

Djalma Rosa Mendes Junior

**Crescimento e Caracterização de Nanocristais  
Semicondutores em Matrizes Vítreas**

Uberlândia, 2004

Universidade Federal de Uberlândia – UFU  
FAFIS

SISBI/UFU



1000215482

MO11

53

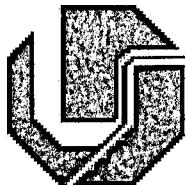
M5381

TES/MEM

## Crescimento e Caracterização de Nanocristais Semicondutores 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.

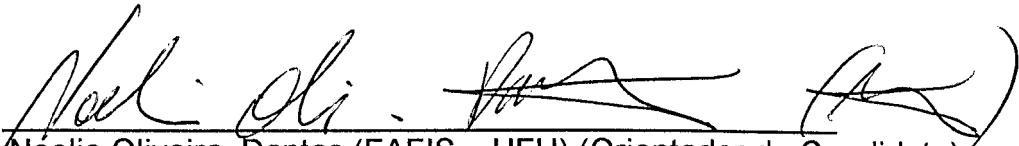
Uberlândia, 2004



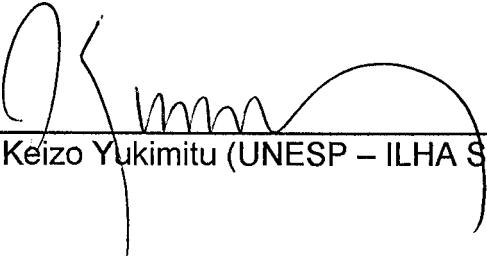
**Universidade Federal de Uberlândia**  
**Faculdade de Física – FAFIS**  
**Programa de Pós - Graduação em Física**

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DJALMA ROSA MENDES JUNIOR – 5021241 - 6 APRESENTADA E APROVADA NA FACULDADE DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA.

**Comissão Julgadora**

  
Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas (FAFIS – UFU) (Orientador do Candidato)

  
Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa (FAFIS – UFU)

  
Prof. Dr. Keizo Yukimitu (UNESP – ILHA SOLTEIRA)

Uberlândia, 30 de Abril de 2004

**A minha família, por todo  
apoio e dedicação.**

Esse trabalho contou com apoio financeiro da CAPES,  
FAPEMIG e CNPq

"Ninguém é tão forte, que nunca tenha chorado.  
Ninguém é tão fraco, que nunca tenha vencido.  
Ninguém é tão suficiente, para nunca ser ajustado.  
Ninguém é tão inválido, que nunca tenha contribuído.  
Ninguém é tão sábio, que nunca tenha errado.  
Ninguém é tão corajoso, que nunca teve medo.  
Ninguém é tão medroso, que nunca teve coragem.  
Ninguém é tão alguém, que nunca precisou de ninguém."  
(Confúcio)

"Faça bom juízo de ti mesmo e proclame  
este fato ao mundo, não em altas vozes, mas  
em grandes feitos."  
(J. Paul Schmitt)

# Agradecimentos

A Deus por ter me dado força e saúde, para a realização desse trabalho.

Ao meu pai e a minha mãe por terem possibilitado os meus estudos.

Aos meus irmãos Cássio e Euripedes.

Aos meus outros familiares.

Ao Prof. Noelio pelo apoio, incentivo, dedicação, interesse, paciência e amizade com que me orientou ao longo deste trabalho.

Ao Márcio Nascimento (UFSCAR), pelas medidas de DSC.

Ao Prof. Paulo César Moraes (UnB), pela disponibilidade do equipamento de Raman.

Ao Adamo (UnB), pela ajuda nas medidas de Raman.

A Profª: Euzi (USP) e ao Júlio (USP) pela disponibilidade do equipamento de Fotoluminescência.

Ao Fernando, pelas correções.

Aos "meninos" do lab, sejam eles iniciação científica ou mestrandos. Obrigado pela agradável convivência e companheirismo. E às vezes pela brigas.

Ao Alex.

Ao Damaso.

Ao Cássio.

Ao Elias.

Ao Hanna.

Ao Flávio (Catilau).

Ao Flávio Augusto.

Ao Frederico (Monstrão).

Ao Gineton.

Ao Ricardo.

Caso tenha me esquecido de alguém, minhas desculpas.

Ao Prof. Edmardo, tenha certeza que você mudou o meu jeito de pensar a Física. Muito obrigado.

Ao Prof. Fanyao pela disponibilidade e paciência em todos os momentos.

Ao Augusto, na sua passagem como recém-doutor no laboratório, pelas discussões.

Ao Edmar, na ajuda com os problemas que surgia no laboratório.

Ao Rui, pela ajuda com os fornos e a eterna tentativa de controle.

A Maria José.

Ao Agrenor (Tchutchuca), valeu demais pelos anos de convivência e pelos churrascos.

Ao André, valeu "Macaco".

A Jussara, sempre atendendo a gente com um sorriso.

A Rosália

A Lúcia, secretária da pós, muito obrigado por tudo.

Vou sentir saudade de vocês.

A Brenda, obrigado por ser assim.

A todos o meu respeito e sincero agradecimento.

## Lista de Figuras

Figura 1.1	As imagens de (a) até (f) mostram a movimentação de átomos, através de um Microscópio de Tunelamento e Varredura, formando o nome IBM.	14
Figura 1.2	Átomos organizados, formando o nome da empresa que patrocinou o desenvolvimento do STM.	14
Figura 1.3	(a) Poço quântico formado “sanduichando” camadas monoatômicas de GaAs e de $Al_xGa_{1-x}As$ (b) Perfil de energia correspondente à estrutura do poço mostrado na figura 1.3 (a).	17
Figura 1.4	Esquema dos três modos principais de crescimento heteroepitaxial. No modo SK para os primeiros instantes do crescimento aparece uma fina camada tensionada (parte superior). Com o aumento da quantidade de material depositado a espessura do filme torna-se maior que uma certa “espessura crítica”. Neste ponto, começam a se formar ilhas 3D coerentes que coexistem com um filme fino comumente chamado “camada molhante”. A formação das ilhas permite a relaxação parcial da tensão através da deformação do filme e do substrato.	19
Figura 1.5	Etapas de fabricação dos vidros dopados com nanocristais semicondutores.	24
Figura 2.1	(a) Vitral Oeste. Catedral de Chartres (França). A figura representa a genealogia de Cristo. (b) Vaso de vidro encontrado na tumba do Faraó Egípcio Tutmés II (cerca de 1450 AC); (c) Vasilhame de vidro produzido em Colônia Agrippina - Colônia (cerca de 400 DC).	31
Figura 2.2	Representação bidimensional: (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição $A_2O_3$ ; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.	34
Figura 2.3	Definição de temperatura de transição vítrea $T_g$ . (a) Variação do volume específico (ou Entalpia H) V com a temperatura (l: líquido; ls: líquido superesfriado; c: cristal; v: vidro). (b) Variação de quantidades derivadas: coeficiente de expansão $\alpha$ (ou calor específico $C_p$ ).	36

Figura 2.4	Influência da taxa de esfriamento $U$ sobre a posição do ponto de transição $T_g$ , considerando $U_1 < U_2 < U_3$ .	38
Figura 2.5	Diagrama simplificado de bandas para semicondutores, mostrando a banda de valência e a de condução.	43
Figura 2.6	Estrutura de banda para dois semicondutores, CdS e Si. Para o CdS o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução correspondem ao mesmo número de onda, isto é, o CdS é um semicondutor de “gap” direto. No caso do Si, o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução corresponde a diferentes números de onda, isto é, o Si é um semicondutor de “gap” indireto.	44
Figura 2.7	Potencial periódico em 1D. Ao se deslocar da posição $x$ para $x + a$ , um elétron perceberá exatamente a mesma vizinhança, e conseqüentemente o mesmo potencial.	46
Figura 2.8	Níveis do éxciton em relação ao extremo da banda de condução, para uma estrutura de banda simples com os extremos da banda de condução e da banda de valência.	48
Figura 2.9	Níveis de energia de um éxciton criado em um processo direto. As transições ópticas do topo da banda de valência são indicadas pelas setas; a seta maior corresponde ao gap.	48
Figura 2.10	Tabela periódica, onde pode-se visualizar a posição dos semicondutores II–VI.	51
Figura 2.11	Varição de algumas propriedades dos elementos da tabela periódica.	52
Figura 2.12	Estrutura cristalina do tipo blenda de zinco (zinblend).	53
Figura 2.13	Primeira zona de Brillouin para a estrutura zinblend, mostrando a notação para os pontos especiais e as direções. As linhas sólidas estão na superfície da zona e as linhas pontilhadas estão no interior.	53
Figura 2.14	Diagrama de banda para o CdTe.	54
Figura 2.15	Estrutura cristalina do tipo wurtzita.	55
Figura 2.16	Rede recíproca para uma estrutura do tipo wurtzita.	55
Figura 2.17	Diagrama de Bandas para a fase hexagonal do CdSe.	56

Figura 2.18	Diagrama de Bandas para a fase hexagonal do CdS.	57
Figura 2.19	Diagrama esquemático de nanoestruturas semicondutoras (representados em círculos vermelhos) embebidas no vidro.	58
Figura 2.20	Representação de um volume de material semicondutor (a) e de sua densidade de estados (b).	60
Figura 2.21	(a) Potencial de confinamento para um poço quadrado, ilustrando os níveis quantizados para elétrons e buracos. (b) Esquema das bandas de condução e de valência no plano do poço, onde não há quantização.	61
Figura 2.22	Representação de um poço quântico de largura $L_z$ (a) e da respectiva densidade de estados (b).	62
Figura 2.23	Representação de um fio quântico (a) e da respectiva densidade de estados (b).	63
Figura 2.24	Representação de um ponto quântico (a) O confinamento de portadores nas três direções conduz à densidade de estados discreta (b).	64
Figura 2.25	Poço de potencial infinito. Qualquer energia que é dada à partícula não é suficiente para esta escapar do poço, ou seja, fica confinada dentro do poço.	65
Figura 2.26	Esquema do espectro de energia de um semicondutor "bulk" (esquerda). As energias de elétrons e buracos em um "quantum dot" estão representadas no lado direito da figura.	72
Figura 2.27	Representação esquemática do espectro contínuo, para o semicondutor "bulk", comparado com o espectro discreto, para o QD.	73
Figura 2.28	Representação do diagrama de energia para os diferentes regime de confinamento devido ao efeito de tamanho.	74
Figura 2.29	(a) Distribuição gaussiana de tamanhos, característica da fase de nucleação. (b) Distribuição de Lifshitz-Slyozov, característica da fase de coarsening.	77
Figura 3.1	(a) Forno do DSC com a amostra e a referência. (b) Esquema de funcionamento do DSC.	88

Figura 3.2	(a) Curva de DSC (a) esquemática e (b) para um vidro.	89
Figura 3.3	Curvas de DSC (a) da matriz P e das amostras (b) P <sub>d</sub> , (c) P1, (d) P2 e (e) P3.	91
Figura 3.4	Fotografia da matriz P e de amostras P <sub>d</sub> (b) sem tratamento térmico e submetidas a 550°C por (c) 1h, (d) 2h, (e) 3h, (f) 5h, (g) 6h e (h) 7h.	92
Figura 3.5	Fotografia da matriz P e de amostras P <sub>d</sub> (b) sem tratamento térmico e submetidas a 600°C por (c) 1h, (d) 14h e (e) 16h.	92
Figura 3.6	Fotografias da matriz P e de amostra P1 (b) sem tratamento térmico e submetidas a 550°C por (c) 1h, (d) 2h, (e) 4h e (f) 5h.	93
Figura 3.7	Espectro eletromagnético e classificação das regiões espectrais. Na faixa, ao pé da figura, estão os tipos de transições que absorvem ou emitem nas diversas regiões.	95
Figura 3.8	Representação gráfica dos aspectos fundamentais relacionados ao processo de PL.	103
Figura 3.9	(a-d) Possíveis maneiras para a recombinação radiativa de portadores. a) Recombinação banda a banda; b) Recombinação através de um nível doador c) Recombinação através de um nível receptor; d) Recombinação não-radiativa através de um nível intermediário.	104
Figura 3.10	(a-d) Possíveis maneiras para a recombinação radiativa de portadores. a) Recombinação banda a banda; b) Recombinação excitônica; c) Recombinação através de um nível doador d) Recombinação através de um nível receptor; e) Recombinação não-radiativa através de um nível intermediário.	105
Figura 3.11	Representação esquemática dos níveis de energia de uma molécula.	107
Figura 3.12	Absorção de luz por uma molécula.	107
Figura 3.13	Molécula em um nível após absorver um fóton.	107

Figura 3.14	Transição do nível excitado para o nível fundamental. Processo Stokes.	108
Figura 3.15	Transição do nível excitado para o nível fundamental. Processo Anti-Stokes.	108
Figura 3.16	Efeito Raman: radiação eletromagnética com frequência $\nu_0$ é espalhada por uma amostra: sem perda de energia (banda Rayleigh) ou inelasticamente, com a qual modos vibracionais são excitados (banda Stokes) ou modos vibracionais previamente excitados podem ser reprimidos (banda anti-Stokes).	109
Figura 3.17	Exemplo de um espectro Raman para o $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ .	111
Figura 4.1	Espectros de Absorção Óptica da matriz P, obtidos à temperatura ambiente. A seta indica uma troca de lâmpada do espectrofotômetro.	114
Figura 4.2	Espectros de Absorção Óptica, obtidos a temperatura ambiente, (a) da matriz P e de amostras $P_d$ (b) sem tratamento térmico e tratadas termicamente a $500^\circ\text{C}$ por (c) 1h e (d) 2h.	115
Figura 4.3	Espectros de Absorção Óptica da amostra $P_d$ , quando submetida a (a) $500^\circ\text{C}$ , (b) $550^\circ\text{C}$ e (c) $600^\circ\text{C}$ por intervalos de tempos crescentes, obtidos à temperatura ambiente.	116
Figura 4.4	Espectros de Absorção Óptica, da (a) amostras P1, (b) P2 (c) P3 submetidas a $550^\circ\text{C}$ por tempos crescentes, obtidos à temperatura ambiente.	119
Figura 4.5	Espectros de Fotoluminescência, em função da temperatura, da amostra $P_d + 550^\circ\text{C}/4\text{h}$ , utilizando a linha 325 nm de um de laser de He-Cd.	121
Figura 4.6	Espectros de Fotoluminescência, em função da temperatura, da amostra $P_d + 550^\circ\text{C}/6\text{h}$ , utilizando a linha 325 nm de um de laser de He-Cd.	123
Figura 4.7	Espectros de Fotoluminescência, em função da temperatura, da amostra $P_d + 550^\circ\text{C}/8\text{h}$ , utilizando a linha 325 nm de um de laser de He-Cd.	124
Figura 4.8	Espectros de Fotoluminescência, em função da temperatura, da amostra $P_d$ submetidas a $550^\circ\text{C}$ por (a) 4h, (b) 6h e (c) 8h.	125

- Figura 4.9 Razão entre as Intensidades dos picos, para as amostras  $P_d + 550^\circ\text{C}/4\text{h}$ ,  $P_d + 550^\circ\text{C}/6\text{h}$  e  $P_d + 550^\circ\text{C}/8\text{h}$ . 126
- Figura 4.10 Espectros de Fotoluminescência das amostras (a)  $P_d + 550^\circ\text{C}/4\text{h}$ , (b)  $P_d + 550^\circ\text{C}/6\text{h}$  (c)  $P_d + 550^\circ\text{C}/8\text{h}$ . Utilizando a linha 325 nm de um laser de He-Cd. 127
- Figura 4.11 Espectros Absorção Óptica e de Fotoluminescência das amostras (a)  $P_d + 550^\circ\text{C}/4\text{h}$ , (b)  $P_d + 550^\circ\text{C}/6\text{h}$  (c)  $P_d + 550^\circ\text{C}/8\text{h}$ , obtidos à temperatura ambiente. 128
- Figura 4.12 Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente, para amostras  $P_d$  tratadas a (a)  $550^\circ\text{C}$  e (b)  $600^\circ\text{C}$  por tempos crescentes, utilizando como fonte de excitação à linha 514,5 nm do laser de Argônio. 129
- Figura 4.13 Espectro de Absorção Óptica da amostra  $P_d + 600^\circ\text{C}/37\text{h}$ , obtido à temperatura ambiente. 131
- Figura 4.14 Espectro Raman da amostra  $P_d + 550^\circ\text{C}/1\text{h}$ , obtido à temperatura ambiente, utilizando a linha 514,5 nm do laser de Argônio. 131
- Figura 4.15 Espectro Raman da amostra  $P_d + 600^\circ\text{C}/8\text{h}$ , obtido à temperatura ambiente, utilizando a linha 514,5 nm do laser de Argônio. 132

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga.	32
Tabela 2.2	Principais estudos e desenvolvimentos dos vidros nos últimos 300 anos.	33
Tabela 2.3	Definições de vidros encontradas em livros-texto publicados na década de 90.	35
Tabela 2.4	Classificação dos óxidos segundo Zachariasen.	42
Tabela 2.5	Parâmetro de rede ( $a$ ), energia do gap à temperatura ambiente (*denota valor a baixa temperatura), tipo de gap e estrutura cristalina para os semicondutores II – VI.	52
Tabela 2.6	Distribuição eletrônica do Cd (Cádmio) e Te (Telúrio).	54
Tabela 2.7	Distribuição eletrônica do Cd (Cádmio) e Se (Selênio).	56
Tabela 2.8	Distribuição eletrônica do Cd (Cádmio) e S (Enxofre).	57
Tabela 2.9	Raízes das funções de Bessel $\chi_{nl}$ .	72
Tabela 2.10	Alguns parâmetros para os semicondutores II – VI, massa efetiva dos elétrons ( $m_e^*$ ), massa efetiva dos buracos leves ( $m_{hh}^*$ ) ambas em unidades da massa do elétron livre $m_0$ , constante dielétrica ( $\epsilon$ ), energia de ligação do éxciton ( $E_{ex}$ ) e raio de Bohr efetivo ( $a^*$ ).	75
Tabela 3.1	Composição química da matriz A.	82
Tabela 3.2	Dopantes, que poderiam ser utilizados na matriz A.	82
Tabela 3.3	Composição química da matriz B.	83
Tabela 3.4	Composição química da matriz C.	83
Tabela 3.5	Composição química da matriz D.	84
Tabela 3.6	Composição química da matriz E.	85
Tabela 3.7	Dopantes que foram utilizados na matriz E.	85

Tabela 3.8	Composição química da matriz F.	86
Tabela 3.9	Dopante utilizado na matriz F.	86
Tabela 3.10	Composição química da matriz P.	86
Tabela 3.11	Dopantes utilizados na matriz P.	87
Tabela 3.12	Valores de $T_g$ obtidos através de DSC.	90
Tabela 3.13	Alguns valores de m e os respectivos valores para b.	98
Tabela 4.1	Códigos das amostras.	118
Tabela 4.2	Posição dos picos de absorção e de fotoluminescência.	127
Tabela 4.3	Amostras com os respectivos valores de x.	130
Tabela 4.4	Massa reduzida para o CdS, CdSe e para o CdTe.	133
Tabela 4.5	Valores Correspondentes as Posições dos Picos na Figura 4.3 (b).	134
Tabela 4.6	Raio Médio dos Nanocristais.	134
Tabela 4.7	Valores Correspondentes as Posições dos Picos na Figura 4.4 (a).	134
Tabela 4.8	Raio Médio dos Nanocristais.	135

## Resumo

Sintetizou-se e caracterizou-se nanocristais semicondutores de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  e  $\text{CdTe}$  em matrizes vítreas. Obtiveram-se Espectros de Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL) e Raman. Tanto as bandas de AO como as de PL deslocaram-se para comprimentos de ondas maiores à medida que as amostras foram submetidas a  $550^\circ\text{C}$  por intervalos de tempos crescentes, dando indícios de crescimento dos nanocristais  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ . Espectros PL, obtidos em função da temperatura, destacam duas bandas, em que uma é atribuída a transições de níveis dentro dos pontos quânticos e a outra a defeitos. Espectros Raman, obtidos à temperatura ambiente, confirmam o crescimento de nanocristais de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  na matriz vítrea de composição  $40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 29\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  (mol%) +  $[2\text{CdO} + 2\text{S} + 2\text{Se}]$  (%wt). Através do modelo de confinamento forte, pode-se estimar o raio médio dos pontos quânticos em torno de 20 Å.

## Abstract

It was synthesized and characterized semiconductor nanocrystals  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  and  $\text{CdTe}$  hosted in glasses. It was obtained optical absorption specter (AO), Photoluminescence (PL) and Raman. Both AO and PL bands dislocate for higher wavelength when submitted to  $550^\circ\text{C}$  with time increasing, starting growing the  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  nanocrystals. PL spectra, obtained as a function of temperature, showed two important bands, one is attributed by the energy levels transitions inside the quantum dots and other by nanocrystal defects. Raman Specter, obtained at room temperature, confirm the  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  nanocrystals growing in glasses host with composites  $40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 29\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  (mol%)+  $[2\text{CdO} + 2\text{S} + 2\text{Se}]$  (%wt). Through the strong confinement, it's possible to affirm the quantum dots average radius about  $20 \text{ \AA}$ .

## Índice

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

### Capítulo 1

1.1	O Homem e o Átomo.....	13
1.2	De Poços Quânticos a Pontos Quânticos.....	16
1.3	Aplicações de Nanocristais.....	19
1.3.1	Protótipo de um LED de Silício.....	19
1.3.2	Nanocristais Identificando Dinheiro Falso.....	20
1.3.3	Laser de Nanocristais.....	21
1.3.4	Nanocristais na Biotecnologia.....	21
1.3.5	Nanocristais na Natureza.....	22
1.4	Pontos Quânticos em Vidros.....	23
1.5	Organização da Dissertação.....	26
1.6	Referências Bibliográficas.....	27

### Capítulo 2

2.1	História do Vidro.....	30
2.2	Definição de Vidros.....	33
2.2.1	Transição Vítreas.....	35
2.2.2	Aspectos Fenomenológicos.....	36
2.3	Condições para Vitificação.....	38
2.3.1	Teorias Estruturais.....	38
2.3.1.1	Critério de Goldschmidt (1926).....	39
2.3.1.2	<i>Regras de Zachariasen (1932)</i> .....	39
2.4	Semicondutores.....	42
2.4.1	Definição de Gap.....	43

2.4.2	Buracos.....	44
2.4.3	Massa efetiva.....	45
2.4.4	Éxcitons.....	47
2.4.5	Raio de Bohr.....	49
2.5	Semicondutores II – VI.....	51
2.6	Vidros dopados com Nanocristais Semicondutores.....	57
2.6.1	Confinamento Quântico.....	59
2.6.1.1	Material “Bulk”.....	60
2.6.1.2	Poços Quânticos (Quantum Wells).....	61
2.6.1.3	Fios Quânticos (“Quantum Wires”).....	62
2.6.1.4	Pontos Quânticos (“Quantum Dots”).....	63
2.6.2	Tamanho do Ponto e o Confinamento Quântico.....	64
2.6.3	Regimes do Confinamento Tridimensional.....	68
2.6.3.1	Confinamento Forte.....	69
2.6.3.2	Confinamento Intermediário.....	73
2.6.3.3	Confinamento Fraco.....	73
2.7	Cinética de Crescimentos dos Nanocristais.....	75
2.7.1	Análise Física da Cinética de Crescimento dos Nanocristais.....	76
2.8	Referências Bibliográficas.....	78

### Capítulo 3

3.1	Procedimentos Experimentais.....	81
3.1.1	Método de Fusão para a Escolha da Matriz Vítreas....	81
3.1.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	88
3.1.2.1	DSC e a Temperatura de Transição Vítreas.....	90

3.1.2.2	Determinação da Temperatura de Transição Vítrea ( $T_g$ )...	90
3.1.2.3	Tratamentos Térmicos para Crescimento de Nanocristais	92
3.2	Caracterização Óptica.....	93
3.2.1	Absorção Óptica (AO).....	93
3.2.1.1	Demonstração da Lei de Beer-Lambert.....	95
3.2.1.2	Absorção Óptica em Vidros.....	100
3.2.1.3	Absorção Óptica em Vidros Dopados com Nanocristais Semicondutores.....	101
3.2.2	Fotoluminescência (PL).....	102
3.2.2.1	Processos de Recombinação na Fotoluminescência.....	104
3.2.2.2	Fotoluminescência e os Nanocristais Semicondutores.....	105
3.2.3	Espectroscopia Raman.....	106
3.2.3.1	Interação da Luz com as Vibrações Moleculares.....	107
3.2.3.2	Espalhamento Raman e os Nanocristais.....	110
3.3	Referências Bibliográficas.....	112

## Capítulo 4

4.1	Espectros de Absorção Óptica.....	114
4.2	Espectros de Fotoluminescência.....	120
4.3	Espalhamento Raman.....	129
4.4	Estimativa do Raio Médio.....	132
4.5	Referências Bibliográficas.....	136

## Capítulo 5

5.1	Futuros Trabalhos.....	139
-----	------------------------	-----

## Apêndices

Apêndice A.....	XI
Apêndice B.....	XVIII
Apêndice C.....	XXIII

---

## Capítulo 1 - Introdução

---

### 1.1 O Homem e o Átomo

Há pouco mais de 100 anos, a maioria das pessoas – inclusive muitos cientistas – pensava que a matéria fosse contínua. No entanto, desde os tempos mais remotos já haviam especulações de que a mesma fosse constituída de partículas minúsculas, os átomos, cuja existência pensava-se que jamais seria provada (SMOLIN, 2004). Atualmente não só consegue-se obter imagens de átomos individuais como já se estudam até as partículas que os compõem.

Um dos primeiros passos, para desmistificar essas idéias de que a existência dos átomos jamais seria provada, foi dado no dia 11 de outubro de 1955. Nesta data o homem conseguia, pela primeira vez, ver a imagem de um átomo. Esse feito foi realizado através da utilização de um Microscópio (CASTILHO, 2003) de Campo Iônico (Field Ionic Microscope, ou FIM).

Esse microscópio foi construído pelo físico alemão, naturalizado norte-americano, Erwin Wilhelm Müller. Os trabalhos de Müller e colaboradores representaram o primeiro grande passo para superar a idéia de que os átomos seriam pequenos demais para serem “vistos” individualmente. Após as primeiras imagens com o FIM, só foram obtidas outras, em escala atômica, em 1980 (ou seja, 25 anos depois), com a Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (High Resolution Electron Microscopy, ou HREM), e em 1984, com a Microscopia de Tunelamento e Varredura (Scanning Tunneling Microscopy, ou STM – ver Figura 1.1 e 1.2). Verifica-se, dessa maneira, que o homem sempre teve interesse e fascinação em poder manipular e até controlar átomos. Essa curiosidade humana, pelo mundo atômico, foi aguçada ainda mais, na noite de 29 de dezembro de 1959, na qual, o físico norte-americano e futuro Prêmio Nobel, Richard P. Feynman fez uma palestra que alterou profundamente a imagem do mundo.

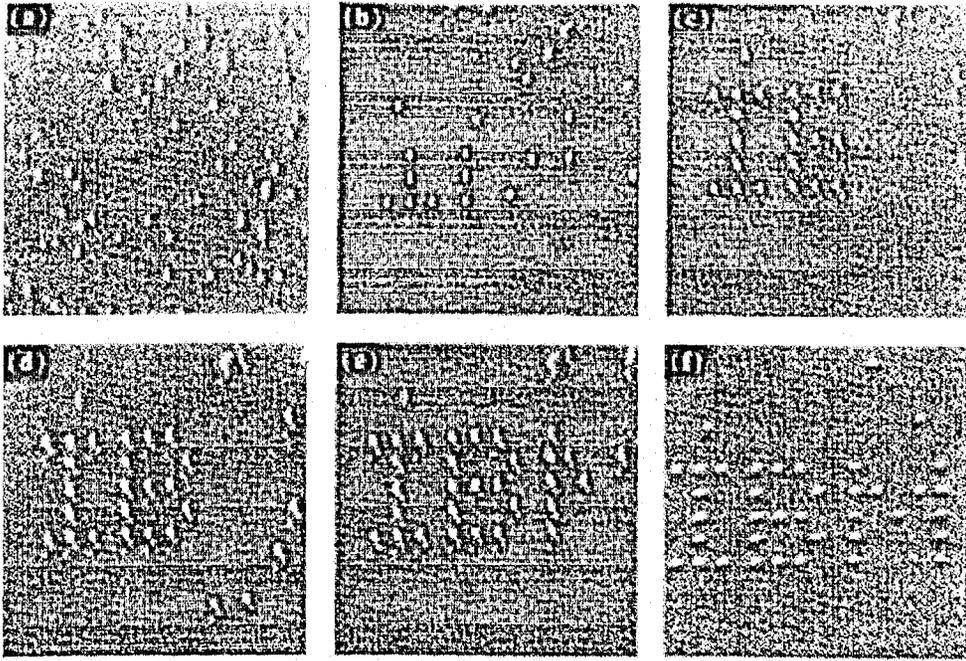


Figura 1.1: As imagens de (a) até (f) mostram a movimentação de átomos, através de um Microscópio de Tunelamento e Varredura, formando o nome IBM (EIGLER, 1987).

