 1959, na qual sugeriu que um dia seria possível manipular átomos individualmente [FEYNMAN, 1992]. Em 1981 foi criado o microscópio de varredura por tunelamento eletrônico (STM) [BINNING et al., 1982], permitindo obter imagens de átomos em uma superfície. Já a possibilidade de mover átomos individualmente foi demonstrada em 1989, quando pesquisadores americanos escreveram o logotipo IBM ao posicionarem átomos de xenônio sobre uma superfície de níquel [<http://www.almaden.ibm.com>]. Desde então, o domínio científico e tecnológico da escala nanométrica vem passando por um rápido crescimento, graças a novas ferramentas de pesquisa e ao desenvolvimento de técnicas experimentais e métodos teóricos, resultando em novas classes de dispositivos e sistemas micro e nanofabricados. Esta situação indica um novo salto da civilização tecnológica, por oferecer oportunidades científicas e industriais que não eram imaginadas antes, especialmente na área da optoeletrônica.

Atualmente, o mercado mundial de eletrônica é da ordem de um trilhão de dólares. A capacidade de competir neste mercado caracteriza a economia das nações desenvolvidas e provavelmente continuará sendo esta a tendência para o futuro.

No Brasil, a indústria de eletrônica é ainda incipiente e está muito longe de dominar todas as etapas necessárias à fabricação de um dispositivo eletrônico. Em 2001, o governo brasileiro lançou o Programa Brasileiro de Nanociência e Nanotecnologia, que se iniciou

com a formação de quatro redes nacionais para pesquisa cooperativa, cujos focos iniciais foram: Nanodispositivos Semicondutores, Materiais Nanoestruturados, Nanobiotecnologia e Nanotecnologia Molecular/Interfaces. Além da formação dessas redes de pesquisa, o Ministério de Ciência e Tecnologia criou o Instituto do Milênio para Nanociências (2002). As atividades de pesquisa da Rede Cooperativa para Pesquisa em Nanodispositivos Semicondutores e Materiais Nanoestruturados (NanoSemiMat) são focadas em quatro linhas de atividades principais:

- i. Materiais semicondutores nanoestruturados;
- ii. Propriedades ópticas e de transporte em nanodispositivos e semicondutores nanoestruturados;
- iii. Nanodispositivos à base de silício e carbeto de silício, semicondutores de banda larga, cerâmicas e polímeros;
- iv. Aplicações de nanodispositivos: sensores ópticos e fisico-químicos.

Entre os vários estudos em andamento no contexto da NanoSemiMat, está a compreensão dos fenômenos físicos e químicos que estão associados a moléculas, átomos individuais, ou elétrons desses átomos e moléculas que constituem os materiais semicondutores. Esses materiais, quando produzidos em tamanhos de apenas algumas dezenas de nanômetros, permitem que eles dêem origem a novas propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas, não observadas em escala macroscópica, que são úteis na produção de novos dispositivos que podem vir a ter um grande impacto social e econômico.

Diante da relevância mundial da área de Nanociência e Nanotecnologia é que o Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), da Faculdade de Física da Universidade Federal de Uberlândia vem, desde 2000, crescendo e caracterizando nanocristais semicondutores (pontos quânticos) em matrizes vítreas.

A pesquisa com pontos quânticos, que foi tema desta dissertação, visou a síntese e caracterização de pontos quânticos em matrizes vítreas, buscando o entendimento de algumas propriedades físicas desses materiais nanoestruturados, as quais possibilitam a observação do confinamento quântico tridimensional.

I.1 - Pontos Quânticos

Nos últimos anos, pesquisas envolvendo o estudo de sistemas nanoestruturados têm se tornado comum nos campos da física, química, biologia e engenharia. Nessa linha de pesquisa, vem-se estudando nanocristais semicondutores e magnéticos denominados de pontos quânticos. Esses sistemas apresentam confinamento quântico em três dimensões, em que suas propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas não podem ser observadas em materiais *bulks*. Essas propriedades dependem tanto do tamanho como da forma geométrica dessas nanoestruturas. Como consequência da redução da dimensionalidade, o *gap* aumenta com o decréscimo do tamanho da nanoestrutura, que pode ser observado tanto nos espectros de absorção como no de emissão, pelo deslocamento de suas correspondentes bandas para energias mais altas. Um dos principais motivos de se estudar pontos quânticos é quanto à procura de espectros de absorção/emissão em região de interesse, para aplicação em optoeletrônica. Esses espectros são provenientes da absorção/emissão de fótons envolvendo transições de energia possíveis em determinadas bandas. A estrutura discreta dos estados de energia é característica em pontos quânticos e conduz a um espectro de absorção/emissão discreto, sendo que este comportamento é marcadamente distinto da estrutura contínua dos espectros característicos dos materiais *bulk* [KLIMOV, 2003], conforme ilustra figura 1.1.

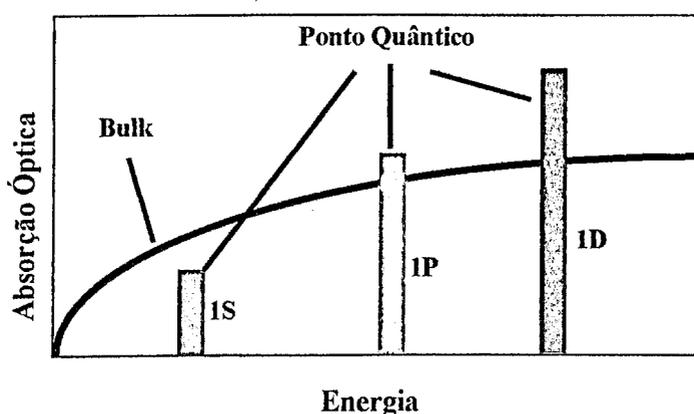


Figura 1.1 - Diagrama esquemático representando o espectro de absorção de um semicondutor *bulk* (linha) e de um ponto quântico (barras).

1.2 – Aplicações de Pontos Quânticos

Os nanocristais possuem aplicações em praticamente todos os setores industriais e de serviços [QUELLETTE, 2003]. A habilidade de criar estruturas de (ou reduzir para) dimensões em nanoescala conduz ao desenvolvimento de materiais com propriedades únicas, como, por exemplo, lasers constituídos de pontos quânticos [KLIMOV, 2003]; fibras ópticas com pontos quânticos [WISE, 2002]; fotodetectores de infravermelho [JIANG et al., 2004]; diodos emissores de luz [FIORE et al., 2002; DE LA TORRE et al., 2003]; células solares [SCHALLER et al., 2004]; portas lógicas [QIAO et al., 2002]; materiais biológicos fluorescentes [BRUCHEZ et al., 1998]; comunicação e computação quântica [SHERWIN et al., 1999].

Uma das possíveis aplicações de pontos quânticos semicondutores encontra-se na área das telecomunicações. Com a crescente demanda por sistemas de comunicações como a INTERNET, as videoconferências e etc., torna-se necessário o estudo de novos materiais ópticos para o desenvolvimento das chaves fotônicas, cuja finalidade é de chavear e processar os sinais luminosos sem convertê-los eletronicamente, aumentando as taxas de transmissão nas redes de comunicações por fibras ópticas.

Um determinado material será um bom candidato para a fabricação de dispositivos fotônicos se ele apresentar propriedades ópticas não-lineares e tempos de respostas ultrarápidos. Para se ter uma idéia de ordens de grandeza, suponha uma fibra óptica transportando informações na taxa de 100 Gbits/segundo. Nesse sistema o intervalo de tempo entre dois pulsos ópticos é de apenas 10 picosegundos (10×10^{-12} s). Para o chaveamento óptico, um material deve sofrer uma alteração em suas propriedades devido à incidência de um pulso de luz e se recuperar em um tempo menor do que 10 ps de intervalo entre um pulso e outro.

Em pontos quânticos, onde o confinamento está presente nas três direções espaciais, é possível mudar as propriedades ópticas do material *bulk*, modificando completamente o seu *band gap*. Com o efeito de confinamento quântico pode-se trazer o *band gap* de uma grande variedade de semicondutores para a região de comunicação óptica no infravermelho próximo, que se encontra entre 1300 e 1500 nm, conforme mostra o gráfico da figura 1.2.

Dentre os materiais que apresentam *band gap* na região de comunicações ópticas, estão os pontos quânticos de PbS e PbSe que são o tema de estudo desta dissertação.

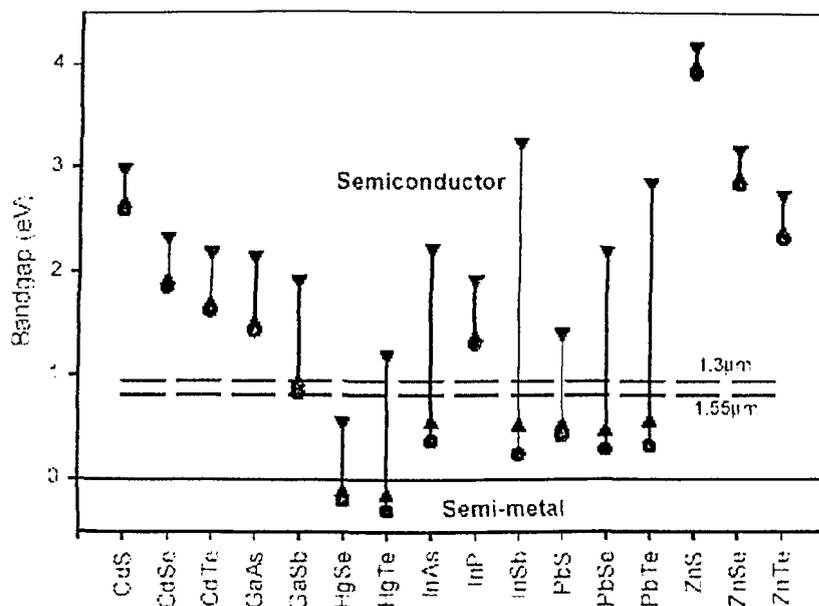


Figura 1.2 - Região de controle do Band Gap de vários semicondutores em função do tamanho do ponto quântico. Em ● o gap do bulk, em ▲ o gap de pontos quânticos com raio de 10 nm e em ▼ gap de pontos quânticos com raio de 3 nm. As retas tracejadas horizontais compreendem a região de comunicação óptica [HARRISON et al., 2000].

Um dos grandes desafios atualmente é a produção de sistemas nanoestruturados que apresentem propriedades físicas desejadas para aplicações tecnológicas e que sejam de custos relativamente baixos comparados aos obtidos por técnicas convencionais de crescimento epitaxial (MBE, CBE, MOCVD e VLE). Dentre os materiais que satisfazem essas necessidades estão os vidros dopados com pontos quânticos, em que sua sintetização é de custo relativamente baixo e que podem ser, também, obtidos na forma de fibras ópticas ou de bases para guias de ondas planares.

I.3 - Pontos Quânticos em Vidros

Os pontos quânticos (nanocristais semicondutores) que utilizam uma matriz vítrea como hospedeira são de baixo custo e simplicidade de produção, a qual se inicia com a mistura dos elementos que formarão os nanocristais semicondutores à referida composição química da matriz. A dissolução dos respectivos componentes se dá através de fusão, após a qual verte-se o melt (líquido constituído dos componentes da matriz vítrea) sobre uma chapa metálica para proporcionar um resfriamento rápido, evitando-se a cristalização da matriz, o crescimento descontrolado dos nanocristais e obtendo-se uma amostra vítrea dopada com íons.

O crescimento de nanocristais ocorre por tratamentos térmicos posteriores, que visam fornecer energia aos íons dos materiais semicondutores, para que se difundam e formem nanocristais. Dois parâmetros são de extrema importância nessa etapa: o tempo e a temperatura de tratamento, pois através deles pode-se ter um controle do tamanho dos nanocristais.

A possibilidade de controle das dimensões dessas estruturas cristalinas, na ordem de poucos angstroms (\AA), originou problemas na física de sistemas de baixas dimensões. Devido ao fato de que em primeira aproximação uma nanoestrutura, presente em uma matriz vítrea, pode ser tratada como se estivesse em um poço de potencial tridimensional onde as quase-partículas, elétrons, buracos e éxcitons, estariam confinados por uma barreira de energia da ordem de alguns elétron-volts (eV). Esse confinamento tridimensional limita o movimento dessas quase-partículas, para somente alguns certos valores de energias, modificando as propriedades ópticas tais como absorção e fotoluminescência entre outras [NETO, 1992].

Percebe-se que a modificação das propriedades ópticas está intimamente ligada à existência do confinamento quântico, o qual vincula-se ao tamanho do nanocristal, cujas dimensões podem ser controladas através do tempo e da temperatura de tratamento.

Devido a esse controle, o crescimento de nanocristais em vidros surgiu como uma das primeiras técnicas para a obtenção de efeitos de confinamento, muito viável principalmente pelo baixo custo de produção das amostras.

As primeiras evidências da existência de nanocristais em vidros submetidos a tratamento térmico foram dadas por Rocksby por volta de 1930 [WOGGON, 1996]. Desde a segunda metade do século XX companhias como a Corning Glass Industries, Schott Optical Glass, Hoya e Toshiba, utilizam vidros dopados com pontos quânticos como filtros ópticos *passa-baixo*.

Em 1982, Efros iniciou um estudo mais profundo das propriedades desses materiais, publicando um artigo no qual o conceito de confinamento quântico e a distinção de mudança de coloração, através da estequiométrica para as ligas ternárias ou pelo tamanho do nanocristal para os compostos binários, foi discutida [EFROS and EFROS, 1982]. Na ocasião despertou-se uma controvérsia, em torno do deslocamento da banda para o vermelho, para nanocristais de CdS_xSe_{1-x} . Poderiam estar ocorrendo dois fatores: nanocristais estariam crescendo e em consequência o confinamento quântico estaria diminuindo ou a incorporação de Se, na estequiométrica da liga ternária CdS_xSe_{1-x} , estaria diminuindo o *gap*.

Em 1987, Borelli observou, através de difração de raios-X, que a mudança de coloração estava relacionada à variação das dimensões de nanocristais de CdS_xSe_{1-x} [BORELLI et al., 1987].

O Grupo de Fenômenos Ultra-Rápidos e Comunicações Ópticas da Universidade de Campinas foi o pioneiro no Brasil em estudos de novos materiais nanoestruturados, publicando os primeiros trabalhos sobre nanocristais de $CdTe_xS_{1-x}$ [NETO, 1992], $CdTe$ [REYNOSO, 1996] e $PbTe$ [ROJAS, 1998].

No LNMIS, a pesquisa com novos materiais nanoestruturados iniciou-se no ano de 2000, publicando-se os primeiros trabalhos sobre pontos quânticos de PbS , $PbSe$ [DANTAS et al., 2002 (a); DANTAS et al., 2002(b); FANYAO et al., 2002; SILVA et al., 2003, DANTAS et al., 2004] e CdS_xSe_{1-x} [JUNIOR et al., 2003] em vidros óxidos.

Reiterando, o LNMIS vem desenvolvendo pesquisa comparável com outros grupos nacionais e internacionais, quanto à sintetização e caracterização de novos materiais nanoestruturados, em que seus pesquisadores fazem parte da Rede Nacional de Materiais Nanoestruturados, realizando esforços vultosos para alavancar a pesquisa no país.

1.4 – Objetivos

Os objetivos deste trabalho estão centrados no crescimento, caracterização e estudo de pontos quânticos de PbS e PbSe em matrizes vítreas. A partir dos objetivos propostos, este trabalho encontra-se organizado da seguinte forma:

- No capítulo II são apresentadas as características fundamentais dos sais de chumbo (PbS, PbSe e PbTe); a teoria para o cálculo de estruturas de bandas envolvendo o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ e os processos cinéticos envolvidos na formação e crescimento de nanocristais;
- No capítulo III são apresentados os procedimentos experimentais adotados para a escolha da matriz vítrea hospedeira dos pontos quânticos de PbS e PbSe e a descrição das técnicas utilizadas para caracterizar as amostras vítreas.
- No capítulo IV são apresentados os resultados e as discussões;
- No capítulo V são apresentadas as conclusões finais e as sugestões para os próximos trabalhos a serem realizados.

Capítulo II

II – Fundamentos Teóricos

Neste capítulo são apresentadas as principais características dos sais de chumbo, os fundamentos do método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ e os processos cinéticos envolvidos na formação e no crescimento de nanocristais.

II.1 – Estrutura Cristalina dos Sais de Chumbo

Os materiais semicondutores PbX ($X = S, Se$ e Te), também conhecidos como sais de chumbo, fazem parte do grupo IV-VI. Esses materiais apresentam estrutura cristalina do tipo $NaCl$ [DALVEN, 1973; ASHCROFT, 1976], ou seja, duas redes do tipo cúbica de face centrada (fcc) deslocadas de meio parâmetro de rede ao longo da aresta. Em uma delas tem-se átomos de chumbo nas posições fcc e na outra átomos do ânion $X = S, Se$ ou Te . Ilustrados na figura 2.1 estão os dois tipos de átomos na célula primitiva.

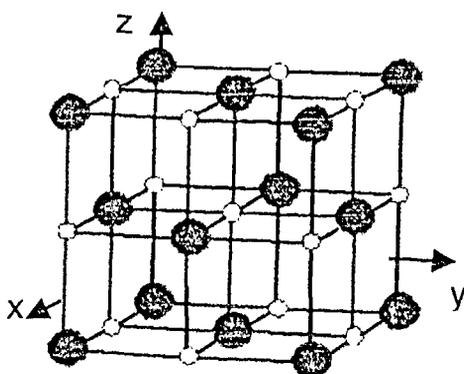


Figura 2.1 – Estrutura cristalina do tipo $NaCl$, que é característica dos sais de chumbo. Os pontos pretos e brancos formam as duas estruturas de rede do tipo fcc. A figura só mostra 2/3 da rede fcc para pontos brancos.

Os sais de chumbo apresentam *band gap* no ponto *L* da primeira zona de Brillouin, que corresponde ao ponto central da face hexagonal, na direção $[111]$, como mostrado na figura 2.2. Os pontos de simetria dentro da primeira zona de Brillouin são referenciados a um sistema cartesiano k_x , k_y e k_z com a origem no centro da rede recíproca.

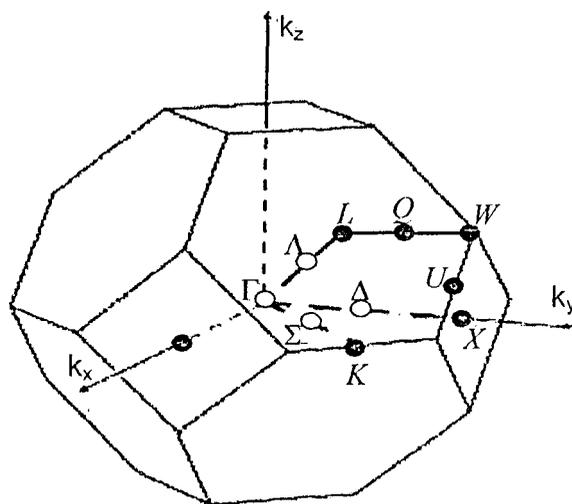


Figura 2.2 – Primeira Zona de Brillouin para a rede cúbica de face centrada.

O ponto Γ refere-se a origem $\vec{k} = 0$, com X, L, K e U sendo vários pontos de alta simetria sobre o contorno da zona de Brillouin. Os pontos Δ , Λ e Σ estão ao longo das linhas Γ a X, Γ a L e Γ a K, respectivamente.

11.2 - Estrutura de Bandas

A estrutura de bandas de um semicondutor contém todas as informações importantes sobre o sistema e define uma série de parâmetros, tais como energia do *gap*, massas efetivas, fator giromagnético, etc., essenciais para a caracterização do material e para a fabricação de dispositivos feitos a partir deste. O conhecimento das energias do fundo da banda de condução e do topo da banda de valência, assim como os valores das

Os valores de energia do *gap* dos compostos PbS, PbSe e PbTe, para diferentes temperaturas, estão indicados na tabela 2.1 [DALVEN, 1973].

Tabela 2.1 – Valores da energia do *gap* dos semicondutores *bulk* PbS, PbSe e PbTe, para diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	PbS (eV)	PbSe (eV)	PbTe (eV)
4,2	0,286 ± 0,003	0,165 ± 0,005	0,190 ± 0,002
12	0,286	0,145	0,187
77	0,307 ± 0,003	0,176 ± 0,005	0,217 ± 0,002
300	0,41; 0,42	0,27; 0,29	0,31; 0,32
373	0,44	0,31	0,34

II.3 - Confinamento Quântico

Quando as dimensões de um sistema são comparáveis ao comprimento de onda de Broglie λ_B , o movimento de portadores torna-se quantizado, implicando em mudanças no espectro energético e nas propriedades dinâmicas de elétrons e buracos no sistema. Se somente uma das direções é comparável a λ_B , o sistema comporta-se dinamicamente como um sistema bidimensional (poços quânticos). No semicondutor *bulk*, a densidade de estados de portadores varia de um modo contínuo. Ao colocar-se barreiras de potenciais, limitando ou quantizando os movimentos de portadores, ocorrerá uma discretização na densidade de estados que definem as energias permitidas. Já quando a limitação de movimento de portadores ocorre em duas ou em três dimensões, serão obtidos sistemas unidimensionais (fios quânticos) e zero-dimensionais (pontos quânticos) [CHIQUITO, 2001], respectivamente. As diferentes possibilidades de discretização, de acordo com os vários tipos de confinamentos, são mostradas qualitativamente na figura 2.4.

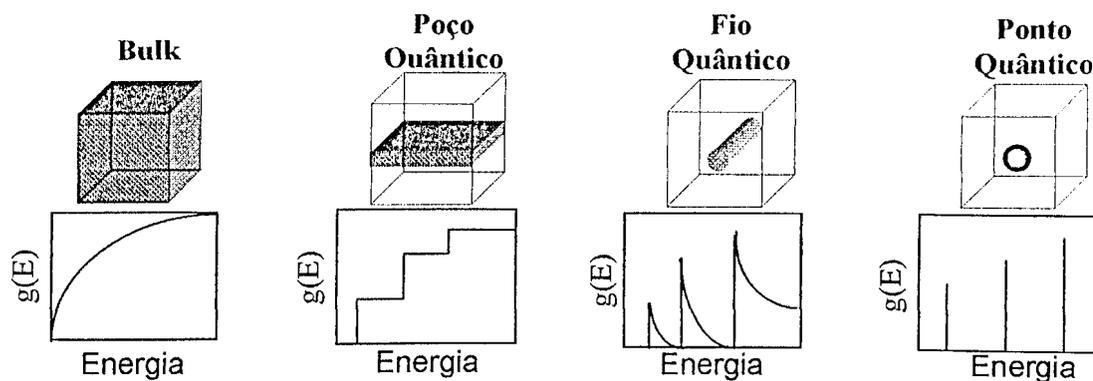


Figura 2.4 – Representação dos tipos de densidades de estados que portadores podem apresentar, quando o confinamento passa do contínuo (*bulk*), em que os estados de Bloch são quase-livres, até um ponto quântico, onde são completamente localizados, identicamente ao que ocorre com portadores em um átomo.

Em 1982, Efros & Efros [EFROS and EFROS, 1982] apresentaram o primeiro modelo de confinamento quântico tridimensional, assumindo um modelo de bandas parabólicas com massas efetivas m_i ($i = e, b$, respectivamente, para elétrons e buracos) e uma simetria esférica, para um ponto quântico de raio R , utilizando a aproximação de função envelope. Este modelo apresenta três casos de confinamento quântico, comparando-se o raio de Bohr (a_B) do material semiconductor *bulk* com o raio do ponto quântico [YOFFE, 1993; BÁNYAI and KOCH, 1993], sendo:

1. **confinamento fraco**, quando o raio R do ponto quântico é maior que raio de Bohr do elétron a_{Be} e do buraco a_{Bb} ($R \gg a_{Be}$, $R \gg a_{Bb}$);
2. **confinamento médio**, quando o raio R do ponto quântico é maior que o raio de Bohr do elétron a_{Be} e menor que do buraco a_{Bb} ($a_{Be} \ll R \ll a_{Bb}$);
3. **confinamento forte**, quando o raio R do ponto quântico é menor que o raio de Bohr do elétron a_{Be} e do buraco a_{Bb} ($R \ll a_{Be}$, $R \ll a_{Bb}$).

O raio de Bohr do éxciton a_B , para um material semiconductor, é calculado supondo-se uma estrutura do tipo átomo de hidrogênio formado pelo par elétron-buraco, embebidos em um meio com constante dielétrica ϵ , que blindava a interação coulombiana

entre o par, na forma que $\epsilon_{blind}^2 \rightarrow \frac{e^2}{\epsilon_{sem}}$. Considerando a massa efetiva reduzida do par

elétron-buraco como $\mu_{eb} = \frac{m_e m_b}{m_e + m_b}$, define-se o raio de Bohr do éxciton como:

$$a_B = \frac{\epsilon \hbar^2}{\mu_{eb} e^2} \quad (II.1)$$

Os semicondutores PbS e PbSe possuem raio de Bohr do éxciton de 20 nm e 46 nm, respectivamente. Para os portadores isolados, os valores do raio de Bohr do elétron e do buraco são $a_{Be} = a_{Bb} = 10$ nm, para o PbS e $a_{Be} = a_{Bb} = 23$ nm, para o PbSe. Baseado nos critérios citados acima, estes valores conferem um *regime de confinamento quântico forte* [WISE, 2000], para estes dois sais de chumbo.

II.3.1 - Cálculos de Estrutura de Bandas pelo Método $\vec{k} \cdot \vec{p}$

Poucos problemas físicos no estudo de semicondutores não requerem os detalhes das bandas de energia ao longo de toda zona de Brillouin. Em semicondutores, os portadores estão confinados em pequenas regiões do espaço recíproco, em que as suas propriedades têm sido investigadas experimentalmente. A estrutura de bandas na vizinhança de um dado ponto crítico é muito explorada, uma vez que diferentes métodos teóricos foram desenvolvidos, dentre eles o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$, que tem sido bastante utilizado para este tipo de estudo.

Nesta seção detalha-se o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$, estudado por Luttinger [LUTTINGER and KOHN, 1955] e Kane [KANE, 1971], que tem se apresentado como um bom modelo para determinar a estrutura eletrônica (autovalores) e funções de onda (autovetores) próximos a um ponto de alta simetria no espaço recíproco.

II.3.1.1 - Método \vec{k}, \vec{p}

O método \vec{k}, \vec{p} é utilizado para calcular a estrutura de bandas de materiais semicondutores, através de análises obtidas experimentalmente por caracterização(ões) óptica e/ou microscópica. O cálculo das estruturas de bandas consiste em resolver a equação de Schrödinger próximo a $\vec{k} = \vec{k}_0$.

$$\left\{ \frac{p^2}{2m_0} + U(\vec{r}) \right\} \psi = E \psi, \quad (\text{II.2})$$

onde \vec{p} representa o operador momento linear ($-i\hbar \vec{\nabla}$), m_0 é a massa do elétron livre, $U(\vec{r})$ é o potencial periódico ou cristalino, ψ é a função de onda e E é a energia do estado eletrônico. A equação (II.2) pode ser resolvida para um cristal perfeito, onde os íons estão dispostos regularmente numa rede periódica.

Num cristal perfeito, a energia potencial possui a mesma periodicidade da rede cristalina, isto é, $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$, para todo \vec{R} pertencente a rede de Bravais. Este potencial altera o movimento do elétron no cristal. O comportamento do elétron neste sistema é descrito pelo teorema de Bloch [BASTARD, 1992], onde os autoestados $\psi(\vec{r})$ do elétron, dados pela equação de Schrödinger num sistema em que o potencial segue a regularidade da rede, são descritos pelo produto de uma onda plana com uma função periódica da rede de Bravais:

$$\psi_{n,k}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,k}(\vec{r}), \quad (\text{II.3})$$

onde $u_{n,k}(\vec{r}) = u_{n,k}(\vec{r} + \vec{R})$, para todo \vec{R} pertencente a rede de Bravais.

Os possíveis estados de um elétron de massa m_0 , movendo-se num potencial

periódico $U(\vec{r})$ são dados pela equação de Schrödinger (II.2) cuja solução é representada pelo teorema de Bloch (II.3), que descreve um elétron se propagando através da rede cristalina com vetor de onda \vec{k} . Quando o elétron está restrito a primeira zona de Brillouin a energia associada ao vetor de onda $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ é da forma $E_n(\vec{k})$, em que n é o índice que classifica a banda de energia. O desenvolvimento do modelo de Luttinger e Kane é feito substituindo-se a função de onda (II.3) na equação de Schrödinger (II.2), obtendo-se uma equação para a função periódica de Bloch $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$, dada por:

$$\left\{ \frac{p^2}{2m_o} + \frac{\hbar}{m_o} \vec{k} \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_o} + U(\vec{r}) \right\} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II.4})$$

Na equação (II.4), o termo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ dá origem ao nome do método desenvolvido por Luttinger e Kane, em que para um ponto de simetria, $\vec{k} = \vec{k}_0$, tem-se a solução:

$$H_{k_0} u_{n0}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}_0) u_{n0}(\vec{r}) \quad (\text{II.5})$$

com H_{k_0} dado por:

$$H_{k_0} = \frac{p^2}{2m_o} + \frac{\hbar}{m_o} \vec{k}_0 \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m_o} + U(\vec{r}). \quad (\text{II.6})$$

Esta hamiltoniana pode ser resolvida por um dos muitos métodos, por exemplo, APW, OPW, LAPW. Já para um ponto k próximo dos extremos das bandas de condução e de valência, considerando $\vec{k} \neq \vec{k}_0$, o hamiltoniano $H_{n,\vec{k}}$, como:

$$\left(H_{\vec{k}_0} + \frac{\hbar}{m_0} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2 (k^2 - k_0^2)}{2m_0} \right) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}). \quad (\text{II.7})$$

O método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ usa os valores de $E_n(\vec{k}_0)$ determinados tanto experimentalmente, através de espectros de absorção óptica, como teoricamente (APW, OPW, LAPW). Portanto, desta forma, pode-se obter n valores de energia, para $k \neq 0$, em que a equação (II.7) pode ser representada matricialmente, utilizando uma expansão das funções periódicas $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ em termos das autofunções $u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r})$ do Hamiltoniano $H_{\vec{k}_0}$.

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_m c_m(\vec{k} - \vec{k}_0) u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r}). \quad (\text{II.8})$$

Substituindo a equação (II.8) na equação (II.7) e multiplicando por u_{n,\vec{k}_0}^* , integrando sobre uma célula unitária de volume Ω_0 , obtém-se:

$$\sum_m \left\{ \left(E_n(\vec{k}_0) - E_n(\vec{k}) + \frac{\hbar^2 (\vec{k} - \vec{k}_0)^2}{2m_0} \right) \delta_{nm} + \frac{\hbar}{m_0} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{p}_{nm} \right\} c_m(\vec{k} - \vec{k}_0) = 0, \quad (\text{II.9})$$

onde os elementos de matriz do operador momento linear,

$$p_{nm} = \int_{\Omega_0} u_{n,\vec{k}_0}^* \vec{p} u_{m,\vec{k}_0} d\vec{r} \quad (\text{II.10})$$

medem os acoplamentos entre os estados nas várias bandas de energia, m e n , com momento linear $\hbar \vec{k}_0$.

As equações (II.8) e (II.10) definem uma representação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ [LUTTINGER and KOHN, 1955; KANE, 1971; BASTARD, 1992]. Elas permitem, além da exploração dos estados vizinhos de pontos de referência $\vec{k} = \vec{k}_0$, calcular as bandas de energia através da primeira zona de Brillouin.

Usando a teoria de perturbação, obtém-se a energia $E_n(\vec{k})$, até segunda ordem, em torno do ponto \vec{k}_0 , como:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2(\vec{k} - \vec{k}_0)^2}{2m_0} + \xi_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|\xi_{nm}|^2}{E_n(0) - E_m(0)}, \quad (\text{II.11})$$

onde:

$$\hat{\xi} = \frac{\hbar}{m_0} \left(\vec{k} - \vec{k}_0 \right) \cdot \vec{p}. \quad (\text{II.12})$$

Devido a simetria do cristal, $u_{n0}(-\vec{r}) = \pm u_{n0}(\vec{r})$, o termo $\xi_{nn} = 0$, pois os estados tem paridade definida. Como o operador momento (derivada) muda a paridade do estado, o termo ξ_{nm} será igual a zero. Dessa forma, a equação (II.11) pode ser reescrita como:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2(\vec{k} - \vec{k}_0)^2}{2m_0} + \sum_{m \neq n} \frac{|\xi_{nm}|^2}{E_n(0) - E_m(0)}, \quad (\text{II.13})$$

sendo essa a equação usada para se calcular as energias de bandas não-degeneradas.