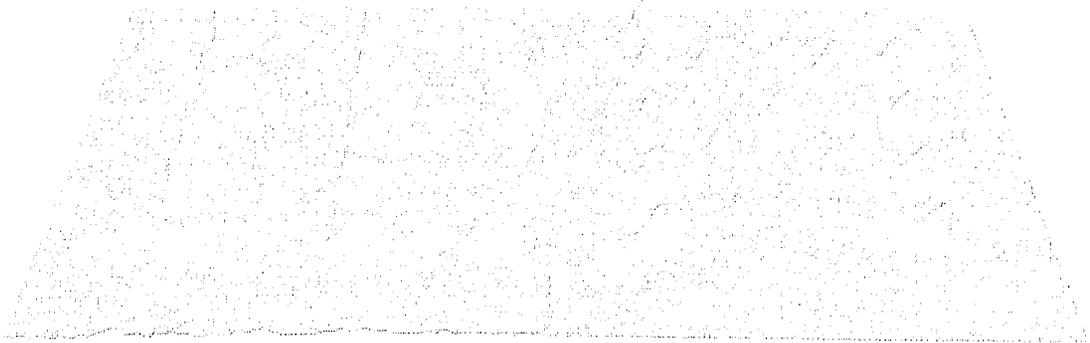


Figura 1.2: Átomos organizados, formando o nome da empresa que patrocinou o desenvolvimento do STM ([www.inovacaotecnologica.com.br](http://www.inovacaotecnologica.com.br)).

A palestra proferida por Feymann (CAPOZZOLI, 2002) intitulada “HÁ MUITO ESPAÇO LÁ EMBAIXO” (“There’s Plenty of Room at The Bottom”) começou com a seguinte frase: “Gostaria de falar sobre uma área onde pouca coisa tem sido feita: o que pretendo é referir-me ao problema da manipulação e controle de coisa em pequena escala”. Então, expôs a sua idéia: “por que não podemos escrever todos os 24 volumes da Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete?”. Os ouvintes riram.

Feymann continuou: “ a cabeça de um alfinete tem dimensão linear de 1/16 de polegada. Se você ampliá-la em 25 mil diâmetros, a sua área será equivalente às páginas da Enciclopédia Britânica. Então, o que é preciso fazer é reduzir o tamanho de tudo o que está na enciclopédia 25 mil vezes”.

O argumento seguinte mostrou que Feymann falava a sério. Na escala do encolhimento proposto, cada uma das letras estaria reduzida a uns dez átomos, tamanho finito, mensurável e por isso mesmo possível de ser manipulado. Após essa palestra houve um alvoroço inicial, que logo desapareceu.

A idéia central da mesma voltou a estar em alta em 1992 com K. Eric Drexler, quando discursou no senado americano, sobre o tema da manipulação de átomos. A sua proposta era produzir objetos a partir de átomos ou moléculas, manipulando-os, individualmente, como é feito com os tijolos na construção de uma casa.

Essa possibilidade de controle de átomos fez surgir uma nova área de pesquisa, a Nanotecnologia, que trabalha com dimensões compreendidas entre uma e várias centenas de nanômetros, a qual, atualmente, vem recebendo grandes investimentos governamentais. Isso pode ser visto, por exemplo, com o anúncio no início do ano de 2000, pelo então presidente americano Bill Clinton da National Nanotechnology Initiative (NNI ou Iniciativa Nacional de Nanotecnologia). Essa iniciativa é um programa multilateral que objetiva apoiar financeiramente Nanociência e Nanoengenharia. Doravante, mais de trinta centros de pesquisa e grupos interdisciplinares surgiram em universidades americanas, enquanto nos demais países, o financiamento total passou de US\$ 316 milhões em 1997 para cerca de US\$ 835 milhões em 2002.

Diante da relevância mundial da área de Nanociência/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 em matrizes vítreas.

A pesquisa com nanocristais semicondutores que foi tema desta dissertação, visou à síntese e caracterização de nanocristais semicondutores, em matrizes vítreas, buscando o entendimento de algumas propriedades físicas desses materiais nanoestruturados, os quais possibilitam observação do confinamento tridimensional, experimentalmente.

## 1.2 De Poços Quânticos a Pontos Quânticos

Há cerca de dez mil anos, os seres humanos descobriram que um pedaço de argila poderia ser endurecido pelo fogo e que transformado em pote seria capaz de reter líquidos. Um material inicialmente frágil e maleável passava a apresentar dureza semelhante à pedra. Esta primeira transformação intencional de um material inorgânico em outros, apresentando propriedades inéditas, representa o início da tecnologia ou ciência dos materiais (VALADARES, 1987).

Atualmente, as modernas técnicas de crescimento de materiais semicondutores tais como MBE (Molecular Beam Epitaxy), MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition) e CBE (Chemical Beam Epitaxy) permitem a fabricação de estruturas, formadas por camadas muito finas (alguns planos atômicos) de materiais semicondutores de alta qualidade com interfaces abruptas e precisa incorporação de impurezas (concentração e localização espacial) (CAVALHEIRO, 2003).

Dentre as técnicas mencionadas, a MBE é a mais comumente utilizada, que consiste basicamente na produção de feixes de átomos por evaporação, os quais se depositam e se rearranjam gradativamente sobre a superfície de um cristal de alta qualidade (substrato), mantido sob aquecimento (FANYAO, 2003). Todo o processo de deposição ocorre em ambiente de ultra-alto-vácuo (da ordem de  $10^{-11}$  Torr), possibilitando controle bastante preciso da composição e da espessura da camada crescida.

Através da referida técnica, já foi possível produzir poços quânticos quadrados ou parabólicos com grande precisão, que anteriormente eram tidos apenas como idealizações nos livros de mecânica quântica.

A estrutura de poços quânticos convencionais pode ser obtida intercalando-se camadas monoatômicas de semicondutor de gaps diferentes. A Figura 1.3 representa, esquematicamente, poço quântico de camadas monoatômicas de GaAs (Arseneto de Gálio) e de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (Arseneto de Gálio e Alumínio).

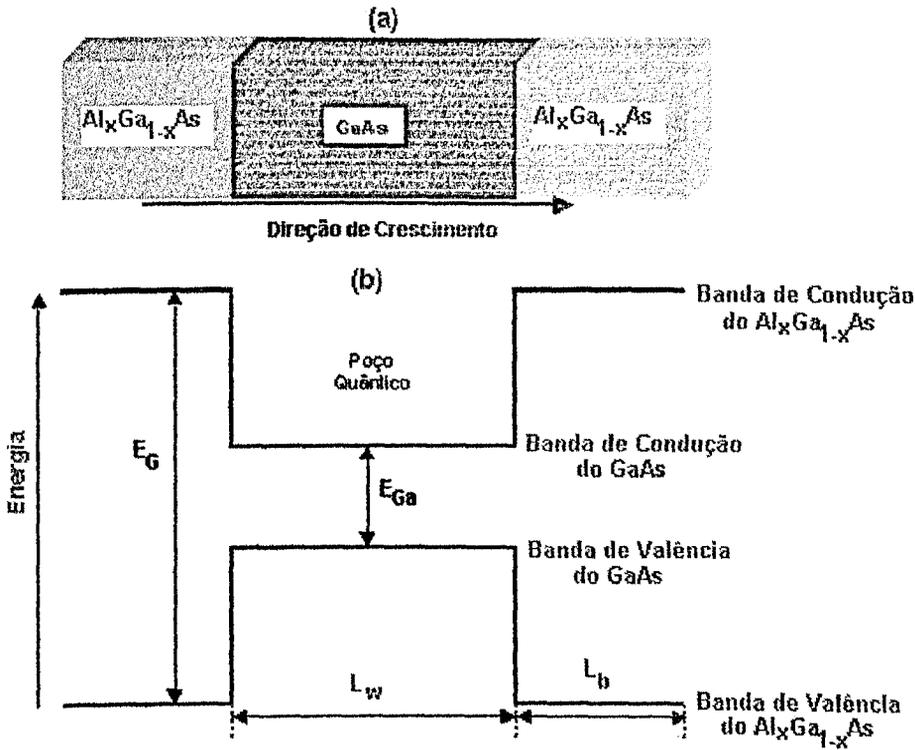


Figura 1.3: (a) Poço quântico formado “sandwichando” camadas monoatômicas de GaAs e de  $Al_xGa_{1-x}As$  (b) Perfil de energia correspondente à estrutura do poço mostrado na figura 1.3 (a) (VALADARES, 1987).

A extensão da camada de GaAs na direção de crescimento é denominada largura do poço ( $L_w$ ). Enquanto a extensão de cada camada de  $Al_xGa_{1-x}As$  é denominada largura da barreira ( $L_b$ ). O perfil de potencial, mostrado na Figura 1.3(b), é apenas uma idealização, em que se assume um crescimento bidimensional perfeito (semicondutores perfeitos, interfaces abruptas e ajuste perfeito de parâmetros de rede).

Os elétrons submetidos ao potencial mostrado na Figura 1.3(b), têm os seus movimentos confinados na direção de crescimento e permanecem livres no plano paralelo ao do poço, razão pela qual os poços quânticos são conhecidos como sistemas bidimensionais, ou sistemas 2D, devido os elétrons poderem se mover em duas direções.

O próximo passo de confinamento é conseguir que os elétrons tenham seu movimento limitado em duas direções obtendo-se, desta forma, um sistema unidimensional, ou 1D, conhecido como fio quântico.

Uma das maneiras de se obter um fio quântico é através de um gás de elétrons bidimensional, impondo sobre este um confinamento lateral. Uma das técnicas mais

utilizadas para este fim recebe o nome de “split-gate” e consiste, basicamente, na aplicação de um campo eletrostático através de contatos elétricos (FAGOTTO, 2003).

Outra maneira, de se produzir um fio quântico é através do crescimento de um poço quântico extremamente estreito. Dessa forma, ter-se-á um confinamento ao longo da direção de crescimento e outro em uma das direções no plano do poço.

Ao reduzir-se, ainda mais, as dimensões do sistema confinam-se os elétrons nas três direções do espaço, obtendo-se, desta forma, um ponto quântico, o qual muitas vezes é considerado como átomo gigante (CHIQUITO, 2003).

Os primeiros pontos quânticos foram obtidos por litografia a partir de poços quânticos. Entretanto, estes pontos apresentavam baixa qualidade cristalina e havia grande dificuldade para crescer pontos menores que 50 nm (SALES, 2003; GUTIÉRREZ, 2001). Com o avanço das técnicas de crescimento epitaxial, tornou-se possível o crescimento de pontos quânticos baseados na auto-organização dos materiais constituintes, previsto em 1938 por Stranski e Krastanow. Através dessas técnicas, é possível crescer pontos quânticos menores que 40 nm, com boa qualidade cristalina e baixa dispersão na distribuição dos tamanhos comparados aos obtidos por litografia.

Na maioria das vezes, o crescimento dos nanocristais, por técnicas epitaxiais, é baseado na diferença entre os parâmetros de rede do substrato e do material depositado sobre ele. Devido à diferença entre as constantes de rede dos dois materiais (filme e substrato) e a quantidade de material depositado, três modos diferentes de crescimento podem ocorrer: Frank-van der Merve (FM); Stranski Krastanov (SK) e Volmer-Weber (VW). A Figura 1.4 mostra, esquematicamente, as características de cada modo. O crescimento camada a camada (2D) corresponde ao modo FM. No modo SK aparecem ilhas tridimensionais junto com um filme fino que geralmente é chamado de “camada molhante”. Por último, no modo VW a morfologia está caracterizada somente pela presença de ilhas 3D.

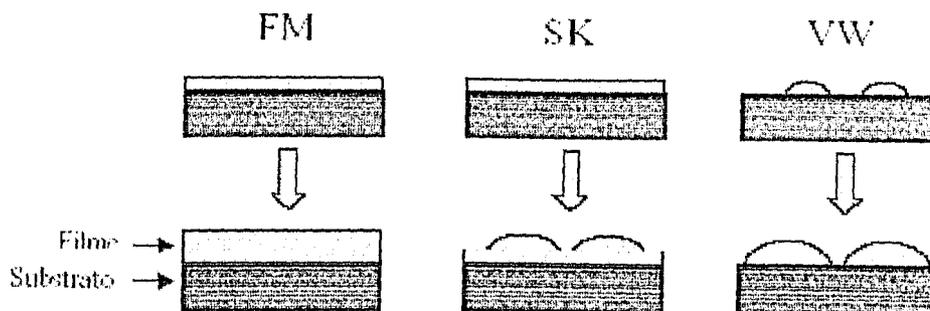


Figura 1.4: Esquema dos três modos principais de crescimento heteroepitaxial. No modo SK para os primeiros instantes do crescimento aparece uma fina camada tensionada (parte superior). Com o aumento da quantidade de material depositado a espessura do filme torna-se maior que uma certa "espessura crítica". Neste ponto, começam a se formar ilhas 3D coerentes que coexistem com um filme fino comumente chamado "camada molhante". A formação das ilhas permite a relaxação parcial da tensão através da deformação do filme e do substrato (GUTIÉRREZ, 1987).

Além dos métodos epitaxiais, pontos quânticos, também, podem ser obtidos através de soluções coloidais ou da utilização de uma matriz vítrea como hospedeira, que será detalhada capítulo 2 visto que foi a utilizada para a obtenção das amostras utilizadas nesta dissertação. Atualmente, nanocristais crescidos em soluções coloidais são muito utilizados, uma vez que possibilitam uma seleção de tamanhos, fazendo com que a dispersão de tamanhos seja minimizada (NEVES, 2002; ZANCHET, 1999).

### 1.3 Aplicações de Nanocristais

Nanocristais encontram aplicações em várias áreas do conhecimento humano. Isso possibilita uma interdisciplinaridade poucas vezes vista na ciência, ocasionando, assim, um desenvolvimento muito rápido tanto na tecnologia de fabricação, quanto na aplicação deles, pois, viabiliza a junção de várias correntes de pensamento e também a obtenção de vários enfoques para um mesmo tema. A seguir, enunciam-se algumas dessas aplicações.

#### 1.3.1 Protótipo de um LED de Silício

A microeletrônica está preste a passar por uma revolução, devido à descoberta do pesquisador britânico Kevin Homewood da Universidade de Surrey (Inglaterra), que anunciou a construção de um protótipo de LED (Light Emitting Diode - Diodo

Emissor de Luz) de silício (INTERNET – INOVAÇÃO TECNOLÓGICA). Sabe-se que os elétrons são à base dos diodos e transistores, componentes esses que possibilitaram o desenvolvimento de computadores velozes, em que "chips" ou microprocessadores nada mais são que conjuntos de milhares de transistores miniaturizados. Na busca da eficácia da microeletrônica a pesquisa está voltada para os fótons.

Elétrons necessitam de fios e cabos de cobre ou alumínio para serem transportados, enquanto fótons necessitam de fibras ópticas. Entretanto, é necessário o desenvolvimento de dispositivos opto-eletrônicos que façam a conversão entre os elétrons e os fótons. Esses dispositivos unem os "chips" às fibras ópticas.

A solução ideal para o problema seria a construção de LEDs e microprocessadores de silício, evitando-se a necessidade de conversores opto-eletrônicos. Portanto, esse problema poderá ser solucionado com o avanço da pesquisa em nanotecnologia.

Dr. Kevin descobriu que, ao se reduzir o silício a nanocristais, as propriedades físicas que o impedem de luminescer são alteradas, luminescendo-se ao ser submetido à passagem de uma corrente elétrica. Quando esses nanocristais de silício eram depositados sobre um substrato isolante dificultava a condução elétrica entre eles, motivando, desta forma, que a sua equipe construísse nanocristais, utilizando apenas silício, sem o substrato isolante, submetendo o silício a banhos químicos dando origem a uma espécie de esponja, na qual os nanocristais ficam em contato entre si, transportando elétrons e emitindo fótons.

### **1.3.2 Nanocristais Identificando Dinheiro Falso**

A segurança da moeda européia, quanto à falsificação, deveu-se à incorporação de nanopartículas nas cores de impressão das cédulas (INTERNET – LQES). A empresa Nanosolutions GmbH (Alemanha) desenvolveu nanopigmentos que só podem ser excitados através da utilização de uma lâmpada a vapor de mercúrio, em que eles tomam-se vermelhos ou verdes ao serem irradiados. As referidas cores desses pigmentos devem-se a nanocristais de óxido de vanádio e de ítrio que emitem no vermelho e fosfato de lantânio que emite uma luz verde, constituindo-se, dessa forma, uma "impressão digital" de grande precisão espectral.

### 1.3.3 Laser de Nanocristais

Um dos primeiro laser de nanocristais semicondutores (pontos quânticos) foi fabricado com nanocristais de CdSe imersos em uma matriz vítrea (VANDYSHEV, 1991 *apud* KLIMOV; KLIMOV, 2003).

Mais tarde, em 1994, Ledentsov et all (LEDENTSOV, 1994 *apud* KLIMOV; KLIMOV, 2003) desenvolveram um laser de pontos quânticos, obtidos por técnicas epitaxiais, o qual, demonstrava uma alta performance e estabilidade com a temperatura, quando comparado com os lasers de poços quânticos.

Recentemente, V.I. Klimov, do Laboratório Los Alamos, desenvolveu um laser cujo meio ativo são nanocristais de CdSe (KLIMOV, 2003).

O espectro de emissão de um semicondutor “bulk” é determinado pela largura do seu gap, que é uma de suas características intrínsecas. Já em escala nanométrica esse mesmo semicondutor muda as suas propriedades, inclusive o gap, alterando os seus espectros de absorção e emissão de luz.

Através do controle do tamanho de nanocristais, de um determinado material, obtém-se lasers que podem emitir em uma faixa do espectro eletromagnético. Por exemplo, nanocristais de CdSe podem emitir desde o azul ao vermelho, controlando o tamanho deles desde 0,7 a 5 nanômetros, respectivamente.

### 1.3.4 Nanocristais na Biotecnologia

Nanocristais (pontos quânticos) são amplamente utilizados tanto em tecnologia como na biotecnologia, a exemplo de pontos quânticos coloidais utilizados como marcadores fluorescentes de proteínas específicas em células.

Atualmente os marcadores fluorescentes são pequenas moléculas de corantes, amplamente utilizados, desde a decodificação de DNA ao auxílio em diagnóstico de infecções. Entretanto eles podem ser tóxicos e degradáveis (NEVES, 2002). Além disso, a geração da luminescência requer o bombeio da molécula em ressonância com alguns de seus níveis eletrônicos, o que leva à situação típica em que cada corante é excitado por fótons em comprimentos de onda diferentes, o que dificulta seu uso em série.

Já pontos quânticos coloidais, por outro lado não são tóxicos e sua fluorescência continua ativa por um tempo 100 vezes maior comparado aos corantes orgânicos.

Devido à pequena dispersão de tamanho, praticamente, todos os pontos quânticos podem ser excitados por um único laser permitindo a observação simultânea de diferentes elementos de uma célula.

### **1.3.5 Nanocristais na Natureza**

A natureza ilustra o uso de nanocristais inorgânicos. Em um contexto biológico as bactérias magnetostáticas (sensíveis ao magnetismo), que vivem em meios líquidos, prosperando-se apenas em uma certa profundidade, acima da qual, o oxigênio é muito abundante para a sua sobrevivência, enquanto abaixo, escasso demais (ALIVISATOS, 2002).

Uma bactéria que se distancie do habitat adequado deve nadar de volta, utilizando-se do movimento de sua cauda. De que forma, porém, a bactéria flutuante vai de baixo para cima com a gravidade oposta a tal movimento? Pelo fato de possuir uma cadeia de aproximadamente 20 cristais magnéticos fixados ao seu corpo, com tamanhos entre 35 e 120 nanômetros de diâmetro, formando juntos uma bússola em miniatura, que a permite utilizar-se do campo magnético terrestre para ajustar a sua posição.

Verifica-se assim que os nanocristais estão presentes nas mais diversas áreas do conhecimento humano, sendo assim o entendimento de suas propriedades, torna-se essencial para o desenvolvimento da sociedade ou mesmo à vida humana na prevenção de doenças.

Esse entendimento das propriedades básicas, independe da técnica utilizada para o crescimento dos nanocristais, sendo o crescimento em vidros uma das técnicas mais baratas e viáveis ao estudo.

## 1.4 Pontos Quânticos em Vidros

Ao contrário dos nanocristais sintetizados por técnicas de epitaxia, como por exemplo MBE (Molecular Beam Epitaxy), os pontos quânticos 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<sup>1</sup> sobre uma chapa de latão, proporcionando-se um resfriamento rápido e 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 compostos 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 de nanocristais, estando resumidas tais etapas acima descritas, na Figura 1.5.

A possibilidade de controle das dimensões dessas estruturas cristalinas, na ordem de poucos Angstroms (Å), 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 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.

---

<sup>1</sup> Líquido constituído dos componentes da matriz vítrea e os constituintes dos nanocristais.

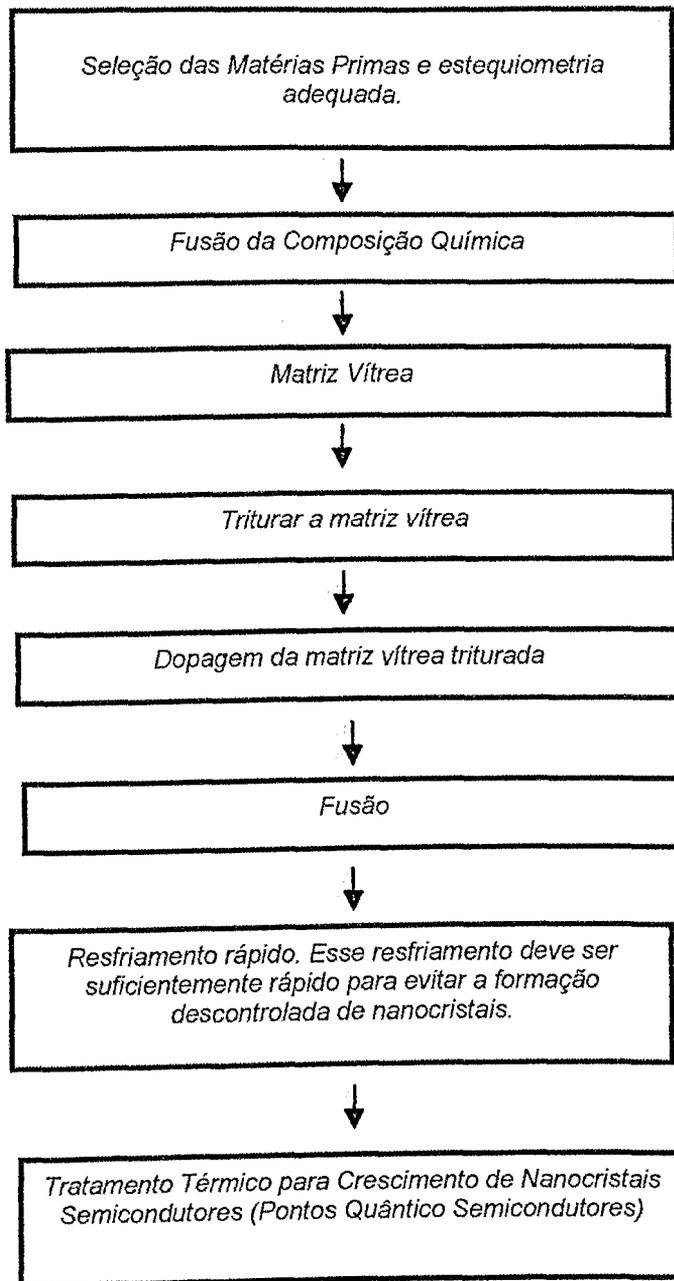


Figura 1.5: Etapas de fabricação dos vidros dopados com nanocristais semicondutores.

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 (ROCKSBY, 1930 *apud* WOGGON; WOGGON, 1997). 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*<sup>[2]</sup>.

Em 1982, Efros inicia estudo mais profundo das propriedades desses materiais, publicando artigo no qual o conceito de confinamento quântico e a distinção de mudança de coloração, através da estequiometria para as ligas ternárias, ou pelo tamanho do nanocristal para os compostos binários é discutido (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 conseqüência o confinamento quântico estaria diminuindo ou a incorporação de Se, na estequiometria da liga ternária  $CdS_xSe_{1-x}$ , estaria diminuindo o gap.

No mesmo ano sai um artigo onde nanocristais de CuCl imersos em uma matriz vítrea, são tratados na aproximação de um poço de potencial tridimensional infinito (EFROS, 1982).

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, 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 (TUDURY, 2001), publicando os primeiros trabalhos sobre nanocristais de  $CdTe_xS_{1-x}$  (NETO, 1992) e CdTe (REYNOSO, 1996; ESPINOZA, 1996).

Em 1999, nanocristais de PbTe são sintetizados (ROJAS, 1999). O gap do PbTe “bulk” está em torno de 3600 nm (0,34 eV), em que esse valor poderá variar na faixa de 1000 nm (1,24 eV) a 2500 nm (0,496 eV) quando esse material tiver dimensões em escala nanométrica.

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, 2002; FANYAO, 2002; SILVA, 2003) e  $CdS_xSe_{1-x}$  (JUNIOR, 2003) em vidros óxidos.

---

<sup>2</sup> Isto quer dizer que eles deixam passar a luz com comprimento de onda, maior do que o comprimento de onda de corte. Sendo que o comprimento de onda de corte, é dado por aquele correspondente à energia do gap do semiconductor.

Reiterando, o LNMIS vem desenvolvendo pesquisa comparável com outros grupos nacionais e internacionais, quanto a síntetização 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.

## **1.5 Organização da Dissertação**

Os resultados da pesquisa apresentada nesta dissertação correspondem ao crescimento e caracterização de nanocristais de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  e  $\text{CdTe}$  em vidros óxidos. A síntese foi realizada pelo método de fusão e a caracterização pelas técnicas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL) e Espalhamento Raman (ER), distribuindo-se da seguinte forma:

- Capítulo 1 - Visão geral, abordando desde o conhecimento do átomo à possibilidade de manipulá-lo, focando as aplicações de nanocristais e em especial de alguns tipos de nanocristais já sintetizados;
- Capítulo 2 - Teoria sobre vidros, desde sua constituição até os principais materiais utilizados para sintetizá-los; semicondutores e suas principais propriedades;
- Capítulo 3 - Matrizes vítreas utilizadas, o método de fusão e polimento óptico (processamento das amostras), teorias e técnicas e utilização destas na caracterização de nanocristais semicondutores;
- Capítulo 4 - Resultados e Discussões
- Capítulo 5 – Conclusões finais e Futuros Trabalhos.

## 1.6 Referências Bibliográficas

ALIVISATOS, P. **Menos é Mais em Medicina**. Scientific American Brasil, Junho, n.1, p. 44 - 45, 2002.

BORELLI, N, F. et al.: **Quantum Confinement Effects of Semiconducting Microcrystallites in Glass**. J. Appl. Phys, v.61, n.12, p. 5399 - 5409, 1987.

CAPOZZOLI, U. **A Ciência do Pequeno em Busca da Maioridade**. Scientific American Brasil, Junho, n.1, p. 34 - 37, 2002.

CASTILHO, C, M, C. **Quando e Como o Homem “viu” o Átomo**. Ciência Hoje, v.33, n.196, p. 30 - 37, 2003.

CAVALHEIRO, A. **O Efeito da Fotocondutividade e a Estrutura Eletrônica de Poços Quânticos de GaAs/InGaAs/ GaAs com Dopagem Planar do Tipo n na Barreira**. 2001. 148f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

CHIQUITO, A, J.; JUNIOR, F,L. **Pontos Quânticos: Átomos Artificiais e Transistores Atômicos**. Rev. Bras. de Ens. Fís, v.23, n.2, p. 159 - 167, 2001.

DANTAS, N, O.; FANYAO, Qu.; SILVA, R,S. **Anti - Stokes Photoluminescence in Nanocrystal Quantum Dots**. J. Phys. Chem. B, v.106, p. 7453 - 7457, 2002.

DANTAS, N, O.; SILVA, R,S.; FANYAO, Qu. **Optical Properties of PbSe and PbS Quantum Dots Embedded in Oxide Glass**. Phys. Stat. Sol (b), v.232, n.1, p. 177 - 181, 2002.

EFROS, AI, L.; EFROS, A, L. **Interband Absorption of Light in a Semiconductor Sphere**. Sov. Phys. Semicond, v.16, n.7, p. 772 - 775, 1982.

EFROS, AI, L.; EFROS, A, L. **Quantum Size Effect in the Optical Spectra of Semiconductor Microcrystals**. Sov. Phys. Semicond, v.16, n.7, p. 775 - 778, 1982.

EIGLER, D, M.; SCHWEIZER, E, K. **Positioning Single Atoms With a Scanning Tunneling Microscope**. Nature, v.344, p. 524 - 526, 1990.