I.3.1.2 - Teoria $\vec{k} \cdot \vec{p}$ para Bandas Degeneradas

Para analisar o caso de bandas degeneradas é necessária a inclusão da interação spin-órbita, uma vez que os níveis, inicialmente degenerados, podem ser desdobrados com a presença desta interação [LUTTINGER and KOHN, 1955]. Ela é proveniente da interação do spin do portador com o campo magnético sentido pelo elétron ao mover-se com velocidades relativísticas [JACKSON, 1999]. O hamiltoniano para a interação spin-órbita pode ser escrito na forma:

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \left(\vec{\nabla} U \times \vec{p} \right) \cdot \vec{\sigma}, \quad (\text{II.14})$$

onde $\vec{\sigma}$ é o operador de Pauli definido como:

$$\vec{\sigma} = \sigma_x \hat{x} + \sigma_y \hat{y} + \sigma_z \hat{z}. \quad (\text{II.15})$$

Nesta relação, as matrizes de Pauli, σ_i , $i = x, y, z$, tem as seguintes propriedades atuando nos estados de “spin-up” (\uparrow) e “spin-down” (\downarrow) do elétron:

$$\begin{array}{lll} \sigma_x \uparrow = \downarrow & \sigma_y \uparrow = -i \downarrow & \sigma_z \uparrow = \uparrow \\ \sigma_x \downarrow = \uparrow & \sigma_y \downarrow = i \uparrow & \sigma_z \downarrow = -\downarrow \end{array} \quad (\text{II.16})$$

Assim a equação de Schrödinger para bandas degeneradas toma a forma:

$$\left\{ \frac{p^2}{2m_0} + U(\vec{r}) + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \left(\vec{\nabla} U \times \vec{p} \right) \cdot \vec{\sigma} \right\} \psi = E \psi. \quad (\text{II.17})$$

Ao aplicar-se a função de onda de Bloch $\psi_{n,k}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,k}(\vec{r})$ na equação de Schrödinger para bandas degeneradas obtém-se:

$$\left\{ \frac{p^2}{2m_0} + U(r) + \frac{\hbar^2(k-k_0)^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{p} + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\vec{\nabla} U \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma} + \frac{\hbar^2}{4m_0^2 c^2} (\vec{\nabla} U \times (\vec{k} - \vec{k}_0)) \cdot \vec{\sigma} \right\} u_{n,\vec{k}} = E u_{n,\vec{k}} \quad (\text{II.18})$$

Observe que o termo H_2 é proporcional a \vec{k} e fornece uma energia adicional muito pequena, uma vez que o momento do cristal é muito pequeno comparado ao do elétron [OLIVEIRA, 1995]. Portanto, dentro desta aproximação, pode-se desprezar este termo. Lembrando ainda que:

$$E(\vec{k}_0) = \frac{p^2}{2m_0} + U(r), \quad (\text{II.19})$$

o hamiltoniano devido à interação spin-órbita, para bandas degeneradas, pode ser escrito na forma:

$$\left\{ E(\vec{k}_0) + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\vec{\nabla} U \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma} + \frac{\hbar}{m_0} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2(k-k_0)^2}{2m_0} \right\} u_{n,\vec{k}} = E_n(\vec{k}) u_{n,\vec{k}} \quad (\text{II.20})$$

Por outro lado, lembrando que expandindo-se as funções de Bloch $u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_m c_m(\vec{k} - \vec{k}_0) u_{n\vec{k}_0}(\vec{r})$, observa-se que ao multiplicar a equação (II.20) por $u_{m\vec{k}_0}^*$ e integrando sobre o volume da célula unitária Ω_0 , obtém-se:

$$\sum_m \left\{ \left(E_n(\vec{k}_0) - E_n(\vec{k}) + \frac{\hbar^2(\vec{k} - \vec{k}_0)^2}{2m_0} \right) \delta_{nm} + \frac{\hbar}{m_0} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{p} + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\vec{\sigma} \times \vec{\nabla} U) \cdot \vec{\sigma} \right\} c_m(\vec{k} - \vec{k}_0) = 0, \quad (\text{II.21})$$

onde os novos elementos de matriz que acoplam as diversas bandas de energias m e n são da forma:

$$A_{nm} = \int_{\Omega_0} u_{n0}^* A u_{m0} d\vec{r}. \quad (\text{II.22})$$

Considerando-se que $k_0 = 0$ e tomando-se os valores do momento k sempre bem pequenos, pode-se calcular suas dispersões. Assim, como $c_n(k) \approx 1$, $c_m(k) = \alpha k$, já que $c_m(0) = \delta_{nm}$ e usando teoria de perturbações, pode-se definir um novo operador momento $\vec{\pi}$, que inclui a contribuição spin-órbita, na forma:

$$c_m(\vec{k}) = \frac{\hbar k}{m_0} \pi_{nm} \frac{1}{E_{n0} - E_{m0}}, \quad (\text{II.23})$$

sendo que este operador $\vec{\pi}$ tem que ser definido como:

$$\vec{\pi} = \vec{p} + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\vec{\sigma} \times \vec{\nabla} U). \quad (\text{II.24})$$

Substituindo-se a equação (II.24) na equação (II.22), obtém-se a correção de segunda ordem para $E_n(\vec{k})$:

$$E_n(\vec{k}) = E_{n,0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar^2 k}{m_0^2} \sum_{m \neq n} \frac{|\pi_{nm} \cdot k|^2}{E_{n0} - E_{m0}}. \quad (\text{II.25})$$

Para pequenos valores de k , esta expansão fornece as relações de dispersão para as bandas não-degeneradas de até segunda ordem, na forma:

$$E_n(\vec{k}) - E_{n,0} = \sum_{\alpha, \beta} \left[\frac{\hbar^2 \delta_{\alpha\beta}}{2m_0} + \left(\frac{\hbar}{m_0} \right)^2 \sum_{m \neq n} \frac{P_{nm}^\alpha P_{mn}^\beta}{E_{n0} - E_{m0}} \right] k_\alpha k_\beta, \quad (\text{II.26})$$

onde α e β representam as coordenadas cartesianas x, y, z . Desta forma, pode-se também definir o tensor massa efetiva \vec{m}^* , cujas componentes são:

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E / \partial k_\alpha \partial k_\beta}{\hbar^2} = \frac{1}{m_o} \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{m_o^2} \sum_{m \neq n} \frac{\pi_{nm}^\alpha \pi_{nm}^\beta}{E_{n(o)} - E_{m(o)}}. \quad (\text{II.27})$$

Este tensor descreve a cinemática dos portadores próximos do ponto $k_o = 0$ dentro da primeira zona de Brillouin. Observa-se que o tensor depende da direção do vetor de onda \vec{k} .

Este cálculo é um primeiro passo para se começar o estudo dos níveis de energia de pontos quânticos de qualquer tipo, seja CdX, PbX (X = S, Se, Te) ou outro material [KANG and WISE, 1997; TUDURY et al., 2000; PRADO et al., 2003].

II.3.1.3 – Formalismo da Função Envelope

Em nanoestruturas semicondutoras pode-se utilizar como base, para descrever um estado do elétron (ou outro portador), uma combinação linear das funções de Bloch periódicas (u_{n0}), para $k = 0$ na banda de condução, e sendo escrita como [BASTARD, 1992]:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_l c_l(\vec{r}) u_{l0}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \sum_l c_l u_{l0}(\vec{r}) f_l(\vec{r}). \quad (\text{II.28})$$

As novas funções $f_l(\vec{r})$, denominadas de funções envelope, variam pouco numa distância comparável ao parâmetro de rede (célula primitiva) e representam as componentes do estado $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ junto às funções de Bloch periódicas. Essa aproximação (chamada “Slowly Varying Approximation”) é válida desde que a transformada de Fourier das funções envelope não contenham componentes com k próximas do limite da zona de Brillouin. Esta aproximação da função envelope ou, também, de aproximação de massa efetiva, permite separar o problema de descrição de um estado em dois sub espaços r e R , em que r varia dentro da célula unitária e R entre as células unitárias. A função pode ser escrita como:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{l=1}^N c_l \mu_{l0}(\vec{r}) f(\vec{k}, \vec{r}) \Rightarrow \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{l=1}^N c_l \mu_{l0}(\vec{r}) f(\vec{k}, \vec{R}), \quad (\text{II.29})$$

ou seja,

$$\int_{\Omega} f(\vec{R}) u(\vec{r}) d^3r = \sum_{\text{células } \Omega_0} \int f(\vec{R}) u(\vec{r}) d^3r \cong \sum_{\Omega_0} f(\vec{R}) \int u(\vec{r}) d^3r = \left\{ \sum f(\vec{R}) \right\} \left\{ \int u(\vec{r}) d^3r \right\}. \quad (\text{II.30})$$

De acordo com as separações entre os dois espaços, permite-se aproximar uma dada integral de volume, como:

$$\int_{\Omega} f(\vec{r}) u(\vec{r}) d^3r \cong \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega} f(\vec{R}) d^3R \int_{\Omega_0} u(\vec{r}) d^3r.$$

Por outro lado, a função $f(\vec{r})$ pode ser definida como a Transformada de Fourier de sua imagem $f(\vec{k})$ no espaço recíproco, ou vice-versa, na forma:

$$f(\vec{r}) = \int f(\vec{k}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d^3k. \quad (\text{II.31})$$

Aplicando o operador \hat{p} em $f(\vec{r})$, obtém-se:

$$\hat{p} f(\vec{r}) = \int f(\vec{k}) \hbar \vec{k} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d^3k \quad (\text{II.32})$$

$$\hat{p}^2 f(\vec{r}) = \int f(\vec{k}) \hbar^2 k^2 \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d^3k$$

Analisando o espectro de energia do Hamiltoniano \hat{H}_0 somado a um potencial $\hat{\phi}(\vec{r})$, cuja variação é lenta numa escala (célula primitiva) definida pelas funções de Bloch periódicas u , obtém-se:

$$\left[\hat{H}_0 + \hat{\phi}(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (\text{II.33})$$

que descreve o movimento de um elétron neste potencial. Tomando o Hamiltoniano $\hat{H}_0 \approx \frac{p^2}{2m^*}$, onde todo o efeito do potencial cristalino foi passado para a massa efetiva m^* , obtém-se a expressão [TUDURY, 2001]:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_{eff}} + \hat{\phi}(\vec{r}) \right] f(\vec{r}) = (E - E_g) f(\vec{r}), \quad (\text{II.34})$$

que é uma equação de Schrödinger para a função envelope $f(\vec{r})$ determinada pelo potencial $\hat{\phi}(\vec{r})$. O uso do termo E_g é uma escolha arbitrária do zero de energia e implica que tem-se interesse em estudar os estados dos portadores dentro da banda de condução (elétrons).

Este modelo pode ser aplicado para se estudar o confinamento de portadores em qualquer tipo de nanoestruturas semicondutoras, como os pontos quânticos. Um dos modelos mais simples de confinamento, para tratar estados de elétrons em pontos quânticos, é aquele onde se considera a barreira de potencial de confinamento como infinita, em que se pode escrever:

$$\hat{\phi}(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & |r| < R \\ \infty, & |r| \geq R \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

Desta forma, adotando-se $E = 0$ no topo da banda de valência obtém-se duas equações de massas efetivas, quanto aos confinamentos de elétrons (e^-) e de buracos (h^+), como:

$$\left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_{e^-}} + \phi \right] f_e = (E - E_g) f_e, \quad \text{para } e^- \quad (\text{II.36})$$

$$\left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_{h^+}} + \phi \right] f_h = (E) f_h, \quad \text{para } h^+$$

As massas efetivas de portadores entram no termo de energia cinética normalizada, onde se pode encontrar as soluções destas equações de Schrödinger [COHEN et al.: 1977], para as partículas confinadas dentro de uma esfera de raio R .

As soluções destas equações em coordenadas esféricas têm formas analíticas [ARFKEN, 1970] em termos das funções de Bessel esféricas, onde $Y_l^m(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos.

$$\phi_{e,h}(R, \theta) = j_l(kR) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad R \leq a \quad (\text{II.37})$$

Para o ponto quântico, as energias são obtidas com a condição de contorno de que a função de onda seja nula na superfície em $R=a$, em que será satisfeita se $J_l(ka) = 0$. Assim, o n -ésimo estado do ponto quântico é determinado quando ka for igual a n -ésima raiz da função $j_l(x)$. Sendo $\chi_{n,l}$ esta n -ésima raiz da função $j_l(x)$, os níveis de energia são dados por:

$$E_{n,l} = \frac{\chi_{n,l}^2 \hbar^2}{2mR^2}, \quad n=1,2,3,\dots \quad (\text{II.38})$$

A figura 2.5 mostra a localização das três primeiras raízes das funções de Bessel esféricas. A função j_0 tem raízes sempre que $x = n\pi$ e fornece o estado fundamental para:

$$E_{1,0} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{\text{eff}} R^2} = \frac{h^2}{8m_{\text{eff}} R^2} \quad (\text{II.39})$$

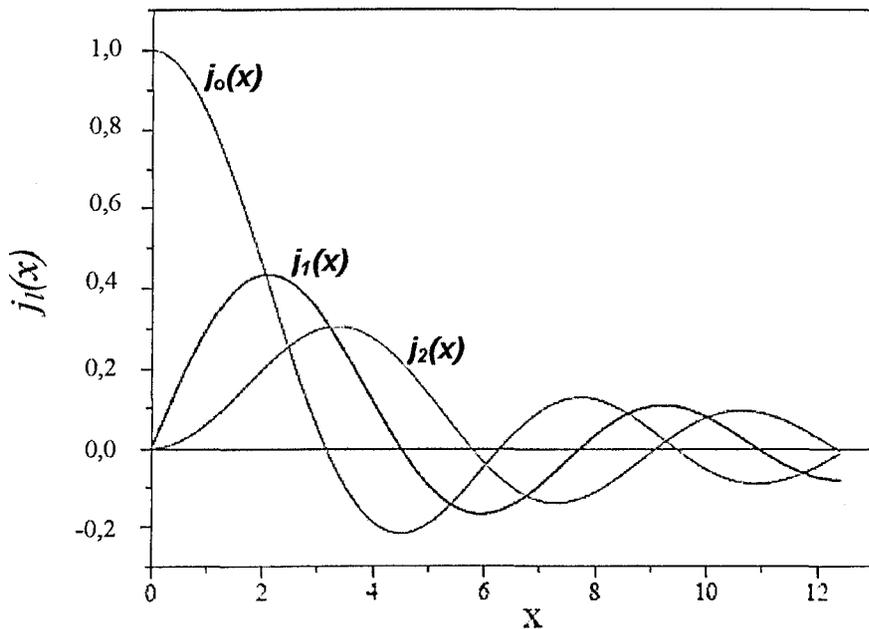


Figura 2.5 – Funções de Bessel $j_l(x)$ para $l = 0, 1$ e 2 . Os três primeiros zeros, em ordem crescente, determinam os três primeiros estados, que corresponderão as funções com $l = 0$ ($1s$), $l = 1$ ($2p$) e $l = 2$ ($3d$).

Devido às paridades dos estados de elétrons e de buracos, dadas por $(-1)^l$, as regras de seleção para as transições interbandas exigem que n e l (das funções envelope) sejam idênticos. As transições inter-banda estão definidas como:

$$\langle u_v \varphi_{n,l} | \vec{e} \cdot \vec{p} | u_c \varphi_{n,l} \rangle = \langle \varphi_{n,l} | \varphi_{n,l} \rangle \langle u_v | \vec{e} \cdot \vec{p} | u_c \rangle + \langle u_v | u_c \rangle \langle \varphi_{n,l} | \vec{e} \cdot \vec{p} | \varphi_{n,l} \rangle, \quad (\text{II.40})$$

onde \vec{e} representa a polarização da luz e \vec{p} o operador momento. Como o termo $\langle u_v | u_c \rangle$ é nulo, devido à simetria das funções de Bloch periódica na banda de valência (estado p) e na condução (estado s), somente sobreviverá o primeiro termo da equação II.40. Assim, por ortonormalidade e paridade das funções $\phi_{n,l}$, só teremos transições entres dois estados na banda de valência e na banda de condução, que satisfaçam a regra $\Delta l = 0$. Dessa forma, as energias dos picos de absorção observados experimentalmente serão dados por:

$$E_{n,l} = E_g + E_h + E_e = E_g + \frac{\chi_{n,l}^2 \hbar^2}{2\mu a^2}. \quad (\text{II.41})$$

Mesmo considerando-se que $m_e = m_h$, a massa efetiva pode ser escrita como

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}.$$

Note que neste modelo a energia de transição é inversamente proporcional ao quadrado do raio do ponto quântico.

Os cálculos aplicados a pontos quânticos de PbS e PbSe, utilizando o modelo de função envelope de quatro bandas ($\vec{k} \cdot \vec{p}$ 4x4), são apresentados no capítulo IV.

II.3.2 - Cinética de Crescimento de Nanocristais

A cinética de crescimento de nanocristais semicondutores em matrizes vítreas dopadas é resultado da precipitação de uma solução sólida supersaturada pelos dopantes, controlada pelo processo de difusão dos materiais semicondutores dissolvidos na matriz vítrea. [KELLERMANN, 2003]

A solução sólida é definida como sendo constituída de uma única fase contendo mais de uma espécie atômica e para a qual a identidade do átomo que ocupa um ou mais sítios da solução é variável [ZARZYCKI, 1991]. Nessa solução sólida os elementos precursores dispersos na matriz vítrea, que podem movimentar-se por difusão, são considerados os solutos. A matriz é o solvente enquanto os pontos quânticos são a fase sólida ou o precipitado do processo. Para que a precipitação ocorra, a solução deve estar supersaturada, ou seja, a concentração de soluto deve exceder o valor de saturação, em uma dada temperatura e pressão.

O aparecimento da nova fase se dá pela formação de partículas discretas com interfaces bem definidas e arranjadas, de uma forma aleatória, no interior da fase original.

Estes processos cinéticos de crescimento podem ser separados, em geral, em três diferentes etapas: a nucleação, o crescimento normal e a coalescência ou crescimento competitivo [ZARZYCKY, 1991].

II.3.3 – Etapa de Nucleação

II.3.3.1 Análise Física do Processo de Nucleação

Na temperatura onde existe uma apreciável mobilidade atômica há um rearranjo contínuo dos átomos em agitação térmica. Se a fase for termodinamicamente instável estes domínios de rearranjo têm uma existência temporária e são destruídos e repostos por outros. Quando a fase é metaestável, tais flutuações são fontes potenciais de uma fase estável e não se tornam permanentes. Os efeitos das flutuações podem produzir pontos que diferem em tamanho, forma, estrutura ou composição.

No modelo clássico mais simples, proposto por Volmer [VOLMER and WEBER, 1925] e Becker [BECKER and DÖRING, 1935], assume-se que os embriões dos processos possuem estrutura uniforme, composição e propriedades idênticas àquelas da futura fase e diferem somente na forma e no tamanho.

A forma em questão é aquela que resulta numa formação de mínima de energia livre que estará intimamente conectada com a natureza da interface. Se for assumido, em primeira aproximação, que a energia superficial é independente da orientação cristalográfica e que a energia devida à deformação elástica seja desprezível, os embriões terão uma forma esférica. O tamanho dos embriões é uma função da condição de estabilidade termodinâmica. Quando duas fases coexistem em regiões homogêneas distintas pode acontecer uma transição de fase ou formação de uma fase diferente dentro de uma outra. “Nucleação” é o processo de formação de uma nova fase dentro de uma fase já existente, separada desta por uma superfície bem definida.

Em uma solução sólida supersaturada existe um excesso de soluto no solvente (a concentração de soluto excede o valor de saturação para dada temperatura e pressão). Esse excesso pode transformar-se em um precipitado se acontecer o processo de nucleação. Exemplos de materiais criados por nucleação em uma solução sólida supersaturada são os vidros dopados com pontos quânticos, onde coexistem a fase solvente (matriz vítrea), o soluto (dopantes) e o precipitado (pontos quânticos). Supondo-se que num determinado volume (matriz) ocorre a coexistência de átomos dispersos (solvente) com átomos formando partículas (dopantes) e definindo g^m como a energia livre por átomo disperso e g^c a energia livre por átomo do cristal, tem-se que a energia livre do conjunto de partículas varia de uma quantidade ΔG quando são formados os núcleos dos pontos quânticos. Essa variação pode ser dada por:

$$\Delta G = \Delta G' = \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) \left(\frac{g^c - g^m}{V} \right) + 4\pi R^2 \gamma . \quad (\text{II.42})$$

O termo $(g^c - g^m/V)$, da equação (II.42), representa a variação de energia livre por unidade de volume, R é o raio do núcleo dos pontos quânticos, V o volume por partícula nos pontos quânticos e γ a energia superficial por unidade de área.

Quando a matriz é supersaturada pelos dopantes que formarão a fase cristalina semicondutora, o primeiro termo da equação (II.42) é negativo, enquanto que, o segundo é positivo. Como esses termos são proporcionais a R^3 e R^2 , respectivamente, pode-se concluir que a influência do segundo termo será menor quando R aumentar e a curva ΔG

versus R aumentará até um valor máximo e depois diminuirá. A posição desse máximo é dada por:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial R} = 0, \quad (\text{II.43})$$

o que conduz ao raio crítico R_c dos núcleos dos pontos quânticos, que é dado por:

$$R_c = \frac{2\gamma V}{(g^c - g^m)}. \quad (\text{II.44})$$

Uma partícula de raio R_c estará em situação de equilíbrio instável. Se o raio for menor que R_c , a partícula tende a redissolver, já que um aumento no raio leva a um aumento de ΔG . Se o raio for maior que R_c , a partícula tende a crescer, já que um aumento do raio levará a um decréscimo de ΔG . As partículas com $R < R_c$ são chamadas de “embriões” enquanto as com $R > R_c$ são chamadas de “núcleos”.

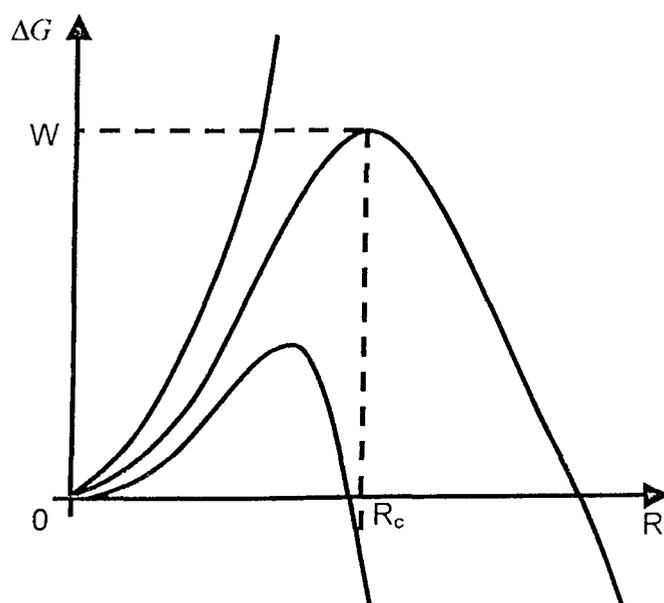


Figura 2.6 – Variação da energia livre ΔG em função do raio (R) das partículas.

A variação da energia livre, em uma transformação, depende também do tamanho dos pontos quânticos que se formam na fase semicondutora. O raio desses pontos quânticos depende do número de partículas que estão dispersas na matriz vítrea e também da concentração de equilíbrio para a fase semicondutora. Portanto, a partir da equação de Gibbs-Thomson pode-se relacionar os potenciais químicos com a concentração do semicondutor na matriz vítrea, dado por:

$$(g^m - g^c) = KT \ln[N(R)/N(\infty)]. \quad (\text{II.45})$$

Aqui, $N(R)$ é a concentração no equilíbrio para as partículas semicondutoras nos pontos quânticos de raio R , $N(\infty)$ é a concentração no equilíbrio das partículas semicondutoras dispersas na matriz vítrea, K a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Expressando o raio crítico, para um volume qualquer, em termos desta equação, obtêm-se:

$$R_c = \frac{2\gamma\mathcal{V}}{KT \ln[N(R)/N(\infty)]}, \quad (\text{II.46})$$

de onde resulta:

$$N(R) = N(\infty) \exp\left(\frac{2\gamma\mathcal{V}}{KTR_c}\right). \quad (\text{II.47})$$

De acordo com a equação (II.47), pode-se determinar qual é a concentração em equilíbrio dos pontos quânticos de raio R .

No equilíbrio, os pontos quânticos não devem crescer nem diminuir, ou seja, a taxa de espécies absorvidas deve ser igual à taxa de espécies liberadas. Na figura 2.7 é apresentada uma curva típica destas concentrações.

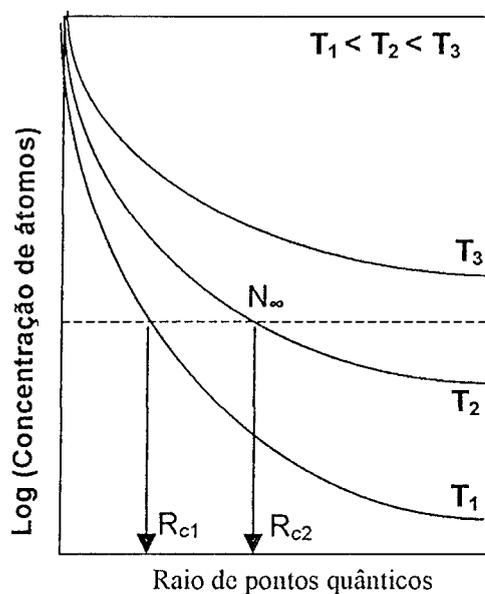


Figura 2.7 – Concentração de átomos em função do desenvolvimento do raio de pontos quânticos.

Observa-se, na figura 2.7, que o ponto onde a curva intercepta a reta da concentração dos dopantes existentes na matriz define o raio crítico, a partir do qual, os núcleos dos pontos quânticos crescerão. Observa-se, também, que os pontos quânticos são totalmente redissolvidos quando a temperatura é elevada de T_2 para T_3 . Neste caso, a taxa de dissolução é proporcional à diferença entre a concentração de equilíbrio e a concentração existente na matriz. Então, os pontos quânticos de raios menores vão ser redissolvidos muito mais rápido do que os pontos quânticos com raios maiores, o que conduziria a uma dispersão de tamanho dos mesmos. É claro que, na medida em que $N(R)$ fique abaixo de $N(\infty)$, não existirá crescimento de nenhum núcleo de pontos quânticos. A razão entre $N(R)$ e $N(\infty)$ é utilizada como uma medida da supersaturação, dada por :

$$\Delta = \frac{N(R)}{N(\infty)} \quad (II.48)$$

Uma matriz estará supersaturada sempre que $\Delta > 1$.

Em termos da supersaturação, o raio crítico pode ser escrito como:

$$R_c = \frac{2\gamma V}{kT \ln(\Delta)}, \quad (\text{II.49})$$

Define-se, também, o grau de supersaturação como:

$$\Delta_m = \frac{[N(R) - N(\infty)]}{N(\infty)} \quad (\text{II.50})$$

ou

$$\Delta_m = \Delta - 1 \quad (\text{II.51})$$

II.3.3.2 Crescimento Normal

Com o decréscimo da supersaturação da solução durante os estágios iniciais da nucleação, tem início o chamado processo de crescimento normal. Durante este processo os núcleos que atingiram um raio crítico aumentam de tamanho enquanto os outros são redissolvidos na matriz [ZARZYCKI, 1991].

II.3.3.3 Coalescência

Quando o grau de supersaturação da matriz diminuiu bastante, ou seja, quase todo o material semiconductor já está incorporado em um núcleo, ocorre a etapa denominada Coalescência ou Crescimento Competitivo. Neste processo ocorre uma competição em que os nanocristais de tamanhos maiores crescem a partir dos de tamanhos menores. O estudo deste processo é conhecido como Teoria de Coarsening de Lifshitz-Slyozov, e leva a uma distribuição de tamanhos que tem o mesmo nome [ZARZYCKI, 1991]. Esta

fase tem a peculiaridade de ser assimétrica em torno dos seus valores médios, com um corte abrupto para o tamanho maior e uma dispersão muito grande para os menores.

Na prática, no processo de crescimento real, estes diferentes estágios ocorrem simultaneamente. No entanto, para fins teóricos, pode-se analisar cada um destes estágios separadamente.

Capítulo III

III – Procedimentos Experimentais e Técnicas de Caracterização

III.1 – Preparação de Matrizes Vítreas pelo Método de Fusão

Este método consiste basicamente na fusão de determinada composição química em fornos de alta temperatura que têm como elementos de aquecimento resistências elétricas ou barras de carbeto de silício, utilizando cadinhos de platina, alumina ou porcelana. Logo após a fusão da composição química, o melt resultante (líquido constituído dos componentes da matriz vítrea) é entornado sobre uma chapa metálica a temperaturas pré-determinadas para atingir taxas de resfriamentos apropriadas. Esse melt solidifica-se tornando um vidro. A dopagem da matriz vítrea pelo método de fusão é efetuada com a adição de dopantes. Adotando o mesmo procedimento o melt dopado é entornado entre duas chapas metálicas, para proporcionar um resfriamento homogêneo, a uma temperatura apropriada, obtendo-se, desta forma, um vidro dopado com elementos/compostos químico pré-determinados.

A alta temperatura requerida para a fusão da matriz torna a obtenção dos vidros dopados um problema, uma vez que o ponto de fusão dos materiais dopantes é bem mais baixo, tornando a composição final de dopantes na matriz vítrea significativamente diferente da composição original.

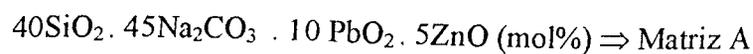
Outro fator importante é o controle da atmosfera de fusão. Para a formação dos pontos quânticos na matriz vítrea é necessário um ambiente onde o oxigênio possa ser controlado, não permitindo a oxidação dos íons que originarão a sua formação. Para isso, são utilizados tijolos de grafite, que ao serem queimados, formam uma atmosfera rica em carbono.

III.2 – Escolha da Matriz Vítreas

Uma das etapas envolvidas no processo de obtenção dos vidros dopados com nanocristais semicondutores de PbS e PbSe, é a preparação de matrizes vítreas adequadas ao crescimento desses pontos quânticos. Portanto, a definição dos compostos bem como suas respectivas composições químicas constituem a primeira etapa de todo o processo experimental de preparação desses materiais nanoestruturados.

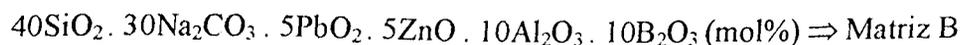
Para a obtenção de uma matriz vítreas ideal aos objetivos desta dissertação sintetizou-se três amostras com as seguintes composições químicas:

III.2.1 - Primeira Composição Química



Observou-se que a amostra obtida dessa composição apresentou uma coloração amarelada e com o aspecto de cerâmica. Observou-se, também, que após alguns dias essa amostra absorvia água (amostra higroscópica). Diante dessas observações os referidos vidros mostraram-se inadequados para o estudo de suas propriedades ópticas.

III.2.2 - Segunda Composição Química



Em decorrência das observações feitas para a matriz A, acrescentou-se óxido de alumínio Al_2O_3 , visando eliminar a higroscopia. Acrescentou-se, também, óxido de boro B_2O_3 , já que é um formador de vidro, para eliminar o aspecto cerâmico das amostras. Observou-se que as amostras vítreas obtidas a partir dessa composição química apresentaram uma coloração amarelada (devido aos íons de Pb^{2+}) e ausência do aspecto

cerâmico e higroscópico. Essa matriz vítrea foi sintetizada a 1400°C por 2 horas, utilizando a metodologia descrita em III.1.

III.2.3 - Terceira Composição Química



Para reduzir a temperatura e o tempo de fusão da matriz B, visando reter os dopantes utilizados para o crescimento de pontos quânticos PbS e PbSe, diminuiu-se a concentração de Al_2O_3 . Já o ZnO foi suprimido dessa composição, visando tanto a redução da temperatura de fusão dessa composição química, como a eliminação da possibilidade de formação de ZnS e ZnSe ao invés de somente PbS e PbSe. A temperatura e o tempo de fusão para esta composição química, foram, respectivamente, de 1200°C e 30 minutos. A redução da temperatura e do tempo de fusão é de fundamental importância para a retenção de dopantes na matriz vítrea responsáveis pela formação dos referidos pontos quânticos.

A seguir é apresentado o papel que cada óxido exerce sobre as propriedades da matriz vítrea.

O SiO_2 é formador de vidro, reduzindo o coeficiente de expansão e aumentando a temperatura de trabalho de vidros óxidos.

O B_2O_3 é, também, formador de rede e costuma ser adicionado a matrizes vítreas contendo SiO_2 , para abaixar sua temperatura de fusão.

O Na_2CO_3 é um modificador de rede e é utilizado em matrizes vítreas à base de óxidos para reduzir o ponto de fusão.

O PbO_2 , quando acrescido em uma matriz vítrea, aumenta o índice de refração e a resistência mecânica (estabilidade) do vidro resultante e facilita a fusão.

O ZnO melhora a durabilidade química do vidro.

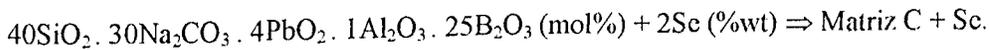
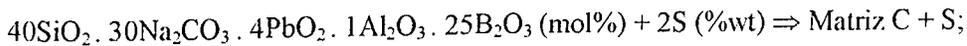
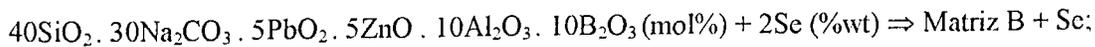
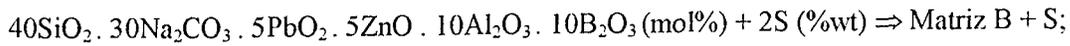
O Al_2O_3 atua como formador ou modificador de vidro, sendo, também, utilizado para reduzir a higroscopicidade (absorção de água).

III.3 - Concentração de Dopantes nas Matrizes B e C

Altas concentrações de dopantes (acima de 2% em peso) em matrizes de borosilicatos não permite o controle do tamanho de pontos quânticos, enquanto que em quantidades menores podem ser totalmente evaporados durante a fusão da composição química [ROJAS, 1998]. Diante dessas observações, dopou-se a matriz C com 2% de S e Se, separadamente, em peso.

III.4 – Preparação das Matrizes B e C Dopadas

Sintetizou-se as matrizes vítreas B e C dopadas com S e Se, separadamente, obedecendo as seguintes composições:



As matrizes vítreas B e C dopadas foram sintetizadas, respectivamente, a 1400°C por 2 horas e a 1200°C por ½ hora, utilizando cadinhos de alumina sobre uma base de tijolo de grafite. A base de tijolo de grafite ao ser queimada, forma uma atmosfera rica em carbono, dificultando a oxidação dos íons formadores dos pontos quânticos de PbS e PbSe. Após a fusão de cada composição química descrita acima, o melt resultante foi submetido a uma taxa de resfriamento relativamente alta quando prensado entre duas chapas metálicas a 15°C, obtendo-se um líquido super-resfriado (vidro) dopado.

III.5 - Tratamentos Térmicos para o Desenvolvimento de Pontos Quânticos

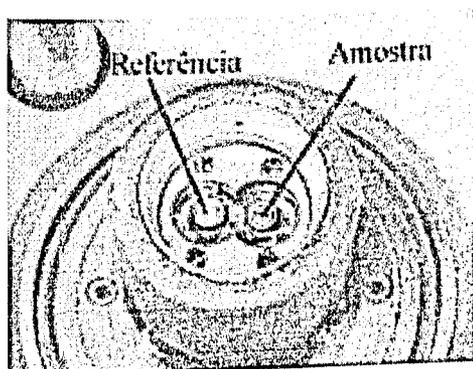
Deve-se submeter os materiais vítreos dopados a tratamentos térmicos apropriados, para possível crescimento de nanocristais de PbS e PbSe. O processo de crescimento dos mesmos dar-se-á pela difusão dos íons de Pb^{2+} e S^{2-} ou Se^{2-} presentes na matriz vítrea quando submetida a determinados tratamentos térmicos em torno da temperatura de transição vítrea T_g .

III.6 – Técnicas de Caracterização

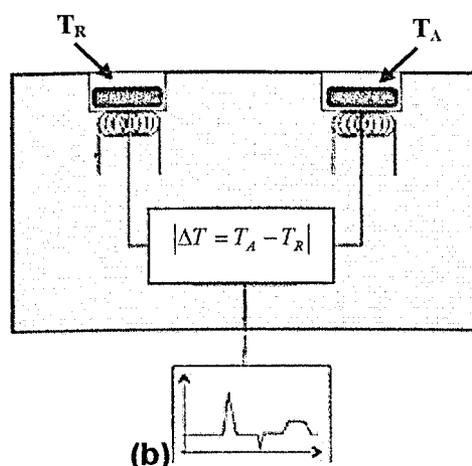
Nesta seção serão discutidas as técnicas experimentais adotadas para a caracterização das amostras vítreas sintetizadas.

III.6.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Quando um material passa de uma fase para outra, por exemplo, de sólido para líquido, é necessário que receba energia (este processo é chamado de endotérmico). Ao contrário, para a cristalização de um líquido é necessário que o material ceda energia (sendo este um processo exotérmico). Nas medidas de DSC obtém-se a energia absorvida ou liberada por um material durante a transição de fase [DUARTE, 2000]. Para uma melhor compreensão da técnica de DSC é interessante obter algumas informações a respeito do funcionamento do equipamento. O DSC emprega um forno (Figura 3.1.a) para o aquecimento da amostra a ser investigada e para o aquecimento de uma amostra de referência, ambas colocadas em cadinhos e inseridas no interior do forno.



(a)



(b)

Figura 3.1 - (a) Forno do DSC com a amostra e a referência. (b) Esquema de funcionamento do DSC [DUARTE, 2000].

A variação da temperatura é feita por meio de resistências (controlando a velocidade de aquecimento e resfriamento do forno). As temperaturas da amostra (T_A) e da referência (T_R) são detectadas por meio de sensores localizados abaixo de cada cadinho (Figura 3.1(b)), crescendo de forma linear no ciclo de aquecimento e comparadas ($|\Delta T = T_A - T_R|$), com $|\Delta T|$ constante (a não ser que ocorra uma transição de fase).

Quando uma amostra sofre uma transição de fase, a temperatura desta permanece constante enquanto que a temperatura da referência continua aumentando. Como resultado, ocorre um aumento de $|\Delta T|$ registrado pelo calorímetro como um pico sobre uma linha de base. Ao completar a transição de fase, ocorre um fluxo de calor entre a base metálica e a amostra tal que o estado de equilíbrio é reassumido e $|\Delta T|$ volta a um valor constante. Este valor de $|\Delta T|$ é então convertido (através de calibração) para uma diferença de potência ΔP .

Na figura 3.2(a) visualiza-se uma curva de DSC de forma esquemática, onde se verifica a temperatura de transição vítrea T_g , a temperatura de cristalização T_c e a temperatura de fusão T_m . Já na Figura 3.2(b) a curva real de DSC para um sistema vítreo onde se observam as temperaturas T_g , T_c e T_m .

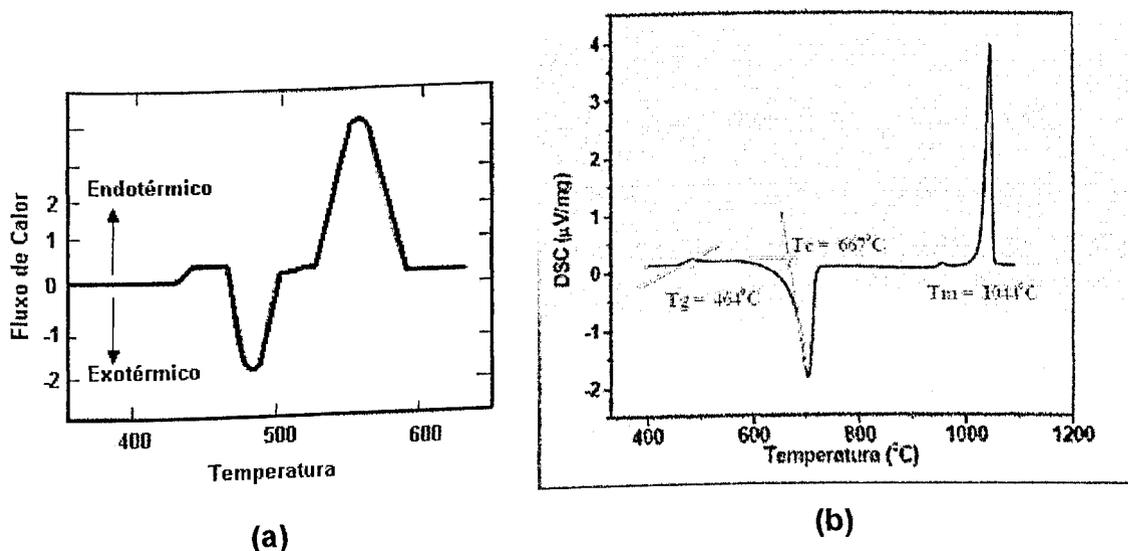


Figura 3.2 - Curva de DSC (a) esquemática e (b) para um vidro.

As medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para a determinação da temperatura de transição vítrea T_g , foram efetuadas em um termoanalisador Netzsch no Instituto de Física da UFSCar todas as medidas foram realizadas em atmosfera ambiente com aproximadamente 10 mg da amostra estudada, em cadinho de platina sob taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

III.6.2 – Absorção Óptica (AO)

As propriedades ópticas da matéria podem ser modificadas através de inclusões ou exclusões de agentes modificadores, como dopantes e/ou íons modificadores ou como imperfeições na rede cristalina, no caso de cristais.

Esse fenômeno pode ser observado em materiais e substâncias orgânicas e inorgânicas, como também em sólidos cristalinos e amorfos.

O espectro de absorção óptica de um determinado material, nas regiões do infravermelho, visível e ultravioleta pode identificar os agentes modificadores (dopantes e/ou íons modificadores, impurezas e imperfeições) da matéria responsável pelas bandas de absorção como também responsáveis pela coloração da matéria.

Sólidos cristalinos e amorfos têm sido estudados particularmente no que se refere à absorção da luz por dopantes ou impurezas de íons modificadores e defeitos que existam naturalmente na matéria ou que possam ser intencionalmente introduzidos nos sólidos.

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

Os espectros de absorção óptica de uma determinada amostra são obtidos através de espectrofotômetros apropriados para cada região espectral de interesse. A maioria dos espectrofotômetros registra diretamente a grandeza absorbância ou densidade óptica em função do número de onda dos fótons incidentes na amostra.

A absorbância ou densidade óptica representa o decréscimo de intensidade de fótons ao atravessar a matéria.

Segundo a Lei de Beer, o decréscimo da intensidade dos fótons ao atravessar uma amostra de espessura x é diretamente proporcional à intensidade dos fótons incidentes, dada por:

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

onde I é a intensidade da luz incidente.

Então,

$$I = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (\text{III.2})$$

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

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

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I} = \frac{2,303}{x} \log \frac{I_0}{I} = \frac{2,303}{x} A \quad (\text{III.3})$$

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

$$E \text{ (eV)} = 1239,8/\lambda \text{ (nm)} \quad (\text{III.4})$$

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

- a) Quando a Banda de Absorção Óptica (BAO) desloca-se para comprimentos de ondas crescentes, mantendo a mesma intensidade e largura de banda constante, pode-se concluir que houve um crescimento do tamanho médio dos nanocristais iniciais na matriz vítrea em função dos tratamentos térmicos sucessivos;
- b) Quando a BAO desloca-se para comprimentos de ondas crescentes, mudando a intensidade e mantendo a largura de banda constante, pode-se concluir que houve um crescimento do tamanho médio dos nanocristais iniciais como também aumento da densidade deles na matriz vítrea em função dos tratamentos térmicos sucessivos;
- c) Quando a largura de banda aumenta, pode-se concluir que houve a formação de diferentes tamanhos de nanocristais em torno de um raio

médio, que absorvem energia bem próxima, formando uma banda de absorção relativamente larga. Isto, também, em função de tratamentos térmicos.

- d) Quando aparece uma nova banda de absorção vizinha à anterior, pode-se concluir que houve o crescimento de outro grupo de nanocristais com raios médios, relativamente maiores ou menores do que os responsáveis pelo aparecimento da primeira banda no Espectro de Absorção Óptica.

Todas essas conclusões poderão ser confirmadas, utilizando-se cálculos teóricos.

As medidas de absorção óptica foram realizadas à temperatura ambiente em um espectrofotômetro da marca Varian. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da USP - São Paulo.

III.6.3 – Fotoluminescência (PL)

A emissão de luz por certos materiais, quando iluminados, é um fenômeno conhecido há muito tempo. O uso dessa propriedade possibilitou o desenvolvimento de uma técnica espectroscópica, denominada fotoluminescência (PL), a qual por não ser destrutiva, vem sendo largamente utilizada para a caracterização de materiais semicondutores. Consiste na análise das características da radiação emitida por um material da qual, obtém-se uma série de informações como, por exemplo, estrutura eletrônica, processos envolvidos na recombinação de portadores, qualidade de interface, entre outros [GFROERER, 2000].

Na fotoluminescência o material é iluminado por uma luz, de uma certa frequência e emite luz de frequência diferente. Dessa forma, basicamente o nome fotoluminescência significa: emissão de luz (luminescência) induzida por fótons. Esse processo pode ser resumido em outros três processos “elementares”:

- (a) Excitação (absorção de um fóton incidente)
- (b) Termalização (relaxação para o estado de equilíbrio térmico)
- (c) Recombinação radiativa.

A Figura 3.3 resume esses três processos relacionados à PL. Seja um fóton com energia $h\nu_{exc}$ superior à do *gap* de um semiconductor qualquer, incidindo sobre o material e sendo absorvido.

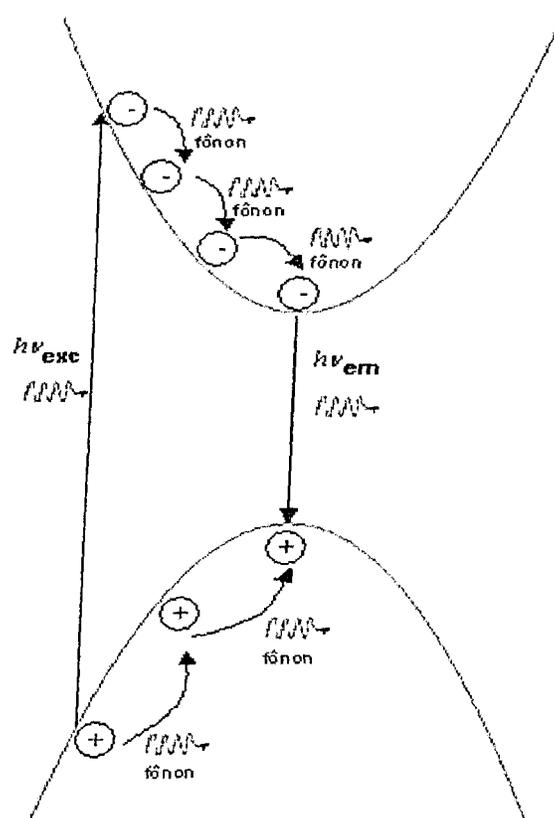


Figura 3.3 – Representação gráfica dos aspectos fundamentais relacionados ao processo de PL.

A absorção se dá pela geração de um par elétron-buraco (e-h). Como se exige a conservação de \vec{k} esta transição se dá verticalmente no espaço de momentos. Por este processo o semiconductor é levado a um estado excitado [GFROERER, 2000]. Tanto o

elétron gerado na banda de condução (BC) quanto o buraco gerado na banda de valência (BV) possuem um excesso de energia em relação ao estado fundamental das respectivas bandas.

O primeiro passo na busca do equilíbrio é a relaxação intrabanda por emissão de fônons que se dá até o momento no qual o elétron atinge o fundo da BC e o buraco o topo da BV. O passo final corresponde à perda do excesso de energia correspondente ao *gap* do semiconductor, que se dá pela recombinação radiativa do par e-h ou por processos não radiativos [GFROERER, 2000]. Essa recombinação se dará verticalmente em \vec{k} e poderá ocorrer diretamente entre portadores ocupando o mínimo de energia das respectivas bandas ou precedida da captura do portador por estados que, eventualmente, estejam presentes, por influência de impurezas e/ou defeitos no *gap* proibido do material. No primeiro caso, obtém-se uma medida do *gap* fundamental (ver Figura 3.4) e no segundo caso, pode-se obter informação da energia de ligação dos estados gerados por impurezas e/ou defeitos.

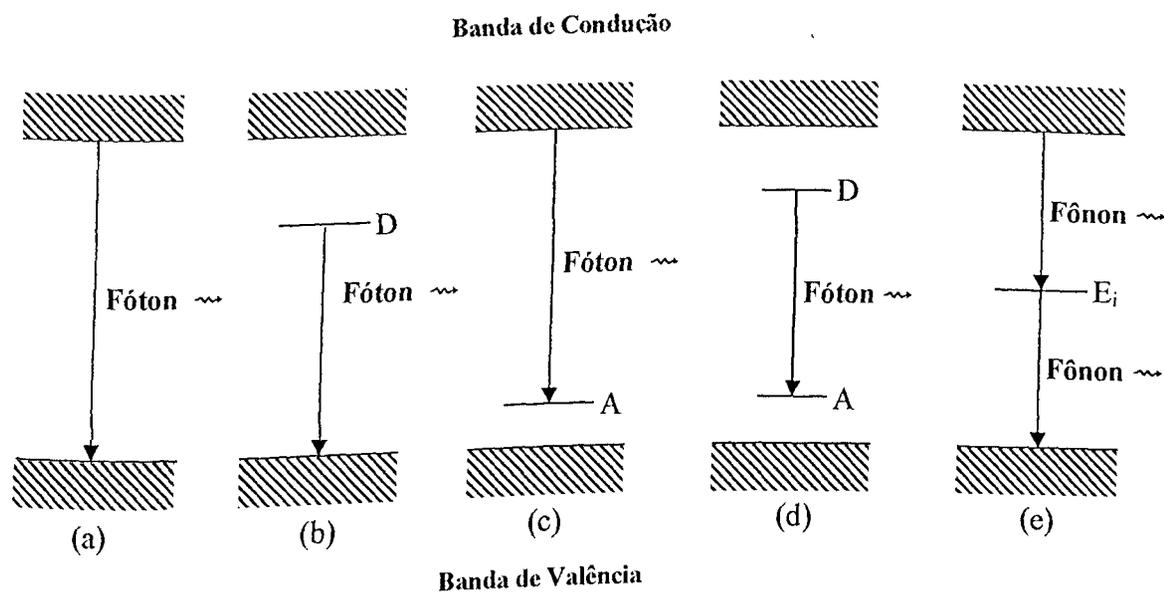


Figura 3.4 - (a-d) Recombinação radiativa: a) banda a banda; b) Doador para banda de valência; c) Banda de condução para aceitador; d) Doador para aceitador; e) Recombinação não-radiativa.

Assim, nos processos de PL, pode-se distinguir alguns tipos de emissão (via recombinação radiativa), como por exemplo, banda-a-banda, através de níveis doadores/aceitadores, entre outros.

Em pontos quânticos, também, observa-se a evolução das bandas de PL para comprimentos de onda maiores ou energias menores, resultante do aumento de tamanho dos mesmos.

A figura 3.5 mostra o diagrama esquemático da montagem da técnica experimental de Fotoluminescência. A amostra é colocada em um criostato óptico de fluxo de hélio líquido, formando um ângulo de 45° com o feixe do laser de argônio. A linha 514,5 nm do laser de argônio é focalizada na amostra por um conjunto de lentes biconvexas. A luminescência proveniente da amostra é modulada por um chopper, sendo utilizados filtros de cor para eliminar o sinal do laser espalhado. O sinal luminescente da amostra é captado por um detector de Ge resfriado a nitrogênio líquido, acoplado na saída do espectrômetro e por um amplificador lock-in, onde é realizada a leitura dos dados em um microcomputador.

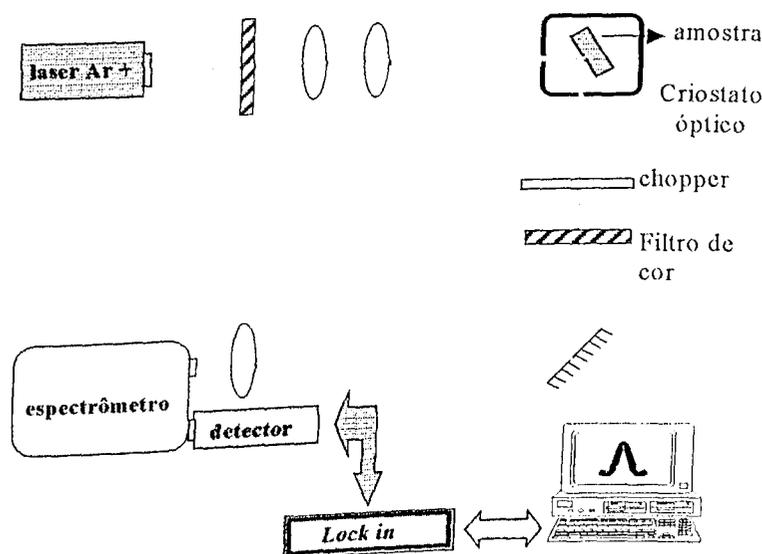


Figura 3.5 – Diagrama esquemático da montagem da Técnica Experimental de Fotoluminescência.

Os Espectros de Fotoluminescência foram obtidos, utilizando uma fotomultiplicadora da Spex 500, entre 10 e 300 K, equipado com um detector Ge da ADC Eletronics resfriado a nitrogênio líquido. As medidas de fotoluminescência foram realizadas no Instituto de Física da UnB – Brasília.

III.6.4 – Varredura Superficial da Microluminescência (MSST)

A mobilidade (μ) e o tempo de vida (τ) de portadores fotoexcitados estão entre os parâmetros mais importantes de um semiconductor, os quais caracterizam as suas propriedades fotoeletrônicas. Os parâmetros μ e τ contêm informações sobre os mecanismos de transporte e recombinação cinética de fotoportadores, respectivamente. O produto $\mu\tau$ tem sido obtido através de diversos experimentos que, na maioria das vezes, requerem o processamento da amostra para a obtenção de contatos elétricos [HOLLENHORST et al., 1995]. O parâmetro relacionado diretamente ao produto $\mu\tau$ é denominado de comprimento de difusão (L_C) [REZENDE, 1996].

O processo de difusão de fotoportadores pode ser estudado pela técnica de Varredura Superficial da Microluminescência (MSST). O experimento se baseia na análise da expansão da região de luminescência com relação à região de excitação do feixe óptico na superfície da amostra. Como a técnica é baseada na ampliação de uma área microluminescente denominou-se de imagem de microluminescência. A representação esquemática do experimento é mostrada na figura 3.6.

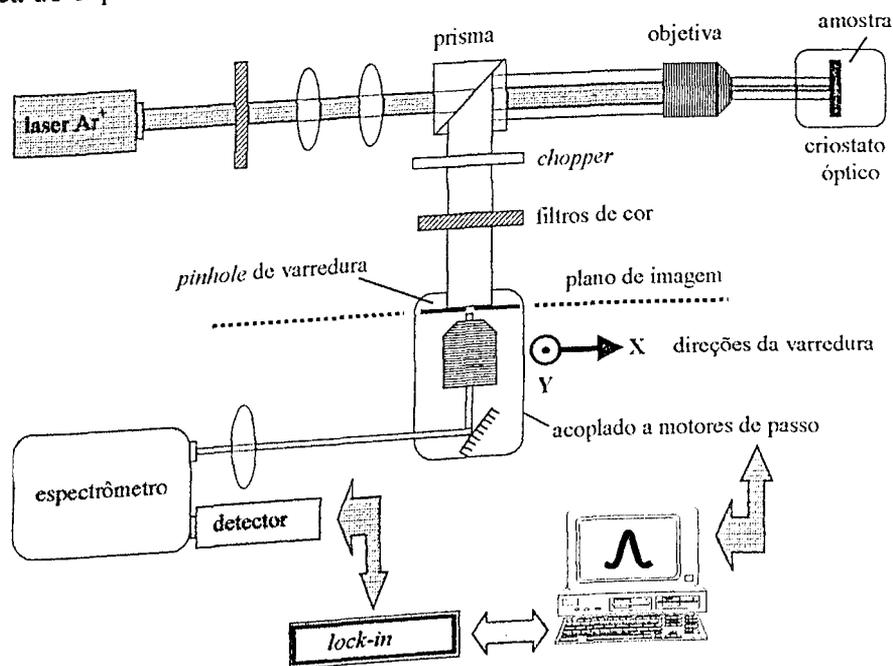
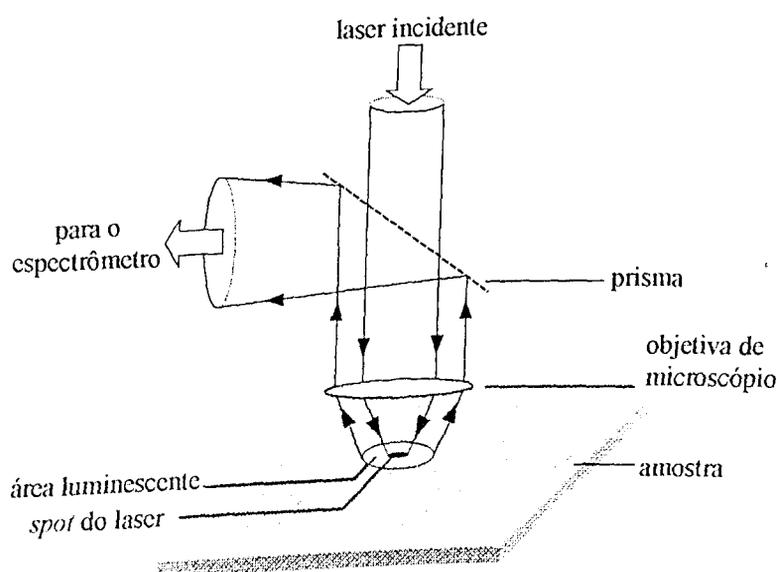


Figura 3.6 - Diagrama esquemático da montagem da Técnica de Varredura Superficial da Microluminescência (MSST) [Monte et al.: - 1997].

Um feixe de laser de onda contínua (CW) de Ar^+ é focalizado sobre a superfície da amostra em um “spot” micronizado com diâmetro $\Delta_0 < 10 \mu\text{m}$. Ilumina-se o cristal com a linha 514,5 nm do laser. A luz provinda da área luminescente (retro-espalhamento) é coletada através da mesma objetiva de microscópio usada para focalizar o feixe incidente. A figura 3.7 mostra o detalhe do “spot” na superfície da amostra, onde a objetiva de microscópio é usada para focalizar o feixe do laser. Um prisma é usado para refletir a luz provinda da amostra em direção ao plano de imagem da objetiva, incluindo tanto a luminescência do cristal quanto a linha do laser. A linha do laser pode ser eliminada sem a ajuda do espectrômetro, bastando para isso usar um filtro de silício. A luminescência da amostra atravessa o filtro de Si e atinge o plano de imagem, onde se encontra o dispositivo de varredura que consiste de um pinhole, uma outra objetiva e um espelho, tudo sobre uma plataforma xy acoplada a dois motores de passo. A imagem da área luminescente é ampliada aproximadamente 10 vezes e é projetada no plano focal da objetiva, onde está o mecanismo de varredura que se moverá por todo o diâmetro da imagem. O diâmetro do pinhole e o diâmetro da área luminescente são respectivamente $30 \mu\text{m}$ e $60 \mu\text{m}$. Assim, o diâmetro da imagem projetada da área fluorescente que é varrida pelo pinhole é da ordem de $600 \mu\text{m}$. A técnica convencional de detecção “lock-in” e um detector de Ge resfriado a nitrogênio líquido são usados para medir a intensidade da luminescência local por todo o



diâmetro da área de luminescência.

Figura 3.7 - Detalhe da focalização do feixe do laser sobre a superfície da amostra.

A MSST permite estudar como a temperatura dos portadores varia espacialmente, desde a geração dos pares e-h no centro do “spot” de excitação do laser. Desta forma, pode-se estudar tanto a dinâmica dos portadores quanto à dinâmica da rede [MONTE, 2000].

A descrição matemática da difusão de fótons é feita usando a teoria de transporte. A aproximação da difusão por transporte de luz é matematicamente simples e é uma aproximação razoável na maioria dos meios estudados [MONTE et al., 1997].

A função densidade de fótons $n(r)$, onde r representa a distância até o centro do “spot” do laser, obedece à equação de difusão no estado estacionário. A difusão dos portadores obedece a uma simetria radial [MONTE et al., 1997], sendo a equação de difusão em coordenadas polares, dada por:

$$L_{ph}^2 = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dn}{dr} \right) - n = -G_o \delta(r) \quad (\text{III.5})$$

onde G_o é uma constante relacionada com a intensidade do laser, $L_{ph} = \sqrt{D/\mu_a}$ é o comprimento de difusão de fóton e μ_a o coeficiente de absorção. Logo o meio é caracterizado pelo comprimento de difusão L_{ph} , que é a distancia média que o fóton propaga antes de desaparecer. A solução analítica da equação III.5 é dada por:

$$n(r) = aK_o(r/L_{ph}), \quad (\text{III.6})$$

onde a é uma constante e K_o é a função de Bessel modificada de ordem zero.

III.6.5 – Microscopia de Força Atômica (AFM)

Na microscopia de força atômica a superfície de uma amostra é analisada por meio de uma ponteira muito fina. A topografia da superfície é traçada à medida que a ponteira a percorre. Quanto mais fina a ponteira mais alta a resolução da informação tri-dimensional. A ponta de prova é montada numa haste que pode mover livremente. Na parte superior da haste é colocado um espelho que reflete a luz de um feixe de laser. Após a reflexão, a luz

do laser passa por uma lente e incide sobre um fotodetector. A incidência do feixe de laser no fotodetector provoca o aparecimento de uma diferença de potencial (ddp) em suas extremidades. Esta ddp depende da área iluminada pelo feixe de laser que por sua vez depende da altura da ponta de prova. A posição da ponta de prova varia na direção z (normal à superfície) conforme o relevo da superfície em estudo e com isso a ddp gerada (normal à superfície) conforme o relevo da superfície em estudo e com isso a ddp gerada pelo fotodetector traduz os deslocamentos da ponta durante a varredura. Estes deslocamentos são medidos com a amplificação da ddp gerada no fotodetector [http://www.fis.puc-rio.br/fis_intr/microscopia/AFM.html].

As propriedades estruturais dos nanocristais crescidos em matrizes vítreas, quanto à homogeneidade de tamanhos e de distribuição espacial, poderão ser observadas através de imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) [DANTAS et al., 2002 (a); HENS et al., 2002]. Essa técnica permite, também, determinar o tamanho médio dos nanocristais em uma determinada área nanométrica do material em estudo. O diagrama esquemático da técnica de AFM é mostrado na figura 3.8.

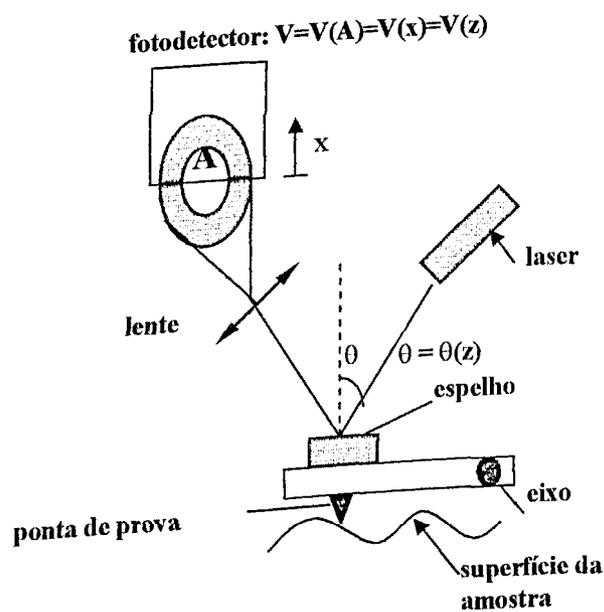


Figura 3.8 - Diagrama esquemático de funcionamento do Microscópio de Força Atômica.

As medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM) foram obtidas pelo aparelho NanoScope III desenvolvido pela Digital Instruments. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da USP – São Carlos.

Capítulo IV

IV - Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados das propriedades térmicas das matrizes vítreas não-dopadas e dopadas, ópticas de nanocristais de PbS e PbSe e microscópica de PbS crescidos nos materiais vítreos. São apresentados, também, os resultados obtidos pela aplicação do formalismo da função envelope de quatro bandas ($\vec{k} \cdot \vec{p}$ 4x4) aos pontos quânticos de PbS e PbSe.

IV.1 – Gráficos de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os valores de T_g das matrizes B e C não-dopadas e dopadas (separadamente, com S e Se) estão apresentados, respectivamente, nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3, com incerteza de $\pm 5^\circ\text{C}$.

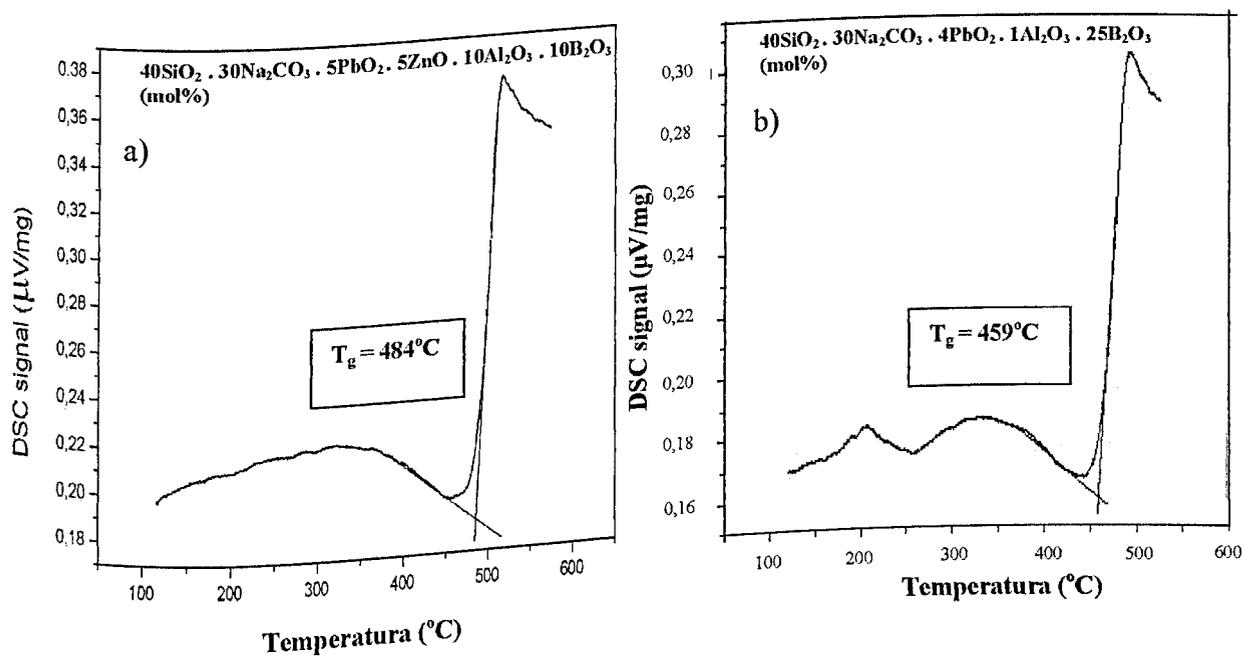


Figura 4.1 – Gráficos de DSC das matrizes vítreas B (a) e C (b) não-dopadas.

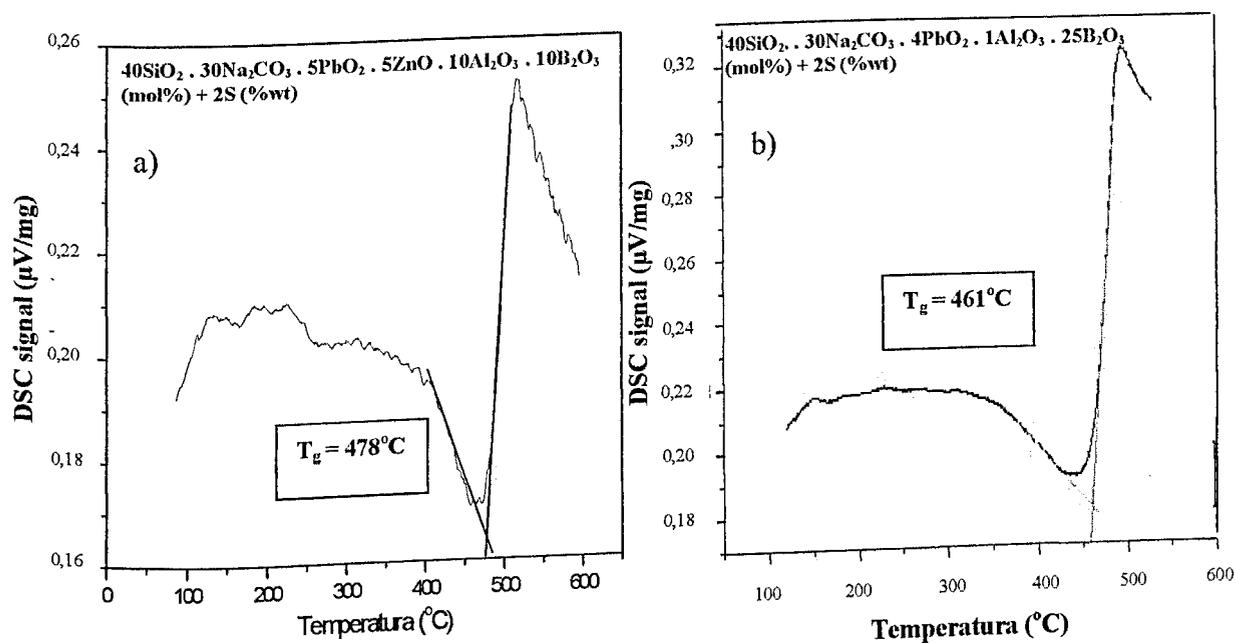


Figura 4.2 – Gráficos de DSC das matrizes vítreas B (a) e C (b) dopadas com S.

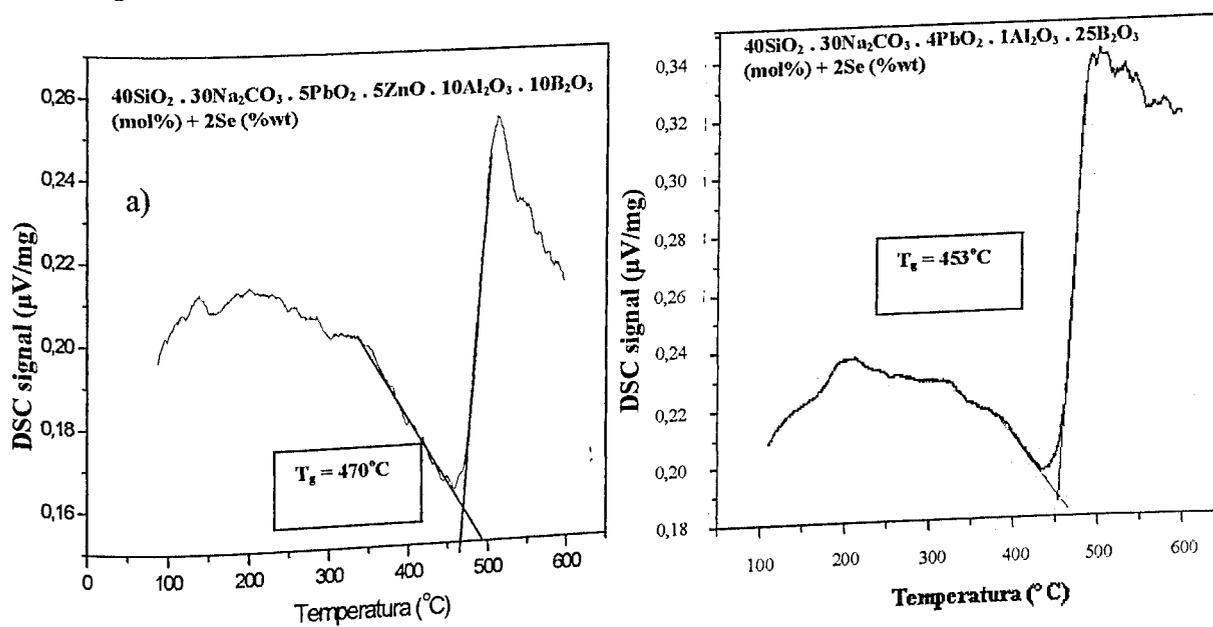


Figura 4.3 – Gráficos de DSC das matrizes vítreas B (a) e C (b) dopadas com Se.

O T_g da matriz C é menor que o da B, tanto não-dopadas como dopadas com S ou Se. Isto é devido à ausência do ZnO e da menor quantidade de Al_2O_3 na matriz C, que possuem, respectivamente, pontos de fusão de $1975^\circ C$ e de $2072^\circ C$, reduzindo, desta forma, a temperatura de fusão de $1400^\circ C$ para $1200^\circ C$.

Diante destes resultados, adotou-se 600°C e 500°C como as temperaturas as quais as matrizes B e C dopadas serão submetidas, respectivamente, para favorecer o crescimento de pontos quânticos de PbS e PbSe.