ESPINOZA, W. A. A. **Absorção Óptica e Fotoluminescência em Pontos Quânticos de CdTe em Vidros Dopados**. 1996. 54f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

FAGOTTO, E.A.M. **Propriedades Eletrônicas de Nanoestruturas Moduladas**. 1995. 72f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

- FANYAO, Qu. **Transição 2D-3D em Poços Quânticos Assimétricos**. 1998. 155f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física (Núcleo de Física Aplicada), Universidade de Brasília, Brasília, 1998.
- FANYAO, Qu.; SILVA, R.S.; DANTAS, N.O. **Optical Absorption and Photoluminescence in PbS Quantum Dots**. *Phys. Stat. Sol (b)*, v.232, n.1, p. 95 – 99, 2002.
- GUTIÉRREZ, H.R. **Nanoestruturas e Efeitos de Tamanho na Epitaxia de Compostos III-V**. 2001. 89f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- [http://lges.igmp.unicamp.br/canal\\_cientifico/em\\_pauta/](http://lges.igmp.unicamp.br/canal_cientifico/em_pauta/) . Acesso em: 29 fev. 2004
- JUNIOR, D,R, M.; et al.: **Photoluminescence and Optical Absorption in CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> Nanocrystals**. *Microelectronics Journal*, v.34, p. 643 - 645, 2003.
- KLIMOV, V, I. **Nanocrystal Quantum Dots: From Fundamental Photophysics to Multicolor Lasing**. *Los Alamos Science* , n.28, p. 214 - 220, 2003.
- NETO, J. A. M. **Desenvolvimento e Caracterização de Nanoestruturas do Tipo CdTe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> e em Vidros Borossilicatos**. 1992. 104f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.
- NEVES, A. A. R. **Nanocristais Coloidais de Semicondutores II-VI e IV-VI**. 2002. 113f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- REYNOSO, V. C. S. **Estudo do Controle do Crescimento de Nanoestruturas Semicondutoras do Tipo CdTe e CdTeS em Matrizes Vitreas Borossilicatos**. 1996. 150f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.
- ROJAS, R. F. C. **Fabricação e Caracterização de Vidros Dopados com Quantum Dots de PbTe**. 1999. 139f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- SALES, F.V. **Estudo dos Processos de Transferência de Energia em Pontos Quânticos Auto-Organizados de InAs/GaAs**. 2003. 114f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física (Núcleo de Física Aplicada), Universidade de Brasília, Brasília, 2003.
- SILVA, R.S.; et al.: **Atomic Force Microscopy and Optical Characterization of PbS Quantum Dots Grown in Glass Matrix**. *Microelectronics Journal*, v.34, p. 647 - 649, 2003.
- SMOLIN, L. **Átomos de Espaço e Tempo**. *Scientific American Brasil*, Fevereiro, n.21, p. 56 - 65, 2004.

TUDURY, G.E. **Medidas de Propriedades Não Lineares Resolvidas no Tempo em Vidros Dopados com Pontos Quânticos Semicondutores.** 2001. 207f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

VALADARES, E. C.; et al.: **Super-Redes: Harmonia das Bandas Cristalinas.** Ciência Hoje, v.6, n.35, p. 44 - 52, 1987.

WOGGON, U. **Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots,** Berlin: Springer - Verlag, 1997, 251p.

[www.inovaçãotecnologica.com.Br](http://www.inovaçãotecnologica.com.Br) . Acesso em: 29 fev. 2004.

ZANCHET, D. **Nanopartículas de Ouro Passivada com Tiois: Caracterização Estrutural e Formação de Super cristais Auto-Organizados.** 1999. 118f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

---

## Capítulo 2 – Fundamentos Teóricos

---

Para obter-se nanocristais, inicialmente, é necessário escolher uma matriz vítrea hospedeira, que possua determinadas características que favoreçam o crescimento de nanocristais.

### 2.1 História do Vidro

Os materiais vítreos têm características extremamente interessantes. Seja qual for a necessidade, quase sempre tem-se a possibilidade de vir a utilizá-los nos mais diferentes contextos. Basta, para isto, olhar-se ao redor para verificar quão grande é a sua presença, muitas vezes até mesmo passando despercebidos, uma vez que, naturalmente, fazem parte da paisagem.

O *vidro*, do latim *vitrum*, constitui-se em um material dos mais antigos conhecidos da humanidade (NASCIMENTO, 2000). Sua descoberta tem sido objeto de muitas controvérsias, pois os historiadores não dispõem de dados precisos sobre sua origem. Plínio, o grande naturalista romano, em sua enciclopédia *Naturalis Historia* atribui aos Fenícios a obtenção de vidros (ALVES, 2001). Segundo o relato, estes ao desembarcarem na Síria há cerca de 7000 anos a.C., improvisaram fogões usando blocos de salitre sobre a areia. Passando algum tempo observou-se que uma substância líquida e brilhante escorria, solidificando-se rapidamente. Admite-se que os fenícios dedicaram muito tempo à reprodução do referido material, para fins utilitários. Dos poucos dados, que a História registrou, existe uma receita pertencente à antiga biblioteca do rei assírio Assurbanipal (669-626 AC), escrita em caracteres cuneiformes: “Tome 60 partes de areia, 180 partes de cinzas de algas marinhas e 5 partes de cal. Assim você obterá um vidro”.

Os vidros nem sempre foram fabricados pelo homem. Os vidros naturais ou obsidianas podem ser formados quando rochas são fundidas durante erupções vulcânicas a elevadas temperaturas e solidificam-se rapidamente. Esses materiais permitiram aos humanos, na Pré-História, confeccionar ferramentas de corte tanto para uso doméstico quanto para defesa.

As características destes *vidros naturais* fizeram com que logo alcançassem alto valor ao longo da História, a ponto dos Egípcios considerá-los como materiais preciosos. Na Figura 2.1 visualiza-se alguns trabalhos realizados com os vidros.

Seguindo a civilização, ocorre a junção do vidro à cerâmica, no Egito antigo, onde também desenvolveu-se a arte de fazer vidros (isentos de cristalização) e a adição de compostos de cobre e cobalto para originar tonalidades azuladas.

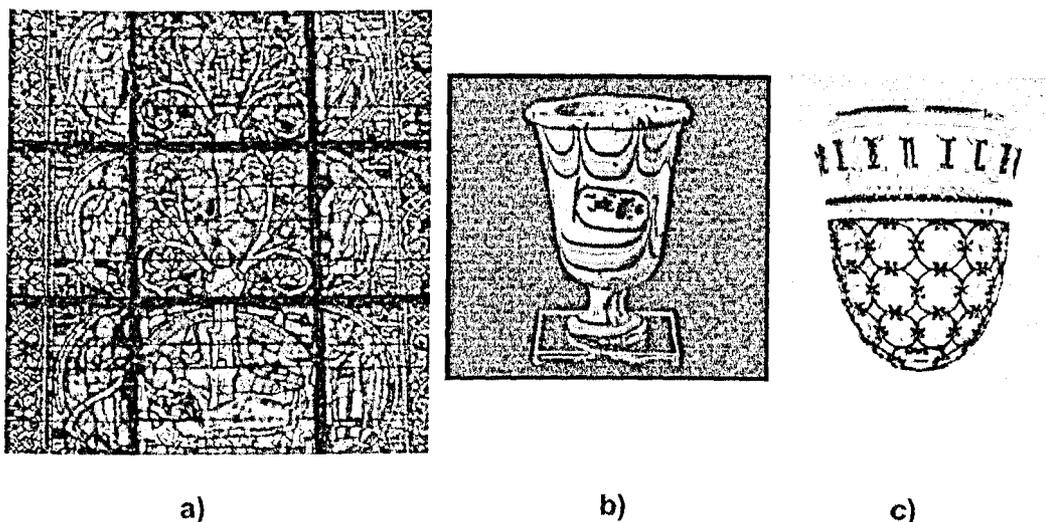


Figura 2.1: (a) Vitral Oeste. Catedral de Chartres (França). A figura representa a genealogia de Cristo (ALVES, 2001). (b) Vaso de vidro encontrado na tumba do Faraó Egípcio Tutmés II (cerca de 1450 AC); (c) Vasilhame de vidro produzido em Colônia Agrippina - Colônia (cerca de 400 DC) (NASCIMENTO, 2000).

Um desenvolvimento fundamental na arte de fazer objetos de vidro deu-se por volta do ano 200 a.C., quando artesãos sírios desenvolveram a *técnica de sopragem*, através da qual, um tubo de ferro de aproximadamente 100 a 150 cm de comprimento, com uma abertura de 1 cm de diâmetro, permitia ao vidreiro introduzi-lo no forno contendo a massa de vidro fundida e retirar uma certa quantidade de material que, soprada pela extremidade contrária, dava origem a uma peça oca. Os primeiros vidros incolores, entretanto, só foram obtidos por volta de 100 d.C., em Alexandria, graças à introdução de óxido de manganês nas composições e de melhoramentos importantes nos fornos, como a produção de altas temperaturas e o controle da atmosfera de combustão, os quais tiveram marcada influência sobre a qualidade dos vidros e permitiram uma fusão mais eficiente dos materiais constituintes.

Entretanto, o ápice do desenvolvimento do vidro foi no período do Império Romano, com a qualidade e o refinamento da arte de trabalhá-lo. Na Tabela 2.1, pode-se verificar as principais inovações introduzidas na produção de vidros.

Tabela 2.1: Períodos e regiões onde foram desenvolvidas importantes inovações na arte vidreira antiga (ALVES, 2001).

Período	Ano	Desenvolvimento
8000 a.C.	Síria(?)	Primeira fabricação de vidros pelos fenícios
7000 a.C.	Egito	Fabricação dos vidros antigos
3000 a.C.	Egito	Fabricação de peças de joalheria e vasos
1000 a.C.	Mediterrâneo	Fabricação de grandes vasos e bolas
669-626 a.C.	Assíria	Formulações de vidro encontradas nas tábuas da biblioteca do Rei Assurbanipal
100	Alexandria	Fabricação de vidro incolor
200	Babilônia e Sidon	Técnica de sopragem de vidro
1000-1100	Alemanha, França	Técnica de obtenção de vitrais
1200	Alemanha	Fabricação de peças de vidro plano com um dos lados cobertos por uma camada de chumbo - antimônio: espelhos
1688	França	Fabricação de espelhos com grandes superfícies

Ao confrontar-se com a história dos vidros, fica clara a importância dos povos que habitavam o Mediterrâneo e o Adriático. Neste particular, Veneza teve papel fundamental, sobretudo na Idade Média, por contar com grande número de vidreiros, fortemente influenciados pela arte islâmica. Muitos dos artesãos venezianos expatriaram-se para o que é hoje a Alemanha, passando a produzir vidro de cor esverdeada que, depois de polido, recebia o nome de vidro florestal ou vidro da floresta, do alemão *Waldglas*.

Os séculos XVIII, XIX e XX marcaram importantes avanços, tanto na fabricação, quanto na aplicação dos vidros, bem como sua popularização, o que é demonstrado pela Tabela 2.2, com destaques referentes aos últimos 300 anos.

Tabela 2.2: Principais estudos e desenvolvimentos dos vidros nos últimos 300 anos (ALVES, 2001).

Data	Estudos e Desenvolvimentos
1765	Início da produção do vidro cristal
1787	Utilização de aparelhos de vidro para o estudo das propriedades físicas dos gases: Lei de Boyle e Charles
1800	Revolução industrial abre nova era na fabricação de vidros. Matérias-primas sintéticas são usadas pela primeira vez. Vidros com propriedades controladas são disponíveis
1840	Siemens desenvolve o forno do tipo tanque, para a produção de vidro em grande escala; produção de recipientes e vidro plano
1863	Processo "Solvay" reduz dramaticamente o preço da principal matéria-prima para fabricação de vidros: óxido de sódio
1875	Vidros especiais são desenvolvidos na Alemanha por Abbe, Schott e Carl Zeiss. A Universidade de Jena, na Alemanha, torna-se o maior centro de ciência e engenharia do vidro. A química do vidro está em sua infância
1876	Bauch & Lomb Optical Company é fundada em Rochester, Nova York. Tem início a fabricação de lentes e outros componentes ópticos
1886	Desenvolvida por Ashley a primeira máquina para soprar vidro
1915	A Universidade de Sheffield, na Inglaterra, funda o Departamento de Tecnologia do Vidro, hoje chamado Centro para a Pesquisa do Vidro
1920	Griggith propõe a teoria que permite compreender a resistência dos bulbos de vidro, o que levou ao entendimento e aperfeiçoamento da resistência dos vidros
1926	Wood e Gray desenvolveram uma máquina que permitiu a fabricação de bulbos e invólucros de vidro em grande escala (1000 peças/minuto)
1932	Zachariasen publica seu famoso trabalho sobre a hipótese da rede aleatória e as regras para a formação de vidros no Journal of American Chemical Society
1950-1960	A companhia americana Ford Motor Co. funda o principal centro de pesquisa em vidro. A Ciência do Vidro torna-se sua maior área de pesquisa
1960	Turnbull e Cohen propõem modelo para a formação de vidros, baseado no controle da cristalização através da taxa de resfriamento
1970	A Corning Glass americana produz a primeira fibra óptica de sílica, usando técnicas de deposição de vapor químico para reduzir a atenuação e aumentar o sinal da transmissão
1984	Marcel e Michel Poulain e Jacques Lucas descobrem os primeiros vidros fluoretos em Rennes, na França

## 2.2 Definição de Vidros

Do ponto de vista científico é muito difícil definir, com precisão, vidros. Segundo Zarzycki, pode-se defini-lo de maneira operacional dizendo-se que "um vidro é um sólido obtido congelando um líquido sem cristalização" ou de maneira estrutural dizendo-se que "um vidro é um sólido não-cristalino". A definição operacional restringe o termo vidro a produtos obtidos pelo resfriamento de um líquido, enquanto

na definição estrutural os termos sólidos não-cristalinos, sólidos amorfos e vidros são sinônimos (ZARZYCKI, 1991; NASCIMENTO, 2000; ALVES, 2001). No entanto, nenhuma das definições acima é complementar satisfatória. A estrutural, aparentemente simples é geral demais. Embora o vidro seja, de fato, um sólido não-cristalino, nem todos os sólidos não-cristalinos são vidros, a exemplo do gel, que às vezes pode ser transformado em vidro por tratamento térmico.

A definição operacional não ajuda muito quando a origem e o modo de preparação de um espécime forem desconhecidos. Além disso, certos materiais não-cristalinos não podem ser produzidos por têmpera a partir do estado líquido, necessitando de métodos especiais de preparação.

Os vidros “clássicos” são caracterizados não só pela ausência de cristalinidade, mas sobretudo por passarem progressiva e reversivelmente a um estado cada vez mais fluido à medida em que a temperatura aumenta. No decorrer desta mudança ocorre uma modificação de propriedades denominada transição vítrea. Na Figura 2.2 pode-se visualizar uma representação esquemática das estruturas cristalina e vítrea para um mesmo material (ALVES, 2001).

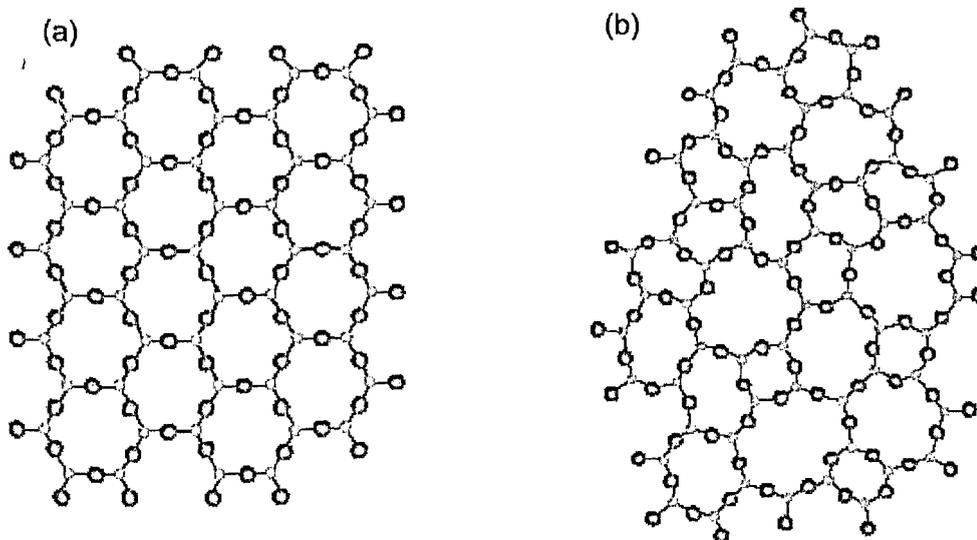


Figura 2.2: Representação bidimensional: (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição  $A_2O_3$ ; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade (ALVES, 2001).

A partir destas condições pode-se adotar a seguinte definição: “Um vidro é um sólido não-cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea”. O estado físico correspondente é o estado vítreo (ZARZYCKI, 1991).

Tal definição não impõe nenhuma restrição à maneira como o vidro é obtido e enfatiza a transição vítrea, que é ausência de estabilidade interna do material não-cristalino. Assim, por exemplo, certos filmes finos (Si, Ge) que sempre se cristalizam a temperaturas altas e se precipitam em um material não-cristalino instável, não são considerados vidros, sendo chamados simplesmente de materiais amorfos.

Visando dar uma visão geral, sobre as definições de vidros, existentes na literatura, segue abaixo a Tabela 2.3 com as definições de vários autores.

Tabela 2.3: Definições de vidros encontradas em livros-texto publicados na década de 90 (ALVES, 2001).

Autor	[Ano]	Definição
Elliott	[1990]	"Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea."
Zarzycki	[1991]	"Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea."
Doremus	[1994]	"Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo."
Varshneya	[1994]	"Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido "não-cristalino" ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X."
Shelby	[1997]	"Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formando por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro."

### 2.2.1 Transição Vítrea

A suposição de que existe um único parâmetro ou propriedade, a **temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )**, é a questão central dos estudos do Estado Vítreo (NASCIMENTO, 2000). Esse parâmetro será de extrema importância no crescimento de nanocristais, pois os tratamentos serão realizados em temperaturas maiores ou iguais à de transição vítrea.

2.2.2 Aspectos Fenomenológicos

a) Definição de Temperatura de Transição Vítreia ( $T_g$ ).

A maneira tradicional de produzir o vidro consiste em esfriar um líquido, suficientemente rápido, de modo que não haja tempo para se dar a cristalização. À medida em que a temperatura diminui, o aumento contínuo da viscosidade resulta num congelamento progressivo do líquido até à sua solidificação final.

Para estudar esse processo com maior precisão é conveniente conhecer a evolução de uma variável termodinâmica, como o volume específico  $V$  em função da temperatura  $T$  como mostra a Figura 2.3. Através da Figura 2.3 (a), acompanha-se como o volume específico ( $V$ ), de uma substância vitrificável, varia com a temperatura  $T$ . Partindo de uma temperatura alta, em que a substância está no estado líquido  $l$ , observa-se a diminuição de  $V$  com o resfriamento.

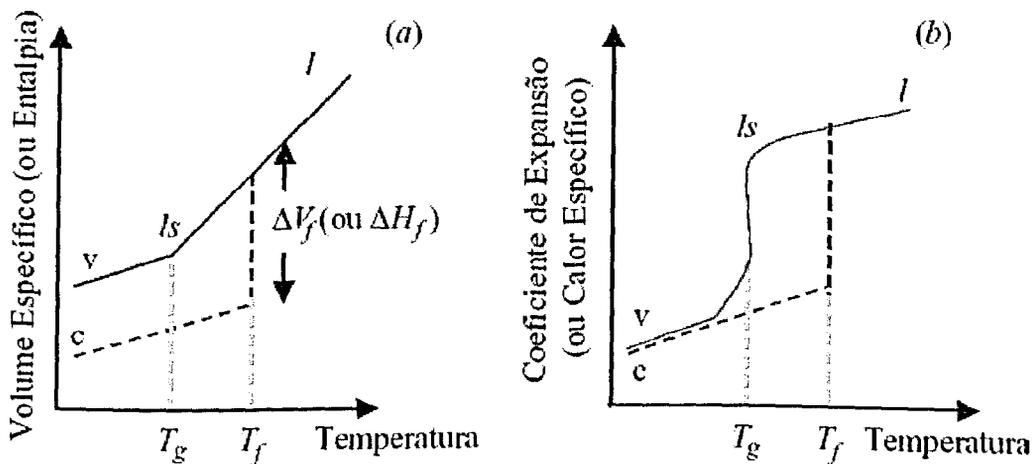


Figura 2.3: Definição de temperatura de transição vítrea  $T_g$ . (a) Variação do volume específico (ou Entalpia  $H$ )  $V$  com a temperatura ( $l$ : líquido;  $l_s$ : líquido superesfriado;  $c$ : cristal;  $v$ : vidro). (b) Variação de quantidades derivadas: coeficiente de expansão  $\alpha$  (ou calor específico  $C_p$ ) (ZARZYCKI, 1991).

Caso a taxa de resfriamento ( $U$ ) seja suficientemente pequena ocorre a cristalização na temperatura de fusão  $T_f$ . Porém se superior a um certo valor crítico  $U_c$ , a retirada de calor aquém de  $T_f$  não altera o estado líquido da substância, obtendo-se dessa forma um líquido super-resfriado  $l_s$  (TAKATOHI, 1996).

Assim, apresentam-se duas possibilidades, quando o ponto de solidificação ( $T_f$ ) é atingido:

- i. o líquido cristaliza-se e a descontinuidade  $\Delta V_f$  surge;
- ii. o líquido passa para um estado superesfriado não ocorrendo a cristalização.

No primeiro caso, ao se completar a cristalização, à medida que o calor é retirado do material, o sólido resultante contrai-se novamente, tornando a inclinação da curva menor do que no estado líquido – cerca de 1/3.

No segundo caso, o material ignora a existência do ponto de solidificação e segue a extensão da curva I do líquido, além do ponto  $T_f$ , sem descontinuidade. A diminuição da temperatura continua provocando a contração do líquido superesfriado, com uma certa temperatura  $T_g$ , o qual solidifica-se rapidamente e o coeficiente angular da curva decresce para se aproximar ou se igualar ao do sólido cristalizado. Essa quebra na curva de esfriamento marca a passagem de um líquido superesfriado ao vidro, sendo caracterizada por uma *temperatura de transição vítrea* ou *temperatura de transformação vítrea*,  $T_g$ .

A temperatura de transição vítrea pode ser entendida como a menor temperatura onde ainda se observa movimento molecular (MARMOLEJO, 1995). A viscosidade do líquido aumenta continuamente, à medida que a temperatura diminui, e a passagem por  $T_g$  corresponde a uma viscosidade de aproximadamente  $10^{13}$  dPa.s. Em contraste com  $V$ , o coeficiente de expansão  $\alpha$  mostra uma rápida mudança na passagem por  $T_g$ .

### (b) O Intervalo de Transição Vítrea

A uma pressão constante, a posição do ponto de transição  $T_g$  não é mais fixa como é  $T_f$ , mas varia com a taxa com que o líquido é esfriado. O esfriamento rápido tem o efeito de deslocar  $T_g$  para temperaturas altas. O contrário acontece quando se esfria lentamente. Por esta razão é preferível substituir a temperatura  $T_g$  por um intervalo de transição vítrea ou de transformação vítrea  $[T_g]$ , onde o limite inferior e o superior são definidos respectivamente pelas taxas mais baixa e mais alta de resfriamento usado, conforme mostra a Figura 2.4.

Se ao invés do volume específico ( $V$ ) caracterizar o sistema, outras variáveis forem consideradas, há continuidade nos seus valores e nas derivadas entre o líquido normal e o superesfriado na passagem por  $T_f$ , em contraste com a singularidade nas derivadas, quando  $T_g$  é cruzada.

Os valores de  $T_g$  obtidos dependem dos tipos de experimentos dos quais são extraídos, podendo haver pequenas variações (NASCIMENTO, 2000). Portanto, quando se fala no valor de  $T_g$ , para ser rigoroso, é necessário indicar o método usado e as condições em que foi obtido.

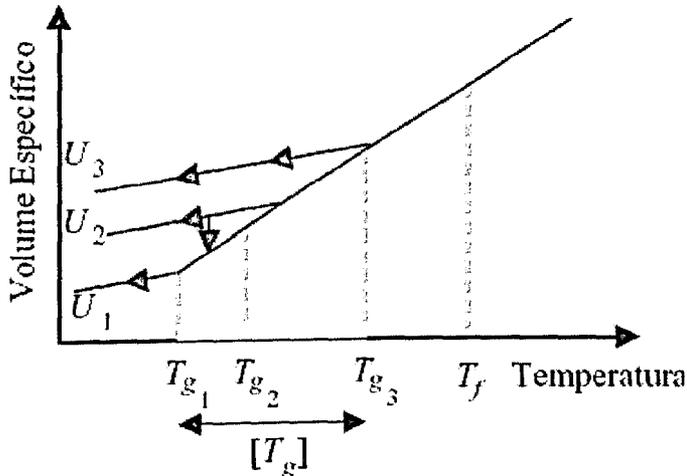


Figura 2.4: Influência da taxa de resfriamento  $U$  sobre a posição do ponto de transição  $T_g$ , considerando  $U_1 < U_2 < U_3$  (ZARZYCKI, 1991).

### 2.3 Condições para Vitrificação

As numerosas tentativas de explicar a formação ou não de sólidos não-cristalinos podem ser classificadas de duas maneiras: uma baseada em considerações *estruturais*, *i.e.*, referente à constituição geométrica das entidades constituintes dos vidros, forças de ligação, etc., e a outra referente a considerações gerais de *cinética*, que em primeiro plano renegam a estrutura (ZARZYCKI, 1991).

Historicamente, as aproximações estruturais foram desenvolvidas de início e originaram vários “critérios de vitrificação” (ZARZYCKI, 1991; NASCIMENTO, 2000).

#### 2.3.1 Teorias Estruturais

Existe uma grande diversidade de substâncias que formam vidros. Como nessa dissertação trabalhou-se com vidros óxidos, obter-se-á apenas as características de materiais que podem formar este tipo de vidro.

### 2.3.1.1 Critério de Goldschmidt (1926)

Ao analisar as condições de vitrificação de óxidos simples com a fórmula estequiométrica  $A_mO_n$ , Goldschmidt sugeriu que ela era governada pela razão dos raios iônicos  $r_A/r_O$  do cátion e do oxigênio. Para óxidos formadores de vidros, esta razão deveria estar entre 0,2 e 0,4.

Seguindo considerações clássicas de química de cristais para estruturas iônicas, a razão  $r_A/r_O$  está diretamente relacionada ao número de coordenação do cátion central. Contudo um exame mais completo demonstra que o critério de Goldschmidt é inadequado: o óxido BeO, por exemplo, o satisfaz, porém não se vitrifica.

### 2.3.1.2 Regras de Zachariasen (1932)

A primeira tentativa de sucesso em caracterizar os materiais entre formadores e não-formadores vítreos foi proposta por Zachariasen (ZACHARIASEN, 1932 *apud* ZARZYCKI; ZARZYCKI, 1991), reconsiderando o trabalho de Goldschmidt, e por raciocínio empírico, estabeleceu um conjunto de regras que tiveram impactos substanciais na pesquisa de vidros, pois era capaz de explicar porque, por exemplo, SiO<sub>2</sub> era um formador o que não acontecia com o Na<sub>2</sub>O. Já a depender da composição de ambos, quando adicionados podem formar vidros.

Sua análise se baseou nas seguintes considerações:

- (i) As forças de ligação interatômicas em vidros e cristais devem ser similares, dada à similaridade das propriedades mecânicas desses sólidos;
- (ii) Assim como os cristais, os vidros consistem em uma “estrutura” tridimensional estendida, porém, a característica difusa dos espectros de difração de raios X mostra que não existe uma ordem a longo alcance.

A desordem na estrutura ainda introduz uma distribuição das forças de ligação, e sua progressiva ruptura pelo calor explica o gradual decréscimo da viscosidade. Zachariasen supôs que os formadores vítreos possuam uma energia interna um pouco maior no estado vítreo do que no estado cristalino.

A estrutura pode ser analisada em termos do poliedro de coordenação dos cátions rodeados por um número variado de íons de oxigênio. Em óxidos cristalinos os poliedros podem ter arestas, vértices ou faces comuns.

Zachariasen admitiu também que os poliedros de oxigênio (triangulares, tetraédricos ou octaédricos) encontrados em cristais deveriam ocorrer nos vidros, com a única diferença de que as orientações relativas dos poliedros deveriam ser variáveis nestes. Por exemplo, no caso de diferentes formas cristalinas do  $\text{SiO}_2$  (quartzo, cristobalita, tridimita, etc), a estrutura é formada com tetraedros de  $\text{SiO}_4$  unidos pelos vértices. Já no  $\text{SiO}_2$  vítreo a estrutura é formada com os mesmos  $\text{SiO}_4$  unidos também pelos vértices, porém variando a orientação mútua dos tetraedros consecutivos.

Após exames sistemáticos de estruturas formadas por diferentes poliedros de coordenação, Zachariasen demonstrou que um óxido formador de vidros deve satisfazer às seguintes regras:

1. Nenhum oxigênio deve se unir a mais do que dois cátions A.
2. O número de oxigênios ao redor de um átomo A deve ser pequeno (3 ou 4).
3. O poliedro deve se unir pelos vértices e não pelas arestas e faces.
4. Ao menos três vértices de cada poliedro devem se unir com outros poliedros.

Desta forma, os óxidos  $\text{A}_2\text{O}$  e  $\text{AO}$  não são capazes de formar vidros.

As regras **1**, **3** e **4** são satisfeitas: pelos óxidos  $\text{A}_2\text{O}_3$  quando os oxigênios formam triângulos ao redor dos átomos A; pelos óxidos  $\text{AO}_2$  e  $\text{A}_2\text{O}_5$  quando os oxigênios formam um tetraedro e pelos óxidos  $\text{AO}_3$  e  $\text{A}_2\text{O}_7$  quando formam um octaedro.