IV.2 - Tratamentos Térmicos para o Desenvolvimento de Pontos Quânticos de PbS e PbSe

Os processos cinéticos envolvidos no desenvolvimento de nanocristais semicondutores (pontos quânticos) em uma matriz vítrea são de grande importância. A obtenção de um sistema com características típicas de confinamento quântico é possível só através do controle das dimensões dessas nanoestruturas, que têm uma ligação direta com o tratamento térmico ao qual esses materiais dopados são submetidos. O processo é controlado pela difusão dos íons de Pb^{2+} , S^{2-} e Se^{2-} na matriz vítrea quando submetida a determinados tratamentos térmicos, em torno da temperatura de transição vítrea T_g . Portanto, conhecendo-se os valores de T_g , obtidas por DSC, das matrizes B e C dopadas com S ou com Se, adotou-se as temperaturas 600°C e 500°C, respectivamente, as quais foram submetidas por intervalos de tempos crescentes, para favorecer o crescimento de pontos quânticos de PbS e PbSe.

Observou-se que logo após as matrizes vítreas B e C dopadas com S ou com Se serem submetidas aos referidos tratamentos térmicos as suas colorações modificaram-se de amarela para preta (figuras 4.4 e 4.5), dando indícios da formação de nanocristais semicondutores. A coloração amarelada das amostras vítreas, não submetidas a tratamentos térmicos, é devido à presença de íons de Pb^{2+} .

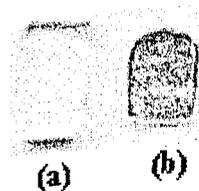


Figura 4.4 – Fotografias da matriz C dopada com S (a) sem tratamento térmico e (b) submetida a 500°C por 5 horas.

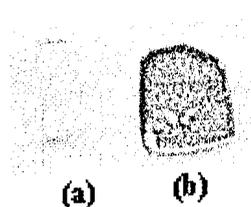


Figura 4.5 – Fotografias da matriz C dopada com Se (a) sem tratamento térmico e (b) submetida a 500°C por 5 horas.

IV.3 - Espectros de Absorção Óptica de Pontos Quânticos de PbS e PbSe

A partir de espectros de absorção óptica pode-se, tanto verificar o possível crescimento de pontos quânticos em matrizes vítreas, como obter a dispersão de tamanhos desses nanocristais semicondutores, analisando-se, respectivamente, o deslocamento e a largura à meia banda de absorção. Espera-se que, com o aumento do tempo de tratamento térmico ao altura da banda de absorção. Espera-se que, com o aumento do tempo de tratamento térmico ao qual as matrizes vítreas dopadas são submetidas, os nanocristais aumentem de tamanho e a banda de absorção desloque-se para maiores comprimentos de onda (ou menores energias).

São apresentados na figura 4.6(a), os espectros de absorção óptica de pontos quânticos de PbS crescidos na matriz B, quando submetida a 600°C por 1, 3, 6 e 12 horas. Na figura 4.6(b), são apresentados os espectros de absorção óptica de pontos quânticos de PbSe crescidos na matriz B, quando tratada a 600°C por 3, 5, 11, 18 e 24 horas.

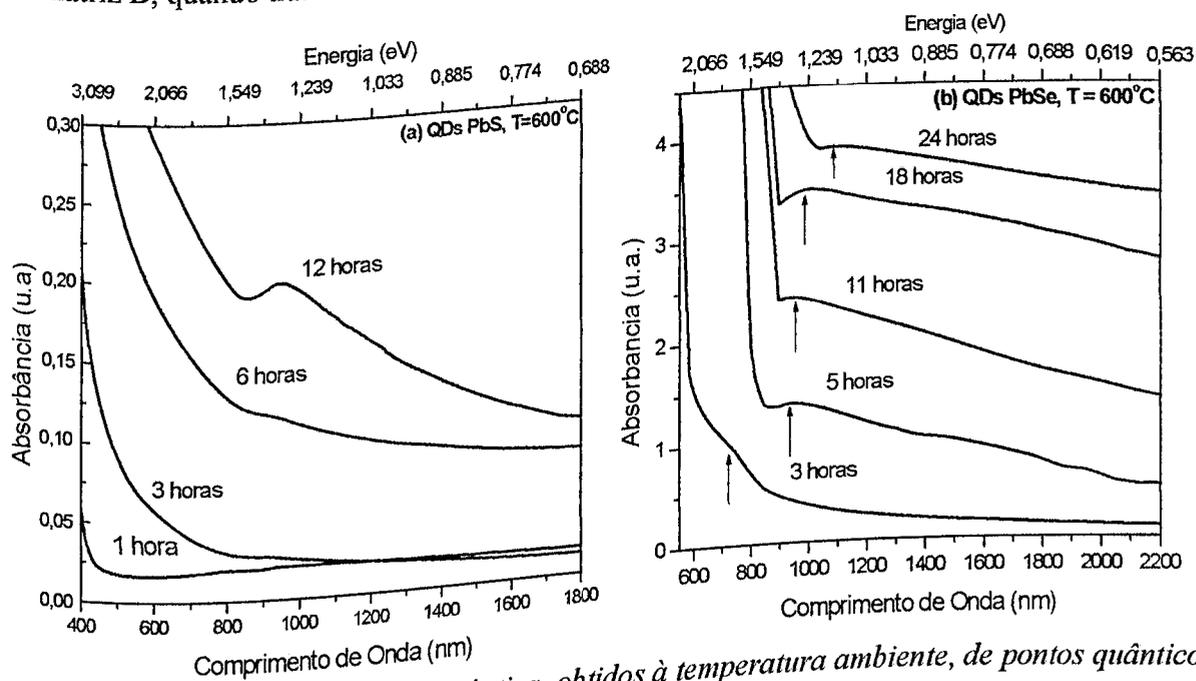


Figura 4.6 - Espectros de absorção óptica, obtidos à temperatura ambiente, de pontos quânticos de (a) PbS e (b) PbSe crescidos na matriz B.

Observa-se nas figuras 4.6(a) e (b), que as bandas de absorção óptica deslocam-se para comprimentos de ondas maiores (energias menores). Estes resultados evidenciam a diminuição do *gap* de energia e o consequente aumento do tamanho médio dos pontos quânticos, tanto de PbS, como de PbSe.

A figura 4.7(a) mostra os espectros de absorção óptica da matriz C dopada com S, sem e com tratamentos térmicos a 500°C por 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 horas. Observa-se a evolução da banda com tratamentos térmicos a 500°C por 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 horas. A figura 4.7(b) de absorção óptica, dando indícios do crescimento de nanocristais de PbS. A figura 4.7(b) mostra a evolução da banda de absorção óptica da matriz C, correspondente ao crescimento de nanocristais de PbSe sem tratamento térmico e quando submetida a 500°C por 1, 2, 3, 4, 5, 9 e 12 horas.

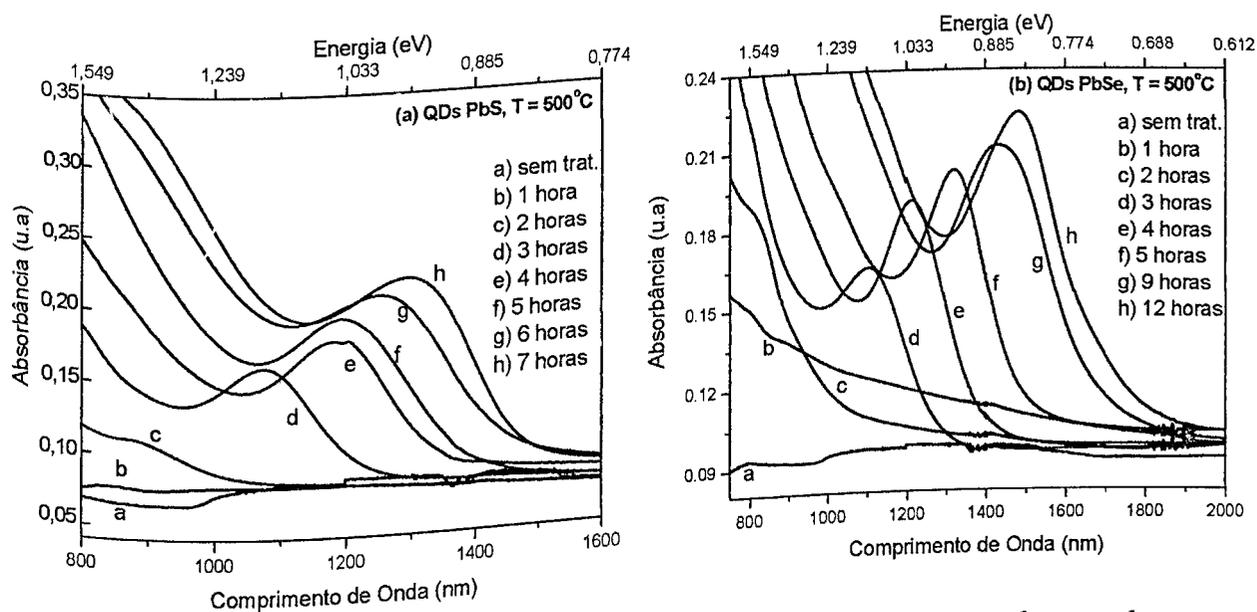


Figura 4.7 - Espectros de absorção óptica, obtidos a temperatura ambiente, de pontos quânticos de (a) PbS e (b) PbSe crescidos na matriz C.

Observa-se nas figuras 4.6 e 4.7, que a matriz C favorece mais o desenvolvimento de pontos quânticos, tanto de PbS como de PbSe, em comparação com a matriz B, devido à obtenção de bandas de absorção mais resolvidas e com menores larguras. Este fato pode ser atribuído à ausência do ZnO e à diminuição da concentração de Al_2O_3 na matriz C, obtendo-se, desta forma, uma rede vítrea com estrutura mais aberta, facilitando a difusão dos íons para o crescimento dos nanocristais de PbS ou de PbSe.

A ausência de ZnO na matriz C garante a não formação de nanocristais de ZnS e ZnSe, quando dopada, respectivamente, com S ou com Se [LIPOVSKII et al., 1998; LI et al., 1999]. Portanto, os espectros de absorção óptica das figuras 4.6(a) e 4.6(b) só podem ser atribuídos a pontos quânticos de PbS e PbSe, uma vez que o *gap* dos materiais *bulk* de ZnS e ZnSe são de 3,6 e 2,6 eV [HARRISON et al., 2000], respectivamente.

IV.4 - Determinação da Distribuição de Tamanhos em Pontos Quânticos de PbS e PbSe

A dispersão de tamanhos de nanocristais pode ser determinada a partir dos espectros de absorção óptica. É sabido que a banda de absorção óptica, a depender da largura à meia altura, poderá ser resultante da superposição das contribuições individuais de vários grupos com tamanhos diferentes. Um método para a determinação da dispersão de tamanhos de nanocristais em materiais foi proposto por Wu et al. [WU et al., 1987], levando em consideração um conjunto de nanopartículas com distribuição de tamanhos do tipo gaussiana, dada pela equação:

$$P(a) = \frac{1}{D} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(a-a_0)^2}{2D^2}\right], \quad (\text{IV.1})$$

onde D é o desvio padrão, dado por:

$$D = \sqrt{(a-a_0)^2}. \quad (\text{IV.2})$$

A dispersão de tamanhos é definida como:

$$\xi = \frac{D}{a_0}, \quad (\text{IV.3})$$

onde a_0 representa o tamanho médio dos raios dos pontos quânticos.

4.2 representa a dispersão em tamanho de pontos quânticos, à meia altura da banda de AO, em torno do diâmetro médio deles.

Tabela 4.1 – Parâmetros característicos de pontos quânticos de PbS crescidos na matriz C, quando submetida a 500°C por diferentes intervalos de tempo.

Tempo (horas)	Posição do Pico AO (eV)	W (meV)	ξ (%)	Diâmetro médio QDs PbS (Å)	χ (Å)
3	1,154	163	5,5	40,2	$\pm 2,2$
4	1,051	168	6,5	43,8	$\pm 2,8$
5	1,036	180	7,1	44,8	$\pm 3,2$
6	0,988	181	7,8	47,4	$\pm 3,7$
7	0,953	195	8,9	49,4	$\pm 4,4$

Tabela 4.2 – Parâmetros característicos de pontos quânticos de PbSe crescidos na matriz C, quando submetida a 500°C por diferentes intervalos de tempo.

Tempo (horas)	Posição do Pico AO (eV)	W (meV)	ξ (%)	Diâmetro médio QDs PbSe (Å)	χ (Å)
3	1,125	148	4,4	55,4	$\pm 2,4$
4	1,024	142	4,7	60,3	$\pm 2,8$
5	0,940	126	4,8	64,2	$\pm 3,1$
9	0,866	133	5,7	68,4	$\pm 3,9$
12	0,835	114	5,2	72,3	$\pm 3,7$

Observa-se que a dispersão em tamanhos de pontos quânticos de PbS e PbSe, aumenta à medida que o tempo de tratamento térmico aumenta, o que caracteriza o estágio de coalescência, em que pontos quânticos menores são absorvidos por pontos quânticos maiores.

Na seção IV.9, serão apresentados os tamanhos dos diâmetros médios dos pontos quânticos de PbS e de PbSe crescidos na matriz C, que foram estimados, teoricamente, utilizando o modelo da função envelope de quatro bandas ($\vec{k} \cdot \vec{p}$ 4x4).

IV.5 - Espectros de Fotoluminescência de Pontos Quânticos de PbS e PbSe

Na figura 4.9(a) estão representados os espectros de fotoluminescência, obtidos à temperatura ambiente, de pontos quânticos de PbS crescidos na matriz C, quando submetida a 500°C por 3 e 5 e 12 horas. Observa-se a evolução da banda de emissão, dando indícios do crescimento de nanocristais de PbS. A figura 4.9(b) mostra a evolução da banda de emissão do crescimento de nanocristais de PbSe, quando submetida a 500°C matriz C, correspondente ao crescimento de nanocristais de PbSe, quando submetida a 500°C por 5 e 12 horas. Observa-se, nas figuras 4.9(a) e (b) a formação de uma estrutura entre a região por 5 e 12 horas. Observa-se, nas figuras 4.9(a) e (b) a formação de uma estrutura entre a região por 5 e 12 horas. Esta estrutura é, também, observada em pontos quânticos de PbSe de 1350 e 1400 nm. Esta estrutura é, também, observada em pontos quânticos de PbSe crescidos em solução coloidal [DU et al., 2002].

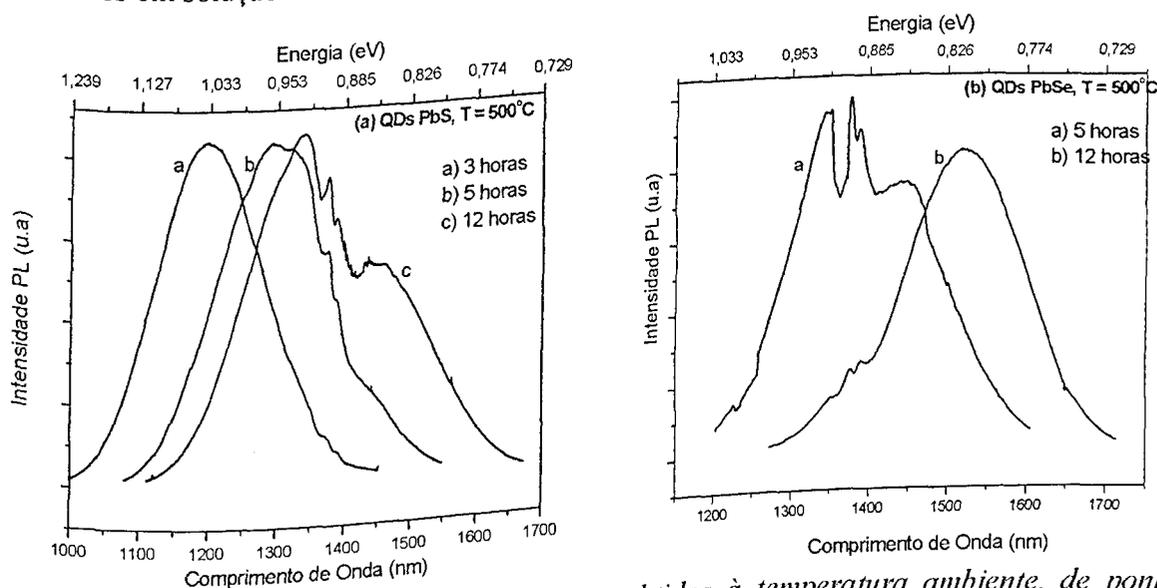


Figura 4.9 – Espectros de fotoluminescência, obtidos à temperatura ambiente, de pontos quânticos de (a) PbS e de (b) PbSe crescidos na matriz C.

Obtiveram-se, também, espectros de fotoluminescência em função da potência e em função da temperatura, para averiguar se a estrutura observada na região de 1350 a 1400 nm é devida a determinados defeitos intrínsecos nos pontos quânticos tanto de PbS como de PbSe. Note que é possível descartar a possibilidade da estrutura (1350 a 1400 nm) ser devida a defeitos extrínsecos presentes na matriz vítrea, uma vez que ela foi, também, observada em pontos quânticos de PbSe crescidos em outra matriz hospedeira [DU et al., 2002].

As figuras 4.10(a) e (b) apresentam os espectros de fotoluminescência em função da potência, obtidas à temperatura ambiente, de pontos quânticos de PbS e PbSe crescidos na matriz C, ao ser submetida a 500°C por 5 horas, em que se mantém a estrutura na faixa de 1350 a 1400 nm.

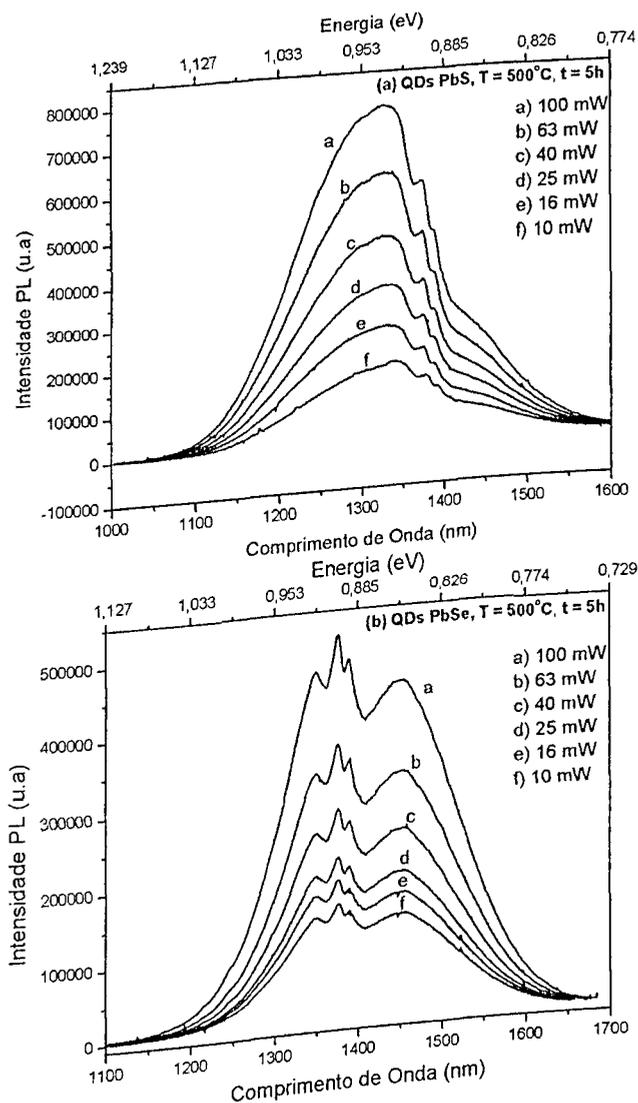


Figura 4.10 – Espectros de fotoluminescência em função da potência, obtidos à temperatura ambiente, de pontos quânticos de (a) PbS e de (b) PbSe crescidos na matriz C.

A figura 4.11 mostra os espectros de fotoluminescência em função da temperatura de pontos quânticos de PbS crescidos na matriz C ao ser submetida a 500°C por (a) 3, (b) 5 e (c) 12 horas.

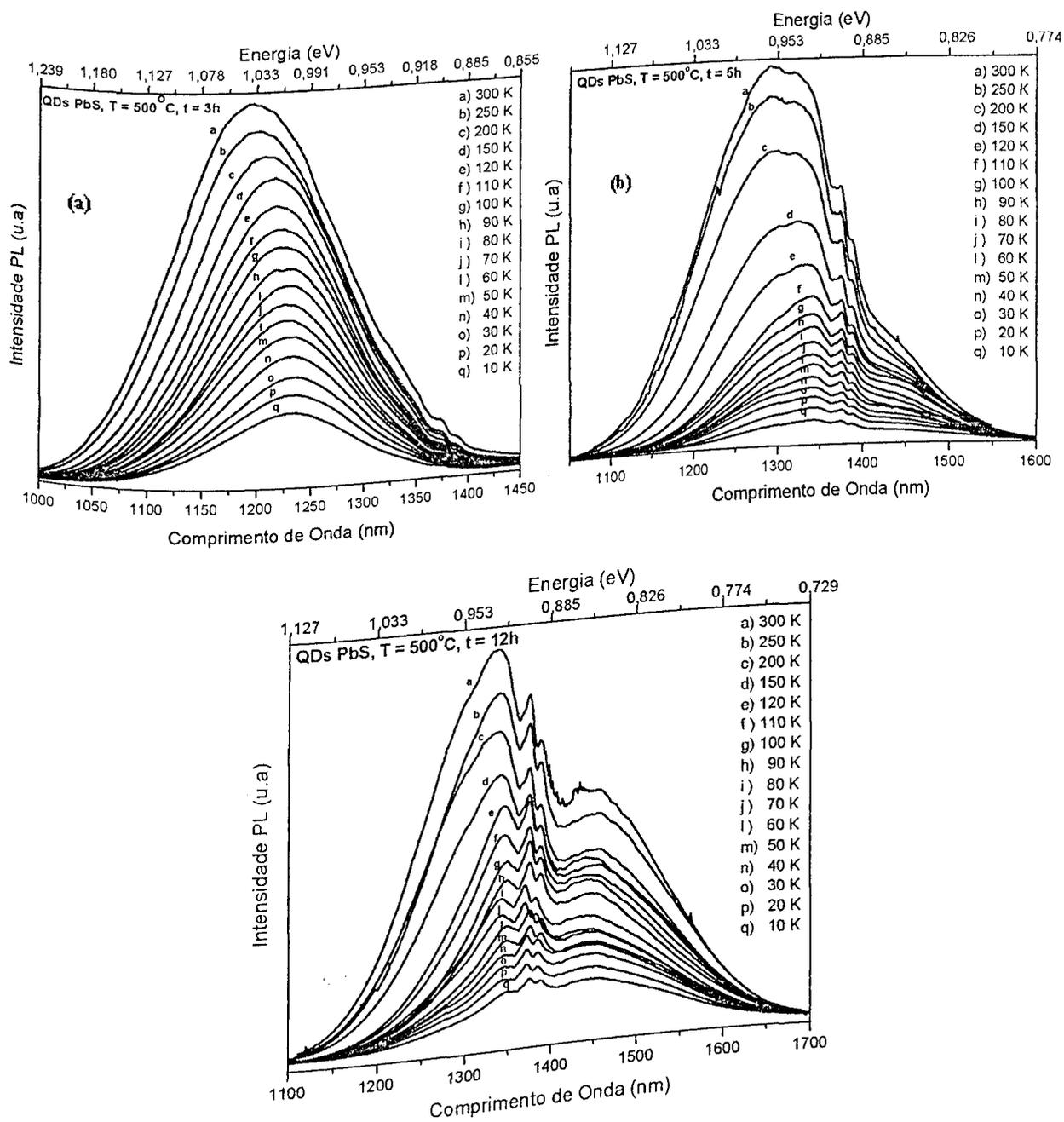


Figura 4.11 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura de pontos quânticos de PbS crescidos na matriz C ao ser submetida a 500°C por (a) 3, (b) 5 e (c) 12 horas.

A figura 4.12 mostra os espectros de fotoluminescência em função da temperatura, de pontos quânticos de PbSe crescidos na matriz C ao ser submetida a 500°C por (a) 5 e (b) 12 horas.

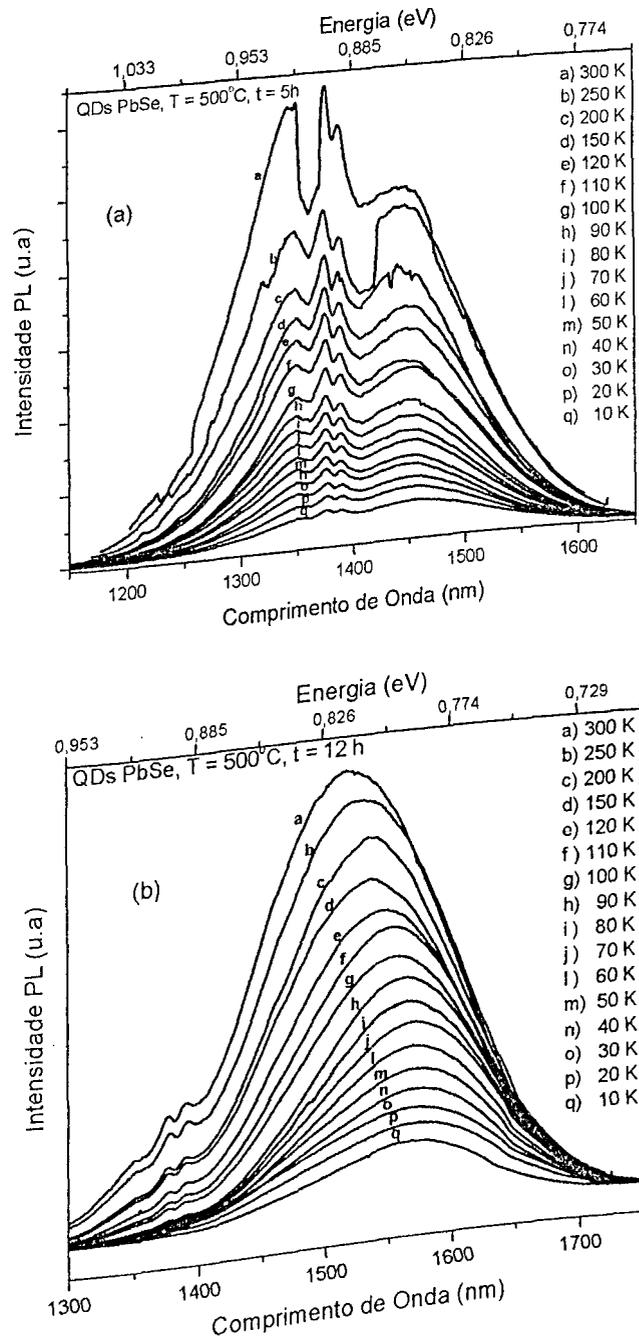


Figura 4.12 - Espectros de fotoluminescência em função da temperatura de pontos quânticos de PbSe crescidos na matriz C ao ser submetida a 500°C por (a) 5 e (b) 12 horas.

Observa-se através dos espectros de fotoluminescência apresentados nas figuras 4.10, 4.11 e 4.12, que a estrutura compreendida na região de 1350 a 1400 nm (0,918 a 0,885 eV) mantém-se na mesma posição tanto nas curvas de emissão obtidas em função da potência como em função da temperatura. Esta observação experimental dá indícios de que essa estrutura nas curvas de emissão PL seja devido a defeitos intrínsecos tanto nos nanocristais de PbS, como nos de PbSe.

Estudos teóricos sobre materiais *bulk* de PbTe [PARADA, 1971] e PbS [HEMSTREET JR, 1975] relatam a existência de estados de vacâncias associados tanto ao chumbo como ao telúrio e ao enxofre, que se encontram fora da região do *gap* destes semicondutores. Já a estrutura observada nos espectros PL desta dissertação encontra-se entre 0,918 e 0,885 eV, que está fora da região do *gap* dos materiais *bulk* de PbS (0,41 eV) e PbSe (0,28 eV) a 300 K. Portanto, diante dos resultados obtidos experimentalmente e com base nos referidos estudos teóricos, pode-se atribuir essa estrutura nos espectros de fotoluminescência a vacâncias de chumbo presentes tanto em nanocristais de PbS como de PbSe.

Observa-se nas figuras 4.11(a) e 4.12(b) uma dependência positiva da energia do *gap* com o aumento da temperatura, para pontos quânticos de PbS e PbSe. Esta dependência é característica dos semicondutores da família IV-VI, que apresentam *band gap* no ponto *L* da zona de Brillouin. Esta dependência foi estudada por Keffer et al. [KEFFER et al., 1968; KEFFER et al., 1970] para o semicondutor *bulk* PbTe, utilizando cálculos da teoria de Brooks-Yu combinado com o pseudopotencial modificado de Lin-Kleinman. A teoria de Brooks-Yu indica um importante efeito da interação elétron-fônon nas estruturas eletrônicas, que podem ser representadas com o pseudopotencial de Lin-Kleinman escrito em função do fator de Debye-Waller. Observou-se, através desse estudo, que o deslocamento quadrático médio $\langle \mu_{Pb}^2 \rangle$ dos átomos de Pb é significativamente maior do que $\langle \mu_{Te}^2 \rangle$ dos átomos de Te, sendo predominante para o Pb os modos de vibrações acústicos e para o Te os modos de vibrações ópticos. Fônons acústicos coerentes são observados para pontos quânticos de PbS [KRAUSS and WISE., 1997], PbSe [IKEZAWA et al., 2001] e PbTe [THOEN et al., 1998]. A diferença entre os pseudopotenciais iônicos de Te e Pb é dada por:

$$\left| V(K, T) = V_{Te}(K) e^{-W_{Te}(K, T)} - V_{Pb}(K) e^{-W_{Pb}(K, T)} \right|, \quad (\text{IV.5})$$

onde dK é a distância entre os planos cristalinos associado com K e $W_i(K, T) = 2\pi^2 \langle \mu_i^2(T) \rangle / d^2 K$ é o fator de Debye-Waller.

O pseudopotencial, para os íons de Pb, decai mais rapidamente com o aumento da temperatura do que para os íons de Te, o que ocasiona um aumento de $V(K, T)$. Os cálculos de dE_g/dT , envolvendo o pseudopotencial de Lin-Kleinman, são ajustados para o ponto de simetria L . O topo da banda de valência corresponde ao nível L_6^+ e o fundo da banda de condução ao nível L_6^- . O nível L_6^- apresenta uma maior dependência com a mudança de temperatura do que o nível L_6^+ , ocasionando um aumento do *band gap* com o aumento da temperatura.

As figuras 4.13(a) e 4.13(b) mostram a variação da posição do pico de emissão em função da temperatura para pontos quânticos de PbS com tamanho médio de 40,2 Å e para pontos quânticos de PbSe com tamanho médio de 72,3 Å, respectivamente. Os valores de dE_g/dT para os pontos quânticos de PbS (tamanho médio = 40,2 Å) e PbSe (tamanho médio = 72,3 Å) crescidos na matriz C são, respectivamente, de 113 $\mu\text{eV/K}$ e 70 $\mu\text{eV/K}$, sendo muito menor em comparação ao PbS (tamanho médio = 200 Å) e ao PbSe (tamanho médio = 460 Å) *bulk* que são de aproximadamente 420 $\mu\text{eV/K}$ [DALVEN, 1973].

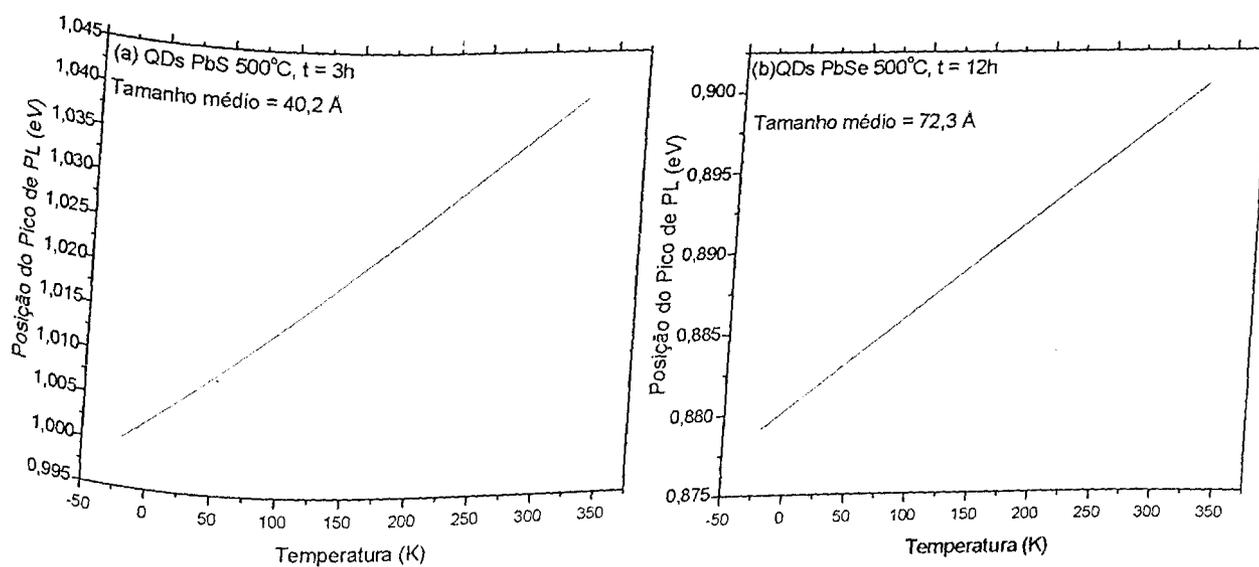


Figura 4.13 – Variação da posição do pico de emissão em função da temperatura de pontos quânticos de (a) PbS e (b) PbSe.

Observa-se que estes resultados teóricos e experimentais são consistentes, uma vez que quanto menor for o tamanho do nanocristal menor será a dependência da sua energia do *gap* com a temperatura [OLKHOVETS et al., 1997]. A figura 4.14 mostra o comportamento dos níveis de energia em função da temperatura, para o PbTe *bulk*, em que observa-se o aumento da diferença entre o fundo da banda de condução (nível L_6^-) e o topo da banda de valência (nível L_6^+) em função da temperatura.

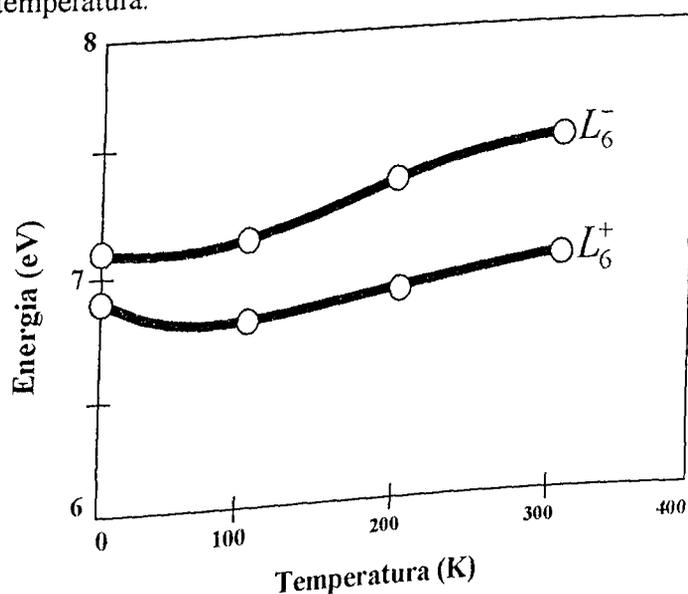


Figura 4.14 – Comportamento dos níveis de energia, para o ponto L da Zona de Brillouin, em função da temperatura para o PbTe *bulk* [DALVEN, 1973].

IV.6 - Deslocamento Stokes

A figura 4.15(a) mostra o deslocamento relativo entre as posições de máximos das bandas de absorção e emissão de pontos quânticos de PbS crescidos na matriz C ao ser submetida a 500°C por 3 e 5 horas. Já a figura 4.15(b) mostra este tipo de deslocamento, para pontos quânticos de PbSe crescidos na matriz C ao ser submetida a 500°C por 5 e 12 horas. Este tipo de deslocamento, observado experimentalmente, entre as posições de máximos das bandas de absorção óptica e de fotoluminescência é denominado de Deslocamento Stokes. Como descrito na seção III.6.3, após a formação do par elétron-buraco ocorre o processo de

termalização, seguida com a emissão de fônons. Para que ocorra o deslocamento Stokes supõe-se que o processo de emissão radiativa seja ou do nível doador para banda de valência, ou do nível doador para o nível aceitador, ou da banda de condução para um nível aceitador. A formação destes níveis é atribuída a defeitos na interface entre semiconductor-vidro, que podem ser causados por distorção na rede cristalina, por alteração na barreira potencial, ou por reações químicas na interface [WOGGON, 1996].

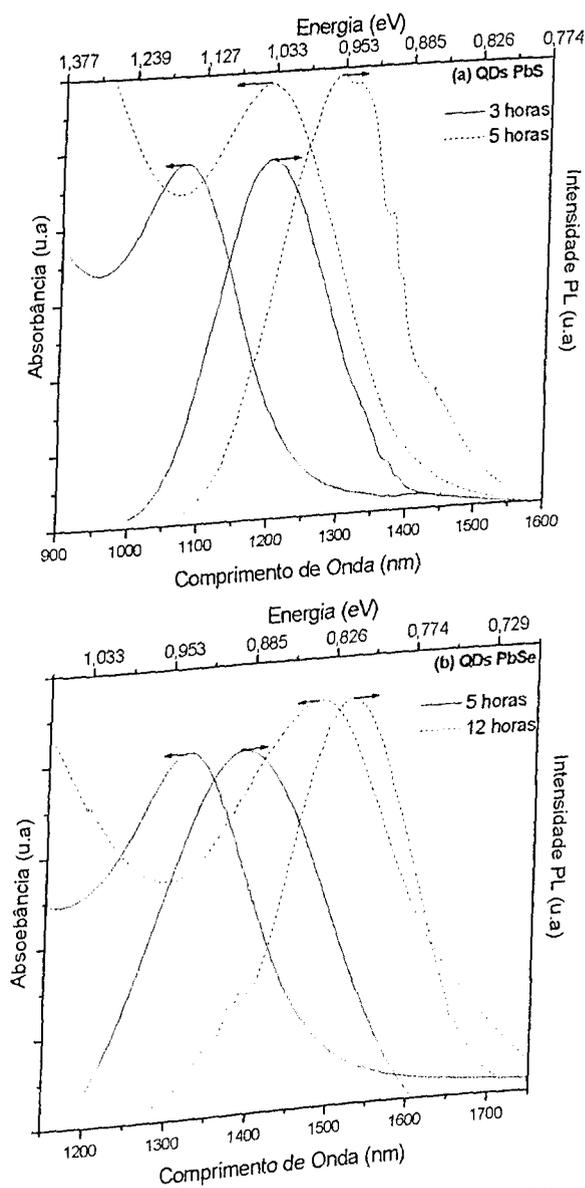


Figura 4.15 – Espectros de AO e PL de pontos quânticos de (a) PbS e de (b) PbSe crescidos na matriz C ao ser submetida a 500°C por diferentes intervalos de tempo.

As tabelas 4.3 e 4.4 apresentam as posições de máximos das bandas de AO e PL de pontos quânticos de PbS e PbSe crescidos na matriz C.

Tabela 4.3 – Posição de máximos das bandas de AO e de PL de pontos quânticos de PbS crescidos na matriz C ao ser submetida a 500°C por 3 e 5 horas.

Tempo (horas)	Posição de Máximo da Banda PL (eV)	Posição de Máximo da Banda AO (eV)	Deslocamento Stokes (meV)	Diâmetro Médio QDs PbS (Å)
3	1,036	1,154	118	40,2
5	0,954	1,036	82	44,8

Tabela 4.4 – Posição de máximos das bandas de AO e PL de pontos quânticos de PbSe, crescidos na matriz C ao ser submetida a 500°C por 5 e 12 horas.

Tempo (horas)	Posição de Máximo da Banda PL (eV)	Posição de Máximo da Banda AO (eV)	Deslocamento Stokes (meV)	Diâmetro Médio QDs PbSe (Å)
5	0,940	0,893	47	64,2
12	0,835	0,816	19	72,3

Observa-se que para pontos quânticos menores o deslocamento Stokes é maior. Este fato pode ser atribuído ao regime de confinamento de fônons mais forte em pontos quânticos menores [SCAMARCIO et al., 1996].

IV.7 – Espectros de Microluminescência de Pontos Quânticos de PbS

A figura 4.16 apresenta os espectros de microluminescência em função da temperatura, de pontos quânticos de PbS crescidos na matriz C ao ser submetida a 500°C por 3, 5 e 12 horas. Na figura 4.16 observa-se a diminuição da difusão de fótons à medida que a temperatura aumenta. Observa-se, também, que a distância percorrida pelos fótons é maior para as amostras vitreas submetidas a menores tempos de tratamento térmico. Uma possível explicação para este

fenômeno é atribuída à transferência de fótons dos nanocristais semicondutores menores para os maiores.

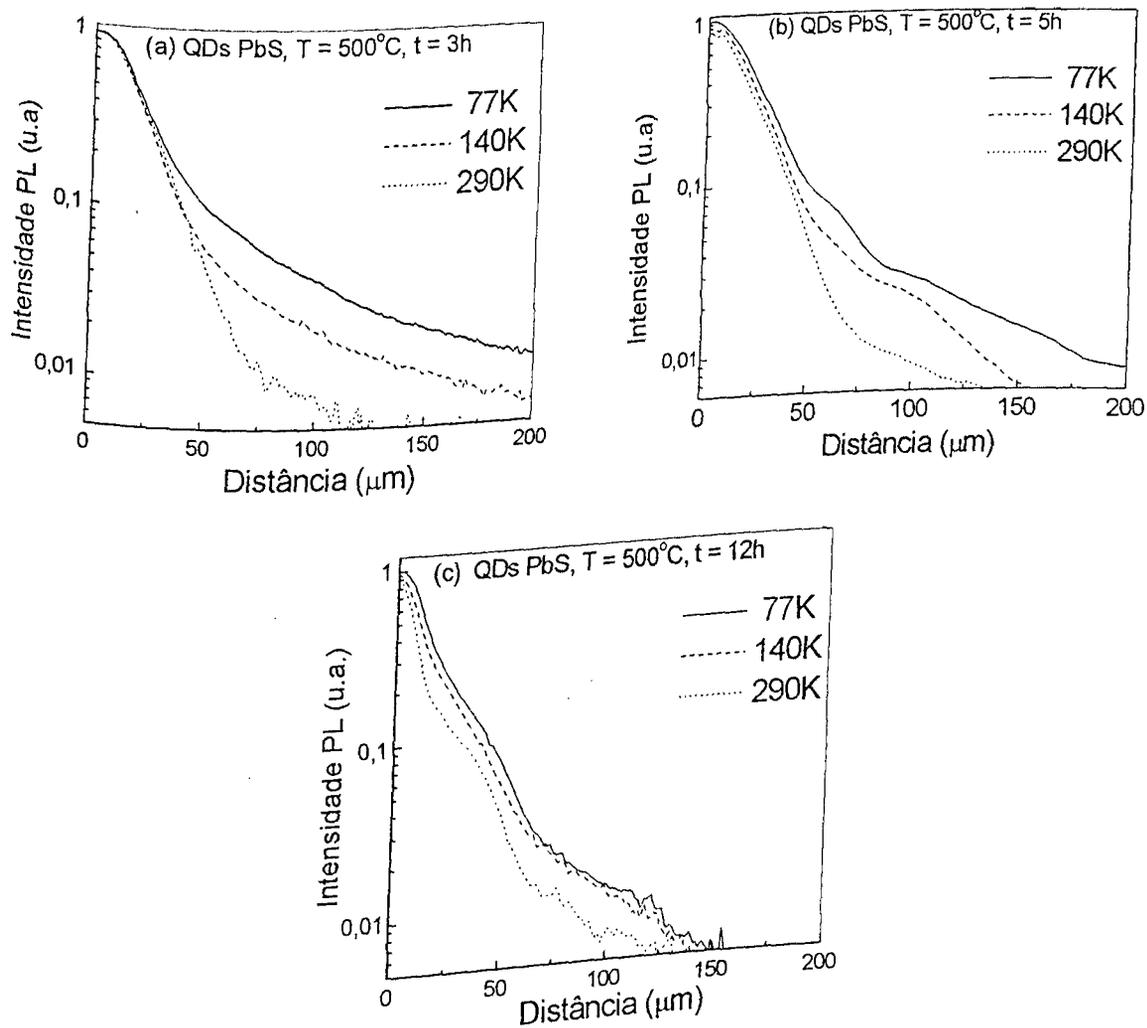


Figura 4.16 – Espectros de microluminescência em função da temperatura de pontos quânticos de PbS crescidos na matriz C ao ser submetida a 500°C por (a) 3, (b) 5 e (c) 12 horas.

A figura 4.17 mostra um esquema representativo da transferência de fotoportadores, em que os fótons provenientes da emissão de pontos quânticos menores são absorvidos pelos maiores.

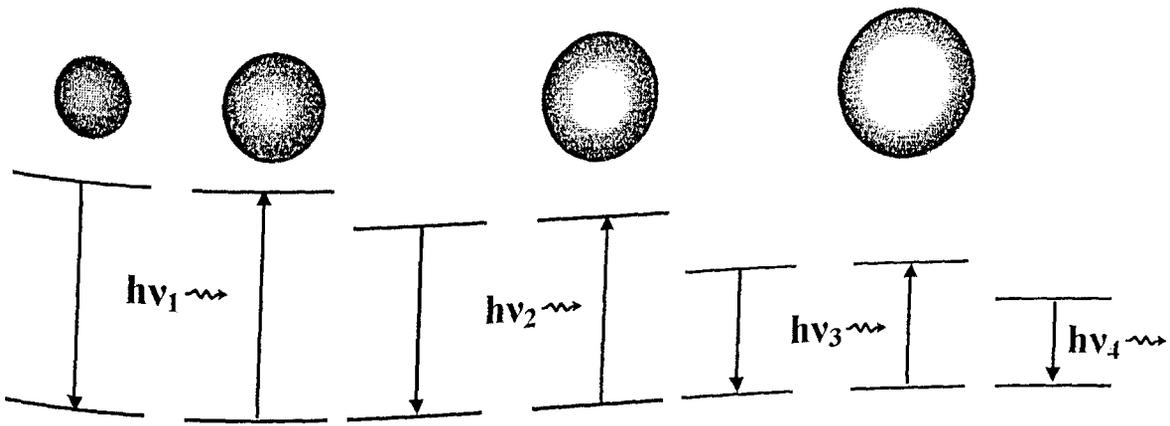


Figura 4.17 – Esquema representativo da transferência de fotoportadores entre pontos quânticos.

A figura 4.18 mostra o comportamento da difusão dos fotoportadores em função da temperatura. O comprimento de difusão para a amostra vítrea submetida a 500°C por 3 horas apresenta uma maior dependência com o aumento da temperatura, decrescendo rapidamente de 80 μm para 30 μm, o que evidencia uma grande emissão de fônons. Já para a amostra submetida ao mesmo tratamento térmico por 12 horas, observa-se uma menor dependência com a temperatura, o que sugere uma menor emissão de fônons. O regime de confinamento de fônons é maior em pontos quânticos menores [SCAMARCIO et al., 1996; WOGGON, 1996].

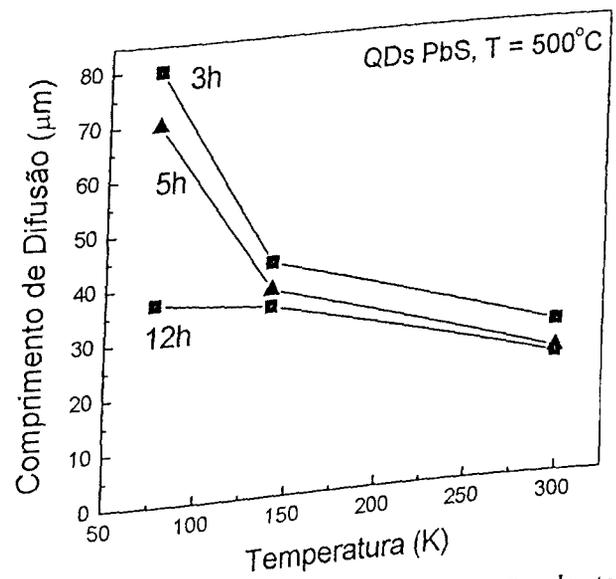


Figura 4.18 – Comprimento de difusão de fótons em função da temperatura de pontos quânticos de PbS crescidos na matriz C ao ser submetida a 500°C por 3, 5 e 12 horas.

BIBLIOTECA

IV.8 – Imagens de Microscopia de Força Atômica de Pontos Quânticos de PbS

A caracterização microscópica por micorscopia de força atômica foi realizada para pontos quânticos de PbS crescidos na matriz C. A partir dessa técnica de caracterização pode-se estudar a morfologia superficial da amostra analisada. A figura 4.19(a) mostra a imagem da superfície com área de $2 \mu\text{m}^2$ da matriz vítrea, com pontos quânticos semicondutores de PbS, ao ser submetida a 500°C por 3 horas. A figura 4.19(b) fornece a correspondente análise estatística da distribuição de tamanhos médios desses nanocristais.

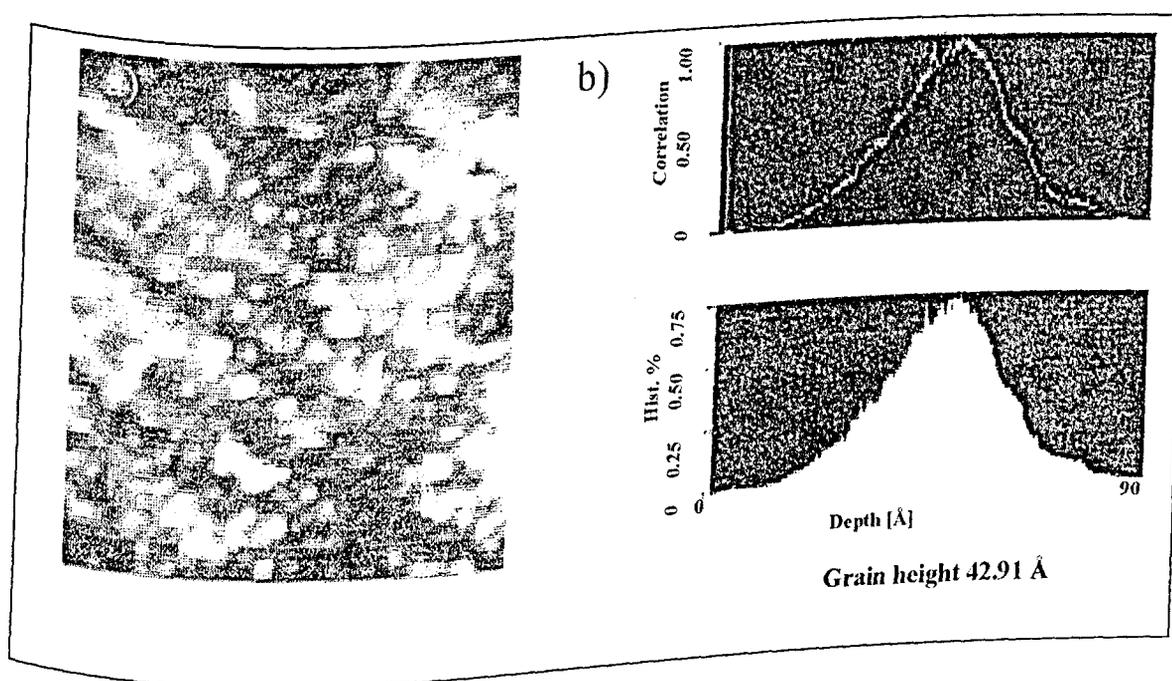


Figura 4.19 – (a) Imagem AFM e (b) distribuição de tamanhos dos nanocristais de PbS.

A análise estatística mostra que a distribuição média de tamanhos da altura de pontos quânticos de PbS, na superfície da amostra vítrea, está em torno de $42,9 \text{ \AA}$.

A figura 4.20 mostra a morfologia estrutural de pontos quânticos de PbS tratados termicamente por 3, 5 e 12 horas, respectivamente. Observa-se que a altura média dos pontos quânticos de PbS é de 43,5 Å (3 horas), 48,0 Å (5 horas) e 58,0 Å (12 horas). O estudo teórico, utilizando o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 4x4 apresentado na seção IV.9, estimou o tamanho médio de pontos quânticos de PbS em torno de 40,2 Å (3 horas) e 44,8 Å (5 horas).

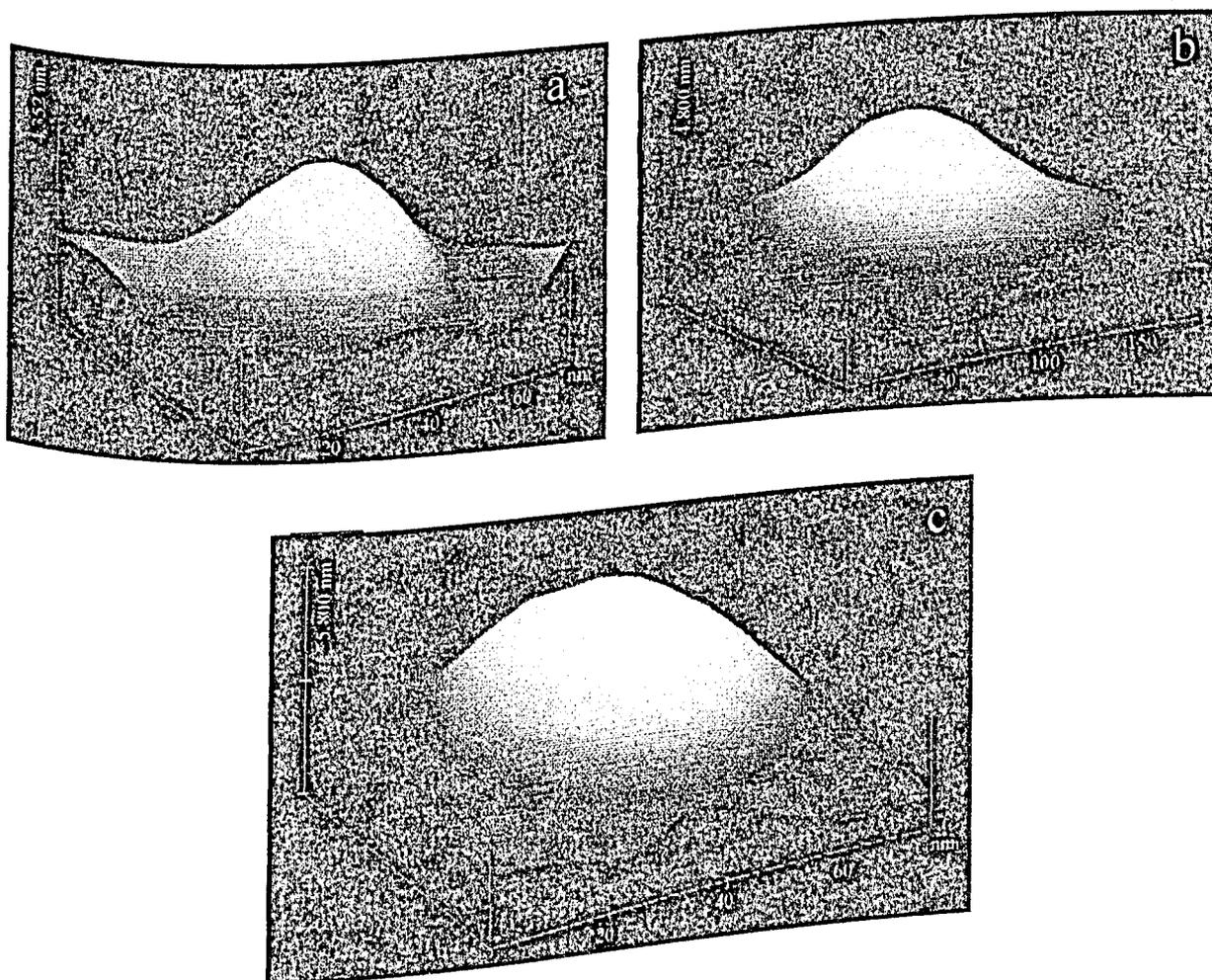


Figura 4.20 – Detalhe da morfologia estrutural de pontos quânticos de PbS crescidos na matriz C ao ser submetida a 500°C por (a) 3, (b) 5 e (c) 12 horas.

IV.9 - Modelo de Função Envelope de Quatro Bandas ou Modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 4 x 4

Os compostos de sais de chumbo (PbS, PbSe e PbTe) possuem um gap direto nos quatro pontos L ao longo das direções [111] e suas equivalentes da primeira zona de Brillouin. O modelo bem mais preciso usado para se descrever esta estrutura de bandas é o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Mitchell, Wallis e Dimmock [KANG and WISE, 1997]. Este modelo inclui os acoplamentos entre os dois ramos, mais alto e mais baixo, nas bandas de valência e condução em perturbações até segunda ordem. O problema resultante é um modelo de quatro bandas de forma exata, incluindo o termo de interação spin-órbita. O hamiltoniano do sistema é dado por:

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} \dots\dots\dots |L_6^+ \uparrow\rangle & \dots\dots\dots |L_6^+ \downarrow\rangle & \dots\dots\dots |L_6^- \uparrow\rangle & \dots\dots\dots |L_6^- \downarrow\rangle & \dots\dots\dots \\ \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_v^+} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^+} & 0 & \frac{\hbar}{m} P_l k_z & \frac{\hbar}{m} P_l (k_x - ik_y) & \\ 0 & \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_v^-} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^-} & \frac{\hbar}{m} P_l (k_x + ik_y) & -\frac{\hbar}{m} P_l k_z & \\ \frac{\hbar}{m} P_l k_z & \frac{\hbar}{m} P_l (k_x - ik_y) & -\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_v^+} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^+} & 0 & \\ \frac{\hbar}{m} P_l (k_x + ik_y) & -\frac{\hbar}{m} P_l k_z & 0 & -\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_v^-} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^-} & \end{bmatrix} \quad (IV.6)$$

Neste hamiltoniano, E_g representa o gap do material *bulk*, m é a massa do elétron livre, z a coordenada longitudinal e x, y são as transversais à direção [111], $k_l^2 = k_x^2 + k_y^2$ é o módulo quadrado do momento transversal, P_l e P_l representam os elementos de matriz do operador momento transversal e longitudinal, calculados entre os extremos das bandas de condução e de valência, m_v^+ e m_l^+ representam as massas efetivas transversais e longitudinais. Os parâmetros do Hamiltonianos foram obtidos experimentalmente e são listados na tabela 4.5 [KANG and WISE, 1997]:

Tabela 4.5 – Parâmetros para o ponto L da Zona de Brillouin, para os sais PbS e PbSe bulk.

Parâmetros	PbS	PbSe
E_g (eV) (T = 300 K)	0,41	0,28
m / m_i^-	1,9	4,3
m / m_i^-	3,7	3,1
m / m_i^-	2,5	3,9
m / m_i^+	2,7	8,7
m / m_i^+	3,7	3,3
m / m_i^+	3,0	6,9
m / m^+	3,0	3,0
$2P_i^2 / m$ (eV)	1,6	1,7
$2P_i^2 / m$ (eV)	2,5	2,6

Diagonalizando este hamiltoniano obtém-se as duas relações de dispersão para os autoestados, solução da seguinte equação [KANG and WISE, 1997]:

$$\left[\frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_i^-} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_i^-} - E(\vec{k}) \right] \left[-\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_i^+} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_i^+} + E(\vec{k}) \right] = \frac{\hbar^2}{m^2} (P_i^2 k_x^2 + P_i^2 k_z^2) \quad (\text{IV.7})$$

Devido à diferença entre os parâmetros longitudinais e transversais esta relação de dispersão é não-parabólica e anisotrópica [KANG and WISE, 1997], representado os seis elipsoides de energia degenerados ao longo das diagonais do cubo. Desta forma, para obter uma solução analítica, o hamiltoniano foi separado em uma parte com simetria esférica \hat{H}_0 e em outra tratada como uma perturbação anisotrópica \hat{V}_0 .

O hamiltoniano com simetria esférica pode ser representado por uma matriz 4x4 com a seguinte forma:

$$\hat{H}_o(\hat{k}) = \begin{bmatrix} \left(\frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^-}\right) \hat{I} & \frac{\hbar P}{m} \hat{k} \cdot \hat{\sigma} \\ \frac{\hbar P}{m} \hat{k} \cdot \hat{\sigma} & -\left(\frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^+}\right) \hat{I} \end{bmatrix}, \quad (\text{IV.8})$$

onde \hat{I} é a matriz unitária 2x2 e $\hat{\sigma}$ a matriz de Pauli. Os parâmetros m^- , m^+ e P são definidos como:

$$3P^2 = 2P_t^2 + P_l^2, \quad 3m^+ = 2/m_t^+ + 1/m_l^+, \quad (\text{IV.9})$$

de tal forma que a superfície do elipsoide de energia constante seja aproximada por uma superfície esférica, minimizando os efeitos da perturbação.

Na aproximação esférica, os níveis de energias não-perturbados podem ser obtidos resolvendo as equações para a função envelope, desde que a função de onda anule-se na superfície do ponto quântico de raio a (aproximação de barreira infinita). Assim, devem satisfazer às seguintes condições:

$$\hat{H}_o(-i\vec{\nabla})\vec{F}(\vec{r}) = E\vec{F}(\vec{r}), \quad (\text{IV.10})$$

onde:

$$\vec{F}(|\vec{r}|=a) = 0. \quad (\text{IV.11})$$

Nestas equações $\vec{F}(\vec{r})$ é um autovetor com quatro componentes cujas funções envelope definem a função de onda total $|\Psi(\vec{r})\rangle$, como:

$$|\Psi(\vec{r})\rangle = F_1(\vec{r})|L_6^-\uparrow\rangle + F_2(\vec{r})|L_6^-\downarrow\rangle + F_3(\vec{r})|L_6^+\uparrow\rangle + F_4(\vec{r})|L_6^+\downarrow\rangle \quad (\text{IV.12})$$

ou mais compactamente:

$$\vec{F}(\vec{r}) = [F_1(\vec{r}), F_2(\vec{r}), F_3(\vec{r}), F_4(\vec{r})] \quad (\text{IV.13})$$

A solução do problema é obtida explorando as propriedades de simetria de \hat{H}_0 . Devido a simetrias espaciais, \hat{H}_0 comuta tanto com o operador momento angular total \hat{J} , como com o operador paridade $\hat{\Pi}$, definidos como:

$$\hat{J} = \hat{L} + \frac{\hbar}{2} \hat{\Sigma}, \quad \hat{\Sigma} = \begin{bmatrix} \hat{\sigma} & 0 \\ 0 & \hat{\sigma} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.14})$$

$$\hat{\Pi} = \begin{bmatrix} -\hat{P} \otimes \vec{I} & 0 \\ 0 & \hat{P} \otimes \vec{I} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.15})$$

Na equação IV.15, \hat{P} é o operador de inversão espacial cujo efeito é $\hat{P} f(x) = f(-x) = f(x)$, para $f(x)$ par, e $\hat{P} f(x) = f(-x) = -f(x)$, para $f(x)$ impar. O operador paridade foi construído considerando-se as paridades opostas das funções de Bloch das bandas de condução e valência, sendo a paridade resultante de $\vec{F}(\vec{r})$ a mesma da função de onda total $|\Psi(\vec{r})\rangle$. Os autovetores são representados pelos números quânticos do momento angular total j e sua componente z , m , além da paridade π . Para um dado conjunto de números quânticos j e m , existem dois autovetores ortogonais de paridades opostas, uma vez que existem duas formas distintas de se construir uma autofunção do momento angular total, que podem ser representadas pelos estados:

$$\vec{F}_{\pi,j,m}(\vec{r}) = \begin{bmatrix} f_l(r) \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{l+m+1/2}{2l+1}} Y_l^{m-1/2} \\ \sqrt{\frac{l-m+1/2}{2l+1}} Y_l^{m+1/2} \end{bmatrix} \\ f_{l+1}(r) \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{l-m+3/2}{2l+3}} Y_{l+1}^{m-1/2} \\ -\sqrt{\frac{l+m+3/2}{2l+3}} Y_{l+1}^{m+1/2} \end{bmatrix} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.16})$$

para os valores $j = l + 1/2$ e $\pi = (-1)^{l+1}$. O outro estado é representado como:

$$\vec{F}_{n,j,m}(\vec{r}) = \begin{bmatrix} ig_{l+1}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l-m+3/2}{2l+3}} Y_{l+1}^{m-1/2} \\ -\sqrt{\frac{l+m+3/2}{2l+3}} Y_{l+1}^{m+1/2} \end{pmatrix} \\ g_l(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+m+1/2}{2l+1}} Y_l^{m-1/2} \\ \sqrt{\frac{l-m+1/2}{2l+1}} Y_l^{m+1/2} \end{pmatrix} \end{bmatrix}, \quad (\text{IV.17})$$

para os valores $j = (l+1) - 1/2$ e $\pi = (-1)^l$.

Nas equações acima Y_l^m representam os harmônicos esféricos para as localizações angulares, $f_l(r)$ e $g_l(r)$ são funções radiais a serem determinadas substituindo as equações IV.16 e IV.17 nos autovalores da equação IV.10. Através das equações IV.6, IV.10, IV.16 e IV.17, pode-se obter um conjunto de equações diferenciais para se determinar a solução do problema. Fazendo as substituições, obtém-se um conjunto de duas equações acopladas para as funções $f_l(r)$ e $f_{l+1}(r)$, dadas por:

$$\left\{ \frac{E_g}{2} - E - \frac{\hbar^2}{2m^-} \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \right\} f_l(r) - \frac{\hbar P}{m} \left[\frac{d}{dr} + \frac{(l+2)}{r} \right] f_{l+1}(r) = 0, \quad (\text{IV.18})$$

$$\frac{\hbar P}{m} \left[\frac{d}{dr} - \frac{l}{r} \right] f_l(r) - \left\{ \frac{E_g}{2} + E - \frac{\hbar^2}{2m^+} \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{(l+1)(l+2)}{r^2} \right] \right\} f_{l+1}(r) = 0.$$

As equações para as funções $g_l(r)$ e $g_{l+1}(r)$, são idênticas com as substituições respectivas.

As funções $f_l(r)$ e $f_{l+1}(r)$ são escritas como combinação linear das funções de Bessel esféricas $j_l(kr)$ e funções de Bessel esféricas modificadas $i_l(\lambda r)$, na seguinte forma:

$$f_l(r) = aj_l(kr) + bi_l(\lambda r) \quad (\text{IV.19})$$

$$f_{l+1}(r) = cj_{l+1}(kr) + di_{l+1}(\lambda r).$$

As constantes a , b , c , d , k e λ são determinadas a partir da equação IV.18, acrescidas com a condição de normalização e com as condições de confinamento especificadas na equação IV.11. A partir das equações IV.18 e IV.19, obtêm-se as relações de dispersão para $E(k)$ e $E(\lambda)$, representadas por:

$$\left[\frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^-} - E(k) \right] \left[-\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m^+} - E(k) \right] = \frac{\hbar^2}{m^2} P^2 k^2, \quad (\text{IV.20})$$

$$\left[\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m^-} - E(\lambda) \right] \left[-\frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^+} - E(\lambda) \right] = \frac{\hbar^2}{m^2} P^2 \lambda^2. \quad (\text{IV.21})$$

Como pode-se observar a relação de dispersão aqui obtida para $E(k)$ é idêntica à obtida na equação IV.7. Substituindo $m^\pm = m_i^\pm = m_i^\mp$ e $P = P_i = P_l$ na equação IV.7, pode-se escrever $E(k)$ para os níveis de energia das bandas de condução (+) e de valência (-), representadas por:

$$E_\pm(k) = \frac{1}{2} \left[\gamma k^2 \pm \sqrt{(Eg + \alpha k^2)^2 + \beta^2 k^2} \right]. \quad (\text{IV.22})$$

Os parâmetros α , β e γ são definidos como:

$$\alpha = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m^-} + \frac{1}{m^+} \right), \quad \beta = \frac{2\hbar P}{m}, \quad \gamma = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m^-} - \frac{1}{m^+} \right). \quad (\text{IV.23})$$

Fazendo $E(k) = E(\lambda)$ para um determinado estado tem-se:

$$\lambda_\pm(k) = \sqrt{\frac{2\alpha E_g + \beta^2 + (\alpha^2 - \gamma^2)k^2 + 4\gamma E_\pm(k)}{\alpha^2 - \gamma^2}}. \quad (\text{IV.24})$$

Impondo-se a condição de contorno, representada na equação IV.11, para as funções radiais da equação IV.19, obtêm-se as seguintes condições que k e λ devem satisfazer para cada um dos estados de um ponto quântico de raio a , dadas por:

$$\rho_\pm(k) j_{l+1}(ka) i_l(\lambda \pm a) - \mu_\pm(k) j_l(ka) i_{l+1}(\lambda \pm a) = 0, \quad (\text{IV.25})$$

para os estados com $j = l + 1/2$ e $\pi = (-1)^{l+1}$. De forma idêntica, os outros estados tem:

$$\rho_{\pm}(k)j_l(ka)i_{l+1}(\lambda \pm a) - \mu_{\pm}(k)j_{l+1}(ka)i_l(\lambda \pm a) = 0, \quad (\text{IV.26})$$

para $j = (l + 1) - 1/2$ e $\pi = (-1)^l$.

As funções $\rho_{\pm}(k)$ e $\mu_{\pm}(k)$ são definidas como:

$$\rho_{\pm}(k) = [E_g + (a + \gamma)k^2 - 2E_{\pm}(k)] / (\beta k) \quad (\text{IV.27})$$

$$\mu_{\pm}(k) = [E_g - (a + \gamma)\lambda_{\pm}(k)^2 - 2E_{\pm}(k)] / (\beta \lambda_{\pm}(k)) \quad (\text{IV.28})$$

Com as equações IV.22 a IV.28 pode-se determinar as auto-energias de pontos quânticos de PbS e PbSe na ausência da perturbação anisotrópica. Por causa da simetria esférica as energias não-perturbadas dependem somente do momento angular total j e da paridade π . As energias calculadas em função do diâmetro de pontos quânticos de PbS e PbSe, para valores até $j = 5/2$ estão mostradas na figura 4.21.