O mesmo pesquisador examinou sistematicamente as propriedades de coordenação dos cátions em diferentes óxidos cristalinos e concluiu que somente  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  são capazes de formar vidros. Todos eles satisfazem às regras: a estrutura do  $\text{SiO}_2$  e do  $\text{GeO}_2$  sendo baseadas em tetraedros ( $\text{AO}_4$ ),  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{As}_2\text{O}_3$  em triângulos ( $\text{AO}_3$ ).

Aplicando o mesmo princípio a fluoretos descobriu-se que apenas  $\text{BeF}_2$  é susceptível à formação de vidros, com sua estrutura baseada em tetraedros.

Em seguida, direcionou o problema à formação de óxidos vítreos mais complexos obtidos pela adição de vários outros; metais alcalinos; terras raras; etc, para óxidos

dos tipos acima descritos, apenas modificando levemente as regras de óxidos simples.

Para se formar um óxido vítreo complexo é necessário que:

1. A amostra contenha uma porcentagem suficiente de cátions rodeados por tetraedros ou triângulos de oxigênio.
2. Os tetraedros ou triângulos devem ter apenas vértices em comum.
3. Alguns átomos de oxigênio devem estar ligados somente a dois destes cátions e não formarem novas ligações com outros.

Isto significa que vidros óxidos devem conter uma proporção apreciável de cátions capazes de formar vidros óxidos por eles mesmos, com os outros cátions sendo capazes de rearranjá-los de uma maneira isomórfica.

O cátion  $Al^{+3}$ , que substitui isomorficamente  $Si^{+4}$  pode ser adicionado à lista de cátions  $B^{+3}$ ,  $Si^{+4}$ ,  $Ge^{+4}$ ,  $P^{+5}$ ,  $As^{+5}$ ,  $As^{+3}$ ,  $P^{+3}$ ,  $Sb^{+3}$ ,  $V^{+5}$ ,  $Sb^{+5}$ ,  $Nb^{+5}$  e  $Ta^{+5}$ . Contudo, o  $Al_2O_3$  não é capaz de vitrificar por si só.

Ainda o referido pesquisador nomeou de *cátions formadores estruturais* aos íons precedentes, que, em associação com oxigênio, formam a “estrutura vítrea” de um vidro.

O termo *formador estrutural* foi adotado para um óxido que pertence a uma estrutura vítrea e o termo *modificador estrutural*, para um óxido que não participa diretamente da mesma. O termo modificador estrutural é decorrente da maneira com que os óxidos se comportam estruturalmente.

Quando um óxido não formador de vidros, tal como  $Na_2O$ , é adicionado ao  $SiO_2$ , os oxigênios adicionais participam da estrutura e causam a ruptura de um número específico de ligações, sendo chamados de *óxidos modificadores* e são essencialmente metais alcalinos e alcalino-terrosos.

Certos óxidos podem funcionar tanto como formadores quanto modificadores de vidros, dependendo apenas da composição da qual participam, sendo chamados de *óxidos intermediários*. A Tabela 2.4 classifica os principais óxidos de importância prática.

Tabela 2.4: Classificação dos óxidos segundo Zachariasen (ZARZYCKI, 1991).

Formadores Vítreos	Modificadores	Intermediários
SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
GeO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	PbO
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	ZnO
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	CdO
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	TiO <sub>2</sub>
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-

Outra consideração a ser feita é que o modelo de Zachariasen foi desenvolvido especificamente para *óxidos vítreos* não sendo aplicável a outros tipos de vidros, por exemplo, calcogenetos ou vidros formados a partir de moléculas (como soluções aquosas).

## 2.4 Semicondutores

Antes de falar-se das propriedades dos vidros dopados com nanocristais semicondutores necessita-se saber sobre semicondutores, utilizando-se de alguns conceitos usuais à descrição de materiais, sejam eles semicondutores “bulk” ou nanocristais.

Semicondutores estão presentes, como nunca, nos mais variados aspectos da vida, uma vez que toda a eletrônica moderna é neles baseada. Os transistores, os diodos, as células fotovoltaicas, os detectores, entre outros são tipos de dispositivos construídos a partir de semicondutores que encontram vasta utilização (ROMANO 2003).

Pode-se visualizá-los como um caso particular dos materiais isolantes, sendo a única diferença entre eles a magnitude do “gap”, que caso seja menor ou até da ordem de 3 eV classifica-se como semicondutor, enquanto se for maior é classificado como isolante. Uma importante característica dos semicondutores é a sua banda de valência praticamente cheia e a sua banda de condução completamente vazia a T = 0 K (ALVES, 2002). O termo banda refere-se a uma região energeticamente permitida para portadores (elétrons e buracos).

Na banda de valência os elétrons estão ligados aos íons da rede cristalina. Já os elétrons livres sempre estão na banda de condução. Energeticamente a banda de valência é menor do que a banda de condução, e estas apresentam-se separadas por uma região proibida para elétrons (gap). Esse esquema de bandas de energia está ilustrado na Figura 2.5.

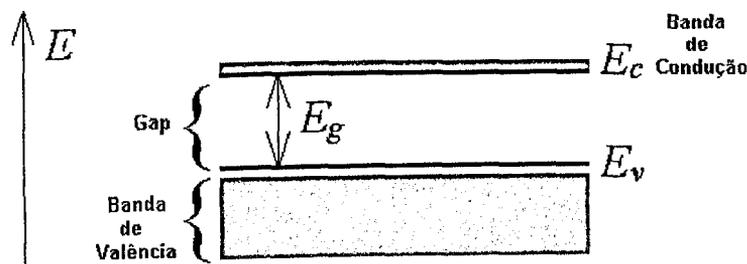


Figura 2.5: Diagrama simplificado de bandas para semicondutores, mostrando a banda de valência e a de condução (COLORADO, 2003).

Resultados experimentais mostram que a temperatura exerce pouca influência na condutividade. Como exemplo, pode-se citar o InP com gap de  $E_g = 1,35 \text{ eV}$  ( $T = 300 \text{ K}$ ). Para saber-se o valor da temperatura necessária para o elétron vencer o gap entre essas duas bandas basta calcular

$$T = \frac{E_g}{k_b} \tag{2.1}$$

em que  $k_b$  é a constante de Boltzmann. Com esses parâmetros, tem-se  $T \approx 10^4 \text{ K}$ , o que torna inviável excitá-los termicamente para a banda de condução.

### 2.4.1 Definição de Gap

A diferença de energia entre o último estado ocupado na banda de valência e o primeiro estado desocupado, na de condução, é chamada de gap, o qual serve como parâmetro para classificação dos sólidos em condutores, semicondutores e isolantes, como referido no item 2.4 (GAPONENKO, 1998; BRUS, 1984).

Na Figura 2.6 tem-se um exemplo de uma curva de dispersão, energia versus  $k$ , para dois semicondutores, na qual, pode-se observar o “gap” para o CdS (2,58 eV) e para o Si (1,17 eV).

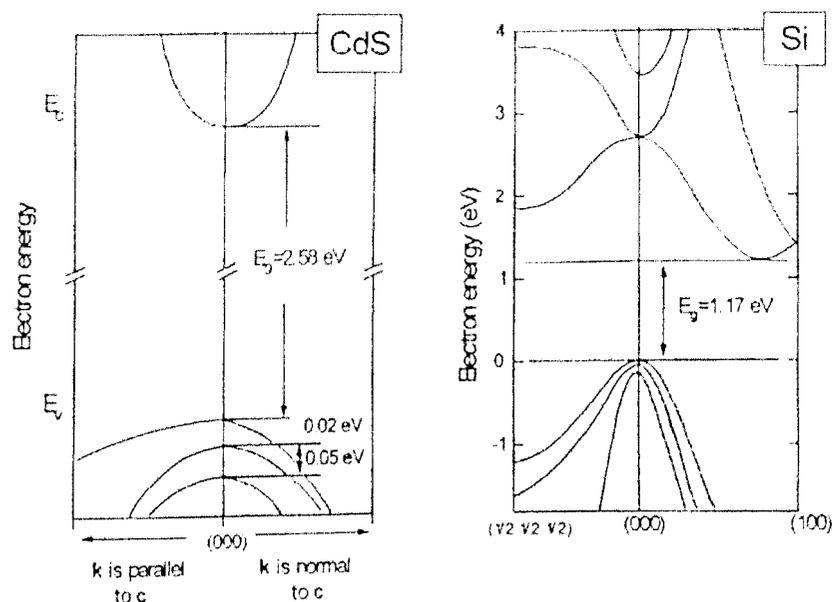


Figura 2.6: Estrutura de banda para dois semicondutores, CdS e Si. Para o CdS o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução correspondem ao mesmo número de onda, isto é, o CdS é um semiconductor de "gap" direto. No caso do Si, o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução corresponde a diferentes números de onda, isto é, o Si é um semiconductor de "gap" indireto (GAPONENKŌ, 1998).

Na estrutura de banda do CdS, nota-se que o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução correspondem ao mesmo número de onda. Semicondutores desse tipo são chamados de **semicondutores de gap direto**. No caso do Si, o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução correspondem a diferentes números de onda. Quando isso acontece diz-se que se tem um **semiconductor de gap indireto**.

### 2.4.2 Buracos

Buracos ou *holes* referem-se a estados da banda de valência vazios, não preenchidos por elétrons. Quando se der energia suficiente para um elétron passar da banda de valência para a banda de condução, fica um "espaço vazio" na banda de valência, o qual pode ser imaginado com carga positiva e também o seu movimento corresponde a uma corrente elétrica.

Imagine uma banda de valência totalmente ocupada, com exceção de uma única posição eletrônica que está vazia. Suponha que um campo elétrico seja aplicado. Cada elétron da banda ficará sujeito a uma força  $\vec{F} = -e\vec{E}$ . Se todas as posições

estivessem ocupadas, o princípio de exclusão proíbe o surgimento de corrente elétrica. Mas como existe uma vaga livre, um elétron próximo a ela a ocupa, deixando por sua vez a posição vaga para outro elétron se mover, etc (GILMORE, 1998; OLIVEIRA, 2000). Assim, o movimento dos elétrons para um lado, equivale ao movimento do buraco para o lado oposto, tendo-se com isso uma corrente de buracos, que para efeito de cálculo comporta-se como uma partícula com massa, carga, etc.

### 2.4.3 Massa efetiva

Um elétron deslocando-se entre os íons positivos que formam a rede cristalina, sentirá a presença dos íons através da interação coulombiana por possuir carga negativa, chamando-se a esta interação dos íons e elétrons de *potencial cristalino*. Se só houvesse 1 único íon, a interação seria dada pela lei de Coulomb, proporcional ao produto das cargas e inversamente à distância. Mas o que se tem agora é um arranjo periódico de íons, cuja periodicidade se reflete no potencial cristalino, tornando-o uma função periódica da posição dos íons (OLIVEIRA, 2000). Imagine uma rede cristalina unidimensional ao longo do eixo  $x$ , com os íons separados por uma distância  $a$ . A posição de qualquer íon nesta rede será dada por  $\vec{R} = na \vec{i}$ , com  $n$  inteiro. Considere então um elétron que se encontra em uma posição  $x$ , medida a partir da origem, por exemplo,  $x = a/3$ . Nesta posição o elétron "sente" um certo valor do potencial cristalino, devido a *todos* os íons da rede. Admita então que o elétron se desloque da posição  $x$  para a posição  $x+a = 4a/3$ . O potencial cristalino que o elétron sente em  $x$  será idêntico ao que ele sentirá em  $x + a$ , devido à sua periodicidade que é exatamente o espaçamento entre os íons, a qual pode ser dada por:

$$V(x) = V(x + a) \quad (2.2)$$

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

$$V(x) = V\left(\vec{r} + \vec{R}\right) \quad (2.3)$$

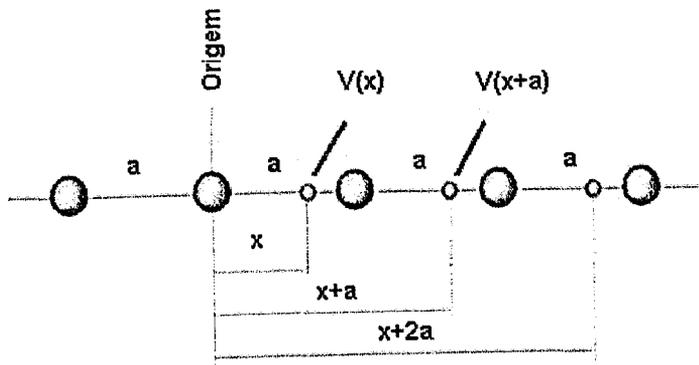


Figura 2.7: Potencial periódico em 1D. Ao se deslocar da posição  $x$  para  $x + a$ , um elétron perceberá exatamente a mesma vizinhança, e conseqüentemente o mesmo potencial (OLIVEIRA, 2000).

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

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

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \tag{2.4}$$

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

$$\omega = \frac{2\pi}{T} \tag{2.5}$$

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

$$\omega = \frac{K}{m} \quad (2.6)$$

Através das Equações 2.5 e 2.6, obtém-se:

$$m = \frac{KT}{2\pi} \quad (2.7)$$

O que aconteceria se a experiência fosse repetida dentro de um líquido, como por exemplo, um tanque com água? Obviamente o período de oscilação mudaria e conseqüentemente o valor medido da massa. Qual o significado desse novo valor de massa? De certa forma esse novo valor refletirá as propriedades do líquido, ou seja, o valor da massa medido embute as *interações* do objeto que se move com o meio no qual ele está inserido. Diz-se então que mediu-se uma *massa efetiva*.

A massa efetiva é a massa real do objeto, *revestida* das interações entre ele e o meio. O mesmo ocorre com o elétron no metal. Como não se conhecem os detalhes das interações entre ele e os íons da rede, embute-se tudo isso para dentro da massa do elétron, que passa então a ser chamada de massa efetiva.

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

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\partial^2 E / \partial k^2\right)_{k=k_0}} \quad (2.8)$$

onde  $k_0$  corresponde a um máximo ou a um mínimo de uma banda. As curvaturas de cada banda *variam* com a direção de  $\vec{k}$ , obtendo-se, desta forma, vários valores de massas efetivas para elétrons e buracos (KITTEL, 1978).

#### 2.4.4 Éxcitons

Um elétron pode permanecer ligado a um buraco através de uma atração eletrostática existente entre eles, do mesmo modo que um elétron permanece ligado a um próton. O sistema ligado elétron-buraco denomina-se éxciton, o qual modifica

os espectros de absorção óptica, a baixa temperatura, criando uma estrutura para energias abaixo do gap do material, onde se esperaria não haver absorção. Os níveis de éxciton em relação à banda de condução podem ser visualizados na Figura 2.8 (KITTEL, 1978).

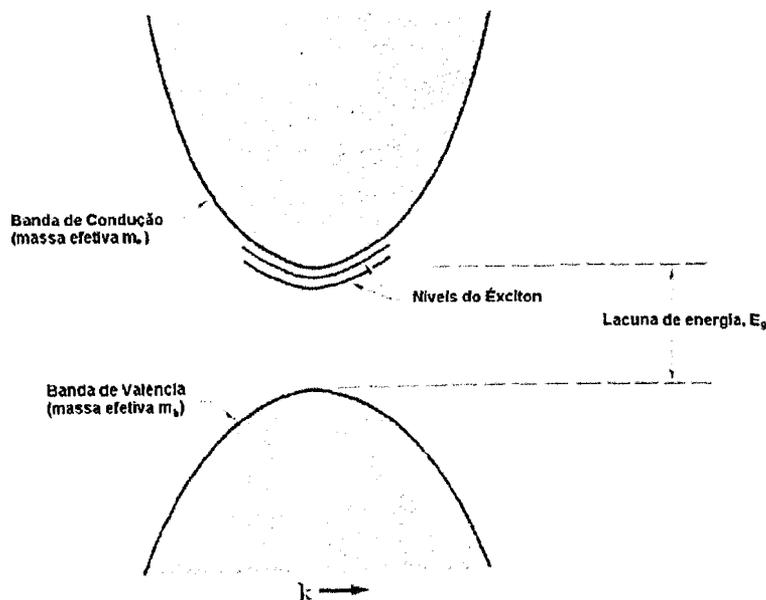


Figura 2.8: Níveis do éxciton em relação ao extremo da banda de condução, para uma estrutura de banda simples com os extremos da banda de condução e da banda de valência (KITTEL, 1978).

As transições que conduzem à formação de éxcitons abaixo do gap, estão indicadas na Figura 2.9.

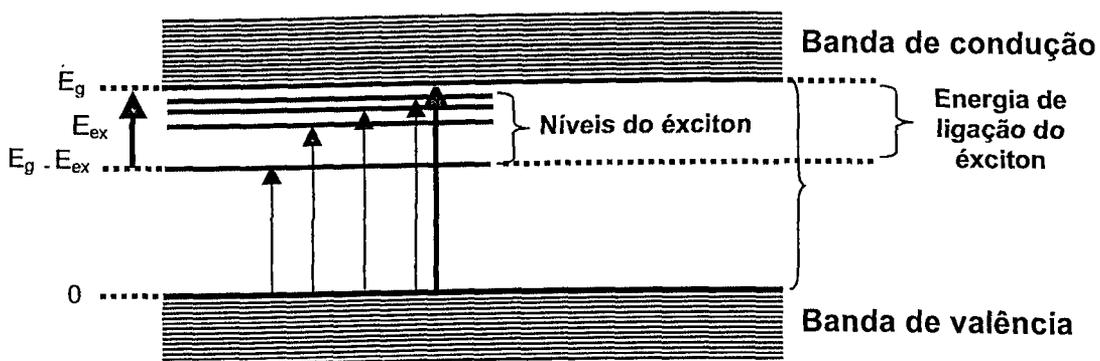


Figura 2.9: Níveis de energia de um éxciton criado em um processo direto. As transições ópticas do topo da banda de valência são indicadas pelas setas; a seta maior corresponde ao gap (KITTEL, 1978).

### 2.4.5 Raio de Bohr

No modelo de Bohr do átomo de hidrogênio, o elétron se move no espaço livre a uma distância  $a_0$  do núcleo, denominada raio de Bohr, dada pelas Equações 2.9 ou 2.10. Sendo  $\epsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m.

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m_0 e^2} \quad (2.9)$$

A Equação 2.9 também pode ser escrita em termos de  $\hbar$ , como:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_0 e^2} \quad (2.10)$$

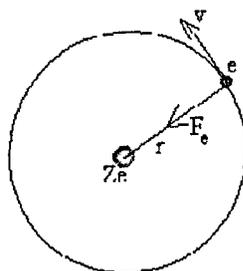
Na demonstração das Equações 2.9 ou 2.10, deve-se recorrer ao modelo atômico de Bohr, simples e que lembra o modelo planetário. Nesse caso, o elétron de um átomo, hidrogenóide, descreve órbitas circulares. A única diferença é que no caso de Bohr, o raio da órbita não pode ser qualquer um.

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

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (2.11)$$

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

$$m_e \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \quad (2.12)$$



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

$$L = m_e v r = \frac{n h}{2\pi} \quad (2.13)$$

Com  $n = 1, 2, \dots$ , onde  $n$  é um número inteiro denominado número quântico e  $h$  é a constante de Planck  $6,6256 \cdot 10^{-34}$  J.s.

Das Equações 2.12 e 2.13, obtém-se os raios das órbitas permitidas, dado por:

$$r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m_e Z e^2} \quad (2.14)$$

A Equação 2.14 pode ser reescrita, em termos de  $\hbar$ , da seguinte forma:

$$r = \frac{4\pi \hbar^2 \epsilon_0}{m_e Z e^2} \quad (2.15)$$

O raio da primeira órbita,  $n=1$  é o raio de Bohr e vale  $r = 5,29 \cdot 10^{-11}$  m.

Para um semiconductor pode-se usar a mesma idéia, pois quando um elétron é excitado da banda de valência para a de condução, deixa um buraco na banda de valência. O elétron e o buraco podem permanecer ligados por interações coulombiana, formando assim um éxciton, para o qual o raio de Bohr ( $a_B$ ) é dado pela Equação 2.16 (REDIGOLO, 2002):

$$a_B = \frac{4\pi \epsilon_0 \epsilon_\infty \hbar^2}{m_0 e^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*} \right) \quad (2.16)$$

Onde  $\epsilon_\infty$  é a constante dielétrica relativa do meio para alta frequência,  $m_e^*$  e  $m_b^*$  as massas efetivas do elétron e do buraco respectivamente (ambas em função de  $m_0$ ), e  $m_0$  é a massa do elétron em repouso. O raio de Bohr resultante para os éxcitons em semicondutores é muito maior do que o de um átomo de Hidrogênio, uma vez que as massas efetivas dos portadores são consideravelmente menores que a de um elétron em repouso e  $\epsilon_\infty$  é consideravelmente maior do que 1 para um semiconductor.

2.5 Semicondutores II – VI

Os semicondutores II-VI foram o tema de pesquisa para o desenvolvimento desta dissertação, como por exemplo, o CdTe, o CdS e o CdSe, trabalhando-se com o primeiro composto na forma binária e os demais na de uma liga ternária  $CdS_xSe_{1-x}$ , catalogou-se as propriedades relevantes detectadas desses semicondutores, visando uma possível aplicação em Nanotecnologia.

Na Figura 2.10, observa-se à posição dos compostos da família II e VI, sendo o Cd (Cádmio) pertencente à família II B e o S (Enxofre), o Se (Selênio) e o Te (Telúrio) a VI A.

**CLASSIFICAÇÃO PERIÓDICA DOS ELEMENTOS**

The periodic table shows the following classification for the elements of interest:

- II B:** Cadmium (Cd)
- VI A:** Sulfur (S), Selenium (Se), Tellurium (Te)

Legend for element classification:

- Metais
- Ametálicos
- Hidrogênio
- Lantanídeos
- Semimetálicos
- Casos Negros
- Actinídeos

\*De acordo com a última deliberação da Comissão de Nomes Atômicos e Abreviações Isetípicas da IUPAC, durante a 41ª Reunião Geral da IUPAC em Brisbane, Austrália (julho de 2001).

Figura 2.10: Tabela periódica, onde pode-se visualizar a posição dos semicondutores II-VI (www.google.com.br).

Na Figura 2.11, visualiza-se como algumas propriedades variam na medida em que se move na tabela periódica.

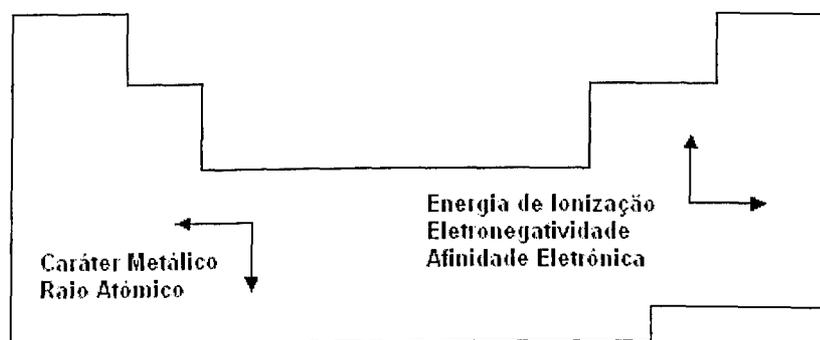


Figura 2.11: Variação de algumas propriedades dos elementos da tabela periódica.

Na Tabela 2.5 tem-se um resumo das principais propriedades de alguns semicondutores do grupo II-VI.

Tabela 2.5: Parâmetro de rede (a), energia do gap à temperatura ambiente (\* denota valor a baixa temperatura), tipo de gap e estrutura cristalina para os semicondutores II – VI (GRAHN, 1999).

Material	a (nm)	E <sub>g</sub> (eV)	E <sub>g</sub> (nm)	Tipo do Gap	Estrutura Cristalina
ZnS	0,541	3,68	337	direto	Cúbica
	0,382; 0,626	3,91	317	direto	Hexagonal
ZnO	0,325; 0,521	3,44	360	direto	Hexagonal
ZnSe	0,567	2,7	459	direto	Cúbica
	0,40; 0,654			direto	Hexagonal
CdS	0,582	2,55	486	direto	Cúbica
	0,414; 0,671	2,51	494	direto	Hexagonal
ZnTe	0,610	2,28	544	direto	Cúbica
α-HgS	0,415; 0,950	2,1	590	direto	trigonal
β-HgS	0,585	...	...	...	Cúbica
CdSe	0,605	1,9*	653	direto	Cúbica
	0,43; 0,701	1,75	709	direto	Hexagonal
CdTe	0,648	1,475	841	direto	Cúbica
HgSe	0,609	...	...	...	Cúbica
HgTe	0,646	...	...	...	Cúbica

Serão tratados a seguir especificamente três compostos: CdTe, CdS e CdSe, cujas propriedades apresentadas, são dos compostos na sua forma “bulk”, pois podem servir como indicativo, do que está acontecendo no nanocristal.

O primeiro composto a ser descrito será o CdTe, que consiste em um semicondutor do grupo II-VI de estrutura zincblend, que corresponde à estrutura do diamante com dois átomos diferentes formando a base (NEVES, 2002; REDIGOLO, 2002). Cada átomo de um tipo tem quatro primeiros vizinhos do tipo oposto. A zincblend pode ser tratada como uma rede cúbica de face-centrada com uma base de dois íons deslocados ao longo do eixo  $[111]$  por  $[a/4, a/4, a/4]$ , onde  $a$  é a aresta do cubo (parâmetro de rede), ilustrada na Figura 2.12.

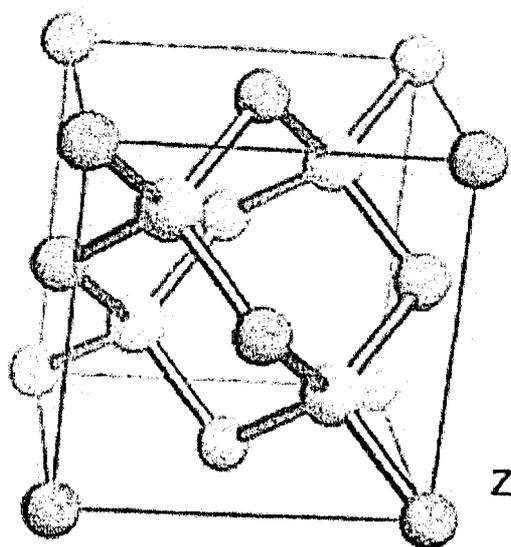


Figura 2.12: Estrutura cristalina do tipo blenda de zinco (zincblend) (NEVES, 2002).

Para esse semicondutor a zona de Brillouin da rede recíproca, pode ser tomada como um octaedro truncado conforme a Figura 2.13.

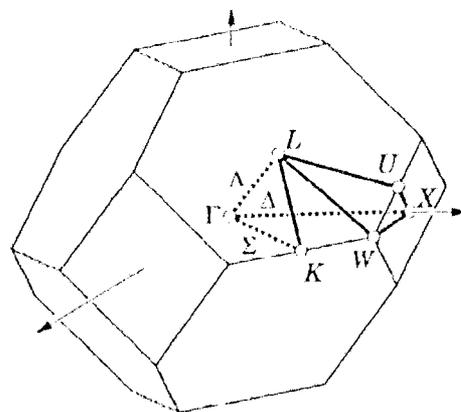


Figura 2.13: Primeira zona de Brillouin para a estrutura zincblend, mostrando a notação para os pontos especiais e as direções. As linhas sólidas estão na superfície da zona e as linhas pontilhadas estão no interior (DAVIES, 2000).

Na Figura 2.14, está representado o diagrama de energia do CdTe, no qual encontram-se regiões onde há valores permitidos e proibidos de energia (gap). As bandas permitidas apresentam simetria do tipo s, p, d, etc, dependendo dos orbitais atômicos dos quais foram originadas. Para ambos os elementos, Cádmiu e Telúriu, as quatro primeiras camadas estão completas e apenas a última incompleta. Já com a combinação dos dois elementos formando o semicondutor CdTe, a quinta camada torna-se completa com a transferência dos dois elétrons do orbital 5s do Cádmiu para o orbital 5p do Telúriu, conforme mostrado na Tabela 2.6.

Tabela 2.6: Distribuição eletrônica do Cd (Cádmiu) e Te (Telúriu).

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

Como o último orbital a ser preenchido é o p, a banda de valência originada destes orbitais apresentará simetria do tipo p. Sendo a próxima banda a ser preenchida originada de um orbital s, a banda de condução apresenta simetria do tipo s.