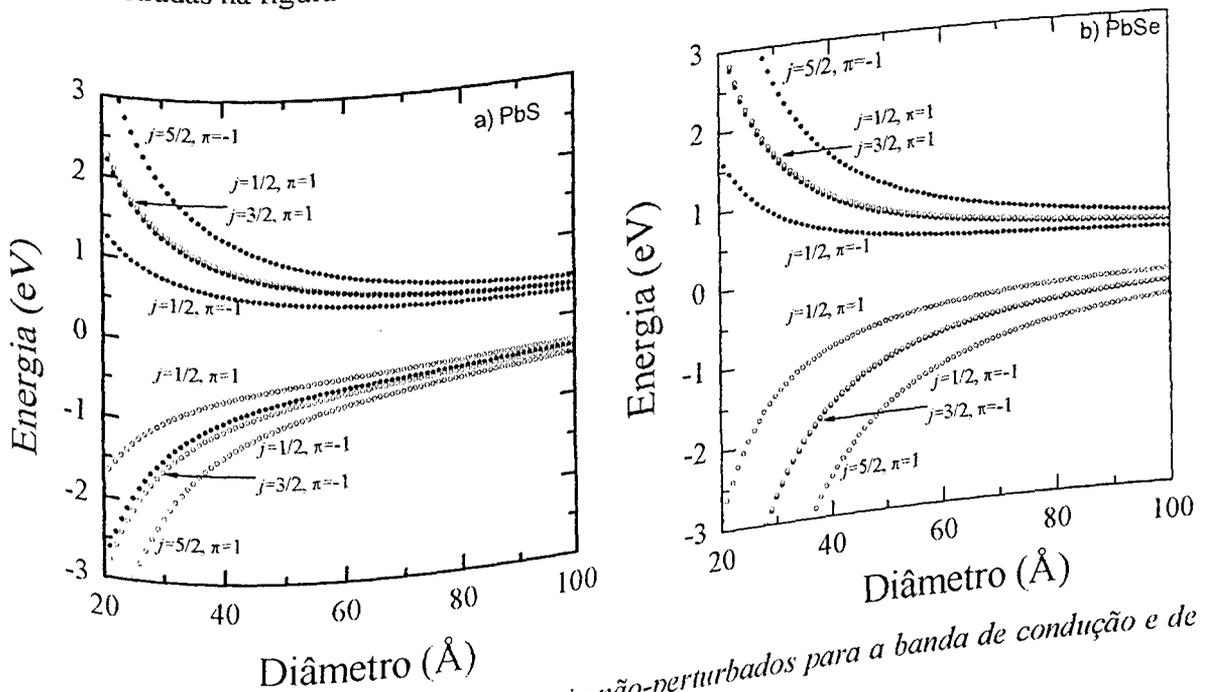


Figura 4.21 - Cálculo dos níveis de energia não-perturbados para a banda de condução e de valência de pontos quânticos de (a) PbS e (b) PbSe.

As regras de seleção para as transições ópticas interbandas e para uma dada polarização \vec{e} são determinadas pelo elemento de matriz:

$$M_{c,v} = \langle \psi_c(\vec{r}) | \vec{e} \cdot \vec{p} | \psi_v(\vec{r}) \rangle, \quad (\text{IV.29})$$

onde $|\psi_c(\vec{r})\rangle$ e $|\psi_v(\vec{r})\rangle$ as funções de onda totais para as bandas de condução e de valência de um ponto quântico esférico, respectivamente. Devido as simetrias dos estados, as regras de seleção para as transições permitidas entre dois estados com números quânticos j , m e π devem satisfazer às seguintes condições:

$$\Delta j, = \pm 1, \quad \Delta m = \pm 1 \quad \text{e} \quad \pi_c \pi_v = -1. \quad (\text{IV.30})$$

A figura 4.22 mostra as energias de transições interbandas permitidas, segundo as regras de seleção, para os estados fundamentais dos portadores em pontos quânticos de PbS e PbSe.

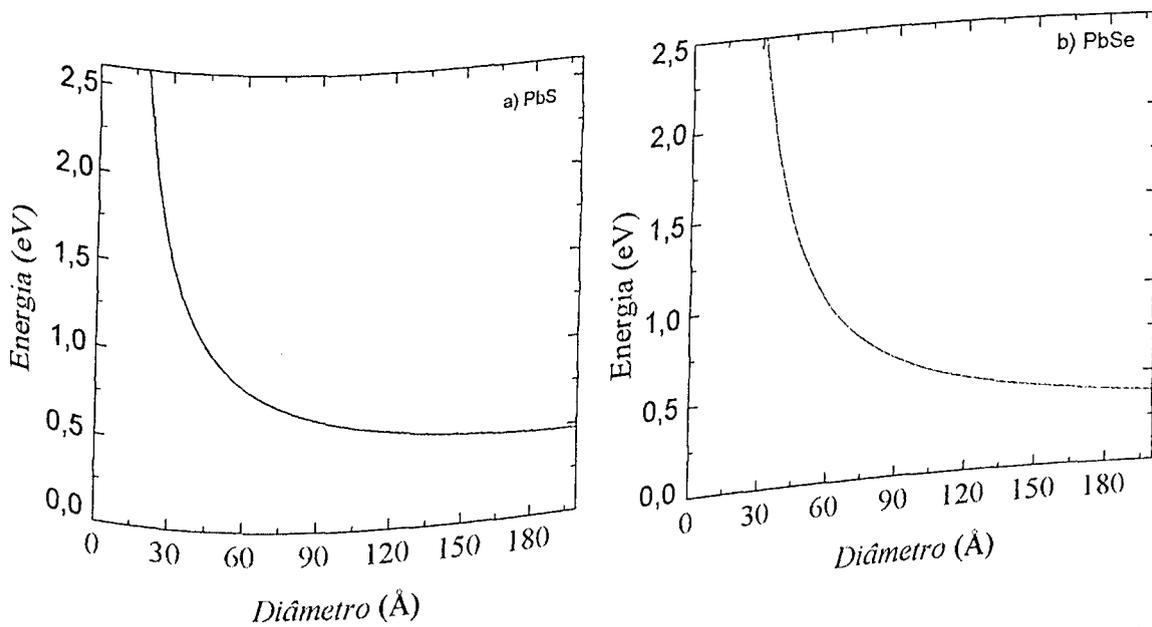


Figura 4.22 – Cálculo das energias em função do diâmetro de pontos quânticos de (a) PbS e (b) PbSe para as transições permitidas do estado fundamental.

Para o modelo descrito acima não se levou em consideração a anisotropia das massas (quociente entre as massas longitudinal e transversal) dos materiais. Estudos teóricos levando em consideração esta anisotropia [TUDURY et. al., 2000], mostram que os resultados obtidos são bem aproximados com os resultados que levam em consideração a isotropia das massas, para o PbS. Já para o PbSe, por apresentar uma anisotropia maior, a diferença dos resultados é perceptível, mas também com valores aproximados levando em consideração os cálculos com massas isotrópicas.

Para o PbTe, essa aproximação não pode ser considerada, uma vez que o quociente entre as massas longitudinal e transversal é aproximadamente igual a 10. Para o PbS e PbSe, esse quociente não é maior do que 3.

Outra consideração que pode ser feita refere-se às condições de contorno do sistema. A comparação feita do tamanho médio de pontos quânticos, obtidos por técnicas de microscopia, mostra um erro em torno de 3 Å para pontos quânticos com dimensões de 30 Å (raio típico dos pontos quânticos estudados), o que pode resultar em uma diferença em torno de 100 meV na energia de transição calculada.

No que se refere ao tamanho da barreira de potencial, as condições de contorno usadas (barreira infinita) não permitem a penetração da função de onda para fora do material. Em poços quânticos essa penetração é permitida e levada em conta. Acredita-se que em pontos quânticos crescidos em vidros, a aproximação da barreira infinita seja bastante adequada, pelo fato do vidro ser um material amorfo, tornando o vazamento da função de onda reduzida, e pelas barreiras de potencial do semiconductor-vidro serem bem mais altas do que entre dois semicondutores típicos (aproximadamente 4 eV) [TUDURY, 2001].

Capítulo V

V – Conclusões Finais

Neste trabalho, sintetizaram-se e caracterizaram-se vidros dopados com pontos quânticos de PbS e PbSe. As referidas amostras foram caracterizadas por absorção óptica, fotoluminescência, varredura superficial da microluminescência e microscopia de força atômica.

Os espectros de absorção óptica são importantes para acompanhar o aumento do tamanho dos pontos quânticos através do deslocamento da banda de absorção, para comprimentos de onda maiores (energias menores). Conclui-se, através das observações feitas dos espectros de absorção óptica de pontos quânticos tanto de PbS como PbSe, que ocorreu um melhor desenvolvimento dos mesmos para a matriz C. Ao reduzir a concentração de óxido de alumínio e retirar o ZnO, a rede vítrea adquiriu uma estrutura mais aberta, facilitando, dessa forma, a difusão dos íons que deram origem aos pontos quânticos. A retirada do óxido de zinco é, também, para garantir a não formação de pontos quânticos de ZnS e ZnSe.

Com relação aos espectros de fotoluminescência observou-se a evolução das bandas de emissão, dando indícios do crescimento de nanocristais semicondutores de PbS e PbSe. A aquisição de espectros PL, feita em função da potência e da temperatura, mostrou uma estrutura na região entre 1350 e 1400 nm, tanto para pontos quânticos de PbS como de PbSe. Pode-se concluir que essa estrutura é devida a defeitos intrínsecos causados por vacâncias de chumbo presentes em ambos os nanocristais. Uma das principais características dos sais de chumbo é o comportamento positivo do *gap* com o aumento da temperatura, sendo esse comportamento observado através dos espectros PL em função da temperatura de pontos quânticos de PbS e PbSe.

Ao comparar os espectros de AO com os de PL observou-se um deslocamento Stokes maior em pontos quânticos menores, evidenciando um forte regime de confinamento de fônons que diminui em pontos quânticos maiores.

Conclui-se, com base nos espectros de microluminescência obtidos, que há uma maior difusão de fotoportadores em pontos quânticos menores. Pode-se concluir, também, que há uma maior dependência do comprimento de difusão de fotoportadores com o aumento da temperatura em pontos quânticos menores. Isto evidencia um maior regime de confinamento de fônons em pontos quânticos menores.

Através das imagens AFM, conclui-se que houve tanto a formação de pontos quânticos como, também, o crescimento do tamanho deles, à medida que as amostras vítreas dopadas foram submetidas ao tratamento térmico por intervalos de tempos maiores.

O modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 4X4 mostrou-se eficaz para o estudo dos cálculos de energia em pontos quânticos de PbS e PbSe, em que obteve-se a energia correspondente às posições de máximos das bandas de absorção obtidas experimentalmente, estimando-se, desta forma, o tamanho médio deles. Esses valores calculados pelo modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 4X4, para nanocristais de PbS, são aproximadamente iguais aos observados através das imagens de AFM.

V.1 – Sugestões para Futuros Trabalhos

A) Sintetizar novas amostras vítreas, utilizando a matriz C dopada, para crescer nanocristais de PbS e PbSe com menor dispersão de tamanhos. Em seguida, caracterizá-los por:

- A.1) Absorção Óptica (AO);
- A.2) Fotoluminescência (PL);
- A.3) Microluminescência (Micro-PL);
- A.4) Fotoluminescência por Excitação (PLE), para resolver as bandas de AO e PL;
- A.5) Microscopia de Força Atômica (AFM), para averiguar a formação e distribuição espacial e de tamanhos de nanocristais na matriz vítrea;
- A.6) Microscopia de transmissão Eletrônica (TEM), para determinar o tamanho de nanocristais;
- A.7) Raman, para certificar-se, quanto ao tipo e composição dos nanocristais;
- A.8) Difração de Raios X, para estimar o tamanho médio de nanocristais e sua cinética de crescimento.

- B) Crescer nanocristais de PbMnS e PbMnSe na matriz C e caracterizá-los por AO, PL, Micro-PL, PLE, AFM, TEM, Raman, Difração de Raios X e EPR (para estudar propriedades magnéticas).
- C) Dopar nanocristais de PbS e PbSe com íons de terras raras, para estudar transferência de energia.
- D) Utilizar o Método de Elementos Finitos juntamente com o Método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 4X4, para efetuar cálculos de estrutura eletrônica de nanocristais, utilizando imagens reais, obtidas por AFM e TEM, dessas nanoestruturas que têm forma e tamanhos bem definidos.

Referências Bibliográficas

ARFKEN G., *Mathematical Methods for Physicists*, New York :Academic, 1970.

ASHCROFT N. W, MERMIN N. D., *Solid State Physics*, HRW International Editions 1976.

BÁNYAIL., KOCH S. W., *Semiconductor Quantum Dots*, World Scientific, 1993.

BASTARD G., *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*, Les editions de Physique 1992.

BECKER R.; DÖRING W., *Ann. Phys.*, 1935, 24, 719.

BINNING G., ROHRER H., GERBER Ch., WEIBEL E.; *Phys. Rev. Lett.* 1982, 49, 57.

BORELLI N. F. et al.; *J. Appl. Phys.* 1987, 61, 5399.

BRUCHEZ M., MORONNE M., GIN P., WEISS S., ALIVISATOS A. P.; *Science* 1998, 281, 2013.

CHIQUITO A. J.; *Rev. Bras. de Ensino de Fisica.* 2001, 23, 159.

COHEN-TANNOUDJI C., DIU B. et al.; *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons, 1977.

DALVEN R.; in *Solid State Physics*, Vol. 28, Eds. Academic, New York, 1973, 179.

DANTAS N. O., MONTE A. F. G., FANYAO QU, SILVA R. S., MORAIS P. C.; *Applied Surface Science* 2004 (in press).

- DANTAS N. O., FANYAO QU, SILVA R. S, MORAIS P. C.; J. Phys. Chem. B., 2002 (a), 106, 7453.
- DANTAS N. O., SILVA R. S., FANYAO QU; Phys. Stat. Sol. (b) 2002 (b), 232, 177.
- DE LA TORRE J. et al.; Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures 2003, 16, 326.
- DUARTE E. L.; Estudo de Fases Termotrópicas por Microscopia Óptica, Medidas de Densidade, Entálpicas e Espalhamento de Raios-X, Dissertação de mestrado do Instituto de Física da USP/São Paulo, 2000.
- DU H., CHEN C., KRISHNAN R., KRAUSS T. D., HARBOLD J. M., WISE F., THOMAS M. G., SILCOX J.; Nano Letters 2002, 2, 1321.
- EFROS A. L., EFROS A. L.; Sov. Phys. Semicond. 1982, 16, 772.
- EFROS A. L., EFROS, A. L.; Sov. Phys. Semicond. 1982, 16, 775.
- FANYAO QU, SILVA R. S, DANTAS N. O.; Phys. Stat. Sol. (b) 2002, 232, 95.
- FEYNMAN R. P.; Journal of Microelectromechanical Systems, 1992, 1, 60.
- FIORE A., CHEN J.X., ILEGEMS M.; Appl. Phys. Lett. 2002, 81, 1756.
- GFROERER T. H., Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces, Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2000, pp. 9209-9231.
- HARRISON M. T., KERSHAW S. V., BURT M. G., ROGACH A. L., KORNOWSKI A., EYCHMÜLLER A., WELLER H.; Pure Appl. Chem., 2000, 72, 295.

HATAMI F., MASSELINK W. T., SCHROTTKE L.; Appl. Phys. Lett. 2001, 78, 2163.

HEMSTREET JR L. A.; Phys. Rev. B, 1975, 11, 2260.

HENS Z., VANMAEKELBERGH D., STOFFELS E. J. A. J., KEMPEN H.; Phys. Rev. Lett. 2002, 88, 236803.

HOLLENHORST J. N., HASNAIN G.; Appl. Phys. Lett. 1995, 67, 2203.

IKEZAWA M., OKUNO T., MASUMOTO Y., LIPOVSKII A. A.; Phys. Rev. B. 2001, 64, 201315-1.

JACKSON J. D., Classical electrodynamics, J. Wiley Editions, 3^o ed. 1999.

JIANG J., TSAO S., O'SULLIVAN T., ZHANG W., LIM H., SILLS T., MI K., RAZEGHI M., BROWN G. J., TIDROW M. Z.; Appl. Phys. Lett. 2004, 84, 2166.

JUNIOR D. R. M, FANYAO QU, ALCALDE A. M., DANTAS N. O.; Microelectronics Journal, 2003, 34, 643.

KANE E. O.; Phys. Rev. B 1971, 4, 1910.

KANG I., WISE F. W.; J. Opt. Soc. Am. B 1997, 14, 1632.

KRAUSS T. D., WISE F.; Phys. Rev. Lett. 1997, 79, 5102.

KEFFER C., HAYES T. M., BIENENSTOCK A.; Phys. Rev. Lett., 1968, 21, 1676.

KEFFER C., HAYES T. M., BIENENSTOCK A.; Phys. Rev. B, 1970, 2, 1966.

KELLERMANN G.; Nanoagregados em matrizes vitreas, Tese de Doutorado em Física - Unicamp, 2003.

KLIMOV V. I.; Los Alamos Science 2003, 28, 214.

LI Y., DING Y., ZHANG Y., QIAN Y.; Journal of Physics and Chemistry of Solids 1999, 60, 13.

LIPOVSKII A. A., KOLOBKOVA E. V., PETRIKOV V. D.; Journal of Crystal Growth 1998, 184/185, 365.

LUTTINGER J. M., KOHN W.; Phys. Rev. 1955, 97, 869.

MOON Yong-Tae et al.; Appl. Phys. Lett. 2001, 79, 599.

MONTE A. F. G., CRUZ J. M. R., MORAIS P. C.; Rev. Sci. Instrum. 1997, 68, 3890.

MONTE A. F. G., Estudo dos processos de transporte de portadores em semicondutores usando a imagem de microluminescência, Tese de Doutorado em Física – UnB, 2000.

NETO, J. A. M., Desenvolvimento e Caracterização de Nanoestruturas do Tipo $CdTe_xS_{1-x}$ em Vidros Borosilicatos, Tese de Doutorado em Física - Unicamp 1992.

OLIVEIRA C. R. M., Estudo de confinamento quântico em semicondutores II-VI: Poços quânticos e Pontos quânticos, Tese de Doutorado em Física – Unicamp 1995.

OLKHOVETS A., Hsu R. C., Wise F.; Phys. Rev. Lett. 1997, 81, 3539.

PARADA N. J.; Phys. Rev. B, 1971, 3, 2042.

PRADO S. J., TRALLERO-GINER C., ALCALDE A. M., LOPEZ-RICHARD V., MARQUES G. E.; Phys. Rev. B 2003, 68, 235327.

QUELLETTE J.; The Industrial Physicist, American Institute of Physics 2003, 14.

- QIAO B., RUDA H. E., WANG J.; J. Appl. Phys. 2002, 91, 2524.
- QIJ., XIONG G., XU X.; Journal of Luminescence 1990, 45, 292.
- REYNOSO V, C. R., Estudo do Controle do Crescimento de Nanoestruturas Semicondutoras do tipo CdTe e CdTeS em Matrizes Vítreas Borosilicatos, Tese de Doutorado em Física – Unicamp, 1996.
- REZENDE S. M., A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos (UFPE, Recife 1996).
- ROJAS R. F. C.; Fabricação e Caracterização de Vidros Dopados com Quantum Dots de PbTe, Tese de Doutorado em Física – UNICAMP, 1998.
- SCAMARCIO G., SPAGNOLO V., VENTRUTI G., LUGARÁ M.; Phys. Rev. B 1996, 53, R10489.
- SCHALLER R. D., KLIMOV V. I.; Phys. Rev. Lett. 2004, 92, 186601.
- SHERWIN, M. S. A. I. and MONTROY, T.; Phys. Rev. A, 1999, 60, 3508.
- SILVA R.S., FANYAO QU, ALCALDE A. M., DANTAS N. O.; Microelectronics Journal, 2003, 34, 647.
- THOEN E. R., STEINMEYER G., LANGLOIS P., IPPEN E. P., TUDURY G. E., CRUZ C. H. B., CESAR C. L.; Appl. Rev. Lett. 1998, 73, 2149.
- TUDURY G. E., MARQUEZINI M. V., FERREIRA L. G., BARBOSA L. C., CÉSAR C. L.; Phys. Rev. B 2000, 62, 7357.
- TUDURY G. E.; Medidas de propriedades não lineares resolvidas no tempo em vidros dopados com pontos quânticos semicondutores, Tese de Doutorado em Física – Unicamp, 2001.

VOLMER M.; WEBER A., Z. Phys. Chem., 1925, 119, 277.

WISE F.; Acc. Chem. Res. 2000, 33, 773.

WISE F.; OE Magazine, October 2002, 24.

WEI SU- HUAL, ZUNGER A.; Phys. Rev. B 1997, 55, 13605.

WOGGON U., Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots, Springer, 1996.

WU WEI-YU, SCHULMAN J. N., HSU T. Y., EFRON U.; Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 710.

YOFFE, A. D.; Advances in Physics 1993, 42, 173.

ZARZYCKI J.; Glasses and vitreous state, Cambridge University Press, 1991.

<http://www.almaden.ibm.com>

http://www.fis.puc-rio.br/fis_intr/microscopia/AFM.html

APÊNDICE

(ARTIGOS PUBLICADOS)



Energy transfer in PbS quantum dots assemblies measured by means of spatially resolved photoluminescence

N.O. Dantas^{a,*}, A.F.G. Monte^b, Fanyao Qu^a, R.S. Silva^a, P.C. Morais^b

^aFaculdade de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, Brazil

^bNúcleo de Física Aplicada, Instituto de Física, Universidade de Brasília, 70919-970 Brasília, DF, Brazil

Abstract

PbS nanocrystals embedded in glasses have been considered as inexpensive and robust materials for optical communication and photonics applications. PbS quantum dots (QDs) embedded in S-doped oxide glass matrix were synthesized by means of fusion method using three different annealing times (3, 5, and 12 h). Measurements of photoluminescence (PL) and micro-PL have been carried out as a function of the sample temperature. A large redshift in the PL emission is found by increasing the annealing time, which indicates an increase of QD size. To evaluate the coupling-strength between PbS quantum dots, spatially resolved PL has been performed. The energy-dependent transfer rate of excitons from smaller to larger dots via electronic coupling is observed. Based on these findings, we anticipate that further improvements in size selectively, luminescence quantum yield, and controlled growth will permit highly efficient energy flows in nanocrystals.

© 2004 Published by Elsevier B.V.

PACS: 78.55.Et; 78.55.-m; 73.61.Tw; 71.35.Cc

Keywords: Nanocrystals; Quantum dots; Energy transfer

1. Introduction

In the last few years there have been considerable attention to material and device research for 1.3–1.55 μm laser structures for optical communications. One method to achieve 1.3 μm laser emission is to use semiconductor quantum-dot doped glasses that can be synthesized by means of simple fusion method. They are inexpensive and robust materials for optical communications and photonics applications [1]. In this context, PbS nanocrystals quantum dots (QDs) provide access to the limit of strong quantum confinement

and thus offer excellent opportunities for both experimental and theoretical investigations [2,3].

Communication, coupling, and coherence between quantum dots are central themes in numerous scientific efforts of present physical and technological interest. In strongly coupled nanocrystal quantum dot assemblies, electronic excitations can, in principle, delocalise across multiple dots leading to new states described by coherent superposition of individual dot wave functions. However, coherent coupling requires strong interdot interactions and a high degree of structural order, conditions that are difficult to achieve [4].

In this work, we have carried out an experimental study to evaluate the strength of coupling between PbS quantum dots (QDs) by analysing the spatially

* Corresponding author.

E-mail address: ferreira@fis.ufba.br (N.O. Dantas).

resolved PL on the sample surface [5]. PbS nanocrystal QDs were synthesized in oxide glasses. The photon diffusion length from different PbS samples with different QD sizes was obtained in order to determine the strength of interaction among the dots. By measuring the photon diffusion lengths we can also characterize samples that contain different assemblies of QD sizes.

2. Sample and experiment

The sulphur-doped oxide glass matrix ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) used in this study was prepared from high purity powders using SiO_2 as glass former, ZnO as intermediate oxide, and Na_2CO_3 to reduce the melting point. The mixture was melted in an aluminium crucible at 1400°C for 2 h. Then, it was cooled to room temperature. To release thermal stress, the glass matrix was first annealed at 350°C for 3 h. A second thermal treatment of the glass matrix was performed at 600°C to enhance the diffusion of Pb^{2+} and S^{2-} ions. As a result of the second thermal treatment PbS QDs were formed in the glass matrix. The samples were prepared with different annealing times of 3, 5 and 12 h.

The samples were mounted in a variable temperature cryostat coupled with the measurement system. For the PL measurements the emitted light was dispersed by a 0.5 m spectrometer and the PL signal was synchronously detected by a nitrogen-cooled germanium detector. The samples are excited by an Ar^+ -ion laser using the 514 nm line (excitation energy of 2.34 eV) with normal incident light through a tightly focused laser beam (spot diameter $\approx 5\ \mu\text{m}$) of a microscope objective. Due to energy transfer the luminescent region becomes larger than the excitation spot. The PL emission was collected from the sample surface back to the microscope objective. The magnified image is scanned by a pinhole that collects the light and then is transferred to a 0.5 m monochromator attached to the detection system.

3. Results and discussion

In Fig. 1 we observe the PL spectra from the three QD samples annealed at different times. As the

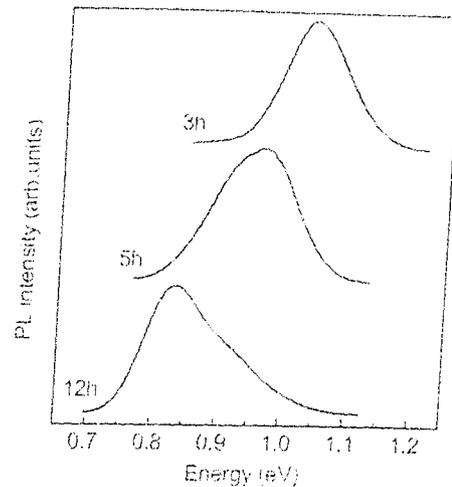


Fig. 1. PL spectra of PbS QD samples for different annealing times of 3, 5 and 12 h.

annealing time increases the PL peak position shifts from 1.03 to 0.83 eV. The PL spectrum also broadens, however the low-energy side is enhanced. The PL can be characterized with few Gaussians. The 3 h sample is centred at 1.03 eV and has only one peak. The 5 h sample can be fitted using two Gaussians centred at 0.91 and 0.98 eV. The 12 h sample can be fitted using three Gaussians centred at 0.82, 0.89 and 0.94 eV. We think that each Gaussian would correspond to a different subset of dots in the sample. It has been observed a similar redshift in the absorption spectrum [6]. It indicates an increase of QD size as a function of the annealing time. A Stokes shift between the PL and optical absorption peak was observed as much as 140 meV, which is only about 12% of recombination energy [7].

Electron-hole pairs are first created in the QD region by the optical excitation source. After the initial excitation step, electrons relax to surface states being trapped at defect sites near the QD-glass interface. Meanwhile, the holes are trapped at the QD valence band state. The second step is the excitation of the photogenerated electron from the surface state up to the QD conduction band, followed by radiative recombination of the electrons and holes across the effective QD band gap. Photons required in the second absorption step can be provided either by photon direct from excitation source or by photon reabsorption [8].

In strong confinement regime (QD size $< 80\ \text{\AA}$), the transition energy decrease very quickly as the QD

radius increases. However, in the range of dot size larger than 100 Å the size dependence of electron and hole subband energies becomes weaker. Moreover, the energy spacing between electron (hole) states becomes smaller than the room temperature thermal energy. With increasing annealing time (and the assumed QD-size) the ground state energy reduces and the energy difference between the atomic-like QD states.

Fig. 2 displays the PL spatial profile on the sample surface obtained by detecting at the PL peak of each QD sample, at low temperature. Since the luminescence on the surface is symmetrical around the excitation spot, we just plot the PL intensity profile starting from the centre of the spot (centred at 0 μm). Comparing the PL spatial profile for the analysed samples,

clearly the 3 h sample shows the widest profile. In fact, it is not surprising because the dots in this sample are larger (see Fig. 1). On the hand, the 12 h sample shows the shortest profile since the dots are smaller. The 5 h sample has an intermediary behaviour compared to the 3 h and the 12 h samples.

Comparison between the data obtained from numerical calculation of the energy levels and the energy associated to the features observed in the optical absorption spectra can be used to estimate the PbS QD sizes [7]. By doing this, the average PbS QD sizes for the 3, 5 and 12 h samples were estimated in 27, 40 and 90 Å, respectively. In support to the optical absorption data and to confirm the size-distribution, AFM images has been taken and shown elsewhere [7].

Fig. 3 displays the PL spatial distribution measured at different emission energies from the PL of the 3 h sample. It is observed that the diffusion length is larger when we measure on the low-energy side of the PL spectrum. This behaviour would account for the energy transfer between different subsets of dots. The subset of small dots that corresponds to the highest emission energies works as a source of excitation for the subset of larger dots (lower energies). Moreover, photons that are emitted from the subset of small dot are strongly absorbed (by dots of same size or larger). On the other hand, photons that are emitted from the subset of large dots are only absorbed by the same subset. For this reason we would expect that the

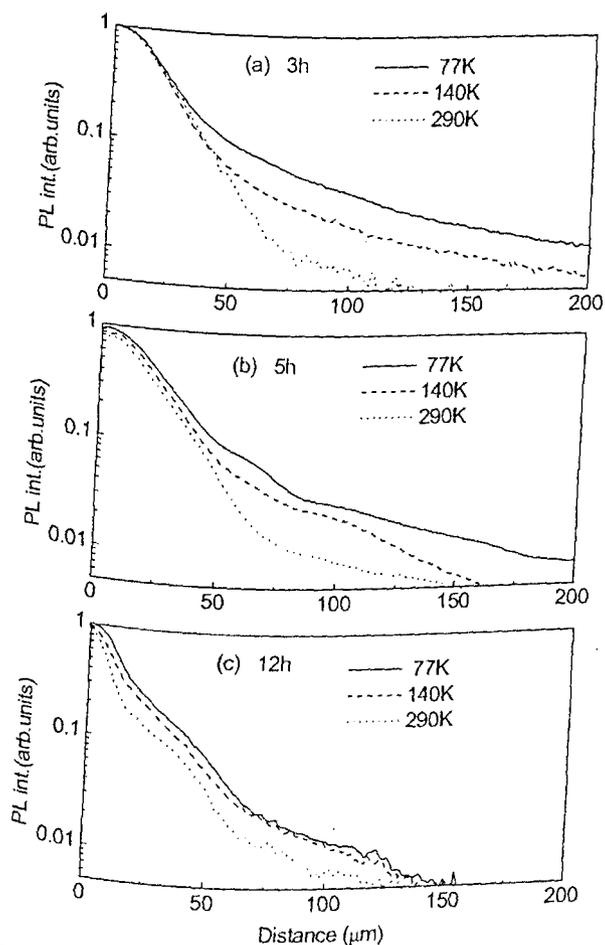


Fig. 2. PL spatial profile at different temperatures for the samples annealed at (a) 3 h, (b) 5 h and (c) 12 h, respectively. The power density was 10 kW/cm².

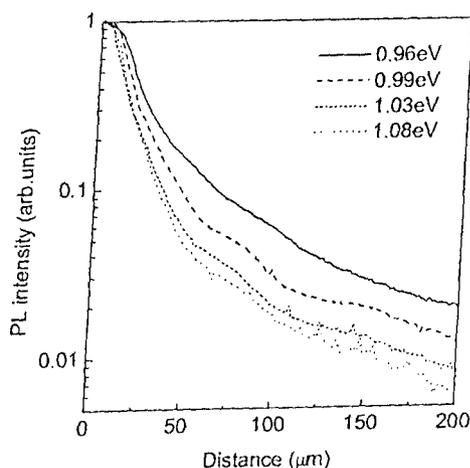


Fig. 3. PL spatial profile measured at different emission energies obtained from the 3 h sample.

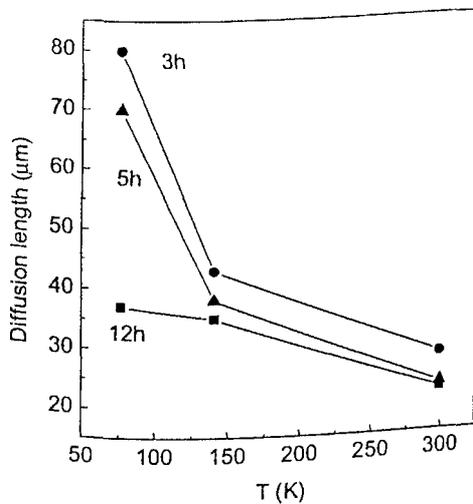


Fig. 4. Photon diffusion length as a function of temperature for the samples annealed at 3, 5, and 12 h.

PL spatial distribution be wider on the low-energy side of the PL spectrum.

The PL profile gives an estimation of the diffusion length of photons inside the material. The diffusion length is an indication of a photon-assisted energy transfer mechanism, in which the photons generated inside the laser spot would migrate outwards stimulating the surrounding dots. To quantify this photon transport problem, one typically makes use of a more readily measurable macroscopic quantity, such as the photon density $n(r)$ inside the material. This is accomplished by formulating the problem through a diffusion equation [8]. The medium is characterized by the diffusion length (L) parameter, which is the average distance that a photon travels in the material before it dissipates. It has been demonstrated that the density of photons as a function of the radial distance r to the excitation spot centre obeys the following equation:

$$n(r) = aK_0\left(\frac{r}{L}\right),$$

where a is a constant and K_0 the zeroth-order modified Bessel function. This equation is used to fit the experimental data of Fig. 2 to obtain the temperature dependence of the photon diffusion length (L) for each sample. It is worth noticing that the density of photons is proportional to the local PL intensity.

Fig. 4 displays the diffusion length as a function of the temperature obtained by fitting the diffusion equation using the data of Fig. 2. The 3 and 5 h samples show the larger temperature dependence because they

contain the largest dots. The decrease on the diffusion length occurs probably due to the decrease of the efficiency of energy transfer to nearby dots. We cannot talk into details about the temperature dependence since we just measured three temperatures, however we argue that the decrease of efficiency is due to phonon interaction. The fact that the 12 h sample has a minimum variation with the temperature accounts for the small difference between the energy levels implying lower interaction with the phonons in the matrix.

4. Conclusion

We have studied the energy transfer problem in sulphur-doped glass samples were synthesized using the fusion method. The measurements directly reveal the energy transfer from smaller to larger dots. Larger diffusion length has been for the smallest dots at low temperature. Phonon interaction is important factor in the energy transfer, especially for the smallest dots samples. Based on these findings, further improvements in size selectively and controlled growth will permit highly efficient energy flows in nanocrystals.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge financial support and the receipt of a fellowship (AFGM) from the Brazilian agency CNPq.

References

- [1] V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, D.W. McBranch, C.A. Leatherdale, M.G. Bawendi, *Science* 287 (2000) 1011.
- [2] O. Tsuyoshi, A.L. Andrey, O. Tomoyasu, A. Isamu, M. Yasuaki, *J. Lumin.* 491 (2000) 87.
- [3] R. Thielsch, T. Böhme, R. Reiche, D. Schläfer, H.D. Bauer, H. Böttcher, *Nanostruct. Mater.* 10 (1998) 13.
- [4] C.R. Kagan, C.B. Murray, M. Nirmal, M.G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 1517.
- [5] A.F.G. Monte, J.M.R. Cruz, P.C. Morais, *Rev. Sci. Instrum.* 68 (1997) 3890.
- [6] N.O. Dantas, R.S. Silva, *F. Qu. Phys. Stat. Sol. (b)* 232 (2002) 177.
- [7] N.O. Dantas, F. Qu, R.S. Silva, P.C. Morais, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7453.
- [8] A.F.G. Monte, S.W. da Silva, J.M.R. Cruz, P.C. Morais, H.M. Cox, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 2866.



Atomic force microscopy and optical characterization of PbS quantum dots grown in glass matrix

R.S. Silva, F. Qu*, A.M. Alcalde, N.O. Dantas

LNMIS, Faculdade de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Campus Santa Monica, Caixa Postal 593, 38400-902 Uberlândia-MG, Brazil

Abstract

PbS quantum dots (QDs) embedded in S-doped glass matrix ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) were synthesized by means of fusion method. Photoluminescence (PL) emission lines of S-doped glasses ranged from 1.2 to 1.55 μm were observed. They are strongly dependent upon thermal-treatment process, for instance, annealing temperature and time. A strong red shift of optical features with an increase of annealing time indicates an increase in QD-size. The PbS QD-sizes estimated by a comparison between the data obtained from $4 \times 4 \text{ k-p}$ theoretical calculation and observed in the optical absorption spectra, is excellent agreement with the measurement of atomic force microscopy (AFM). An optimized optical characteristic of PbS QDs was achieved by using $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ instead of $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ glass matrix.