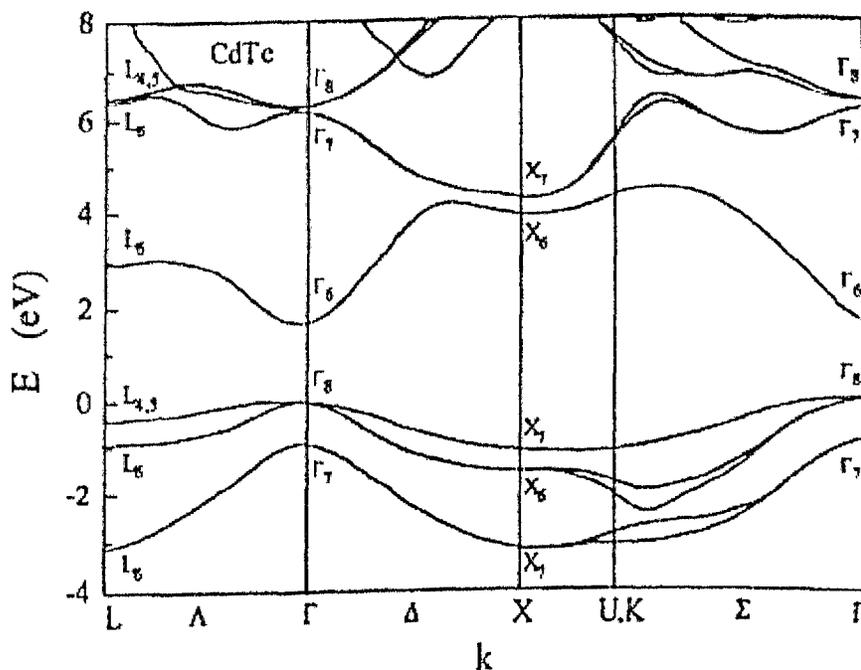


Figura 2.14: Diagrama de banda para o CdTe (REDIGOLO, 2002).

Já o CdS e o CdSe podem se apresentar de duas formas, Cúbica e Hexagonal. Utilizar-se-ão informações da forma Hexagonal, por ser a mais comum em nanocristais de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  (CHANG, 1983) em que os compostos exibem uma estrutura que se denomina wurtzita (NEVES, 2002; WOGGON, 1997), (Figura 2.15), a qual consiste em duas redes hcp interpenetrantes, uma contendo o cátion e a outra o ânion. Como os átomos na wurtzita são coordenados tetraedricamente, essa estrutura é referida como similar à blenda de zinco (zincblend).

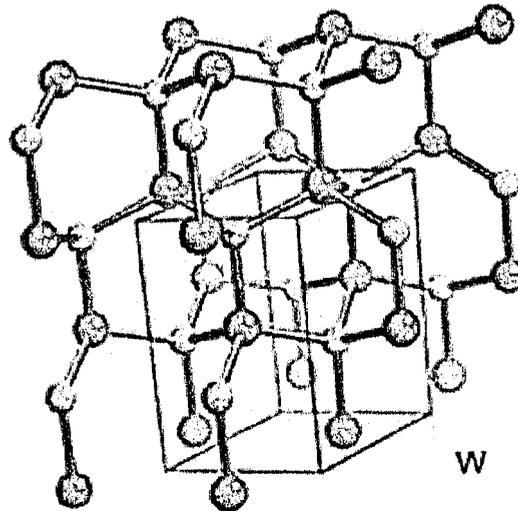


Figura 2.15: Estrutura cristalina do tipo wurtzita (NEVES, 2002).

A rede recíproca referente a wurtzita também é um hexágono conforme a Figura 2.16.

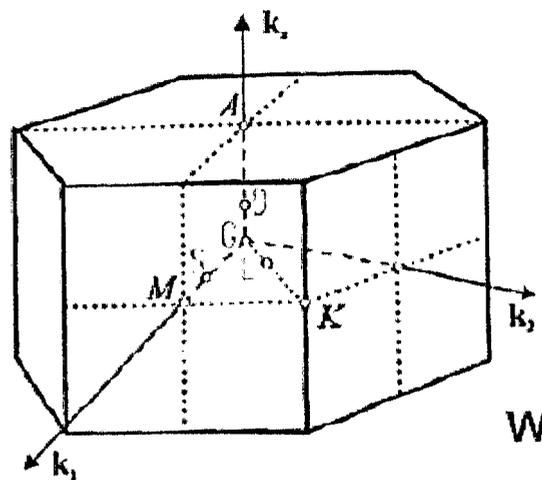


Figura 2.16: Rede recíproca para uma estrutura do tipo wurtzita (NEVES, 2002).

Na Figura 2.17 está representado o diagrama de energia do CdSe. Verifica-se que o gap ocorre no centro da zona de Brillouin, ou seja, no ponto  $\Gamma$ .

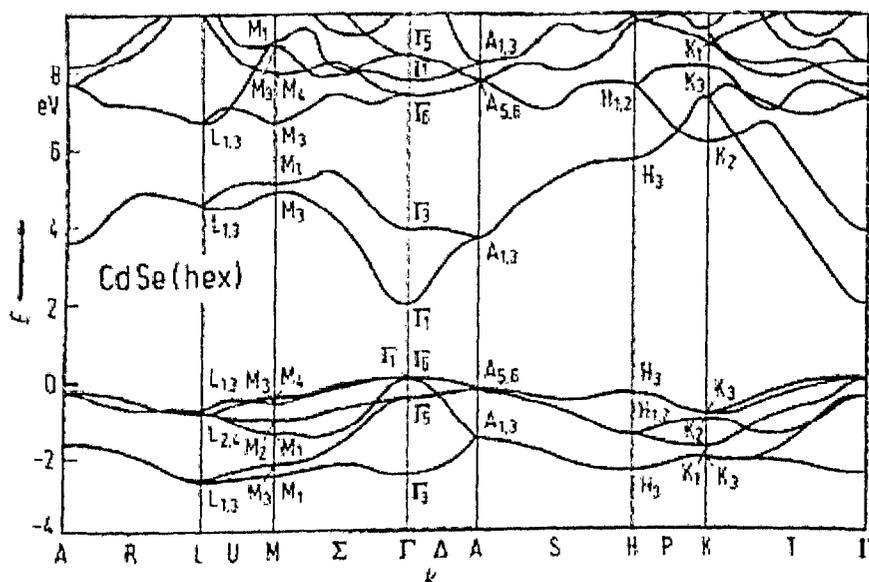


Figura 2.17: Diagrama de Bandas para a fase hexagonal do CdSe (NEVES, 2002).

Considerando o composto CdSe, em que os dois elétrons do orbital 5s do Cádmiio preencheram o orbital 4p do Selênio, a última banda completa, banda de valência, advém dos orbitais p e a primeira banda vazia, de condução, advém dos orbitais s. Assim, da mesma forma que aconteceu com o CdTe, a banda de valência apresenta simetria p e a banda de condução apresenta simetria s, o que é verificado na Tabela 2.7

Tabela 2.7 Distribuição eletrônica do Cd (Cádmiio) e Se (Selênio).

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

Na Figura 2.18 visualiza-se a estrutura de bandas, para a fase hexagonal do CdS. Verifica-se que a mesma simetria de banda, que é observada para o CdSe e para o CdTe, irá acontecer, para o caso do CdS.

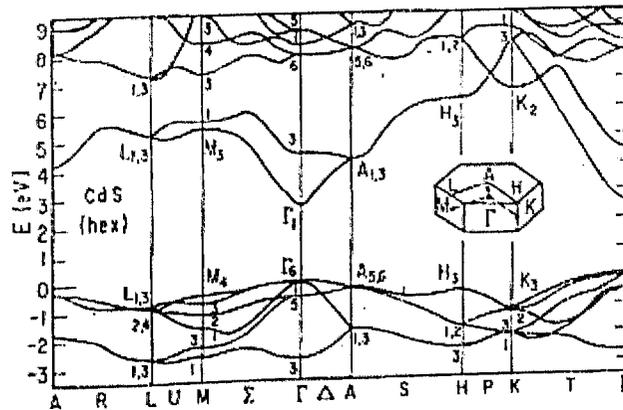


Figura 2.18: Diagrama de Bandas para a fase hexagonal do CdS (BERGSTRESSER, 1967).

A distribuição eletrônica do Cd (Cádmio) e do S (Enxofre), estão mostradas na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 Distribuição eletrônica do Cd (Cádmio) e S (Enxofre).

Camadas	Cd	Se
1	1s <sup>2</sup>	1s <sup>2</sup>
2	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>
3	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>
4	4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup>	
5	5s <sup>2</sup>	

## 2.6 Vidros dopados com Nanocristais Semicondutores

O confinamento quântico em mais de uma direção através de estruturas como os fios quânticos (quantum wires), com confinamento em duas dimensões, ou os pontos quânticos (quantum dots), com confinamento em três dimensões, têm despertado grande interesse no sentido de esclarecer-se tais confinamentos apresentam alguma vantagem sobre o material “bulk”<sup>1</sup> ou os poços quânticos para aplicação em algum dispositivo.

<sup>1</sup> Material cujas dimensões não possibilitam à apresentação de propriedades de confinamento quântico

Desta forma, os vidros dopados com nanocristais semicondutores têm sido estudados, por representarem uma maneira relativamente simples e de baixo custo, para a tentativa de observar-se os efeitos de um confinamento tridimensional (RIOS, 1993; TSUDA, 1994). Mas o que se pode definir como um nanocristal semicondutor? A partir de que tamanho um aglomerado de átomos pode ser considerado um nanocristal semicondutor?

Não se pode definir um nanocristal simplesmente como um material arbitrariamente pequeno, que na forma “bulk” é um semicondutor cristalino e sim como uma partícula com tamanho suficiente para desenvolver as mesmas características físico-químicas do material semicondutor de que se forma.

Embora os nanocristais tenham estrutura cristalina análoga ao material “bulk”, possuem propriedades eletrônicas com comportamentos substancialmente diferentes.

Normalmente o vidro dopado com elementos semicondutores pode ser considerado, como uma solução sólida supersaturada. Nesta existe excesso de soluto (dopantes) no solvente (matriz vítrea) o qual se transforma em um precipitado, se acontecer um processo de nucleação (REYNOSO, 1996; EKIMOV, 1996). Esse precipitado são os nanocristais, formados através de tratamentos térmicos, após os quais coexistem a fase solvente (matriz vítrea), com o soluto (dopantes) e o precipitado (pontos quânticos), sendo que a imagem, mais simples, a que se pode recorrer para visualizar a sua estrutura, é a de nanocristais semicondutores embutidos em uma matriz vítrea, conforme mostra a Figura 2.19.

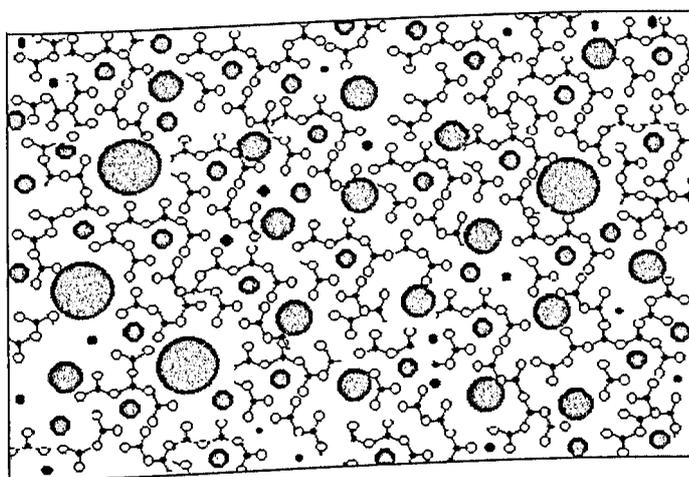


Figura 2.19: Diagrama esquemático de nanoestruturas semicondutoras (representados em círculos vermelhos) embebidas no vidro (REYNOSO, 1996).

É importante ressaltar que a mistura não ocorre a nível atômico, ou seja, não se está lidando com ligações entre elementos químicos do semiconductor e do vidro, portanto havendo coexistência no meio de partículas de cada um dos materiais e a distribuição de tamanhos dos nanocristais dispersos na matriz vítrea não é uniforme, variando segundo uma distribuição que pode ser do tipo Gaussiana ou de Lyfshitz-Slezov.

O material semiconductor dos nanocristais embutidos na matriz vítrea pode ser de diferentes tipos, sendo que os mais comumente encontrados são: CdS, CdSe,  $CdS_xSe_{1-x}$ , CdTe,  $CdTe_xS_{1-x}$ , PbS, PbTe, CuCl e alguns outros (WOGGON,1997).

### 2.6.1 Confinamento Quântico

A primeira consequência do Confinamento Quântico é que, devido aos portadores terem de ficar em uma região reduzida e seu movimento estar limitado somente ao interior da mesma (isto é, estarem confinados), estados permitidos de energia sofrem deslocamentos, o que determina o aumento do gap e ocasiona deslocamento à “borda” da absorção para o azul (energias maiores). Na verdade o que determina o anterior é a transformação da estrutura de bandas contínuas do semiconductor “bulk” em uma série de transições discretas.

Quando o tamanho da estrutura cristalina é reduzido para a escala nanométrica em uma das direções e esta é envolvida por um segundo material que atua como barreira de potencial, então a liberdade de movimento dos portadores naquela direção torna-se restrita (SILVA, 1999).

Assim, os portadores em um poço quântico são livres no plano x-y; em um fio quântico, movem-se na direção x; e em um ponto quântico, encontram-se completamente localizados. Esses tipos de confinamentos resultam na quantização da energia e em vários tipos de densidade de estados<sup>2</sup> para elétrons e buracos que são as características de maior interesse para a tecnologia de semicondutores de baixa dimensionalidade.

Usando a aproximação da massa efetiva, os estados eletrônicos em um semiconductor podem ser obtidos a partir da solução da equação de Schrödinger.

---

<sup>2</sup> A densidade de estados é uma medida da quantidade de estados com uma certa energia E.

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \Psi_{n\vec{k}} = E_{n\vec{k}} \Psi_{n\vec{k}} \quad (2.17)$$

onde  $m^*$  é a massa efetiva,  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $\vec{r} = (x, y, z)$  é o vetor posição do elétron,  $V(\vec{r})$  é o potencial de confinamento,  $E$  representa os autovalores e  $\psi$  as autofunções. Assumindo, como uma simplificação, que as barreiras de potencial são infinitas, então as auto-energias e as densidades de estado para os diferentes tipos de confinamento e para o material “bulk” podem ser obtidas.

### 2.6.1.1 Material “Bulk”

A Equação 2.17 aplicada ao “bulk” fornece a seguinte solução para a energia:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2.18)$$

O vetor de onda  $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$  satisfaz às condições de contorno periódicas  $k_x = \frac{(2\pi n_x)}{L}$ ;  $k_y = \frac{(2\pi n_y)}{L}$ ;  $k_z = \frac{(2\pi n_z)}{L}$ , onde  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$  são inteiros, e  $V = L^3$  é o volume do cristal. A Figura 2.20 ilustra o volume cristalino (a) e a densidade de estados (b) por unidade de volume.

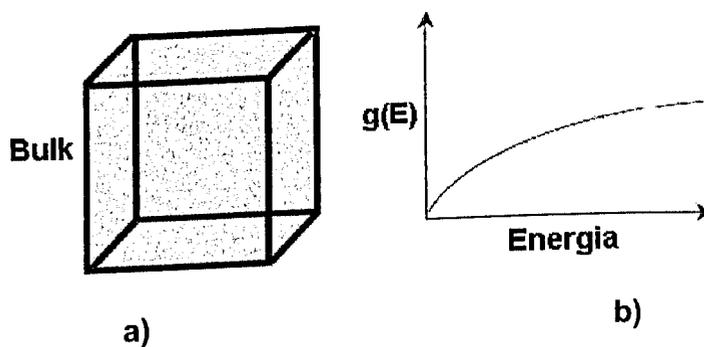


Figura 2.20: Representação de um volume de material semiconductor (a) e de sua densidade de estados (b).

2.6.1.2 Poços Quânticos (“Quantum Wells”)

O potencial de confinamento para poços quânticos quadrados é do tipo,  $V(\vec{r}) = V(z)\vec{k}$ , onde  $V(z) = \infty$  (aproximação) quando  $|z| \geq \frac{L_z}{2}$ , onde  $L_z$  é a largura do poço. Para esse tipo de potencial, ilustrado na Figura 2.21 (a), os autovalores são:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k_{||}^2}{2m^*} + \frac{\hbar k_z^2}{2m^*} \tag{2.19}$$

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k_{||}^2}{2m^*} + \frac{\hbar \left( \frac{n_z \pi}{L_z} \right)^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[ k_{||}^2 + \left( \frac{n_z \pi}{L_z} \right)^2 \right] \tag{2.20}$$

onde  $k_{||} = (k_x, k_y)$  é o vetor de onda no plano do poço quântico e  $n_z = 1, 2, 3, \dots$ . A Equação 2.20 permite constatar que o mínimo de energia e a separação entre estados quantizados adjacentes aumentam quando a largura do poço diminui. A Figura 2.21 (b) ilustra a curva de dispersão parabólica das bandas de condução e de valência no plano do poço quântico.

A massa efetiva do elétron (na banda de valência) e do buraco (na banda de condução) são escritas  $m_e^{*||}$  e  $m_h^{*||}$ , respectivamente.

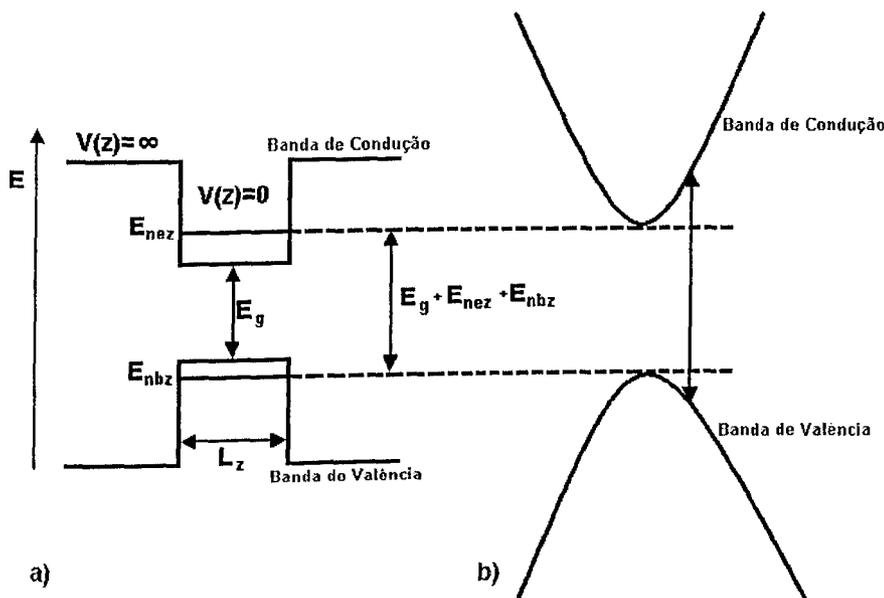


Figura 2.21: (a) Potencial de confinamento para um poço quadrado, ilustrando os níveis quantizados para elétrons e buracos. (b) Esquema das bandas de condução e de valência no plano do poço, onde não há quantização (SILVA, 1999).

Na Figura 2.21 (b),  $E_{nez}$  e  $E_{nbz}$  são as energias quantizadas para elétrons e buracos, respectivamente.

Uma estrutura de poços quânticos, bem como o diagrama da densidade de estados (na forma de degraus), são mostrados na Figura 2.22.

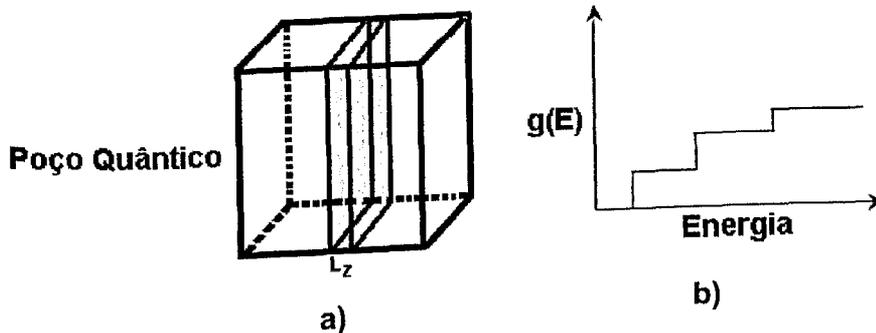


Figura 2.22: Representação de um poço quântico de largura  $L_z$  (a) e da respectiva densidade de estados (b).

### 2.6.1.3 Fios Quânticos (“Quantum Wires”)

O potencial de confinamento no fio quântico tem a forma,  $V(\vec{r}) = V(y)\vec{j} + V(z)\vec{k}$ , onde  $V(y)$  é o potencial de confinamento adicional, com  $V(y) = \infty$  para  $|y| \geq \frac{L_y}{2}$  e  $V(y) = 0$  para  $|y| < \frac{L_y}{2}$ , e  $L_y$  é a largura da seção transversal do fio na direção  $y$ . Os autovalores de energia para o modelo do fio infinito podem ser escritos nas formas:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} + E_{ny} + E_{nz} \quad (2.21)$$

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{n_y \pi}{L_y} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{n_z \pi}{L_z} \right)^2 \quad (2.22)$$

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[ k_x^2 + \left( \frac{n_y \pi}{L_y} \right)^2 + \left( \frac{n_z \pi}{L_z} \right)^2 \right] \quad (2.23)$$

onde  $n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$  a densidade de estados é ilustrada juntamente com a heteroestrutura na Figura 2.23.

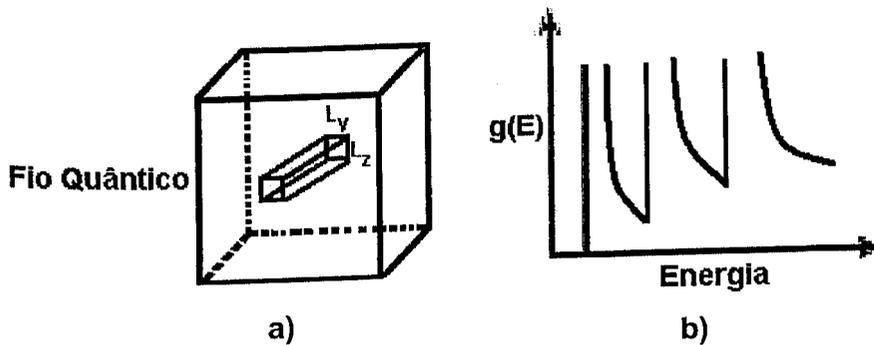


Figura 2.23: Representação de um fio quântico (a) e da respectiva densidade de estados (b).

### 2.6.1.4 Pontos Quânticos (“Quantum Dots”)

Assumindo um potencial de altura infinita em todas as direções, o potencial de confinamento de um ponto quântico cúbico será da forma:

$V(\vec{r}) = V(x)\vec{i} + V(y)\vec{j} + V(z)\vec{k}$ . Portanto, os autovalores de energia serão:

$$E(k) = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} \tag{2.24}$$

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{n_x \pi}{L_x} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{n_y \pi}{L_y} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{n_z \pi}{L_z} \right)^2 \tag{2.25}$$

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[ \left( \frac{n_x \pi}{L_x} \right)^2 + \left( \frac{n_y \pi}{L_y} \right)^2 + \left( \frac{n_z \pi}{L_z} \right)^2 \right] \tag{2.26}$$

onde  $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$  e  $k = \left( \frac{n_x \pi}{L_x}; \frac{n_y \pi}{L_y}; \frac{n_z \pi}{L_z} \right)$ . Os estados de energia são

completamente discretos e a densidade de estados é uma série de funções delta, conforme ilustrado na Figura 2.24.

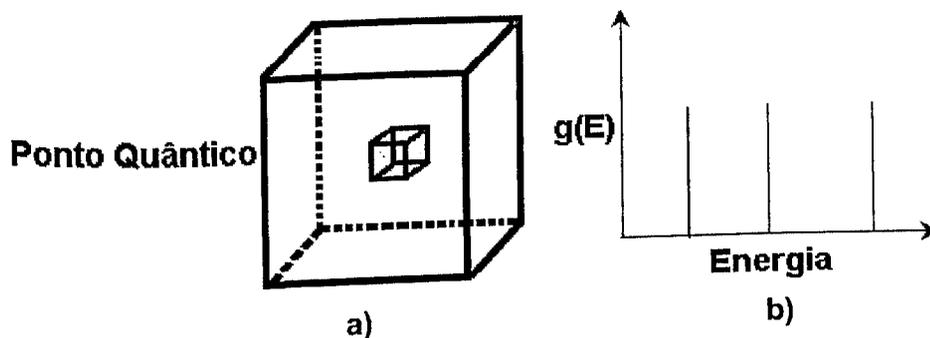


Figura 2.24: Representação de um ponto quântico (a) O confinamento de portadores nas três direções conduz à densidade de estados discreta (b).

A densidade de estados discreta, inerente ao confinamento quântico nas três direções, é uma das características mais importantes das estruturas dos pontos quânticos e suas implicações nos processos de recombinação de pares de elétron-buraco criam propriedades ópticas de grande interesse para a aplicação em dispositivos eletrônicos.

### 2.6.2 Tamanho do Ponto e o Confinamento Quântico

A dependência do confinamento com o tamanho, pode ser comprovada utilizando-se um sistema bastante simples, o poço de potencial unidimensional.

Considerando-se uma partícula obrigada a mover-se em uma região entre  $x = 0$  e  $x = a$ , tal como uma molécula em uma caixa ou um elétron em um metal (ver Figura 2.25), caso a energia cinética do elétron seja pequena em comparação à altura da barreira de potencial, o elétron só poderá se mover livremente através do metal, mas não poderá escapar-se dele.

Essa situação física poderá ser representada, por um poço de potencial retangular de altura infinita, de forma que  $V(x) = 0$  para  $0 < x < a$  e a partícula se move livremente nesta região, fora da qual a energia potencial torna-se infinita.

Assim, qualquer que seja o valor da energia  $E$ , da partícula, ela não poderá se localizar à esquerda de  $x = 0$  e nem à direita de  $x = a$ , pelo fato das funções de onda serem nulas nessas regiões.

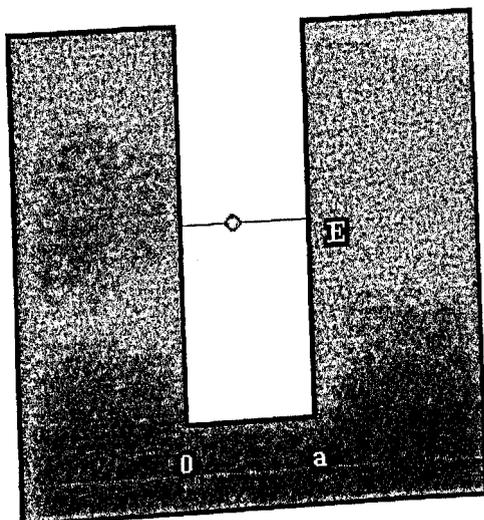


Figura 2.25: Poço de potencial infinito. Qualquer energia que é dada à partícula não é suficiente para esta escapar do poço, ou seja, a partícula fica confinada dentro do poço.

Resolvendo a equação de Schrödinger, para o poço infinito, encontra-se a dependência da energia com a largura do poço, que na análise do ponto quântico, será o diâmetro do mesmo.

A equação de Schrödinger tridimensional, dependente do tempo, pode ser escrita da seguinte forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) \quad (2.27)$$

Para um sistema unidimensional a equação de Schrödinger, independente do tempo, torna-se:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + V(x) \psi(x) = E \psi(x) \quad (2.28)$$

Sabe-se que:

$$V(x) = \infty \quad \text{Para } x > a \text{ e } x < 0$$

$$V(x) = 0 \quad \text{Para } 0 < x < a$$

Devido à energia potencial ser infinita fora do poço, não existe a necessidade de se resolver a equação de Schrödinger para essa região. Já para dentro do poço a equação de Schrödinger, Equação 2.28, torna-se:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = E\psi(x) \quad (2.29)$$

Reescrevendo essa equação, obtém-se

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) \quad (2.30)$$

Defini-se, que:

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad k = \left( \frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad (2.31)$$

Substituindo a Equação 2.31 em 2.30, tem-se:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = -k^2 \psi(x) \quad (2.32)$$

Utilizando-se de técnicas de equações diferenciais, resolve-se 2.32 e obtém-se a seguinte solução:

$$\Psi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad (2.33)$$

A continuidade da função de onda no ponto  $x=0$ , impõe que

$$\Psi(0) = 0 \quad (2.34)$$

Substituindo a condição de contorno 2.34 na Equação 2.33, tem-se:

$$A + B = 0$$

$$A = -B \quad (2.35)$$

Assim a Equação 2.33, torna-se:

$$\Psi(x) = A e^{ikx} - A e^{-ikx} \quad (2.36)$$

Sabe-se que

$$e^{ikx} - e^{-ikx} = 2i \operatorname{sen}(Kx) \quad (2.37)$$

Dessa forma 2.36, fica:

$$\Psi(x) = 2iA \operatorname{sen}(kx) \quad (2.38)$$

Definindo uma constante  $C = iA$  e substituindo em 2.18, obtém-se

$$\Psi(x) = C \operatorname{sen}(kx) \quad (2.39)$$

A continuidade da função de onda nos pontos  $x = a$ , impõe que:

$$\Psi(a) = 0 \quad (2.40)$$

Como  $C$  não pode ser zero, pois a partícula está dentro da caixa, tem-se:

$$\operatorname{sen}(ka) = 0 \quad (2.41)$$

Assim

$$ka = n\pi \quad (2.42)$$

$$k = \frac{n\pi}{a} \quad (2.43)$$

Substituindo o valor de  $k$  em 2.39, obtém-se a função de onda, a qual ainda depende de uma constante  $C$  que pode ser obtida através de uma normalização

$$\Psi(x) = C \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \quad (2.44)$$

Comparando a Equação 2.43 com a Equação 2.31, encontram-se os possíveis valores para a energia, dada por:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{n^2 \pi^2}{a^2} \quad (2.45)$$

## Capítulo 2 – Fundamentos Teóricos

Utilizando a Equação 2.45 pode-se obter a diferença de energia entre dois estados consecutivos, ou seja, um estado  $n$  e o estado  $n+1$ , que é dada por

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (2n + 1) \quad (2.46)$$

Observa-se que à medida em que a largura do poço ( $a$ ) diminui, a diferença entre os níveis de energia aumenta, tornando mais difícil a transição de um nível para o outro. Dessa forma, verifica-se que houve um aumento do confinamento. Isso também acontece, para o ponto quântico, que medida que o seu raio diminui, a diferença entre os níveis de energia aumenta e o elétron fica mais confinado.