© 2003 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Quantum dots; Atomic force microscopy; S-doped glass matrix

treatment process (temperature and time) and composition of glass matrices on optical properties of PbS QDs.

1. Introduction

The properties of quantum dot (QD) change in systematic ways as a function of the size, slowly extrapolating to the familiar properties of extended solids [1]. This opens the prospect for creating materials with designed properties, not just by changing the chemical composition of the components, as has been done in the past, but by controlling the size [2]. In the last few years there have been considerable attention to material and device research for 1.3–1.55 μm laser structures for optical communications and single processing [3]. One method to achieve 1.3 μm laser emission is to use semiconductor quantum-dot (PbS) doped glasses which can be synthesized by means of simple fusion method [4]. They are inexpensive and robust materials for optical communication and photonics applications. However, useful devices based on semiconductor PbS QDs doped glasses are lacking. This is mostly attributed to broad size distributions; to many vacancies, substitutional defects; to lower dot concentration. Thus, improvements in the manufacture of QDs embedded in glass matrices are in great request. It embarks us on realizing a systematic study about the effects of thermal

2. Sample preparation and experimental details

The sulfur-doped oxide glass matrix ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) used in this study was prepared from high purity powders using SiO_2 as glass former, and Na_2CO_3 to reduce the melting point. The mixture was melted in an aluminum crucible at 1200 °C for 30 min. Then, it was fast cooled down to room temperature. A thermal treatment of the glass matrix was performed at 500 °C, in order to enhance the diffusion of Pb^{2+} and S^{2-} ions. As a result of the second thermal treatment, PbS QDs were formed in the glass matrix. A series of samples with same chemical composition and synthesis process, but different annealing time, were prepared. In this paper, two samples denominated by SG₁, SG₂, corresponding to annealing time of 3 and 5 h, were selected to perform optical measurement and atomic force microscopy (AFM). Photoluminescence (PL) measurements were recorded using a SPEX-750M monochromator equipped with a Joban-Yvon CCD 2000 \times 800-3. Samples were optically excited by a 514.5 nm line of Argon-ion laser. The room-temperature optical absorption spectra were obtained, using

* Corresponding author. Tel.: +55-34-32394190; fax: +55-34-32394106.

E-mail address: fanyao@ufu.br (F. Qu).

a spectrophotometer Varian-500 operating between 175-3300 nm.

3. Results and discussion

Because of the large exciton Bohr radius (18 nm), PbS QD-doped glasses exhibit strong three-dimensional quantum-confinement effects at moderate nanocrystal size. This combined with small band gap energy (0.4 eV at room-temperature) of PbS, allows for tuning the ground state absorption resonance from the visible to 3 μm, with different thermal schedules, which result in different average sizes [2]. Room-temperature PL and optical absorption spectra of samples SG₁, SG₂ with different annealing process are shown in Fig. 1. The correspondent vertical axes are indicated by horizontal arrows. The strong quantum confinement in these structures is clearly observed. The appearance of defined subband peaks in both absorption spectra demonstrates the high quality of our samples and relatively small size distribution of the PbS QDs. It is strong contrast to PbS QDs formed in the host glasses with chemical composition of SiO₂-Na₂CO₃-Al₂O₃-PbO₂-B₂O₃-ZnO, in which broad size distribution of the ground were found [4]. In addition, a large red shift is observed in exciton state with increasing annealing time is observed in both PL and absorption spectra. For instance, when annealing time is prolonged from 3 to 5 h, the PL-peak position shifts from 1225 to 1377 nm. In a similar manner, a redshift of 114 meV of absorption energy occurs. It indicates an increase of QD-size with a prolongation of annealing time. A Stokes shift between the PL and optical absorption about 12% of recombination energy. Thus, the PL emission

line is derived from phonon involved nonresonant transition. Whereas, for sample SG₂, with small ratio of surface to volume of QD, a Stokes shift is equal to 137 meV, which is smaller than the one observed in SG₁. Therefore, except for phonon, surface state is also contributed to the Stokes shift of an optical transition.

A calculation was performed by means of the four-band envelope-function formalism based on a bulk 4 × 4 k-p Hamiltonian [2]. The calculated transition energies, which are labeled by the corresponding angular momentum quantum number (*j*) and parity (*π*), are shown in Fig. 2. Comparison between the data obtained from numerical calculation of the energy levels and the energy associated to the features observed in the optical absorption spectra can be used to estimate the PbS QD sizes. For instance, the calculated value for the first optical transition of a 45 Å PbS QD is 1.1514 eV, which is very much close to the optical feature (1.1534 eV) of sample SG₁. Thus, the average PbS QD size in sample SG₁ is about 45 Å. Likewise, it is possible to estimate the average sizes of PbS QDs in samples SG₂ as 52 Å.

To confirm QD-formation, and assess average QD-size and its distribution, AFM image of SG₁ was taken, as shown in Fig. 3. The white spots indicate the PbS QDs at the glass surface, which is pictured in shades of gray. These PbS islands are widely distributed in the glass host matrix. The first comment concerning the characteristic AFM data is that QDs have been directly observed. The second comment is that a relatively small QD-size distribution with an average QD-size of about 48.3 Å. It is in very well agreement with the average size of PbS QD estimated by k-p theory. This is also consistent with the smaller Stokes shift observed in the optical measurement as shown in Fig. 1. The third comment about AFM observation is that in comparison with PbS-doped SiO₂-Na₂CO₃-Al₂O₃-PbO₂-B₂O₃-ZnO glass [4], PbS QDs embedded in SiO₂-Na₂CO₃-Al₂O₃-PbO₂-B₂O₃

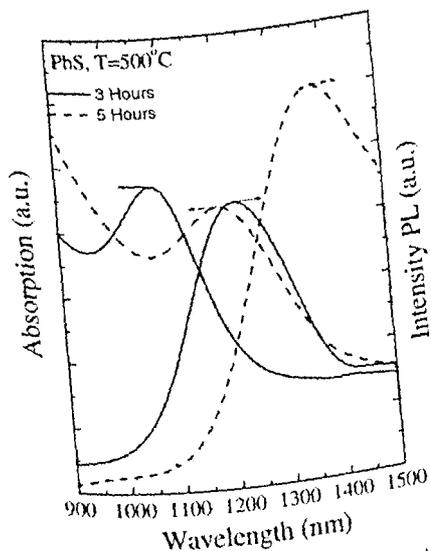


Fig. 1. Room-temperature and optical absorption curves and photoluminescence spectra for sample SG₁ (solid-line), and SG₂ (dashed-line), scaled with the left- and right-hand side vertical axis, respectively.

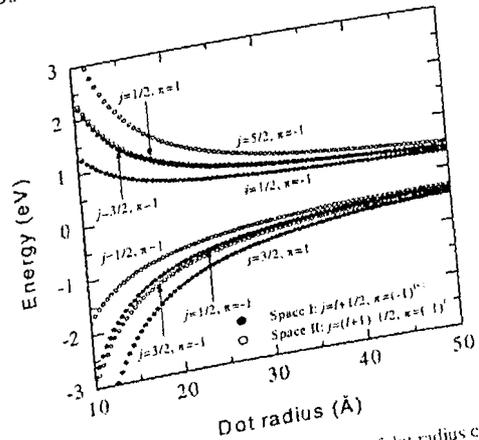


Fig. 2. Transition energies in PbS QD as a function of dot radius calculated by k-p method. The eigenvalues are labeled by the parity (*π*), whereas *l* is the momentum quantum number (*j*).

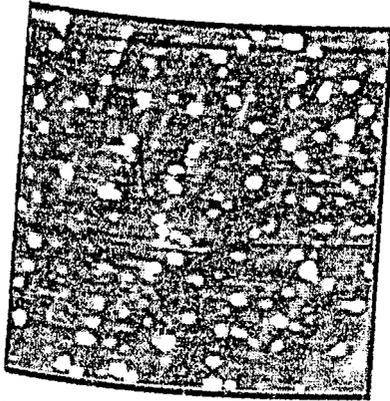


Fig. 3. AFM image of sample SG₂. The white spots indicate PbS QDs at the glass surface, which is pictured in shades of gray.

glass matrix possesses high quality, i.e. narrower QD-size distribution and higher homogeneity.

4. Conclusions

PbS quantum-dot-doped glasses are inexpensive and robust materials for optical communication and photonics applications. They exhibit strong three-dimensional quantum-confinement effects. Two PbS-doped glass samples ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) were synthesized in different thermal treatment processes at 500 °C, using fusion method. An experimental investigation as well as a theoretical study related to these samples were carried out. We found that the thermal treatment allows the growth of

PbS quantum dots whose size increases with a prolongation of annealing time. The PbS QD-sizes estimated by 4×4 k-p theoretical calculation, are in very good agreement with the optical features observed in the absorption measurements and with the images obtained from AFM. The small nonresonant Stokes shift was found. An important improvement in quality of PbS QDs embedded in $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ host glasses, comparing to PbS QDs grown in $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ glass, was achieved.

Acknowledgements

The Brazilian Agencies FAPEMIG and CNPq supported this work.

References

- [1] Z. Hens, D. Vanmaekelbergh, E.J.A.J. Stoffels, H. Van Kempen. Effects of crystals shape on the energy levels of zero-dimensional PbS quantum dots, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 236803.1–236803.4.
- [2] F.W. Wise, Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 773–780.
- [3] A. Sashchiuk, E. Lifshitz, R. Reisfeld, T. Saraidarov, Properties of PbS nanocrystals embedded in zirconia sol-gel film, *Mater. Sci. Engng C* 19 (2002) 67–71.
- [4] N.O. Dantas, F. Qu, R.S. Silva, P.C. Morais, Photoluminescence in nanocrystals quantum dots, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7453–7457.

Optical Absorption and Photoluminescence in PbS Quantum Dots

FANYAO QU¹), R. S. SILVA, and N. O. DANTAS

*Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores, Faculdade de Física,
Universidade Federal de Uberlândia, CP 593, CEP 38400-902, Uberlândia-MG, Brazil*

(Received November 26, 2001; accepted March 15, 2002)

PACS: 73.21.La; 78.67.Hc

PbS quantum dots (QDs) embedded in a silicate glass matrix ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) were synthesized by a fusion method. The QD size strongly depends upon thermal treatment process variables, such as annealing time and temperature. Two up-conversion photoluminescence emission bands at about 2.475 and 2.978 eV were observed. They are ascribed to the resonant Raman process and to the two-step two-photon absorption via a real intermediate state, respectively.

Introduction Semiconductor lasers have been widely used in telecommunications, information storage, processing to medical diagnostics and therapeutics applications [1]. An important advance in semiconductor laser technology was the advent of quantum well (QW) semiconductor lasers [2, 3]. Quantum confinement of electrons and holes in a QW enhances the electron-hole overlap, increases the transition oscillator strengths and concentrates the density of states towards the band edge, leading to a reduced lasing threshold, an improved temperature stability and a narrow emission line of QW lasers. Owing to a further enhancement in the density of states at the band edge, nanocrystal quantum dots (QDs) exhibit a variety of novel, interesting fundamental optical properties [4]. For instance, QD array lasers demonstrate no temperature sensitivity, order of magnitude enhancements in gain, reduced line width and noise and increased nonlinear gain [5]. Because strong confinement is most readily achieved in narrow-band-gap PbS (0.41 eV), in which the excitons have a large Bohr radius (200 Å), PbS QDs have attracted much attention. Their band gap can be easily manipulated by altering the material dimensions and reaches a few electron-volts when PbS particles of the order of nanometers are formed [6]. Another potential advantage of PbS QDs is that a strong quantum confinement of charge carriers can be achieved without the properties being dominated by the surface of the QD. Since the influence of the surface on QD properties is complicated and remains controversial, reducing this influence can be valuable in determining intrinsic QD properties.

Recently, PbS-doped glasses were successfully synthesized by different methods and characterized by various techniques [7–9]. A high-energy transition located at about 440 nm was observed not only in the room-temperature optical absorption spectrum of PbS microcrystallites [10], but also in the photoluminescence (PL) spectra of PbS-doped glass [11] and PbS films [6]. Essentially, the observed PL lines are attributed to Stokes emission. To date, anti-Stokes PL (ASPL) of PbS QDs in this wavelength region, however, has not been reported. This provides an impetus to embark on a systematic study

¹) Corresponding author; Tel.: 55 34 32394190; Fax: 34 32394106; e-mail: fanyao@ufu.br

of the ASPL process in PbS QDs embedded in silicate glasses, by means of optical absorption and PL measurements.

In this paper we present a PL and optical absorption study of PbS QDs embedded in silicate glasses synthesized by a fusion method. Two ASPL emission bands at 2.475 and 2.978 eV excited by the 514.5 nm (2.41 eV) argon ion laser line are reported. To interpret the ASPL occurring at 2.978 eV a physical model based on a two-step two-photon absorption (TS-TPA) process is developed.

Synthesis of Samples and Experimental Details The sulfur-doped silicate glass matrix ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) used in this study was prepared from high-purity powders using SiO_2 as a glass former, ZnO as an intermediate oxide and Na_2CO_3 to reduce the melting point. The mixture was melted in an aluminum crucible at 1400°C for 2 h. The mixture was then rapidly cooled to room temperature. In order to release thermal stresses, the glass matrix was firstly annealed at 350°C for 3 h. A second thermal treatment of the glass matrix was performed at 600°C to enhance the diffusion of Pb^{2+} and S^{2-} ions. As a result of the second thermal treatment PbS QDs were formed in the glass matrix. Four samples annealed for 1, 3, 6 and 12 h were prepared, designated SG_1 , SG_2 , SG_3 and SG_4 , respectively. Their coloring varied from brown to black, depending on the exact duration of annealing. Samples SG_1 , SG_2 , SG_3 and SG_4 were cut and polished for optical measurements. The PL measurements were recorded at room temperature using a SPEX-750M monochromator equipped with a Jobin-Yvo CCD $2000 \times 800\text{-}3$. The samples were optically excited using the 514.5 nm argon ion laser line. To clarify the mechanism of optical transitions, room-temperature optical absorption measurements were also performed.

Results and Discussion The room-temperature optical absorption spectrum of sample SG_1 is shown in Fig. 1. It exhibits a series of distinct exciton peaks. In the energy range 2.3–2.9 eV two well-resolved optical absorption peaks located at 2.490 and 2.683 eV are

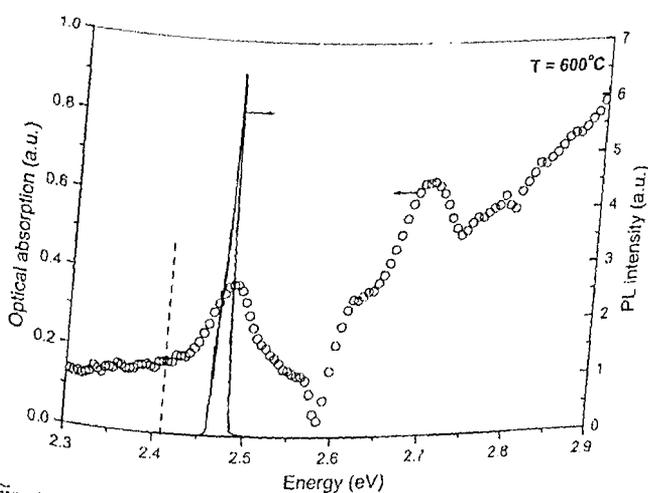


Fig. 1. Optical absorption (symbols) and PL (solid line) spectra for sample SG_1 , scaled with the left- and right-hand vertical axes, respectively, as indicated by horizontal arrows. The dashed vertical line indicates the position of the excitation energy

seen. To assign correctly the corresponding transitions, the PL spectrum of this sample is also shown (solid line) in Fig. 1. It is very interesting to note that the PL occurs at an energy just below the QD optical absorption (2.49 eV). Because of the small PL linewidth and Stokes shift between the optical absorption and PL spectra, we can safely attribute it to an intrinsic transition of a PbS QD. The anti-stokes property reflected by the emission energy being greater than the excitation energy may originate from the resonant Raman process involving phonons. This PL line has been observed previously [11].

The transition energies in PbS QDs can be estimated as a function of QD size by numerical calculations based on solutions of the single-particle Schrödinger equation assuming an infinite potential well and parabolic energy bands. The effective electron (hole) mass used in the calculation was $0.25 m_0$ ($0.25 m_0$), where m_0 is the free-electron (hole) mass. It was found that in the strong confinement region (dot sizes $\leq 80 \text{ \AA}$) the energies of carriers decrease very quickly with increasing dot radius. In other words, small nano-crystal QDs have an emission wavelength that is a pronounced function of size, adding an advantage of continuous spectral tunability over a wide energy range by simply changing the dot size. Conversely, in the weak confinement regime (dot sizes $> 100 \text{ \AA}$) the dependence of electron and hole subband energies on the QD size becomes weak. Moreover, the spacing between the electronic states of electrons and holes turns out to be smaller than room temperature thermal energies. Thus the bottleneck effects break down and the lasing becomes temperature sensitive. In addition, the calculation allows us to estimate the QD size of PbS-doped silicate glass by comparing the calculated transition energy with the optical absorption peak position. For a PbS QD with a size of 38 \AA , the calculated first two quantum transition energies are 1.408 and 2.452 eV, respectively. Thus, the peak at 2.49 eV is assigned to a transition related to first excited states (the ground state-associated transition located at 1.4 eV is not discussed here). Moreover, our result is in very good agreement with data reported previously [6].

There is another interesting up-converted emission band at 2.978 eV, as shown in Fig. 2. This PL line is seen for all samples. With increasing annealing time the PL band broadens and the long tail on the low-energy side is enhanced.

To clarify the origin of the up-conversion emission at 2.978 eV the room-temperature PL spectrum of sample SG₁ was obtained at various excitation intensities, as shown in Fig. 3a. As the excitation intensity increases there is an increase in the PL spectrum linewidth and intensity. The intensity of spectrally integrated ASPL

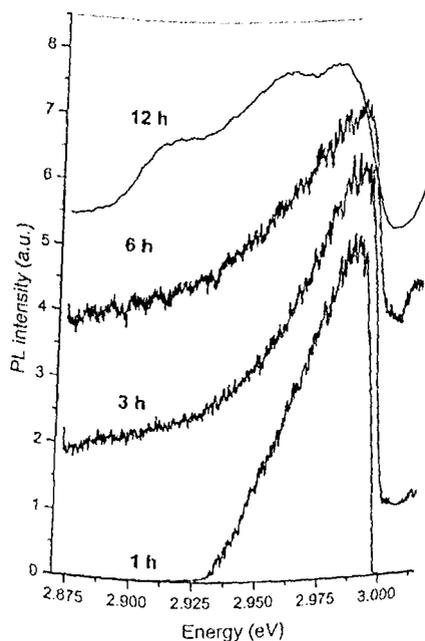


Fig. 2. Room-temperature PL spectra of samples SG₁, SG₂, SG₃ and SG₄ annealed at 600 °C for 1, 3, 6 and 12 h

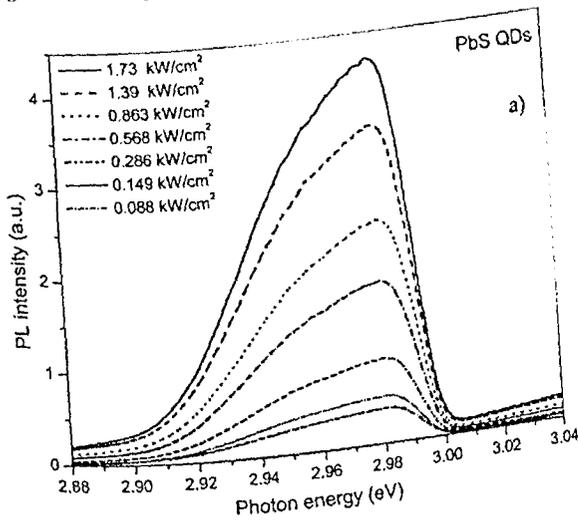
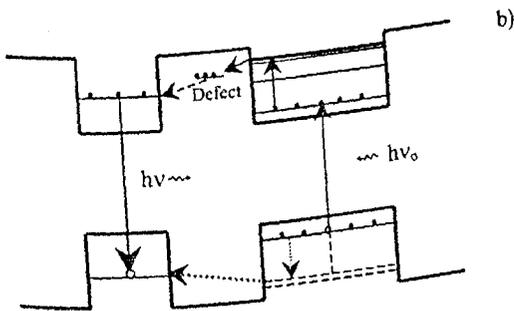


Fig. 3. a) Room-temperature PL spectrum of sample SG₁ at various excitation intensities. b) Schematic diagram demonstrating the origin of ASPL emission



at 2.978 eV shows sublinear excitation intensity dependence. Thus the most plausible mechanism leading to this ASPL can be assigned to a TS-TPA process, in which two photons are sequentially absorbed in two separate steps. The localized states produced by surface defects or intrinsic states due to vacancies or interstitial atoms are assumed to act as intermediate states. A model to explain the ASPL at 2.978 eV is shown schematically in Fig. 3b. According to this model, electron and hole pairs are firstly created in the narrow-gap QD. After the initial excitation step electron-hole pairs relax to form excitons in the ground state of this QD and establish a quasi-equilibrium distribution. These excitons have a very limited spatial extension due to confinement in the QD and can survive long enough to be excited by another photon. Sequentially, two additional photons are needed to excite both the electron and the hole, produced by the first photon, to excited states. The photons necessary for the second absorption step can be provided either by photons direct from the excitation source or by photon recycling, i.e. by the radiative recombination of QD excitons. After the second excitation step the electrons are trapped by the surface defects and then relax to the wide-gap PbS QDs. Meanwhile, the holes migrate to the localized states of the wide-gap QD. Finally, they recombine radioactively, giving rise to the observed up-conversion emissions.

Conclusions Four differently annealed PbS-doped glass samples ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) were synthesized by means of a fusion method. Optical absorption and PL measurements were carried out. We found that the QD size strongly

depends upon thermal treatment process variables, such as annealing time and temperature. Two up-conversion PL emission bands at about 2.475 and 2.978 eV were observed. The intensity of the up-converted PL at 2.978 eV is found to increase sublinearly with the excitation density. These results suggest that the observed effects are due to the resonant Raman process and a TS-TPA process involving surface defect states, respectively.

Acknowledgement The Brazilian agencies FAPEMIG and CNPq supported this work.

References

- [1] P. P. PASKOV, P. O. HOLTZ, B. MONEMAR, J. M. GARCIA, W.V. SCHOENFELD, and P. M. PETROFF, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 812 (2000).
- [2] A. J. C. CARDOSO, FANYAO QU, and P. C. MORAIS, *Phys. Rev. B* **60**, 4501 (1999).
- [3] FANYAO QU, N. O. DANTAS, and P. C. MORAIS, *Europhys. Lett.* **53**, 790 (2001).
- [4] V. I. KLIMOV, A. A. MIKHAILOVSKY, D. W. McBRANCH, C. A. LEATHERDALE, and M. C. BAWENDI, *Science* **287**, 101 (2000).
- [5] V. I. KLIMOV, A. A. MIKHAILOVSKY, SU XU, A. MALKO, J. A. HOLLINGSWORTH, C. A. LEATHERDALE, H.-J. EISLER, and M. C. BAWENDI, *Science* **290**, 314 (2000).
- [6] R. THIELSCH, T. BÖHME, R. REICHE, D. SCHLÄFER, H. D. BAUER, and H. BÖTTCHER, *Nanostruct. Mater.* **10**, 131 (1998).
- [7] A. OLKHOVEYS, R.-C. HSU, A. LIPOVSKII, and F. W. WISE, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3539 (1998).
- [8] T. D. KRAUSS and F. W. WISE, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5102 (1997).
- [9] Z. P. SU, K. L. TEG, P. Y. YU, and K. UCHIDA, *Solid State Commun.* **99**, 933 (1996).
- [10] A. D. YOFFE, *Adv. Phys.* **50**, 1 (2001).
- [11] PING YANG, C. F. SONG, M. K. LU, X. YIN, G. J. ZHOU, and D. R. YUAN, *Chem. Phys. Lett.* **345**, 429 (2001).

Optical Properties of PbSe and PbS Quantum Dots Embedded in Oxide Glass

N. O. DANTAS, R. S. SILVA, and FANYAO QU¹)

Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores, Faculdade de Física, Universidade Federal de Uberlândia, C. P. 593, 38400-902 Uberlândia, MG, Brazil

(Received November 26, 2001; accepted March 15, 2002)

PACS: 78.55.Et; 78.67.Hc

PbSe and PbS quantum dots (QDs) embedded in the oxide glass matrixes ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) were synthesized by means of fusion method. Their optical properties have been studied both theoretically and experimentally. We found that the optical absorption is strongly dependent upon thermal-treatment processes, for instance annealing temperature and time. An increase of the annealing time leads to a red shift of the optical features at the higher energy side, suggesting an increase of QD-size. An up-conversion photoluminescence emission band at about 2.476 eV was observed in the PbS QDs. It is attributed to a resonant Raman process.

Introduction Semiconductor lasers have been widely used in telecommunications, information storage, processing to medical diagnosis and therapeutics [1]. An important advance in semiconductor laser technology was the emerging of quantum well (QW) semiconductor lasers [2–3]. Quantum confinement of electrons and holes in a QW enhances the electron–hole overlap, increases transition oscillator strengths and concentrates the density of states toward the band edge, leading to a reduced lasing threshold, an improved temperature stability and a narrow emission line of QW lasers. Owing to a further enhancement in the density of states at the band edge, nanocrystal quantum dots (QDs) exhibit a variety of novel interesting fundamental optical properties [4]. For instance, quantum dot array lasers demonstrate an elimination of temperature sensitivity, order of magnitude enhancements in gain, reduced line width and noise, and increased nonlinear gain [5]. QDs of IV–VI materials such as PbSe and PbS offer unique access to the regime of strong quantum confinement in the sense that the electron and hole have relatively large Bohr radii ($a_B(\text{PbSe}) > a_B(\text{PbS}) = 200 \text{ \AA}$). The electron and hole masses are almost identical in the bulk, so the electron and hole wave functions will be similar, approximating an ideal quantum dot in the strong-confinement limit. Their band-gap can be easily manipulated by the material dimensions and reached a few eV when PbSe (PbS) particles in the nanometer regime are formed [6]. Another potential advantage of PbSe and PbS QDs is that a strong quantum confinement of charge carriers can be achieved without the properties being dominated by the surface of the QD. Since the influence of the surface on QD properties is complicated and remains controversial, reducing this influence can be valuable in determining intrinsic QD properties. In addition, the lowest-energy exciton transition of these QDs occurs at a technologically important wavelength range of 1–2 μm . Therefore, these QDs also present some important advantages for optical applications [7].

Recently, PbSe and PbS-doped glasses were successfully synthesized by different methods and characterized by various techniques [8–11]. The normal optical properties

¹) Corresponding author; e-mail: fanyao@ufu.br

were studied by means of PL and optical absorption measurements. Up to date, anti-Stokes luminescence (ASPL) of PbS QDs in which the photon energy of emission from a sample is higher than the excitation energy, however, has not been reported. It provides an impetus to embark on a systematic study of ASPL process in PbS QDs embedded in silicate glasses.

Synthesis of Samples and Experimental Details The sulfur-doped oxide glass matrix ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) used in this study was prepared from high purity powders using SiO_2 as glass former, ZnO as intermediate oxide, and Na_2CO_3 to reduce the melting point. The mixture was melted in an alumina crucible at 1400°C , for two hours. Then, it was fast cooled down to room temperature. In order to release thermal stresses, the glass matrix was firstly annealed to 350°C for three hours. A second thermal treatment of the glass matrix was performed at 600°C , in order to enhance the diffusion of Pb^{2+} and Se^{2-} (S^{2-}) ions. As a result of the second thermal treatment PbS QDs were formed in the glass matrix. Heat-treatment also leads to a color variation of the glass from brown to black. To investigate the size dependent quantum confinement effect, three sets of samples were synthesized. Firstly, PbSe-doped glasses Set_1 , Set_2 , Set_3 , Set_4 and Set_5 were annealed at $T = 600^\circ\text{C}$ during 3, 5, 11, 18 and 24 h, respectively. Secondly, four PbSe-doped samples SeT_1 , SeT_2 , SeT_3 and SeT_4 were heat-treated for one hour at $T = 500, 575, 600, 625^\circ\text{C}$, respectively. Thirdly, four PbS-doped glass samples St_1 , St_2 , St_3 and St_4 , were grown at $T = 600^\circ\text{C}$ for annealing time $t = 1, 3, 6$ and 12 h, respectively. Finally, they were cut and polished to make the optical measurements. The samples were optically excited, using the 514.5 nm argon-ion laser line. The PL spectra were recorded using a SPEX-750M monochromator equipped with a Joban-Yvon CCD $2000 \times 800\text{-}3$. The NEOCERA LTC-11 temperature controller was used during the PL measurements.

Results and Discussion Figure 1 shows the room temperature optical absorption spectrum of PbSe-doped glasses a) annealed at $T = 600^\circ\text{C}$ as a function of annealing time, and b) annealed during one hour as a function of temperature. Some distinct absorption peaks are observed in Fig. 1a. Furthermore, an increase of the annealing time leads

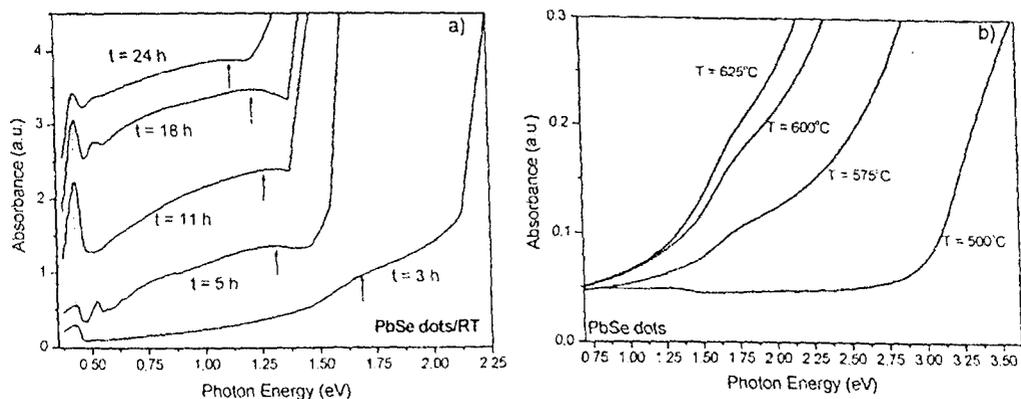


Fig. 1. Room-temperature optical absorption spectra of PbSe-doped glass samples annealed a) at 600°C , with $t = 3, 5, 11, 18$ and 24 h, respectively, and b) with $t = 1$ h at $500, 575, 600, 625^\circ\text{C}$, respectively

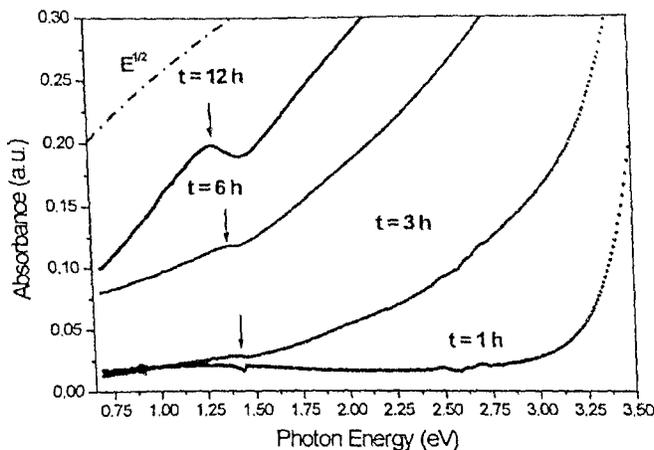


Fig. 2. Room-temperature optical absorption spectra of samples St_1 , St_2 , St_3 , and St_4 , annealed at 600°C during 1, 3, 6, and 12 h, respectively. The dash-dotted line ($E^{1/2}$) represents the optical absorption spectrum of bulk PbS

to a red shift of the optical features at the higher energy side, as indicated by the vertical arrows, thus suggesting an increase of the QD-size. In contrast, the feature at the lower energy side does not show any significant energy shift upon annealing. Therefore, this peak may be attributed to a free exciton transition of bulk PbSe. In addition, the concentration of the PbSe and annealing temperature also play important roles in determining the quantum confinement. For instance, with increasing annealing temperature, the size of PbSe QD increases, as shown in Fig. 1b.

Both PbS and PbSe are promising candidates as alternatives to Er-doped amplifiers for communication applications. To study the effects of thermal-treatment on confinement effects, the room temperature optical absorption spectra of PbS-doped glass samples St_1 , St_2 , St_3 , and St_4 were shown in Fig. 2. When the annealing time is increased, the optical absorption spectrum shows the same behavior as the one observed in the case of PbSe, as expected.

The comparison between the data obtained from numerical calculation of the energy levels and the energy associated to the features observed in the optical absorption spectra can be used to estimate the PbS QD sizes. A simple numerical calculation is based on the solution of the single-particle Schrödinger equation, assuming infinite potential well and parabolic energy bands. Figure 3a shows the calculated transition energies in PbS QD as a function of the QD size. The effective electron (hole) mass used in the calculation was $m_{e,h}^* = 0.25m_0$, where m_0 is the free electron mass. A more sophisticated calculation was also performed by means of the four-band envelope-function formalism based on a bulk $4 \times 4 \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ Hamiltonian. The calculated transition energies are shown in Fig. 3b. Since the band parameters in PbS QDs are almost isotropic the effects of band anisotropy in the calculation of the transition energies have been neglected. The eigenvalues resulting from the $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ method are labeled by the corresponding angular momentum quantum number (j) and parity (π). Note that the transition energies associated to the ground and first excited states in Fig. 3a agree very well with the values presented in Fig. 3b. Further, in the strong confinement regime (QD size $\leq 80 \text{ \AA}$) the transition energies decrease very quickly with increasing QD radius. However, in the range of dot sizes larger than 100 \AA the size dependence of electron and hole subband energies becomes weaker. Moreover, the energy spacing between elec-

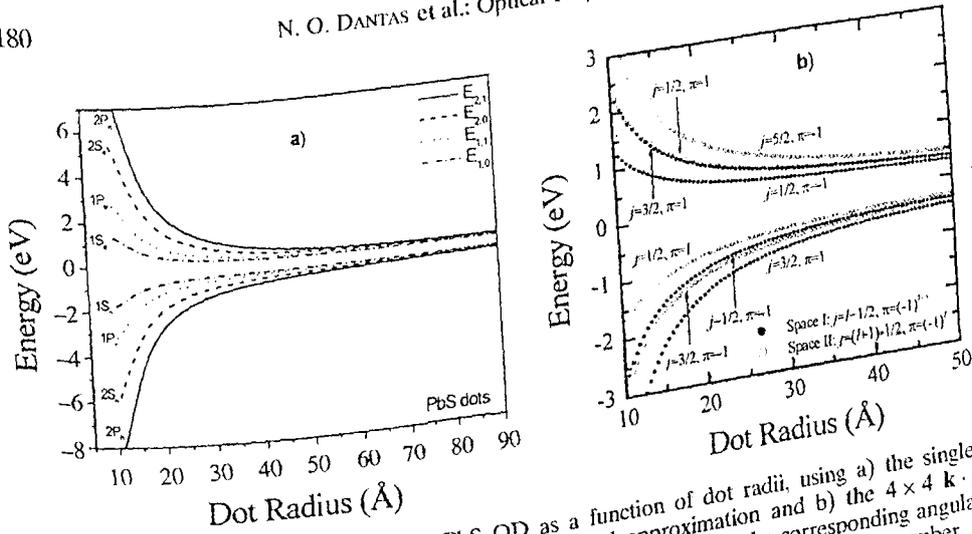


Fig. 3. Calculated transition energies in PbS QD as a function of dot radii, using a) the single-particle effective mass method in parabolic energy band approximation and b) the $4 \times 4 \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ method. The eigenvalues resulting from the $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ method are labeled by the corresponding angular momentum quantum number (j) and by the parity (π), whereas l is the orbital quantum number

iron (hole) states becomes smaller than the room temperature thermal energy. An important consequence of that is the breakdown of the phonon bottleneck in wider QDs, resulting in temperature-dependent lasing characteristics. Finally, the QD size of PbS immersed in silicate glass can be estimated comparing the calculated transition energy with the optical absorption features. For instance, the calculated value for the first optical transition of a 40 Å PbS QD is 1.319 eV, which is very close to the optical feature (1.311 eV) of sample St₄. Thus, the average PbS QD size in sample St₄ is about 40 Å. Indeed, the analysis of the PbS QD-size presented above is in very good agreement with the data reported by Thielsch et al. [6].

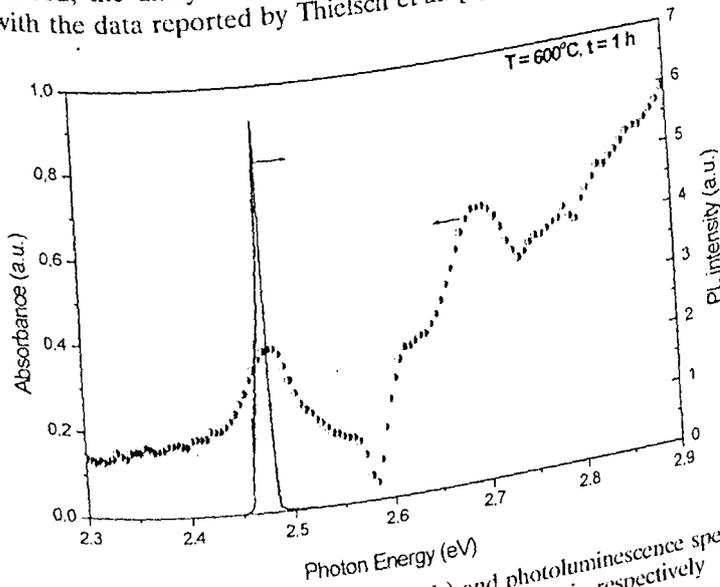


Fig. 4. Optical absorption curve (symbols) and photoluminescence spectrum (solid line) for sample St₄, scaled with the left and right hand side vertical axis, respectively

phys. stat. sol. (b) 232, No. 1 (2002)

Figure 4 shows the optical absorption curve (symbols) as well as the photoluminescence (PL) spectrum (solid line) of sample St₁ (1 h annealing time). Note that in Fig. 4 the narrow PL line at 2.476 eV and the first absorption peak related to the intrinsic optical transition in the PbS QD are in alignment. Therefore, the observed PL line very close to the excitation energy is more likely associated to a resonant Raman process.

Conclusion The optical properties of PbSe and PbS quantum dots embedded in the oxide glass matrixes (SiO₂-Na₂CO₃-ZnO-Al₂O₃-PbO₂-B₂O₃) were investigated by means of four-band $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ calculations, optical absorption, and photoluminescence measurements. The PbS QD size was estimated through the comparison between the data obtained from numerical calculation of the energy levels and the energy associated to the features observed in the optical absorption spectra. It was found that an increase of the annealing time leads to an increase of the QD size. Furthermore, an anti-Stokes photoluminescence originating from a resonant Raman process was observed in the PbS quantum dots.

Acknowledgement The Brazilian Agencies FAPEMIG and CNPq supported this work.

References

- [1] P. P. PASKOV, P. O. HOLTZ, B. MONEMAR, J. M. GARCIA, W. V. SCHOENFELD, and P. M. PETROFF. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 812 (2000).
- [2] A. J. C. CARDOSO, FANYAO QU, and P. C. MORAIS, *Phys. Rev. B* **60**, 4501 (1999).
- [3] FANYAO QU, N. O. DANTAS, and P. C. MORAIS, *Europhys. Lett.* **53**, 790 (2001).
- [4] V. I. KLIMOV, A. A. MIKHAILOVSKY, D. W. McBRANCH, C. A. LEATHERDALE, and M. G. BAWENDI. *Science* **287**, 1011 (2000).
- [5] V. I. KLIMOV, A. A. MIKHAILOVSKY, SU XU, A. MALKO, J. A. HOLLINGSWORTH, C. A. LEATHERDALE, H.-J. EISLER, and M. G. BAWENDI, *Science* **290**, 314 (2000).
- [6] R. THIELSCH, T. BÖHME, R. REICHE, D. SCHLÄFER, H. D. BAUER, and H. BÖTTCHER, *Nanostruct. Mater.* **10**, 131 (1998).
- [7] T. OKUNO, A. A. LIPOVSKII, T. OGAWA, I. AMAGAI, and Y. MASUMOTO, *J. Lumin.* **87/89**, 491 (2000).
- [8] A. OLKHOVETS, R.-C. HSU, A. LIPOVSKII, and F. W. WISE, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3539 (1998).
- [9] T. D. KRAUSS and F. W. WISE, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5102 (1997).
- [10] Z. P. SU, K. L. TEO, P. Y. YU, and K. UCHIDA, *Solid State Commun.* **99**, 933 (1996).
- [11] A. LIPOVSKII, E. KOLOBKOVA, V. PETRIKOV, I. KANG, A. OLKHOVETS, T. KRAUSS, M. THOMAS, J. SILCOX, F. WISE, Q. SHEN, and S. KYCIA, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3406 (1997).

Anti-Stokes Photoluminescence in Nanocrystal Quantum Dots

Noelio Oliveira Dantas, Fanyao Qu,* and R. S. Silva

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Física, Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores, C.P. 593, CEP 38400-902, Uberlândia (MG), Brazil

Paulo César Morais

Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, C.P. 04455, CEP 70919-970, Brasília (DF), Brazil

Received: April 3, 2002

In this study the fusion method was used to synthesize PbS nanocrystal quantum dots (QDs) embedded in S-doped glass matrix ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$). Optical absorption, atomic force microscopy (AFM), and photoluminescence (PL) were used to investigate different samples. Experimental data indicate that the PbS QD-size is controlled by the different annealing times the S-doped glass matrix is submitted to. The size-dependence of the optical transitions in PbS QDs were obtained by numerical calculation and compared with the experimental data. A strong anti-Stokes photoluminescence (ASPL), from green (2.409 eV) to violet (2.978 eV), was found in all samples, at room temperature. A possible microscopic mechanism leading to the ASPL, which involves a two-photon absorption in two separate steps through a surface state, is proposed.

1. Introduction

Semiconductor lasers have been widely used in telecommunications, information storage, medical diagnostics, and therapeutics, among others. Quantum well (QW) lasers represented an important step forward in the semiconductor laser technology. Quantum confinement of carriers in a QW structure enhances the electron-hole wave function overlap, increases the transition oscillator strength, and pushes the density of states toward the band edge, which favors excitonic transitions. Consequently, the lasing threshold is reduced, the temperature stability is improved, and the QW laser line is narrowed.¹⁻³ Owing to a further enhancement of the density of states at the band edge, nanocrystal quantum dots (QDs) exhibit a variety of novel and interesting optical properties.^{4,5} For instance, QD array lasers lost temperature sensitivity, increased orders of magnitude in gain, showed reduction in the threshold current, line width and noise, and increased nonlinear gain.⁶ Due to the large exciton Bohr radius (200 Å), PbS nanocrystal QDs provide unique access to the limit of strong quantum confinements and thus offer excellent opportunities for both experimental and theoretical investigations, as far as the properties of a size-quantized system is concerned.⁷ The PbS band-gap can be tuned from the infrared up to the near-ultraviolet region, depending only upon the nanocrystallite size. Actually, a tunneling of the optical band-gap of PbS QDs, from 0.41 eV (bulk material) to about 5.2 eV (small QDs) has been already achieved.⁸ Finally, PbS QDs show absorption peaks in the 1-2 μm (0.6-1.3 eV) range, which is extremely important for the telecommunication industry.⁹

Whereas optical absorption represents a traditional technique in the investigation of low-dimensional semiconductor structures, anti-Stokes photoluminescence (ASPL) has recently attracted a great deal of attention. Shortly, in the ASPL the

optical emission occurs at energy larger than the energy of the excitation source. This effect has been previously reported in bulk semiconductors,⁹ one-dimensional crystalline semiconductor heterostructures,^{10,11} and quantum wells.^{12,13} Two-photon absorption process, thermal activation by Auger transitions, and absorption of phonons are three plausible microscopic mechanisms leading to ASPL. In the first one two photons are absorbed sequentially in two separate steps (TS-TPA) through a deep/shallow impurity state.^{10,14} The second one is an Auger-like recombination, in which an electron-hole pair decays nonradiatively while the energy is used to excite another electron or hole into higher energy states.¹⁵ The third one involves absorption of LO phonons, which is described by the Frölich interaction.⁵ Very recently, InAs/GaAs¹⁶ and InP/GaInP¹⁷ self-assembled QDs and InP and CdSe colloidal QDs¹⁸ have been investigated by ASPL. In InAs QDs embedded in GaAs the ASPL data are explained by a TS-TPA process involving quantum dot states.¹⁶ However, in InP/GaInP QDs (self-assembled and colloidal) the TS-TPA processes, involving either deep energy levels localized close to the QDs¹⁷ or the surface states near the valence band and conduction band edges,¹⁸ was used to explain the experimental data. Up to date, however, ASPL in PbS nanocrystal QDs has not been reported. In this study, PbS nanocrystal QDs were synthesized in oxide glasses and systematically investigated by means of optical absorption, photoluminescence (PL), anti-Stokes photoluminescence, and atomic force microscopy (AFM). Further, theoretical calculations based on the four-band envelope-function formalism, were carried out and compared with the experimental data.

2. Sample Preparation and Experimental Details

The sulfur-doped oxide glass matrix ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) used in this study was prepared from high purity powders using SiO_2 as glass former, ZnO as intermediate oxide, and Na_2CO_3 to reduce the melting point. The mixture was melted in an aluminum crucible at 1400 °C, for 2 h. Then,

* To whom correspondence should be addressed. Phone: (+55-34) 3239-4190. Fax: (+55-34)32394106. E-mail: fanyao@ufu.br.

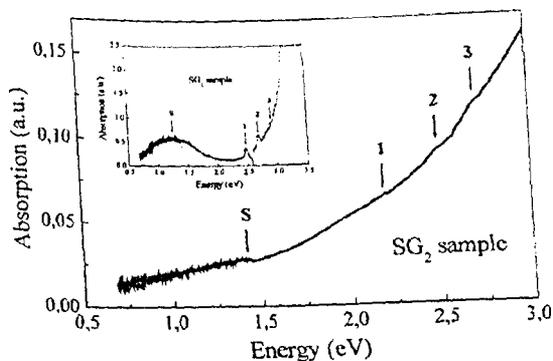


Figure 1. Room-temperature optical absorption spectrum of sample SG_2 (3 h annealing time). The insert shows the optical absorption spectrum of sample SG_1 (1 h annealing time). Arrows indicate optical absorption peaks.

it was fast cooled to room temperature. To release thermal stresses, the glass matrix was first annealed at 350 °C, for 3 h. A second thermal treatment of the glass matrix was performed at 600 °C, to enhance the diffusion of Pb^{2+} and S^{2-} ions. As a result of the second thermal treatment PbS, QDs were formed in the glass matrix. Two sets of samples were prepared. In the first set of samples the annealing times were 1, 3, 6, and 12 h. The samples were labeled SG_1 , SG_2 , SG_3 , and SG_4 according to the annealing time of 1, 3, 6, and 12 h, respectively. This leads to their coloring varying from brown to black, depending on the exact duration of annealing. In the second sample preparation the annealing times were 5 and 30 h and the samples were labeled AFM_1 and AFM_2 , respectively. Samples SG_1 , SG_2 , SG_3 , and SG_4 were cut and polished for optical measurements. The optical measurements were recorded using a SPEX-750M monochromator equipped with a Joban-Yvon CCD 2000 × 800–3. The samples were optically excited using the 514.5 nm Argon-ion laser line. Samples AFM_1 and AFM_2 were prepared to take the AFM images.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows the absorption spectrum taken from the SG_2 sample (3 h annealing time), in the spectral range 0.5–3.0 eV. The insert shows the absorption spectrum of the SG_1 sample (1 h annealing time) in the same spectral range. Both samples present four well-resolved optical features, indicated in Figure 1 as S, 1, 2, and 3. Energy position of the optical features were found at 1.391 (1.420), 2.486 (2.200), 2.691 (2.490), and 2.894 (2.863) eV for the sample SG_1 (SG_2), respectively. However, it is also found in both cases that the absorption peak S is broader than features 1, 2, and 3. Such a difference can be explained by assuming that feature S originates from surface states, whereas features 1, 2, and 3 are attributed to intrinsic QD transitions. Broadening of the S peak is explained in terms of scattering processes introduced by localized phonons in surface defects.

Figure 2 shows the effect of the annealing time upon the absorption spectra, for samples SG_1 , SG_2 , SG_3 , and SG_4 . Note that (see Figure 2) an increase in the annealing time leads to a red shift of the optical features (1, 2, and 3), thus suggesting an increase in QD-size. In contrast, feature S does not show any significant energy shift upon annealing, though intensity and broadening enhancement are observed. Such observation provides a strong support to the origin of feature S, as mentioned previously. With increasing annealing time (and the assumed increasing in QD-size) the ground state energy reduces and so the energy differences between atomic-like QD states. Thus,

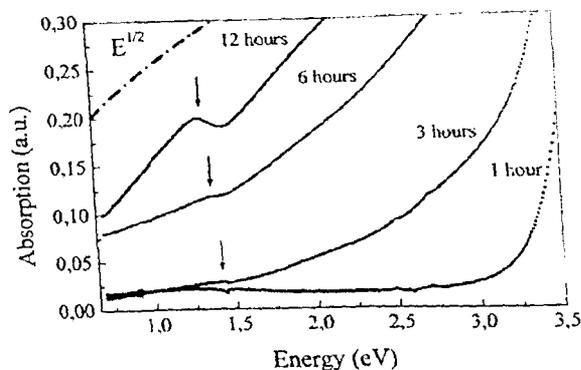


Figure 2. Room-temperature optical absorption spectra of samples SG_1 , SG_2 , SG_3 , and SG_4 , annealed at 600 °C during 1, 3, 6, and 12 h, respectively. The dash-dotted line ($E^{1/2}$) represents the optical absorption spectrum of bulk PbS.

the surface state and the ground QD state energies tend to merge together. In larger QDs, even excited QD states are very much close in energy to the surface state. As a result, the individual optical features are not easily resolved. Therefore, the S feature becomes broad with increasing annealing time. It is needless to mention that the optical absorption spectrum depends on the concentration of the PbS QD in the glass matrix, the properties of the glass matrix itself, and the details of the annealing procedure.

Comparison between the data obtained from numerical calculation of the energy levels and the energy associated to the features observed in the optical absorption spectra can be used to estimate the PbS QD sizes. A simple numerical calculation is based on the solution of the single-particle Schrödinger equation, assuming infinite potential well and parabolic energy bands. Figure 3a shows the calculated transition energies in PbS QD as a function of the QD size. The effective electron (hole) mass used in the calculation was $m_e^* = 0.25 m_0$ ($m_h^* = 0.25 m_0$), where m_0 is the free electron mass. A more sophisticated calculation was also performed by means of the four-band envelope-function formalism based on a bulk $(4 \times 4) \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ Hamiltonian. The calculated transition energies are shown in Figure 3b. Since the band parameters in PbS QDs are almost isotropic, the effects of band anisotropy in the calculation of the transition energies have been neglected.^{19,20} The eigenvalues resulting from the $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ method are labeled by the corresponding angular momentum quantum number (j) and parity (π). Note that the transition energies associated to the ground and first excited states in Figure 3a agree very much with the values presented in Figure 3b. Further, in the strong confinement regime (QD size ≤ 80 Å) the transition energies decrease very quickly as the QD radius increases. However, in the range of dot size larger than 100 Å the size dependence of electron and hole subband energies becomes weaker. Moreover, the energy spacing between electron (hole) states becomes smaller than the room temperature thermal energy. An important consequence of that is the breakdown of the phonon bottleneck in wider QDs, resulting in temperature-dependent lasing characteristics. Finally, the QD size of PbS immersed in silicate glass can be estimated by comparing the calculated transition energy with the optical absorption features. For instance, the calculated value for the first optical transition of a 24 Å PbS QD is 2.44 eV, which is very much close to the optical feature 1 (2.48 eV) of sample SG_1 . Thus, the average PbS QD size in sample SG_1 is about 24 Å. Likewise, it is possible to estimate the average sizes of PbS QDs in samples SG_2 and SG_3 as 27 and 40 Å, respectively.

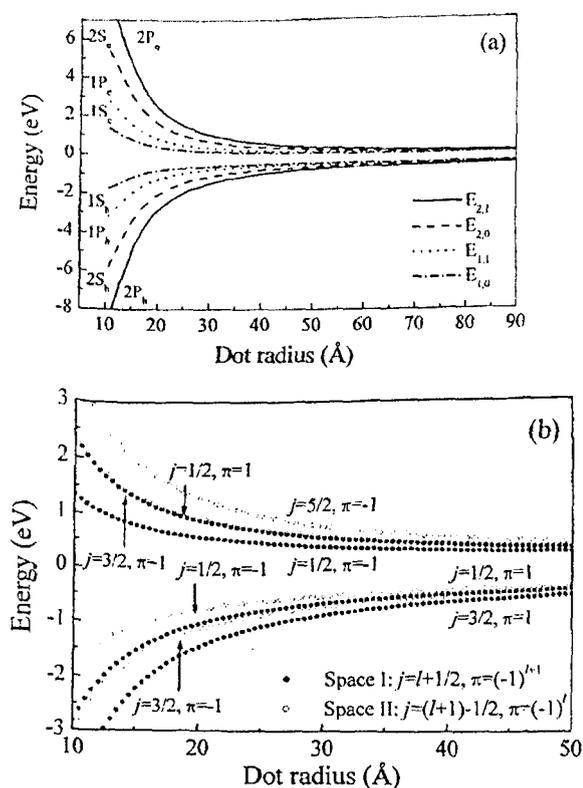


Figure 3. Calculated transition energies in PbS QD as a function of dot radius. (a) using the single-particle effective mass method in parabolic energy band approximation and (b) $(4 \times 4)k \cdot p$ method. The eigenvalues resulting from the $k \cdot p$ method are labeled by the correspondent angular momentum quantum number (j) and by the parity (π), whereas l is the orbital quantum number.

Indeed, the analysis of the PbS QD-size presented above is in very good agreement with the data reported by Thielsch et al.⁸

In support to the optical absorption data and to confirm the QD formation, measurement of the average QD-size, and QD size-distribution, AFM images were taken, as shown in Figure 4. The upper part of Figure 4a shows the AFM image of sample AFM₁ (5 h annealing time), in a $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ scan. The lower part of Figure 4a shows a detail of the AFM image as indicated by the selected square spot (see upper part) as well as the correspondent QD-size distribution. Figure 4b shows a detail of the AFM image of sample AFM₂ (30 h annealing time) and the correspondent QD-size distribution. The first comment concerning the AFM data is that QDs have been directly observed in two samples (AFM₁ and AFM₂). The second comment concerning the AFM data is that sample AFM₁ showed a relatively narrow QD-size distribution with an average QD-size of about 40 Å. This is consistent with the optical absorption data and agrees very well with the $k \cdot p$ theoretical prediction related to sample SG₃. Further, a wider QD-size distribution was found from the AFM data of sample AFM₂. The average value of the QD-size of sample AFM₂ was about 291 Å, which is larger than the value found in sample AFM₁, as expected from the difference in annealing times.

Owing to large size distribution, low loading levels, and the poor surface passivation of QDs embedded in glass matrix, which leads to high rates of surface trapping and, consequently, to large nonradiative carrier losses, the stimulated emission is often difficult to be observed.⁶ Nevertheless, adequate control of both growth conditions and annealing time allows observation of stimulated emissions from QDs embedded in glass matrix.

Figure 5 shows the luminescence spectra of the four synthesized samples (SG₁, SG₂, SG₃, and SG₄). Note that ASPL emission, from green (2.409 eV) to violet (2.978 eV), was observed in all samples. Further, the ASPL spectra are considerably affected by the annealing procedure. As the annealing time increases the ASPL line broadens, shifts toward the lower energy side, and enhances the intensity associated to the long tail at the low energy side. Indeed, the explanation of the ASPL data in nanocrystal QDs needs to take into account all the three possible microscopic mechanisms previously mentioned.

In bulk semiconductors, carrier energy relaxation is dominated by the Fröhlich interaction with LO phonons.⁵ In nanocrystal QDs, even in the regime of weak confinement, carrier relaxation mediated by interaction with phonons is hindered dramatically, because restrictions imposed by energy and momentum conservation lead to phonon bottleneck. Further reduction in the energy loss rate is expected in the regime of strong confinement, for spacing between energy levels can be much greater than required by LO phonon, and hence carrier-phonon scattering can only occur via weak multi-phonon processes. Therefore, thermal activation via absorption of phonons is certainly not a dominant anti-Stokes mechanism in the samples investigated in this study.

A possible explanation of the ASPL data, via Auger transition, has been successfully applied to systems with high carrier density. High carrier density is usually introduced via the incident laser line, at higher optical excitation intensities. An increased spatial confinement and relaxation in the translation momentum conservation in smaller QDs may lead to an increased efficiency of Auger process, in the sense of increasing an effective carrier density. On the other hand, the atomlike structure of energy levels in nanocrystal QDs should greatly hinder Auger processes, because of the reduced availability of final states satisfying energy conservation. As a result, Auger transition is greatly restricted in the bound states of QDs.⁶ The experiments were performed under low optical excitation intensities and thus the density of optically excited carriers is small. Hence, the combining effects of the above factors lead to a negligible contribution of Auger recombination to ASPL spectra. This statement is strongly supported by a sublinear ($I \sim I_{\text{exc}}^{0.86}$) rather than a superlinear excitation intensity (I_{exc}) dependence of the integrated luminescence intensity (I), as shown in Figure 6. Therefore, the mechanism leading to ASPL due to Auger recombination could be excluded from the present study.

A more plausible mechanism leading to the ASPL data, in the present study, is assigned to a TS-TPA process, in which two photons are sequentially absorbed in two separate steps. The surface states introduced by surface defects were assumed to act as intermediate states. The schematic model used to explain ASPL in PbS QDs embedded in glass matrix is shown in the insert of Figure 6. According to this model, electron-hole pairs are first created in the QD region by the optical excitation source. After the initial excitation step, electrons relax to surface states being trapped at defect sites near the QD-glass interface. Meanwhile, the holes are trapped at the QD valence band state. The second step is the excitation of the photogenerated electron from the surface state up to the QD conduction band, followed by radiative recombination of the electrons and holes across the effective QD band gap. Taking into account the uncertainty principle, a strong localization of carriers in the surface state means a wide uncertainty in momentum. Hence, the restriction of conservation of carrier momentum upon the optical transition in the second step is ruled

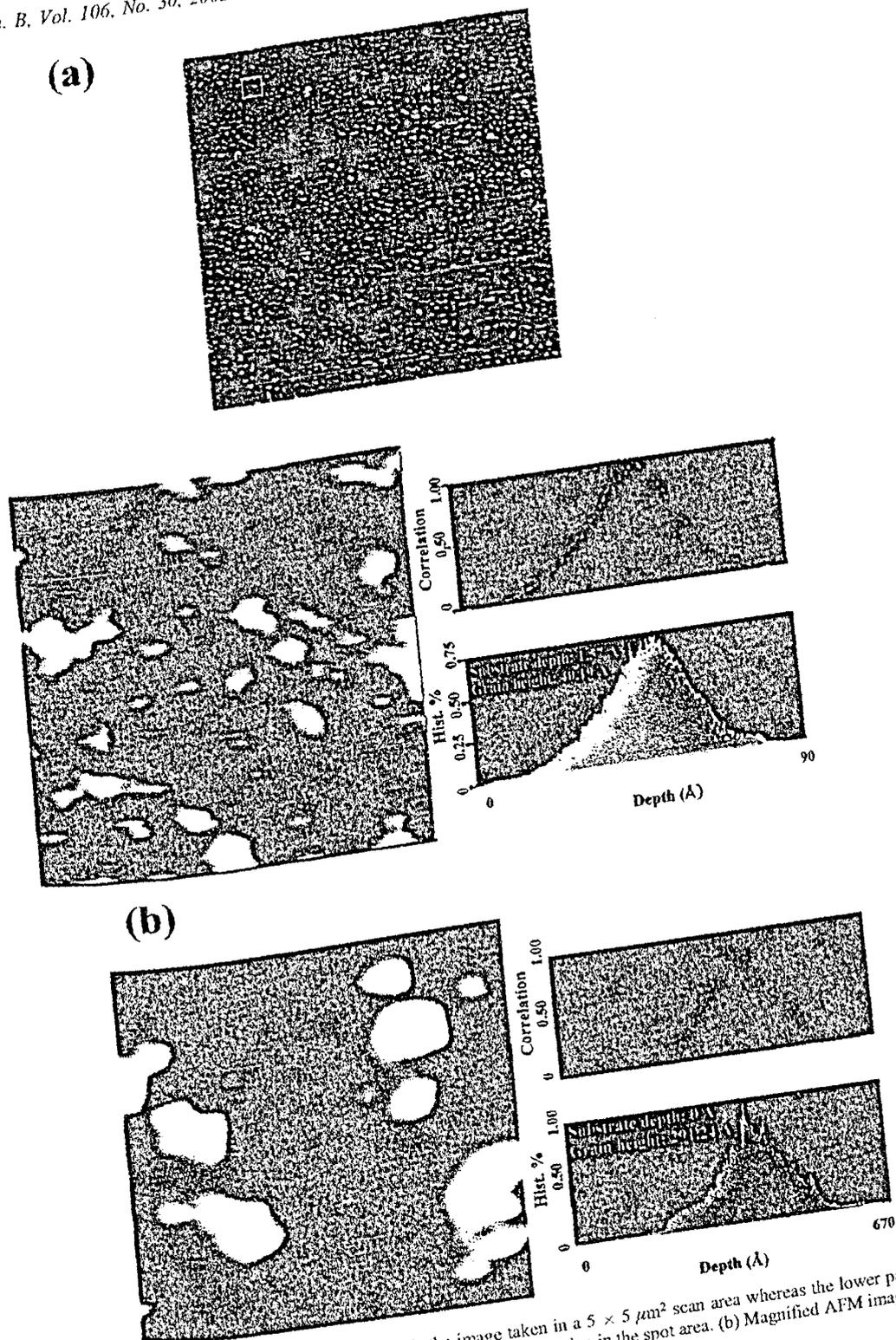


Figure 4. (a) AFM image of sample AFM₁. The upper part is the image taken in a $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ scan area whereas the lower panel is a magnified image of the selected region (rectangular spot) and correspondent QD-size distribution in the spot area. (b) Magnified AFM image of sample AFM₂ and the correspondent QD-size distribution.

out. Photons required in the second absorption step can be provided either by photon direct from excitation source or by photon recycling.²¹ Based on the proposed model, the sublinear behavior ($I \sim I_{\text{exc}}^{0.86}$) described in Figure 6 can be understood in terms of small density of states at the surface defect centers. In the first step of the TS-TPA-based mechanism electrons are quickly accepted at the surface defect centers, i.e., much

faster than the photoionization rate of these centers in the second step.¹⁴ Indeed, there are two points strongly supporting the model proposed for the explanation of the ASPL data: (a) the intensity of the ASPL shows sublinear power dependence upon the optical excitation intensity and (b) the ASPL occurs at transition energies which are slightly shifted in energy from one sample to another.

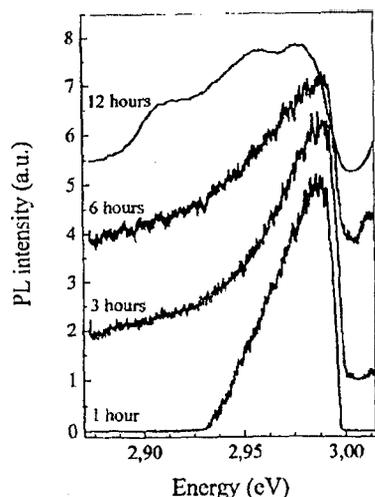


Figure 5. Room-temperature photoluminescence (PL) spectra of samples SG₁, SG₂, SG₃, and SG₄, annealed at 600 °C during 1, 3, 6, and 12 h, respectively.

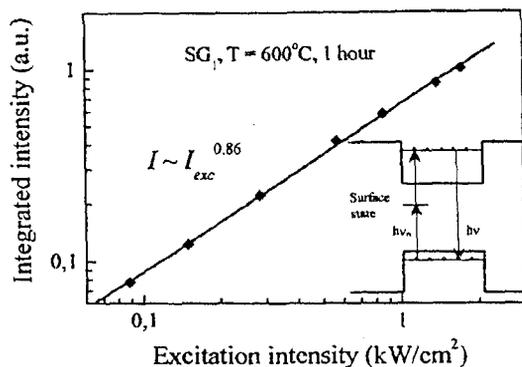


Figure 6. Integrated ASPL line intensity versus optical excitation intensity. The 514.5 nm laser line was used to excite the SG₁ sample. The solid line (slope about 0.86) shows the sublinear regression in the log-log plot. The model picture used to explain the ASPL data is schematically shown in the insert.

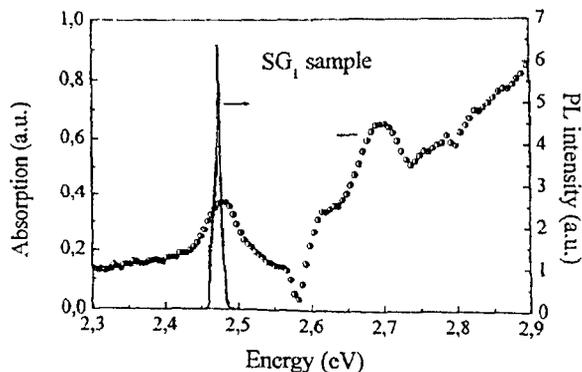


Figure 7. Optical absorption curve (symbols) and photoluminescence spectrum (solid line) for sample SG₁, scaled with the left- and right-hand side vertical axis, respectively.

In addition to the ASPL feature observed in sample SG₁ at about 2.978 eV (see Figure 5), a second up-converted emission line was observed around 2.476 eV. Figure 7 shows the optical absorption curve (symbols) as well as the photoluminescence (PL) spectrum (solid line) of sample SG₁ (1 h annealing time). Note in Figure 7 that the narrow PL line at 2.476 eV and the first absorption peak related to the intrinsic optical transition in

the PbS QD are in alignment. Therefore, the observed PL line very much close to the excitation energy is more likely associated to a resonant Raman process.

4. Conclusions

Six different annealed sulfur-doped glass samples (SiO₂-Na₂CO₃-ZnO-Al₂O₃-PbO₂-B₂O₃) were synthesized using the fusion method. The thermal treatment the sulfur-doped glass matrix is submitted to allows the growth of PbS quantum dots whose size increases with the annealing time. An experimental investigation as well as a theoretical study related to these samples were carried out. Optical absorption features due to different optical transitions in PbS QDs embedded in glass matrix were observed. The PbS QD sizes, as predicted by theoretical analysis, are in very good agreement with the optical features observed in the absorption measurements and with the images obtained from atomic force microscopy. Anti-Stokes photoluminescence (ASPL) from green (2.409 eV) to violet (2.978 eV) was found in all samples. A plausible microscopic mechanism leading to ASPL, based on the two-step two-photon absorption process involving a QD a surface state, was proposed. A second up-converted photoluminescence line very much close to the excitation energy may originate from a resonant Raman process.

Acknowledgment. The Brazilian Agencies FAPEMIG and CNPq supported this work.

References and Notes

- (1) Qu, Fanyao; Cardoso, A. J. C.; Morais, P. C. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 4501.
- (2) Qu, Fanyao; Dantas, N. O.; Morais, P. C. *Phys. E* **2001**, *9*, 709.
- (3) Qu, Fanyao; Dantas, N. O.; Morais, P. C. *Europhys. Lett.* **2001**, *53*, 790.
- (4) Qu, Fanyao; Morais, P. C. *J. Phys. Chem.* **2000**, *104*, 5232.
- (5) Klimov, V. I.; Mikhailovsky, A. A.; McBranch, D. W.; Leatherdale, C. A.; Bawendi, M. C. *Science* **2000**, *287*, 101.
- (6) Klimov, V. I.; Mikhailovsky, A. A.; Xu, Su; Malko, A.; Hollingsworth, J. A.; Leatherdale, C. A.; Eisler, H.-J.; Bawendi, M. C. *Science* **2000**, *290*, 314.
- (7) Tsuyoshi, O.; Andrey, A. L.; Tomoyasu, O.; Isamu, A.; Yasuaki, M. *J. Lumin.* **2000**, *87-89*, 491.
- (8) Thielsch, R.; Böhme, T.; Reiche, R.; Schläfer, D.; Bauer, H. D.; Böttcher, H. *Nanostruct. Mater.* **1998**, *10*, 13.
- (9) Iino, T.; Weber, J. *Mater. Sci. Forum* **1995**, *196-201*, 993.
- (10) Su, Z. P.; Teo, K. L.; Yu, P. Y.; Uchida, K. *Solid State Commun.* **1996**, *99*, 933.
- (11) Seidel, W.; Tikov, A.; André, J. K.; Voisin, P.; Voos, M. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 2356.
- (12) Vagos, P.; Boucaud, P.; Julien, F. H.; Lourtioz, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 1018.
- (13) Hellmann, R.; Euteneuer, A.; Hense, S. G.; Feldmann, J.; Thomas, P.; Göbel, E. O. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 18053.
- (14) Junnarkar, M. R.; Yamaguchi, E. *Solid-State Electron.* **1996**, *40*, 665.
- (15) Cheong, H. M.; Fkuegel, B.; Hanna, M. C.; Mascarenhas, A. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, R4254.
- (16) Paskov, P. P.; Holtz, P. O.; Monemar, B.; Garcia, J. M.; Schoenfeld, W. V.; Petroff, P. M. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 812.
- (17) Ignatiev, I. V.; Kozin, I. E.; Ren, H. W.; Sugou, S.; Masumoto, Y. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, R14001.
- (18) Poles, E.; Selmarten, D. C.; Micic, O. I.; Nozik, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 971.
- (19) Tudury, G. E.; Marquezini, M. V.; Ferreira, I. G.; Barbosa, L. C.; César, C. L. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 7357.
- (20) Andreev, A. D.; Lipovskii, A. A. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 15402.
- (21) Sales, F. V.; Da Silva, S. W.; Monte, A. F. G.; Soler, M. A. G.; Cruz, J. M. R.; Da Silva, M. J.; Quivy, A. A.; Leite, J. R.; Morais, P. C. *Phys. Status Solidi A* **2001**, *187*, 45.