### 2.6.3 Regimes do Confinamento Tridimensional

Um nanocristal semicondutor é considerado um ponto quântico se

$$l_c \ll R \approx a_0 \quad (2.47)$$

onde  $l_c$  é o parâmetro de rede do semicondutor e  $a_0$  é o raio de Bohr dos portadores fotoexcitados, ou seja, em comparação com uma célula unitária, um ponto quântico tem um tamanho macroscópico, mas em qualquer outra escala macroscópica ele é considerado pequeno (REDIGOLO, 2002). A principal consequência da condição dada pela desigualdade é que os estados deste sistema podem ser descritos como estados de Bloch, onde as funções de onda de uma partícula são dadas por

$$\Psi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r})u(\vec{r}) \quad (2.48)$$

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

De outra forma, essa aproximação significa que a dimensão de alguns parâmetros de rede é suficiente para que sua estrutura seja suposta como cristalina e semelhante àquela de um semicondutor “bulk”, ou seja, mesmo que os estados eletrônicos acabem sendo perturbados pelo confinamento, a extensão do nanocristal é suficiente para que os núcleos atômicos se mantenham essencialmente nas

mesmas posições da rede cristalina de um semiconductor “bulk” (EFROS, 1982). Dessa maneira, a aproximação da massa efetiva se torna válida e o problema é simplificado.

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b^*} \nabla_b^2 + V(\vec{r}_e) + V(\vec{r}_b) - \frac{e^2}{\epsilon \left| \vec{r}_e - \vec{r}_b \right|} \quad (2.49)$$

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

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

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

$\epsilon$  representa a constante Dielétrica do Semiconductor

Dependendo da relação entre o raio R do nanocristal e o raio de Bohr dos éxcitons ( $a_{exc}$ ) três regimes de confinamento são definidos.

- a) Se  $R \ll a_{exc}$ , tem-se um regime de forte confinamento e ocorre a quantização de elétrons e buracos;
- b) Se  $R \approx a_{exc}$ , tem-se um regime de confinamento intermediário e somente os elétrons têm o seu movimento quantizado;
- c) Se  $R \gg a_{exc}$ , obtém-se o regime de confinamento fraco e somente os éxcitons tem o seu movimento confinado;

### 2.6.3.1 Confinamento Forte

Com a condição  $R \ll r_{exc}$ , tem-se o confinamento dos elétrons e buracos. Nesse caso, considera-se que as respectivas energias de confinamento dos buracos e dos

elétrons ( $\approx \frac{\hbar^2}{m_e^* R^2}$ ) seja dominante em relação à energia de interação Coulombiana ( $\approx \frac{e^2}{\epsilon R}$ ).

Observa-se que a energia devida à quantização depende de  $1/R^2$  e a energia devida à interação elétron-buraco depende de  $1/R$ . Com isso para nanocristais muito pequenos, a energia devida à quantização é muito maior do que à de interação elétron-buraco, assim pode-se desprezar o termo que carrega  $1/R$  (EFROS, 2000) e o Hamiltoniano do sistema fica

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b^*} \nabla_b^2 + V(\vec{r}_e) + V(\vec{r}_b) \quad (2.50)$$

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

$$\begin{aligned} V_r &= 0, r_{eb} < R \\ V_r &= \infty, r_{eb} > R \end{aligned} \quad (2.51)$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla^2 \varphi_e(\vec{r}) = (E_e - E_g) \varphi_e(\vec{r}) \quad (2.52)$$

onde  $E_g$  é a energia do gap do material semiconductor "bulk".

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla^2 \varphi_b(\vec{r}) = E_b \varphi_b(\vec{r}) \quad (2.53)$$

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

$$\varphi_e(\vec{r}) = \varphi_b(\vec{r}) = 0 \rightarrow \text{para } |\vec{r}| \geq R \quad (2.54)$$

Resultando em uma autofunção dada por

$$\varphi_{nlm}(\vec{r}) = \frac{1}{R} \left( \frac{2}{r} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{J_{l+1/2}(k_{nl}r)}{J_{l+3/2}(k_{nl}R)} Y_{l,m}(\Theta, \Phi) \quad (2.55)$$

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

A condição de contorno 2.54 é satisfeita quando

$$J_l(k_{nl}R) = 0 \quad (2.56)$$

Se  $\chi_{nl}$  é a  $n$ -ésima raiz de  $J_l$  então tem-se:

$$k_{nl}R = \chi_{nl} \rightarrow k_{nl} = \frac{\chi_{nl}}{R} \quad (2.57)$$

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

$$E_{nl}^e = E_g + \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_e} \quad (2.58)$$

$$E_{nl}^b = -\frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_b} \quad (2.59)$$

ou seja;

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_b} \quad (2.60)$$

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2\mu R^2} \quad (2.61)$$

onde  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_b}$

Algumas raízes das funções de Bessel são mostradas na Tabela 2.9.

Tabela 2.9: Raízes das funções de Bessel  $\chi_{nl}$  (GAPONENKO, 1998).

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

Os autoestados  $nl$  são normalmente identificados com a seguinte notação:  $1S_i$ ,  $1P_i$ ,  $1D_i$ ,  $1F_i$ , etc. onde  $n$  é o número principal de quantização orbital,  $l$  dá a simetria angular da função envelope e  $i$  identifica se o estado é de condução ou de valência. Na Figura 2.26 dois níveis de menor energia obtidos através das Equações 2.58 e 2.59 são mostrados esquematicamente.

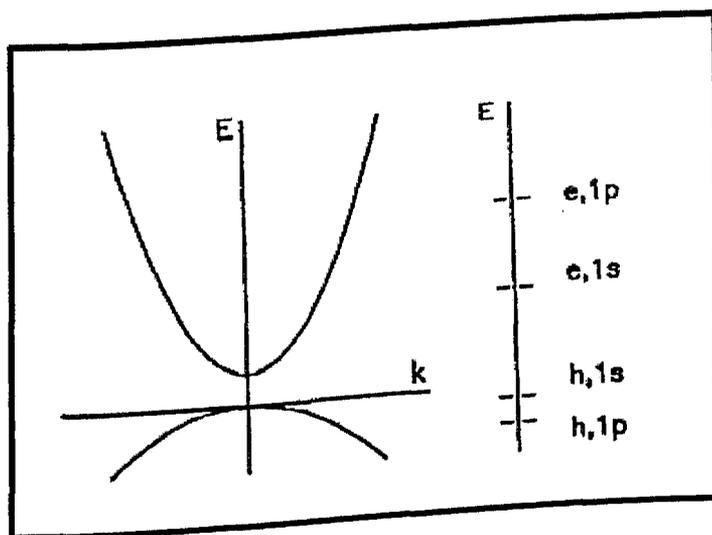


Figura 2.26: Esquema do espectro de energia de um semicondutor "bulk" (esquerda). As energias de elétrons e buracos em um "quantum dot" estão representadas no lado direito da figura (TSUDA, 1994).

Observa-se, na Figura 2.26, que o efeito do confinamento quântico de elétrons e buracos faz com que a energia da transição entre os seus primeiros estados confinados ( $h - 1s$ ,  $e - 1s$  na notação da figura) seja maior do que a energia do "gap" do semicondutor "bulk" (transição em  $k = 0$ ). Isto significa que o espectro de absorção de um QD, apresenta um limiar em um valor de energia que é maior do

aquele apresentado pelo semiconductor “bulk”, sofrendo um “blue shift” que pode ser visualizado na Figura 2.27.

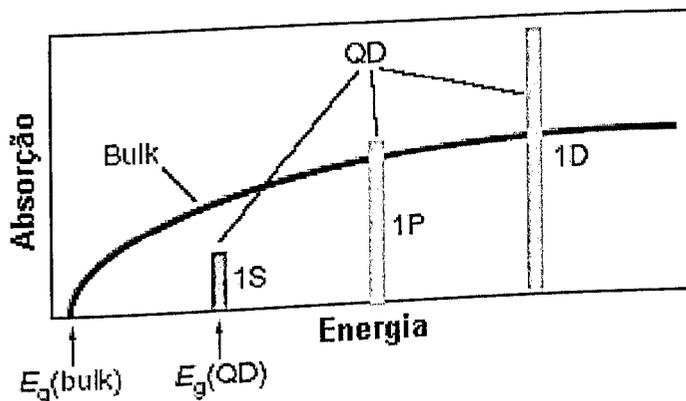


Figura 2.27: Representação esquemática do espectro contínuo, para o semiconductor “bulk”, comparado com o espectro discreto, para o QD (KLIMOV, 2003).

### 2.6.3.2 Confinamento Intermediário

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

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

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1.8 \frac{e^2}{\epsilon R} \tag{2.62}$$

### 2.6.3.3 Confinamento Fraco

Neste caso os estados dos portadores são os mesmos do semiconductor “bulk”, não ocorrendo o confinamento dos portadores individualmente, no entanto, o

movimento global pode ser afetado pela superfície e isso resulta, para o estado de menor energia, na formação de um éxciton confinado. A função de onda do éxciton é representada por

$$\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_b) = \phi(\vec{r})\psi_{nlm}(\vec{R}) \quad (2.63)$$

onde  $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_b$ ;  $\vec{R} = \frac{(m_e^* \vec{r}_e + m_b^* \vec{r}_b)}{(m_e^* + m_b^*)}$ ,  $\phi(\vec{r})$  é a função de onda do movimento

relativo correspondente ao estado fundamental ou excitado do éxciton.

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

Assim a energia da transição será dada por

$$E_{conf} = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2} \quad (2.64)$$

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

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

Na Figura 2.28 tem-se uma representação simplificada das modificações introduzidas nos diagramas de níveis de energia devido ao efeito do tamanho.

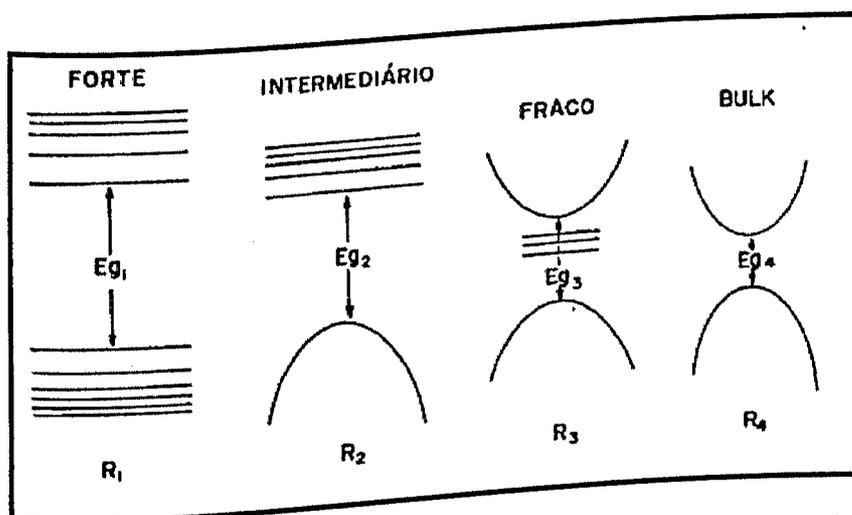


Figura 2.28: Representação do diagrama de energia para os diferentes regimes de confinamento devido ao efeito de tamanho (NETO, 1992).

Verifica-se que a redução de tamanho do material semiconductor provoca uma progressiva passagem de estados contínuos a discretos nos níveis de energia, com um aumento da energia do “gap” para as transições óticas permitidas (NETO 1992). Outra característica, a ser ressaltada, é a presença dos níveis de éxciton logo abaixo da banda de condução para o regime de confinamento fraco. Estes níveis não ocorrem para os regimes de confinamento forte e intermediário, devido à alta energia cinética dos portadores, que impede que os mesmos fiquem em um estado ligado.

Na Tabela 2.10 são listadas mais algumas propriedades para os semicondutores II-VI, conforme os parâmetros: massa efetiva para buracos e elétrons, constante dielétrica, entre outros.

Tabela 2.10: Alguns parâmetros para os semicondutores II – VI, massa efetiva dos elétrons ( $m_e^*$ ), massa efetiva dos buracos leves ( $m_{hh}^*$ ) ambas em unidades da massa do elétron livre  $m_0$ , constante dielétrica ( $\epsilon$ ), energia de ligação do éxciton ( $E_{ex}$ ) e raio de Bohr efetivo ( $a^*$ ) (GRAHN, 1999).

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

## 2.7 Cinética de Crescimentos de Nanocristais

O conhecimento da cinética dos processos de crescimento dos nanocristais é de fundamental importância do ponto de vista experimental, para o controle das dimensões dessas estruturas e também na obtenção e estudo de um sistema com características típicas de confinamento.

O crescimento dos pontos quânticos se dá através da realização de tratamentos térmicos, enquanto o controle das dimensões e a distribuição de tamanho dos nanocristais depende da temperatura de tratamento e do tempo de duração dos mesmos, sendo que o tamanho médio aumenta com o aumento de qualquer uma dessas variáveis.

### 2.7.1 Análise Física da Cinética de Crescimento de Nanocristais

Dependendo das temperaturas e tempos de tratamento térmico, três processos de crescimento de nanocristais podem ser identificados: nucleação, crescimento normal e crescimento competitivo (coalescência).

Quando duas fases coexistem, pode acontecer uma transição de fase ou formação de uma fase dentro de outra. Ocorrendo uma transição de fase, diz-se que aconteceu uma nucleação, definida como a formação de uma nova fase dentro de uma fase já existente e separada desta por uma superfície bem definida (TUDURY, 2001; FARIA, 2000).

Muitos materiais contêm várias fases e em alguns casos uma ou mais dessas é formada por nucleação, dentro de uma solução sólida supersaturada, cujo exemplo é a matriz vítrea dopada.

A nucleação é a primeira etapa de cristalização que se desenvolve nos primeiros instantes do processo de tratamento térmico e também no “quenching<sup>3</sup>” se ele for feito lentamente. Fisicamente, pode ser entendido o processo como resultado de flutuações estatísticas, que criam regiões instáveis termodinamicamente no material, podendo algumas delas vencer a barreira da Energia Livre de Gibbs, onde a estabilidade de um “embrião de nanocristal” conduz ao crescimento dos nanocristais. Esta etapa é caracterizada por uma distribuição de tamanho gaussiana, mostrada na Figura 2.29 (a).

<sup>3</sup> Resfriamento para a formação do vidro

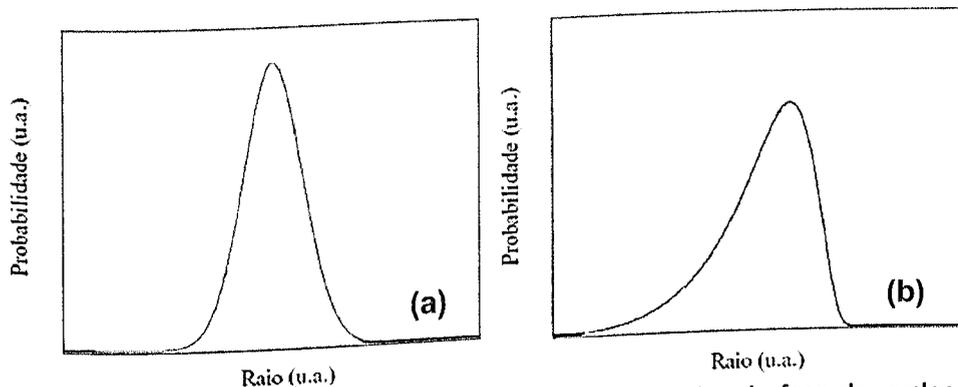


Figura 2.29: (a) Distribuição gaussiana de tamanhos, característica da fase de nucleação. (b) Distribuição de Lifshitz-Slyozov, característica da fase de coarsening (TUDURY, 2001).

Com o decréscimo da supersaturação da solução, durante os estágios iniciais da nucleação, tem início o chamado processo de crescimento normal, durante o qual os núcleos que atingiram um raio crítico, aumentam de tamanho e os outros são dissolvidos na matriz (REDIGOLO, 1998).

Quando o grau de supersaturação da matriz diminuiu bastante, ou seja, quase todo o material semiconductor já está incorporado em um núcleo, se inicia a etapa denominada Coalescência ou "Coarsening" (e também "Ostwald ripening" ou Crescimento Competitivo). Dá-se uma competição em que os nanocristais de tamanhos maiores crescem a partir dos menores. O estudo deste processo pode ser realizado utilizando-se a Teoria de Coarsening de Lifshitz-Slyozov, levando a uma distribuição de tamanhos de mesmo nome (ver Figura 2.29b), com 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.

No processo de crescimento real, estes diferentes estágios ocorrem simultaneamente, no entanto, para fins teóricos pode-se analisar cada estágio separadamente. Alguns autores (GAPONENKO, 1998; WOGGON, 1997), propõem que através da realização de tratamentos duplos é possível separar os processos de nucleação, crescimento normal e coalescência.

Esse método consiste de: inicialmente submete-se a matriz a um tratamento a baixa temperatura próxima de  $T_g$ , em um tempo muito longo, formando núcleos que praticamente não crescem. Posteriormente, submete-se a matriz a uma alta temperatura e um tempo extremamente curto, assim os núcleos que haviam se formado crescem e a depender do tempo e da temperatura pode-se evitar o fenômeno da coalescência (REYNOSO, 1996).

## 2.8 Referências Bibliográficas

- ALVES, F. M. **Autoenergias e Transições Ópticas em Ilhas Quânticas Semicondutoras**. 2002. 62f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2002.
- ALVES, O, L.; GIMENEZ, I, F.; MAZALI, I, O. **Vidros**. Química Nova na Escola, Edição Especial, Fevereiro, p. 9 - 20, 2001.
- BERGSTRESSER, T, K.; COHEN, M,L. **Electronic Structure and Optical Properties of Hexagonal CdSe, CdS and ZnS**. Phys. Rev, v.164, n.3, p. 1069 - 1080, 1967.
- BRUS, L, E. **Electron-electron and Electron-hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State**. J. Chem. Phys, v.80, n.9, p. 4403 - 5409, 1984.
- CHANG, K, J.; FROYEN, S.; COHEN, M,L. **Electronic Band Structures for Zinc-Blende and Wurzite CdS**. Phys. Rev. B, v.28, n.8, p. 4736 - 4743, 1983.
- DAVIES, J, H. **The Physics of Low-Dimensional Semiconductors**. New York: Cambridge University Press, 2000. 437p.
- EFROS, AI, L.; EFROS, A, L. **Interband Absorption Light in a Semiconductor Sphere**. Sov. Phys. Semicond., v.16, p. 772 - 775, 1982.
- EFROS, AI, L.; Rosen, M. **The Electronic Structure of Semiconductor Nanocrystals**. Annu. Rev. Mater. Sci., v.30, p. 475 - 521, 2000.
- EKIMOV, A. **Growth and Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals in a Glass Matrix**. J. Lum, v.70, p. 1 - 20, 1996.
- FARIA, C. O. **Simulação da Cinética do Crescimento de Pontos Quânticos Semicondutores em Vidros**. 2000. 130f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- GAPONENKO, S,V. **Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals**. New York: Cambridge University Press, 1998. 245p.
- GILMORE, R. **Alice no País do Quantum**. Rio de Janeiro: Jorge Zahar Editor, 1998. 192p.
- GRAHN, H,T. **Introduction to Semiconductor Physics**. New York: World Scientific Publishing, 1999. 183p.

<http://ece-www.colorado.edu/~bart/book/> Acesso: 23 de Julho de 2003

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

KLIMOV, V. I. **Nanocrystal Quantum Dots: From Fundamental Photophysics to Multicolor Lasing**. Los Alamos Science , n.28, p. 214 - 220, 2003.

MARMOLEJO, E. M. **Síntese e Caracterização do Sistema Vítreo  $0,3\text{La}_2\text{S}_3 - 0,7\text{Ga}_2\text{S}_3$** . 1995. 67f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

NASCIMENTO, M. L. F. **Condutividade Elétrica de Vidros Boratos, Silicatos e Silício – Sulfatos com Íons Al calinos**. 2000. 196f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo São Paulo, 2000.

NETO, J. A.M. **Desenvolvimento e Caracterização de Nanoestruturas do Tipo  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$  e m Vidros Borossilicatos**. 1992. 104f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.

NEVES, A. A. R. **Nanocristais Coloidais de Semicondutores II-VI e IV-VI**. 2002. 113f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

OLIVEIRA, I, S. **Física Moderna: Para Iniciados, Interessados e Aficionados**. Rio de Janeiro: CBPF, 2000. 487p.( <http://www.cbpf.br/~labmag/Nlabmag.htm>. Acesso: 17 de Agosto de 2003)

REDIGOLO, M. L. **Caracterização Óptica de Pontos Quânticos de CdTe e m Matrizes Vítreas**. 2002. 150f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

REDIGOLO, M. L. **Fotoluminescência Resolvida no Tempo em Pontos Quânticos de CdTe**. 1998. 70f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

REYNOSO, V. C. S. **Estudo do Controle do Crescimento de Nanoestruturas Semicondutoras do Tipo CdTe e CdTeS em Matrizes Vítreas Borossilicatos**. 1996. 150f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

RIOS, J. M. M. **Estudo de Relaxações Ultra-Rápidas em Vidros Dopados com CdTe**. 1993. 140f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.

ROMANO, R. **Estrutura e Modelos de Ligação para Semicondutores III-VI e II-VI**. 2003. 32f. Monografia (Exame Geral de Qualificação de Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2003.

SILVA, M, J. **Crescimento e Caracterização de Pontos Quânticos de InAs Auto-Formados**. 1999. 109f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1999.

SWART, J, W. **Conceitos Básicos Para Semicondutores**. 17f. Notas de Aula.

TAKATOHI, U, E. **Preparação e Propriedades de Vidros Fotocrômicos Dopados com Cloreto de Prata**. 1996. 106f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

TSUDA, S. **Espectroscopia de Femtossegundos em Vidros Dopados Com  $CdS_xSe_{1-x}$  e Pontos Quânticos de CdTe**. 1994. 129f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

TUDURY, G, E. **Medidas de Propriedades Não Lineares Resolvidas no Tempo em Vidros Dopados com Pontos Quânticos Semicondutores**. 2001. 207f. Tese em Física - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

WOGGON, U. **Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots**, Berlin: Springer-Verlag, 1997, 251p.

ZARZYCKI, J. **Glasses and The Vitreous State**. New York: Cambridge University Press, 1991. 505p.

---

## Capítulo 3 – Materiais e Métodos

---

### 3.1 Procedimentos Experimentais

#### 3.1.1 Método de Fusão para a Escolha da Matriz Vítreá

Este método consiste, basicamente, na fusão de determinada composição química em fornos de alta temperatura, utilizando cadinhos de platina, de alumina ou de porcelana. Essa fusão poderá ser efetuada em diferentes condições atmosféricas apropriadas aos objetivos da pesquisa. Pode-se, por exemplo, fundir a composição química sem dopantes intencionais (matriz vítreá) no ar (ambiente rico em oxigênio), utilizando-se fornos de altas temperaturas que têm como elementos de aquecimento resistências elétricas ou barras de carbeto de silício. Logo após a fusão da composição química, o melt<sup>1</sup> resultante é entornado sobre uma chapa metálica à temperatura ambiente ou previamente aquecida ou resfriada a temperaturas pré-determinadas, para atingir taxas de resfriamentos apropriados. Esse melt solidifica-se, tornando-se um vidro (sólido não cristalino que apresenta a propriedade de transição vítreá). A dopagem, da matriz vítreá sintetizada pelo método de fusão, é efetuada refundindo-a com a adição do dopante (metodologia 1). Adotando-se o mesmo procedimento de resfriamento, o melt dopado é entornado sobre uma chapa metálica a uma temperatura apropriada aos objetivos da pesquisa, obtendo-se, desta forma, um vidro dopado com elementos/compostos químicos pré-determinados.

Pode-se, também, sintetizar a matriz vítreá dopada, partindo da composição química da matriz sem refundi-la, apenas, acrescentado o(s) dopante(s) na composição básica e fundir em seguida (metodologia 2). A metodologia adotada na síntetização de materiais vítreos depende, basicamente, dos objetivos da pesquisa, que no caso tratou-se do crescimento de nanocristais.

---

<sup>1</sup> Composição química líquida

Na sintetização de novos materiais vítreos, pode-se adotar metodologias diferentes, utilizando-se fornos com condições atmosféricas variáveis em carbono ou em gases inertes ou também, utilizando fornos de atmosferas controladas.

Na realização da pesquisa sintetizou-se as seguintes matrizes vítreas, pelo método de fusão, até obter-se uma que fosse adequada ao crescimento de nanocristais de  $CdS_xSe_{1-x}$ , CdS e CdSe e CdTe:

**Matriz A**

Foi sintetizada adotando a metodologia 2, utilizando um cadinho de alumina a uma temperatura de 1400°C em atmosfera rica em carbono devido à adição de grafite no interior do forno, com a composição química e os respectivos dopantes mostrados nas Tabela 3.1 e 3.2, respectivamente. O objetivo desta amostra era obter-se nanocristais de CdTe (Telureto de Cádmio) e CdSe (Seleneto de Cádmio).

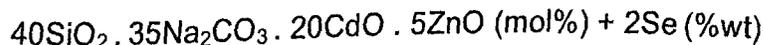
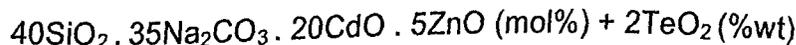
Tabela 3.1: Composição química da matriz A

Composição (mol%)	Ponto de Fusão (°C)	Mol (g)	Massa Inicial (g)	0,5 x massa inicial (g)
40 SiO <sub>2</sub>	1710	60,08	24,03 ± 0,01	12,02 ± 0,01
35 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	270	105,99	37,10 ± 0,01	18,55 ± 0,01
20 CdO	1430	128,39	25,68 ± 0,01	12,84 ± 0,01
5 ZnO	1975	81,37	4,08 ± 0,01	2,03 ± 0,01
Massa da Matriz			90,87 ± 0,01	45,44 ± 0,01

Tabela 3.2: Dopantes, que poderiam ser utilizados na matriz A.

Dopantes 2% em peso da matriz A (2%wt)	Ponto de Fusão (°C)	Mol (g)	Massa (g)
TeO <sub>2</sub>	733	143,59	0,91 ± 0,01
Se	221	78,96	0,91 ± 0,01

Observou-se que os vidros obtidos com as seguintes composições químicas tornaram-se higroscópicos:



Diante desta observação os referidos vidros mostraram-se inadequados ao estudo das suas propriedades ópticas.

**Matriz B**

Essa amostra foi fundida, no ar a 1400°C, em cadinho de alumina, sem a adição de dopantes e sua composição química é mostrada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Composição química da matriz B

Composição (mol%)	Ponto de Fusão (°C)	Mol (g)	Massa Inicial (g)	0,5 x Massa inicial (g)
40 SiO <sub>2</sub>	1710	60,08	24,03 ± 0,01	12,02 ± 0,01
45 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	270	105,99	47,69 ± 0,01	23,85 ± 0,01
10 CdO	1430	128,39	12,84 ± 0,01	6,42 ± 0,01
5 ZnO	1975	81,37	4,07 ± 0,01	2,03 ± 0,01
Massa da Matriz			88,63 ± 0,01	44,32 ± 0,01

O vidro obtido possuía a seguinte composição química 40SiO<sub>2</sub> . 45Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> . 10CdO . 5ZnO (mol%), sendo que nucleação, mostrando-se impróprio aos estudos visados pela pesquisa.

**Matriz C**

A composição química referente à matriz C, Tabela 3.4, foi fundida a uma temperatura de 1400°C, no ar, usando um cadinho de alumina.

Tabela 3.4: Composição química da matriz C

Composição (mol%)	Ponto de Fusão (°C)	Mol (g)	Massa Inicial (g)	0,5 x massa inicial (g)
40 SiO <sub>2</sub>	1710	60,08	24,03 ± 0,01	12,02 ± 0,01
40 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	270	105,99	42,40 ± 0,01	21,19 ± 0,01
10 CdO	1430	128,39	12,84 ± 0,01	6,42 ± 0,01
5 ZnO	1975	81,37	4,07 ± 0,01	2,03 ± 0,01
5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2072	101,96	5,10 ± 0,01	2,55 ± 0,01
Massa da Matriz			88,43 ± 0,01	44,22 ± 0,01

Observou-se que o vidro obtido com a composição química:  $40\text{SiO}_2 \cdot 40\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{CdO} \cdot 5\text{ZnO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  (mol%) apresentou nucleação, portanto não sendo utilizado como hospedeiro para o crescimento de nanocristais.

### Matriz D

Sintetizada utilizando um cadinho de alumina a uma temperatura de  $1400^\circ\text{C}$ , no ar, com a composição química mostrada na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Composição química da matriz D

Composição (mol%)	Ponto de Fusão ( $^\circ\text{C}$ )	Mol (g)	Massa (g)	0,5 x massa inicial (g)
40 $\text{SiO}_2$	1710	60,08	$24,03 \pm 0,01$	$12,02 \pm 0,01$
40 $\text{Na}_2\text{CO}_3$	270	105,99	$42,40 \pm 0,01$	$21,19 \pm 0,01$
5 $\text{CdO}$	1430	128,39	$6,42 \pm 0,01$	$3,21 \pm 0,01$
5 $\text{ZnO}$	1975	81,37	$4,07 \pm 0,01$	$2,03 \pm 0,01$
5 $\text{Al}_2\text{O}_3$	2072	101,96	$5,10 \pm 0,01$	$2,55 \pm 0,01$
5 $\text{B}_2\text{O}_3$	450	69,62	$3,48 \pm 0,01$	$1,74 \pm 0,01$
Massa da Matriz			$85,49 \pm 0,01$	$42,74 \pm 0,01$

Observou-se que o vidro obtido com a composição química  $40\text{SiO}_2 \cdot 40\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{CdO} \cdot 5\text{ZnO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  (mol%) adquiria uma aparência de cerâmica quando resfriado. Esse problema foi contornado, em parte, ao se aquecer uma chapa até uma certa temperatura e verter a matriz sobre a mesma. Mesmo com esse procedimento, após alguns dias a matriz mostrava-se fosca e apresentava higroscópia. Dessa forma a referida amostra, também, não foi utilizada para o crescimento de nanocristais.

### Matriz E

Sintetizada adotando a metodologia 2, utilizando um cadinho de alumina a uma temperatura de  $1400^\circ\text{C}$  em atmosfera rica em carbono devido à adição de grafite no interior do forno, com a composição química e os respectivos dopantes mostrados nas Tabela 3.6 e 3.7, respectivamente. O objetivo desta amostra era obter-se nanocristais de  $\text{CdTe}$  (Telureto de Cádmio) e  $\text{CdSe}$  (Seleneto de Cádmio)

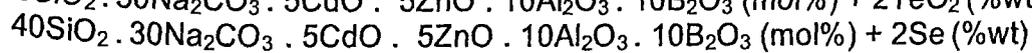
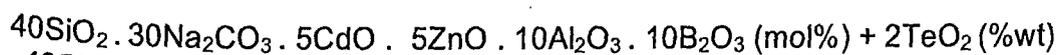
Tabela 3.6: Composição química da matriz E

Compostos (mol%)	Ponto de Fusão (°C)	Mol (g)	Massa (g)	0,5 x massa inicial (g)
40 SiO <sub>2</sub>	1710	60,08	24,03 ± 0,01	12,01 ± 0,01
30 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	270	105,99	31,79 ± 0,01	15,89 ± 0,01
5 CdO	1430	128,39	6,42 ± 0,01	3,21 ± 0,01
5 ZnO	1975	81,37	4,07 ± 0,01	2,03 ± 0,01
10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2072	101,96	10,19 ± 0,01	5,10 ± 0,01
10 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	69,62	6,96 ± 0,01	3,48 ± 0,01
Massa da Matriz			83,47 ± 0,01	41,73 ± 0,01

Tabela 3.7: Dopantes que foram utilizados na matriz E

Dopantes 2% em peso da matriz E (2%wt)	Ponto de Fusão (°C)	Mol (g)	Massa (g)
TeO <sub>2</sub>	733	143,59	0,83 ± 0,01
Se	221	78,96	0,83 ± 0,01

Os vidros obtidos com as seguintes composições químicas não apresentaram higroscopia e também não nuclearam:



Diante destes fatos poderiam ser utilizados como hospedeiros para o crescimento de nanocristais de CdTe e CdSe.

### Matriz F

Sintetizada adotando a metodologia 2, utilizando um cadinho de alumina a uma temperatura de 1400°C em atmosfera rica em carbono devido à adição de grafite no interior do forno, com a composição química e os respectivos dopantes mostrados nas Tabela 3.8 e 3.9, respectivamente. O objetivo desta amostra era obter-se nanocristais de CdSSe.

Tabela 3.8: Composição química da matriz F

Composição (mol%)	Ponto de Fusão (°C)	Mol (g)	Massa (g)	0,5 x massa inicial (g)
40 SiO <sub>2</sub>	1710	60,08	24,03 ± 0,01	12,01 ± 0,01
30 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	270	105,99	31,79 ± 0,01	15,89 ± 0,01
5 CdS	1750	144,46	7,22 ± 0,01	3,61 ± 0,01
5 ZnO	1975	81,37	4,07 ± 0,01	2,03 ± 0,01
10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2072	101,96	10,19 ± 0,01	5,10 ± 0,01
10 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	69,62	6,96 ± 0,01	3,48 ± 0,01
Massa da Matriz			84,27 ± 0,01	42,13 ± 0,01

Tabela 3.9: Dopante utilizado na matriz F

Dopante 2% em peso da matriz E (2%WT)	Ponto de Fusão (°C)	Mol (g)	Massa (g)
Se	221	78,96	0,84 ± 0,01

Observou-se que o vidro sintetizado com a composição 40SiO<sub>2</sub> . 30Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> . 5CdS . 5ZnO . 10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 10B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol%) + 2Se (%wt) apresentou boa qualidade óptica. Tanto os vidros sintetizados através das matrizes E e F possuem em sua composição ZnO que pode favorecer o crescimento de pontos quânticos de ZnS e ZnSe (PERSANS, 2001). Para eliminar essa possibilidade sugeriu-se a seguinte matriz P.

### Matriz P

Sintetizada, utilizando um cadinho de platina a uma temperatura de 1400°C, no ar, com a composição química mostrada na Tabela 3.10.

Tabela 3.10: Composição química da matriz P.

Composição (mol%)	Ponto de Fusão (°C)	Mol (g)	Massa (g)	0,5 x massa inicial (g)
40 SiO <sub>2</sub>	1710	60,08	24,03 ± 0,01	12,01 ± 0,01
30 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	270	105,99	31,79 ± 0,01	15,89 ± 0,01
29 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	69,62	20,18 ± 0,01	10,09 ± 0,01
1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2072	101,96	1,02 ± 0,01	0,51 ± 0,01
Massa da Matriz			77,03 ± 0,01	38,51 ± 0,01

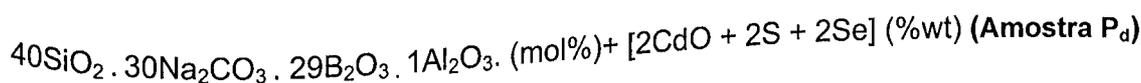
Observou-se que o vidro obtido com a composição  $40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 29\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  (mol%) apresentou transparência e ausência de higroscopia.

Doravante a matriz P será utilizada no desenvolvimento da pesquisa correspondente a esta dissertação, como hospedeira para o crescimento de nanocristais de CdS, CdSe, CdSSe e CdTe, dopando-se com os elementos representados na Tabela 3.11

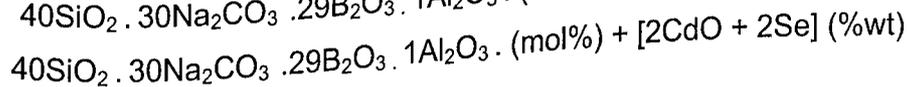
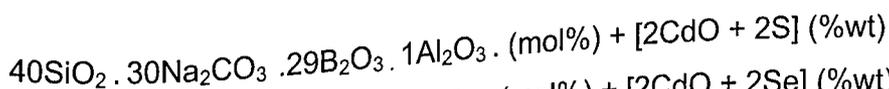
Tabela 3.11: Dopantes utilizados na matriz P.

Dopantes 2% em peso da matriz P(%wT)	Ponto de Fusão (°C)	Mol (g)
CdO	1500	128,41
Te	127,60	450
Se	217	78,96
S	119	256,48
TeO <sub>2</sub>	733	159,60
CdTe	1121	240,01

Obteve-se vidro dopado com a seguinte composição, utilizando a metodologia 1 em atmosfera rica em carbono visando o crescimento de nanocristais de CdSSe, ao ser submetida a determinados tratamentos térmicos apropriados:



Com as composições abaixo, não foi possível obter vidros de boa qualidade óptica, por cristalizarem-se.



Obtiveram-se, também vidros dopadas com as seguintes composições, utilizando-se a metodologia 1 em atmosfera rica em carbono visando ao crescimento de nanocristais de CdTe, ao serem submetidos a posteriores tratamentos térmicos apropriados:

## Capítulo 3 – Materiais e Métodos

$40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 29\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  (mol%) + [2CdTe] (%wt) (Amostra P1)

$40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 29\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  (mol%) + [2CdO + 2Te] (%wt) (Amostra P2)

$40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 29\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  (mol%) + [2CdO + 2TeO<sub>2</sub>] (%wt) (Amostra P3)

### 3.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Quando um material passa de um estado para outro, por exemplo, do sólido para o líquido, é necessário que receba energia (este processo é chamado de endotérmico) (DUARTE, 2000). 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.

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 3.1a) para o aquecimento da amostra a ser investigada (que será chamada, simplesmente de amostra) e para o aquecimento de uma amostra de referência (sendo esta chamada de referência), ambas colocadas em cadinhos (a uma quantidade de 5 a 10 mg) e inseridas no interior do forno.

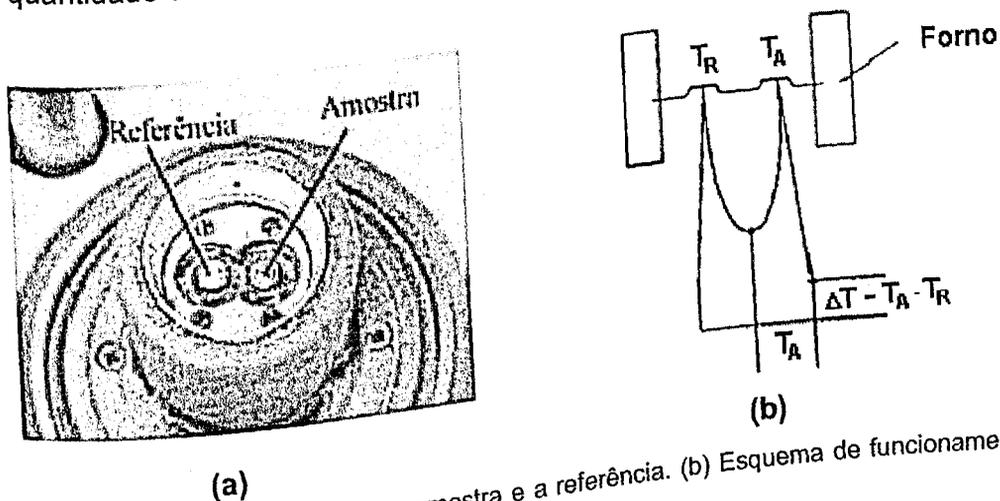


Figura 3.1: (a) Forno do DSC com a amostra e a referência. (b) Esquema de funcionamento do DSC (DUARTE, 2000).

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.3.1b), crescendo de forma linear no ciclo de aquecimento e



### 3.1.2.1 DSC e a Temperatura de Transição Vítea

Para o crescimento de nanocristais um dos primeiros parâmetros a ser determinado da matriz hospedeira é a temperatura de transição vítea ( $T_g$ ). Essa temperatura será a mínima na qual, deve-se realizar um tratamento térmico. Assim utilizando-se do DSC, obtém-se o primeiro parâmetro para o crescimento de nanocristais.

### 3.1.2.2 Determinação da Temperatura de Transição Vítea ( $T_g$ )

A Tabela 3.12 resume os valores de  $T_g$  para todas as amostras e as diferenças dos valores entre estes e o valor de  $T_g$  da amostra sem dopante (matriz P). As referidas curvas estão apresentadas na Figura 3.3.

Tabela 3.12: Valores de  $T_g$  obtidos através de DSC.

Especificação	Valor do $T_g$ (°C)	Diferença para o $T_g$ da matriz sem dopante (°C)
40 SiO <sub>2</sub> . 30 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . 29 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%) = Matriz P	486 ± 10	-
Amostra P <sub>d</sub>	483 ± 10	3
Amostra P1	492 ± 10	6
Amostra P2	485 ± 10	1
Amostra P3	479 ± 10	7

Observa-se que os valores de  $T_g$  das amostras P<sub>d</sub>, P1, P2 e P3 oscilam em torno do valor de  $T_g$  da matriz P. Assim, considerou-se que os dopantes praticamente não alteram o valor da temperatura de transição vítea da matriz P. Essas pequenas oscilações foram desprezadas, por estarem dentro da barra de erro das medidas.

Assim obtidos os valores de  $T_g$ , adotou-se 500°C, 550°C e 600°C como as temperaturas de tratamentos térmicos as quais as amostras P<sub>d</sub> foram submetidas, por intervalos de tempos crescentes, obtendo-se melhores resultados (resultados subjetivos através da mudança de coloração das amostras) quando submetidas a 550°C. Assim as amostras P1, P2 e P3 foram submetidas apenas a uma temperatura de tratamento, sendo esta igual a 550°C.

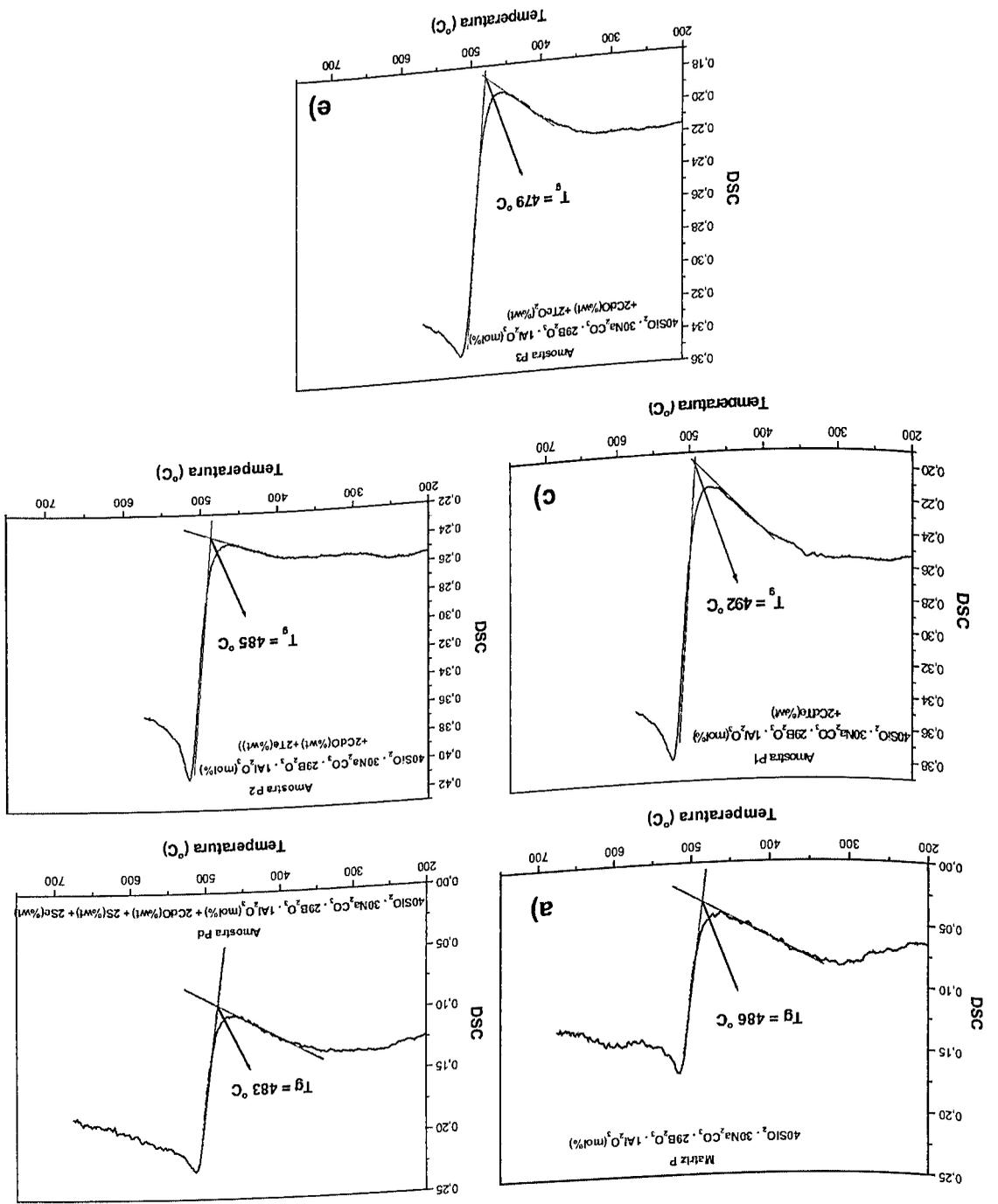


Figura 3.3: Curvas de DSC (a) da matriz P e das amostras (b) P<sub>d</sub>, (c) P<sub>1</sub>, (d) P<sub>2</sub> e (e) P<sub>3</sub>.

3.1.2.3 Tratamentos Térmicos para Crescimento de Nanocristais

As amostras  $P_d$  foram submetidas aos seguintes tratamentos térmicos, visando o crescimento de nanocristais de CdSSe: 500°C, 550°C e 600°C por intervalos de tempo de 1h até 24h. Já amostras P1, P2 e P3 foram submetidas, apenas, a 550°C por intervalos crescentes similares ao tratamento anterior, para crescimento de nanocristais de CdTe.

Através das Figuras 3.4, 5 e 6 verifica-se mudanças de coloração de amostras submetidas a determinados tratamentos térmicos.

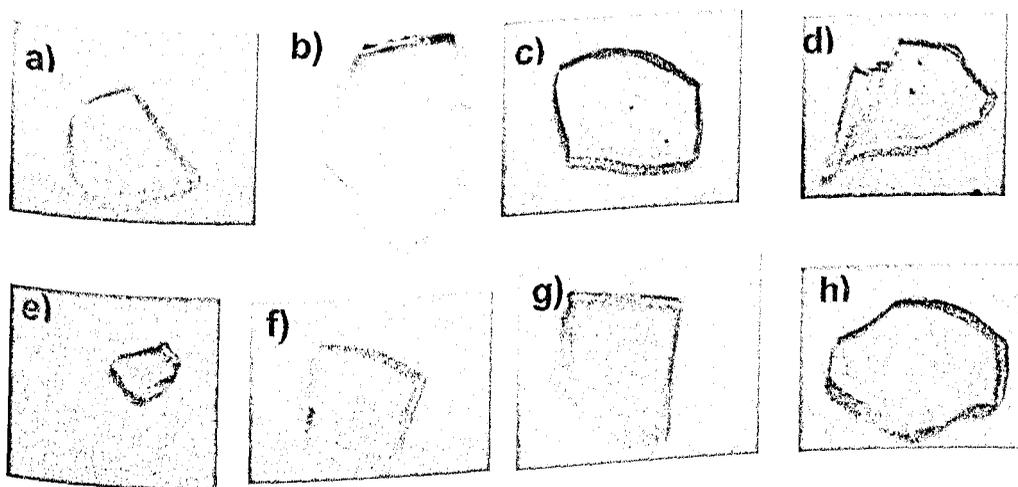


Figura 3.4: Fotografia da matriz P e de amostras  $P_d$  (b) sem tratamento térmico e submetidas a 550°C por (c) 1h, (d) 2h, (e) 3h, (f) 5h, (g) 6h e (h) 7h.

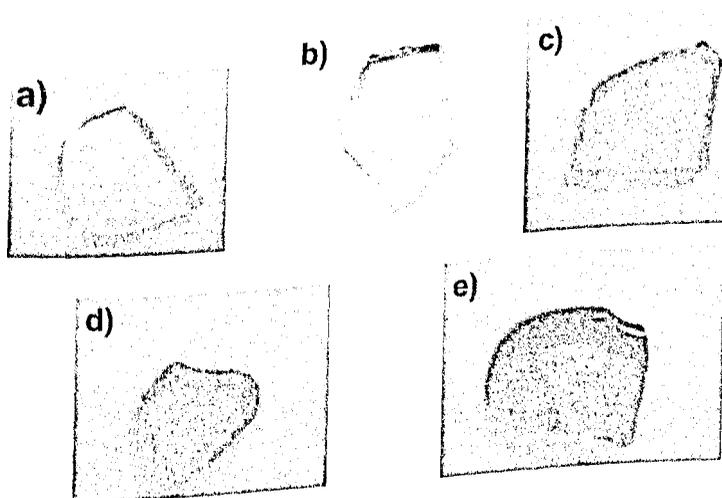


Figura 3.5: Fotografia da matriz P e de amostras  $P_d$  (b) sem tratamento térmico e submetidas a 600°C por (c) 1h, (d) 14h e (e) 16h.

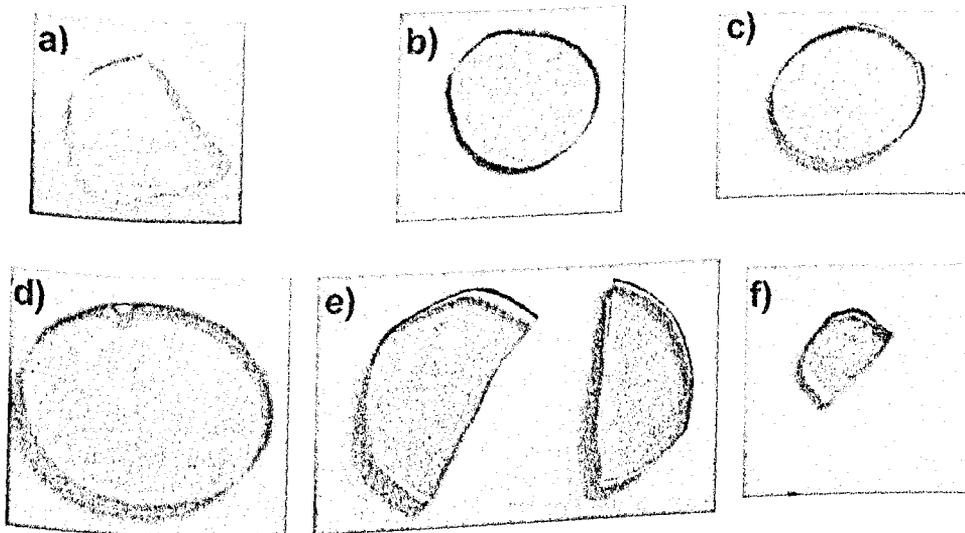


Figura 3.6: Fotografias da matriz P e de amostra P1 (b) sem tratamento térmico e submetidas a 550°C por (c) 1h, (d) 2h, (e) 4h e (f) 5h.

As constatações, quanto à mudança de coloração das amostras, dão indícios do crescimento de nanocristais nas matrizes vítreas previamente dopadas ao serem submetidas aos referidos tratamentos térmicos apropriados devido à evolução para maiores comprimentos de ondas de absorção. Esse tipo de constatação, mesmo sendo subjetiva, é de fundamental importância pois dá indícios de crescimento de nanocristais na matriz vítrea dopada.

### 3.2 Caracterização Óptica

#### 3.2.1 Absorção Óptica (AO)

Determinadas substâncias absorvem ou emitem luz de uma determinada frequência. A absorção de uma onda eletromagnética, por algum tipo de material, é um problema complicado que requer cálculos matemáticos extensos e o uso da mecânica quântica, mas as idéias fundamentais são fáceis de entender. Quando uma onda eletromagnética incide sobre um átomo, tanto o campo elétrico como o campo magnético da onda interage com os seus elétrons.

A depender da frequência dessa onda eletromagnética, alguns fenômenos podem acontecer, como por exemplo, transições eletrônicas, vibrações, dentre outros. Na Figura 3.7, tem-se o espectro eletromagnético com os respectivos comprimentos de ondas/frequência e os fenômenos relacionados.

Como uma ferramenta de análise de propriedades ópticas a *Absorção Óptica*, em um material homogêneo, pode ser compreendida em termos bastante simples. A atenuação da luz atravessando um material de espessura  $x$  (em cm) é dada pela expressão:

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (3.1)$$

onde  $I$  é a intensidade da luz transmitida,  $I_0$  a intensidade incidente e  $\alpha$  o coeficiente de absorção linear (em  $1/\text{cm}$  ou  $\text{cm}^{-1}$ ). Este coeficiente é tipicamente dependente do comprimento de onda e da temperatura e unicamente define o alcance da absorção óptica. O coeficiente de absorção  $\alpha$  tem como unidade  $\text{cm}^{-1}$  pois a exponencial é adimensional. Sendo assim, como  $x$  está em cm,  $\alpha$  deve ter como unidade  $1/\text{cm}$ .

Na realização de medidas de absorção óptica, utiliza-se um aparelho denominado espectrofotômetro, que pode registrar a absorção como uma porcentagem da transmissão ( $I/I_0 \times 100$ ), ou pode simplesmente registrar absorção, ambas obedecendo a uma lei denominada Lei de Beer-Lambert.

A lei de Beer-Labert é definida da seguinte forma:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{(-\alpha x)} \quad (3.2)$$

Onde,  $T$  é a transmitância do material. Pode-se definir uma outra grandeza, denominada absorbância, representada, matematicamente:

$$A = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (3.3)$$

Usando a definição de transmitância, pode-se reescrever a equação 3.3 como:

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (3.4)$$

## Capítulo 3 – Materiais e Métodos

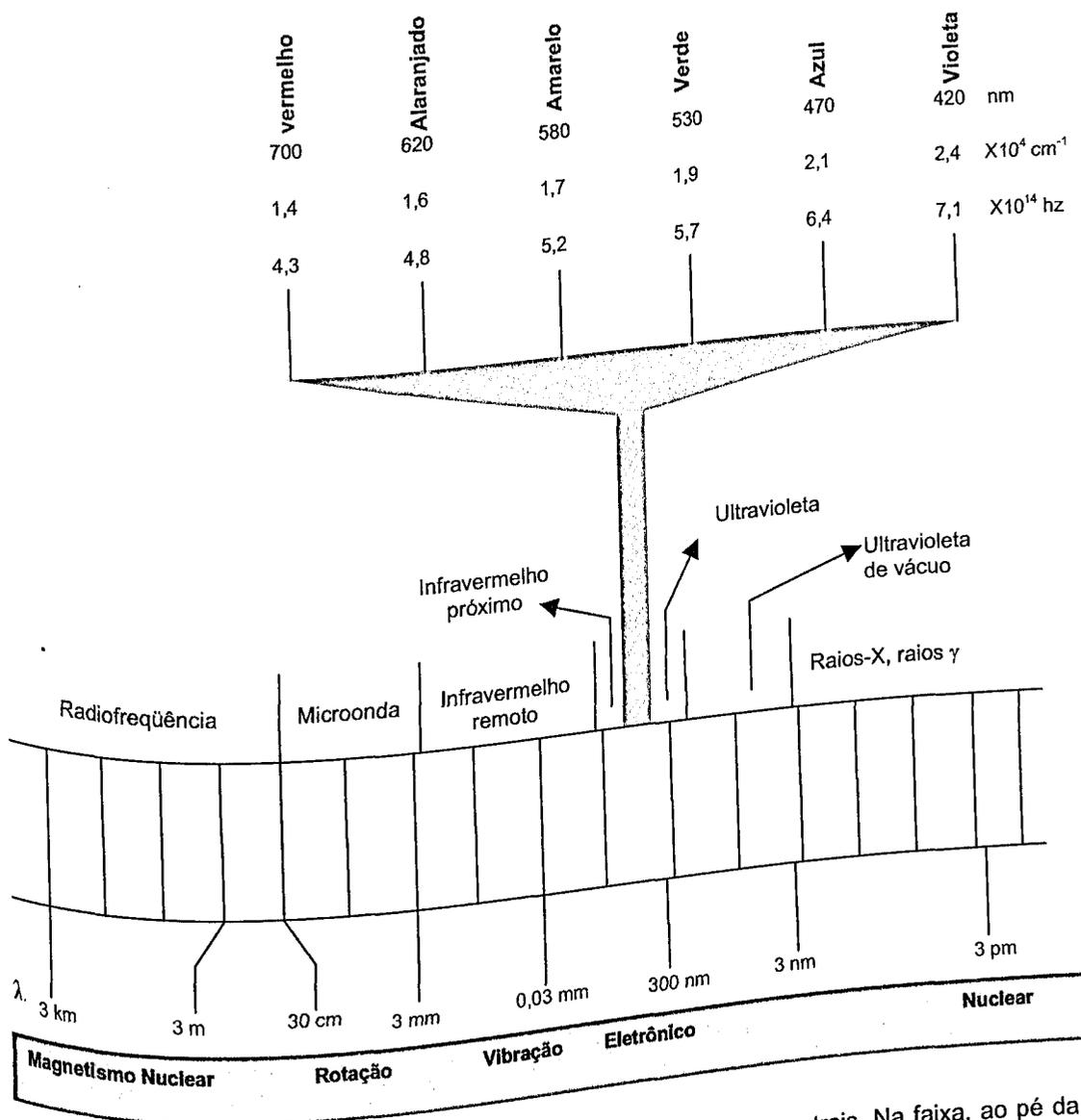
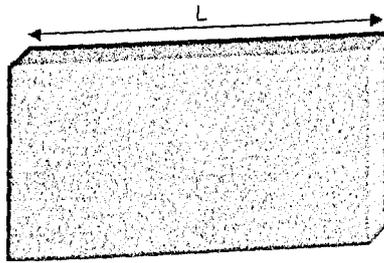


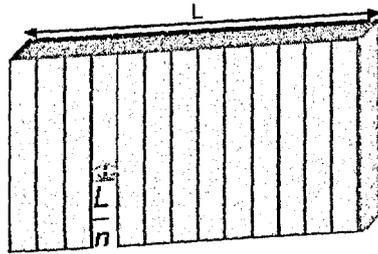
Figura 3.7: Espectro eletromagnético e classificação das regiões espectrais. Na faixa, ao pé da figura, estão os tipos de transições que absorvem ou emitem nas diversas regiões (ATKINS, 1999).

### 3.2.1.1 Demonstração da Lei de Beer-Lambert

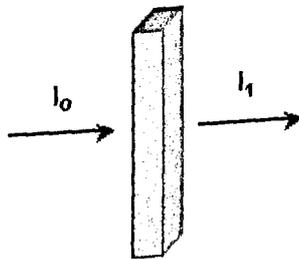
Realiza-se agora uma breve demonstração da Lei de Beer-Lambert, a qual baseou-se no artigo "The Beer-Lambert Law Revisited" (LYKOS, 1992). Com essa demonstração, a exponencial da Equação 3.2 aparece de forma natural, como uma consequência da demonstração. Para dar início, considera-se um bloco, de comprimento  $L$ , feito de material homogêneo e que seja translúcido.



Divide-se L em "n" pedaços. Dessa forma cada qual terá uma espessura  $\frac{L}{n}$ .



Considere-se um feixe de luz, monocromático, incidindo perpendicularmente em um pedaço desse material. Conhece-se a intensidade da luz antes de passar pela amostra, dada por  $I_0$  e também após passar pela amostra,  $I_1$ .



A quantidade de luz absorvida pelo material será dada por:

$$I_0 - I_1 \tag{3.5}$$

Ignoram-se as perdas devidas à reflexão e a espalhamento.

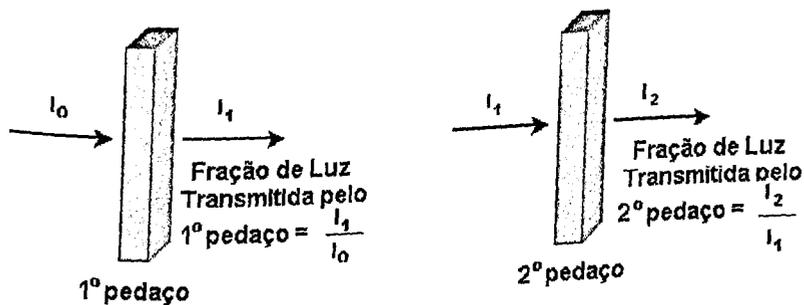
A fração de luz absorvida  $f$ , por um dos pedaços do material, é dada por:

$$f = \frac{I_0 - I_1}{I_0} \tag{3.6}$$

$$f = 1 - \left( \frac{I_1}{I_0} \right) \tag{3.7}$$

Pode-se assumir que  $f$  é proporcional à espessura da amostra e que a constante de proporcionalidade, seja uma característica do material. Sendo que a mesma depende do comprimento de onda e da temperatura, pois é o coeficiente de absorção, definido anteriormente. Analisando a equação percebe-se que a fração,  $I_1/I_0$ , é a quantidade de luz transmitida pelo material. Isso acontece, pois ao somar-se a quantidade de luz absorvida com a quantidade transmitida, obtém-se 1.

Analisando cada pedaço do material, tem-se:



Generalizando percebe-se que a fração de luz transmitida pela amostra, será

$$\frac{I_n}{I_0} \tag{3.8}$$

Fazendo os pedaços ficarem cada vez mais finos, tem-se que a fração de luz transmitida, por cada pedaço do material, pode ser escrita como

$$\frac{I_n}{I_{n-1}} = 1 - f \tag{3.9}$$

onde  $n$  para o primeiro pedaço vale 1, para o segundo 2 e assim por diante.

Fazendo para todos os pedaços, tem-se:

$$(1-f)(1-f)\dots(1-f) \tag{3.10}$$

$$(1-f)^n = \frac{I_n}{I_0} \tag{3.11}$$

A Equação 3.11 fornece a fração total de luz transmitida, através do bloco.

Como  $f$  é proporcional à espessura de cada pedaço  $\frac{L}{n}$  e sendo  $\alpha$  a constante de proporcionalidade, tem-se:

$$f = \alpha \frac{L}{n} \quad (3.12)$$

Substituindo a Equação 3.12 na Equação 3.11, tem-se:

$$\frac{l_n}{l_o} = \left(1 - \alpha \frac{L}{n}\right)^n \quad (3.13)$$

Definindo-se:  $-\alpha \frac{L}{n} = \frac{1}{m} \quad n = (-\alpha L)m \quad (3.14)$

$$\frac{l_n}{l_o} = \left(1 + \frac{1}{m}\right)^{(-\alpha L)m} \quad (3.15)$$

$$\frac{l_n}{l_o} = \left[\left(1 + \frac{1}{m}\right)^m\right]^{-\alpha L} \quad (3.16)$$

Define-se uma função  $b$  e utilizam-se vários valores de  $m$ . Dessa forma pode-se verificar para que valores  $b$  tende, quando  $m$  aumenta muito (Tabela 3.13).

$$b = \left(1 + \frac{1}{m}\right)^m \quad (3.17)$$

Tabela 3.13: Alguns valores de  $m$  e os respectivos valores para  $b$ .

$e = 2,718281828$	
$m$	$b$
10	2,593742460
100	2,704813829
1000	2,716923932
10000	2,718145927
100000	2,718268237

Para facilitar a verificação, pode-se usar um programa matemático e com isso observar qual o limite de  $b$ , quando  $m$  tende para o infinito. Neste caso, usou-se o Maple 7 e o resultado pode ser visualizado abaixo, além dos comandos dados para a obtenção do mesmo.

```
> restart;
> evalf(exp(1));
2.718281828
> b := (1+1/m)^m;
b := (1 + 1/m)^m
> c := limit(b, m=infinity);
c := e
> evalf(c);
2.718281828
```

Assim quando  $m$  tende para o infinito,  $b$  tende para o valor do logaritmo neperiano. Fazer  $m$  tender ao infinito, corresponde a fazer  $n$  tender ao infinito, que corresponde a tornar os pedaços cada vez mais finos.

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{m}\right)^m = e \quad (3.18)$$

Então a fração total de luz transmitida, Equação 3.16, torna-se:

$$\frac{I_n}{I_o} = e^{-\alpha L} \quad (3.19)$$

Normalmente, encontra-se o coeficiente de absorção  $\alpha$  em termos da absorbância, cuja relação com o mesmo é dada por:

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{I_o}{I} = \frac{2,303}{x} \log \frac{I_o}{I} = \frac{2,303}{x} A \quad (3.20)$$

Na absorção óptica, pode-se ter a absorbância (A) ou densidade óptica em função do comprimento de onda ou em função da energia dos fótons incidentes. A relação entre a energia e o comprimento de onda ou entre a energia e o número de onda pode ser encontrada no apêndice B.

### 3.2.1.2 Absorção Óptica em Vidros

Particularmente, como características gerais de vidros à base de óxidos, como os borossilicatos relatados nesta Dissertação, todos apresentam um mínimo de absorção na região do *visível (VIS)* e *infravermelho (IR)* próximo. Com isso qualquer absorção que surgir nessas regiões, será em função do crescimento de nanocristais ou da introdução de dopantes.

A mudança de coloração do vidro constitui-se, como já visto, em uma das maneiras de acompanhar-se a ocorrência de crescimento de nanocristais.

#### (a) Espectroscopia de Absorção Óptica no Ultravioleta (UV)

A absorção na região do UV em vidros silicatos surge devido a três fontes principais:

- (i) Absorção intrínseca das excitações eletrônicas da rede Si-O;
- (ii) Absorção a partir da introdução de cátions formadores, modificadores ou intermediários vítreos;
- (iii) Absorção resultante da presença de impurezas, particularmente de íons de metais de transição.

#### (b) Espectroscopia de Absorção Óptica no Visível (VIS)

Os alcances das ligações em vidros à base de óxidos são suficientemente largos, de forma que os *band gaps* fundamentais situam-se no *UV* distante, com somente pequenas contribuições estendendo-se na região do visível. Desta forma a absorção nesta região reduz-se consideravelmente, podendo haver tão somente a contribuição da ação de impurezas na absorção, como por exemplo os nanocristais.

#### (c) Espectroscopia de Absorção Óptica no Infravermelho (IR)

Grupos de moléculas de materiais vítreos têm um certo número de modos de vibração característicos, determinados pelas massas dos átomos constituintes, das forças interatômicas e dos arranjos geométricos. As vibrações modificam o momento de dipolo elétrico levando à absorção de ondas eletromagnéticas no intervalo de

## Capítulo 3 – Materiais e Métodos

10000 – 100  $\text{cm}^{-1}$ , isto é, 1 - 100  $\mu\text{m}$  correspondendo ao domínio da *Espectroscopia IR*.

Vidros contendo traços de água absorvem fortemente a radiação, *IR*, na região espectral de 2700 – 4500 nm (3700 – 2250  $\text{cm}^{-1}$ ). Estas bandas são usadas correntemente para análise quantitativa do conteúdo de água em vidros, a qual está geralmente presente na forma de grupos hidroxil (NASCIMENTO, 2000).

### 3.2.1.3 Absorção Óptica em Vidros Dopados com Nanocristais Semicondutores

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

- 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 raios 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 largura de banda constante, pode-se concluir que houve um crescimento do tamanho médio dos raios dos nanocristais iniciais como também aumento da densidade destes em função dos tratamentos térmicos sucessivos;
- c) Quando a BAO desloca-se para comprimentos de ondas crescentes ou não, mantendo a mesma intensidade ou não e a largura de banda aumenta, pode-se concluir que aumentou a distribuição de tamanhos de nanocristais em torno de um raio médio, que absorvem em energia bem

próxima, formando uma banda de absorção, relativamente, mais larga também, em função de tratamentos térmicos;

- d) Quando a BAO desloca-se para comprimentos de ondas crescentes ou não, mantendo a mesma intensidade ou não e aparece uma nova banda de absorção vizinha ou não 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 e várias outras poderão ser confirmadas, utilizando-se cálculos teóricos.

### 3.2.2 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. Consistindo na análise das características da radiação emitida por um material, obtém-se uma série de informações, como por exemplo, estrutura eletrônica, processos envolvidos na recombinação de portadores, qualidade de interface<sup>2</sup>, entre outros.

Na fotoluminescência o material é iluminado por uma luz, de uma certa frequência e emite luz de frequência diferente (tipicamente, mas nem sempre, a frequência emitida é inferior à de excitação). Dessa forma, basicamente o nome fotoluminescência significa: emissão de luz (luminescência) induzida por fótons. Esse processo pode ser resumido, basicamente, em outros três processos "elementares":

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

<sup>2</sup> O estudo de interface, através de fotoluminescência, é muito utilizado no estudo de heteroestruturas

### Capítulo 3 – Materiais e Métodos

A Figura 3.8, 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.

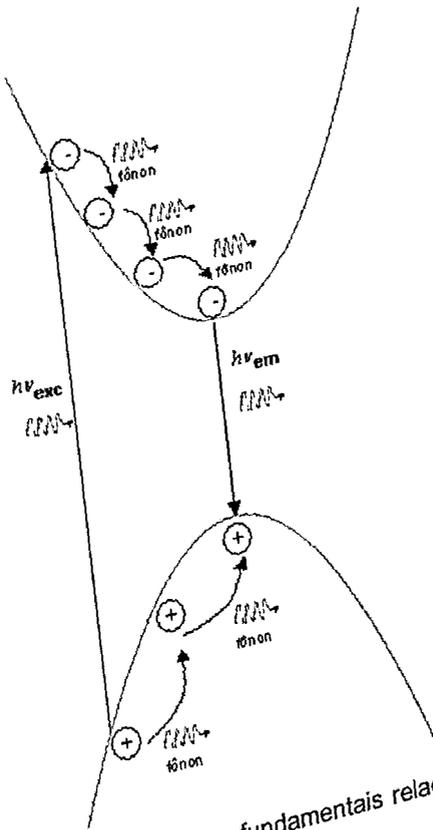


Figura 3.8: Representação gráfica dos aspectos fundamentais relacionados ao processo de PL (FILHO, 1993).

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<sup>3</sup> no espaço de momentos. Por este processo o semiconductor é levado a um estado excitado (FILHO, 1993; SALES, 2003). 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 em busca do equilíbrio é a relaxação intra-banda por emissão de fônons ópticos e acústicos 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 (JACAK, 1997).

<sup>3</sup> Como nesta dissertação os semicondutores são de "gap" direto vamos, nos restringir aos fenômenos luminescentes para este tipo de semiconductor.

## 3.2.2.1 Processos de Recombinação na Fotoluminescência

A 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 3.9) e no segundo caso, pode-se obter informação da energia de ligação dos estados gerados por impurezas e/ou defeitos.

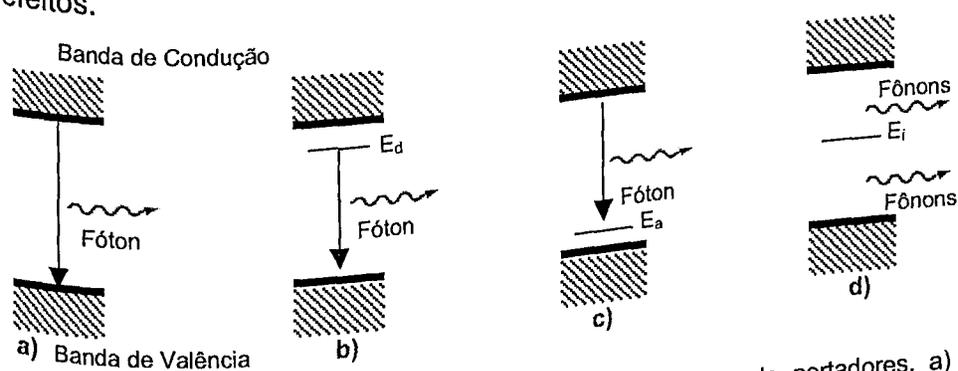


Figura 3.9: (a-d) Possíveis maneiras para a recombinação radiativa de portadores. a) Recombinação banda a banda; b) Recombinação através de um nível doador c) Recombinação através de um nível receptor; d) Recombinação não-radiativa através de um nível intermediário (FILHO, 1993).

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.

Na discussão, feita acima, desprezou-se completamente a interação Coulombiana existente entre os portadores gerados. Esta interação é fundamental e se manifesta de forma bastante acentuada, principalmente a baixa temperatura. A atração Coulombiana entre o par e-h age no sentido de formar um átomo hidrogenóide, o qual como já foi visto denomina-se éxciton e que corresponde ao verdadeiro estado excitado do semiconductor. Caso tivesse sido considerada a formação de éxcitons, a Figura 3.9 se modificaria um pouco e assim ter-se-ia uma nova rota de recombinação radiativa, ficando a mesma da seguinte forma:

## Capítulo 3 – Materiais e Métodos

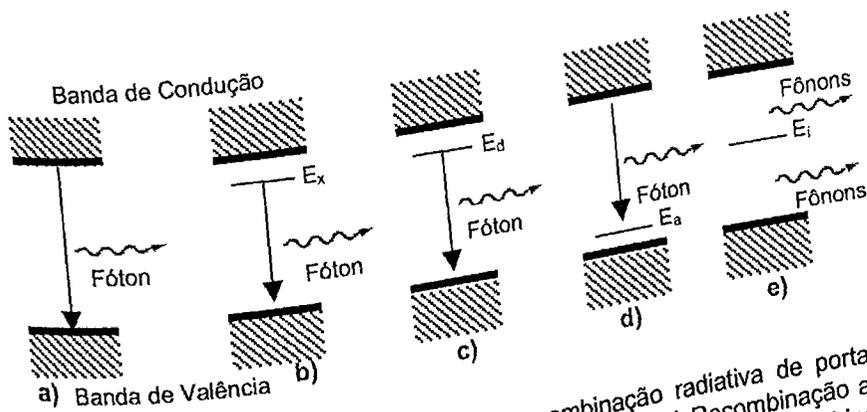


Figura 3.10: (a-d) Possíveis maneiras para a recombinação radiativa de portadores. a) Recombinação banda a banda; b) Recombinação excitônica; c) Recombinação através de um nível doador d) Recombinação através de um nível receptor; e) Recombinação não-radiativa através de um nível intermediário (FILHO, 1993).

### 3.2.2.2 Fotoluminescência e os Nanocristais Semicondutores

O mesmo comportamento esperado para as bandas de AO, deve acontecer para as bandas de PL. Assim espera-se que à medida que o tempo de tratamento aumenta, as bandas de PL se desloquem para maiores comprimentos de onda. Isso se deve à diminuição dos efeitos de confinamento quântico com o consequente aumento de tamanho do nanocristal.

Normalmente, ao realizar-se medidas de PL em função da temperatura, observa-se que com o aumento da medida que a temperatura aumenta os picos ficam com menor resolução, pois ocorre uma diminuição na emissão radiativa com um aumento dos fônons (vibração da rede).

### 3.2.3 Espectroscopia Raman

O chamado "Espalhamento Raman", efeito descoberto pelo físico indiano Chandrasekhar Raman é descrito no artigo por ele publicado na revista Nature, em 1928, com co-autoria de K. S. Krishnan (BATISTA, 1993; FÍSICA.UFC).

Quando um gás, um líquido ou um sólido é iluminado por uma fonte de luz suficientemente potente (laser, por exemplo), observa-se no espectro da luz espalhada não apenas linhas da frequência,  $\omega_0$ , da própria fonte, mas também de frequências maiores ou menores do que  $\omega_0$ .

Pode-se considerar dois tipos de espalhamento. Se a molécula, no choque, se comporta como uma esfera rígida, sem movimentos internos, o fóton espalhado conserva praticamente toda a energia inicial. Esse tipo de espalhamento é chamado de "**espalhamento elástico**" e é o mais comum quando fótons incidem sobre moléculas.

No entanto, as moléculas podem não se comportar como uma esfera rígida. Nesse caso, alguns fótons, ao se chocarem com uma molécula, podem dar início a algum movimento dos átomos da mesma. Em termos mais técnicos, o fóton "excita" a molécula, cedendo-lhe parte de sua energia inicial. A energia do fóton, depois do espalhamento, é menor que a inicial, pois parte dela foi usada para excitar a molécula. Esse é um "**espalhamento inelástico**", com troca de energia entre o fóton e a molécula.

Os fótons incidentes, em sua grande maioria, são espalhados elasticamente por **espalhamento Rayleigh**.

Alguns fótons, porém, podem excitar um modo de vibração da molécula (ou vários modos), perdendo energia no processo. Depois desse espalhamento **inelástico**, a molécula passa a vibrar e o fóton emitido tem uma frequência diferente do fóton incidente. Esse é o **espalhamento Raman** (ou **efeito Raman**). Nem todo modo de vibração de uma molécula pode produzir espalhamento Raman. Os que podem são chamados de *modos ativos* e os que não podem são ditos *inativos*.

## Capítulo 3 – Materiais e Métodos

### 3.2.3.1 Interação da Luz com as Vibrações Moleculares

Supondo-se que cada modo normal de vibração só tem dois estados (níveis de energia) possíveis, o mais baixo corresponde simplesmente a uma molécula parada, sem vibrar, logo, com energia  $E_0 = 0$ . Esse é o chamado **estado fundamental** da vibração molecular. O outro nível corresponde à energia  $E_1$  que a molécula tem quando está vibrando em um de seus modos normais. Esse será o **estado excitado**, conforme visto na Figura 3.11.

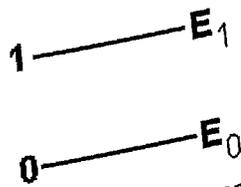


Figura 3.11: Representação esquemática dos níveis de energia de uma molécula (FISICA. UFC).

Incidindo um fóton sobre a molécula e fazendo com que o mesmo fóton tenha energia igual a  $E_1$ , este será absorvido, como mostra Figura 3.12

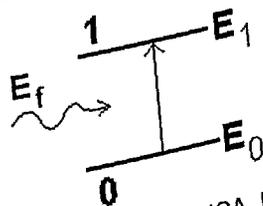


Figura 3.12: Absorção de luz por uma molécula (FISICA. UFC).

O que acontece no espalhamento Raman é que, o fóton incidente tem uma energia  $E_f$  muito maior que a energia  $E_1$ .

Ao incidir-se sobre a molécula, o fóton pode excitá-la (excitação eletrônica, por exemplo) a um estado cuja energia  $E_v$  é muito maior que a energia  $E_1$  do modo de vibração, conforme a Figura 3.13.

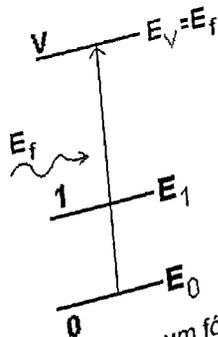


Figura 3.13: Molécula em um nível após absorver um fóton (FISICA. UFC).

### Capítulo 3 – Materiais e Métodos

Assim, a molécula pode, por exemplo, voltar ao estado fundamental (0), emitindo um fóton com a mesma energia do fóton incidente, sendo que o mesmo fóton incidente foi simplesmente espalhado, sem perder nada de sua energia inicial (**espalhamento Rayleigh**). Como também ela pode não retornar ao estado fundamental, decaindo para o estado vibracional (1), com energia  $E_1$ . O fóton que é emitido, terá sua energia diminuída para  $E_f - E_1$ . A molécula e sua vibração absorveram um pouco da energia do fóton. Esse é um tipo de **espalhamento Raman**.

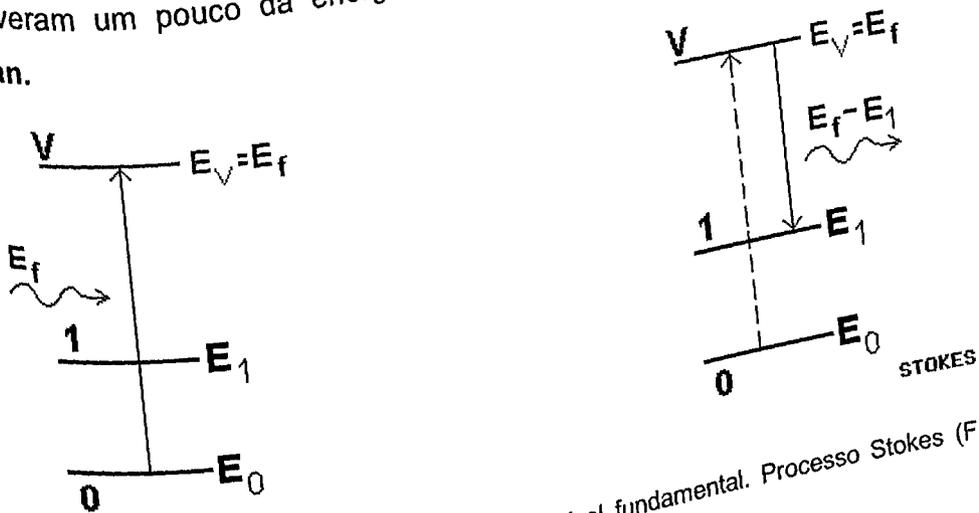


Figura 3.14: Transição do nível excitado para o nível fundamental. Processo Stokes (FISICA.UFC).

Outra possibilidade é a molécula já estar vibrando com energia  $E_1$ , quando o fóton incidir-se sobre ela, levando-a a uma energia bem mais alta  $E_{V'}$ , de onde decai para o estado fundamental (0). No processo, um fóton de energia  $E_f + E_1$  é emitido.

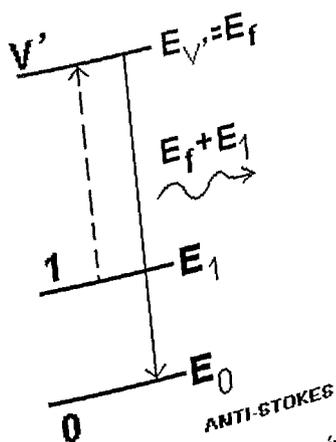


Figura 3.15: Transição do nível excitado para o nível fundamental. Processo Anti-Stokes (FISICA.UFC).

Portanto, o processo Raman pode produzir fóton com energia maior ou menor que a energia do fóton incidente. Quando a energia do fóton diminui, gerando uma vibração da molécula, o processo é chamado de **Stokes**. Caso a energia, absorvendo energia de vibração da molécula, o processo é chamado de **Anti-Stokes**.

A probabilidade de ocorrência de processos do tipo Stokes é maior do que tipo Anti-Stokes, porque à temperatura ambiente, o número de moléculas que estão no estado fundamental é muito maior que o de moléculas já excitadas termicamente. Na Figura 3.16 tem-se um gráfico onde se visualizam o espalhamento Rayleigh, o espalhamento Stokes e o espalhamento Anti-Stokes.

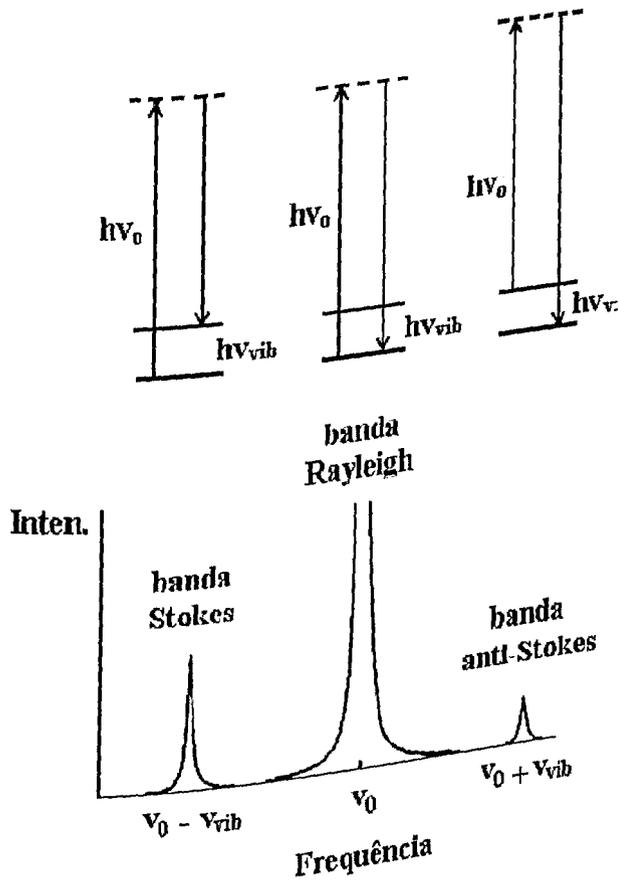


Figura 3.16: Efeito Raman: radiação eletromagnética com frequência  $\nu_0$  é espalhada por uma amostra: sem perda de energia (banda Rayleigh) ou inelasticamente, com a qual modos vibracionais são excitados (banda Stokes) ou modos vibracionais previamente excitados podem ser reprimidos (banda anti-Stokes) (RODELLA, 2001).

### 3.2.3.2 Espalhamento Raman e os Nanocristais

Na síntese de nanocristais baseados em uma liga ternária surge um problema com relação à evolução das bandas seja de absorção, seja de fotoluminescência. Esse problema se deve ao fato do gap dessas ligas ternárias depender da concentração de dopante. Podendo acontecer das bandas, de AO ou PL, evoluírem simplesmente pela variação da concentração do mesmo e não pelo crescimento dos nanocristais.

Assim o espalhamento Raman pode ser utilizado para determinar essa concentração de dopante e caso permaneça fixa com o passar dos tempos de tratamento, assegura-se que a evolução das bandas deve-se ao crescimento de nanocristais. Além disso em um espectro de Raman, de uma liga ternária, deve-se observar dois picos. Por exemplo, ao se crescer nanocristais de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ , no espectro Raman deve-se observar um pico devido ao CdS-like e outro pico devido ao CdSe-like. O primeiro por volta de  $300\text{ cm}^{-1}$  e o segundo por volta de  $200\text{ cm}^{-1}$ .

A obtenção da concentração de dopantes através de um espectro Raman é feita, assumindo que a dependência da frequência dos modos, CdS-like e CdSe-like, com a concentração de dopante é a mesma do semiconductor “bulk” (TU, 1991). Dessa forma assume-se que a redução de tamanho, ou seja, a passagem do semiconductor “bulk” para nanocristal não altera essa dependência. Normalmente utiliza-se a diferença entre os dois modos, de forma a diminuir o erro na determinação de  $x$  (ROY, 1996).

Assim a determinação da concentração de dopantes pode ser feita, através da utilização da seguinte equação:

$$x = 0,020y - 1,29 \quad (3.21)$$

onde  $y$  é a diferença entre o CdS-like e o CdSe like (MIYOSHI, 1995). Um exemplo de espectro Raman para o  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  pode ser visualizado na Figura 3.17. Essa figura foi obtida através de medidas realizadas em uma amostra de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  sintetizada no LNMIS.

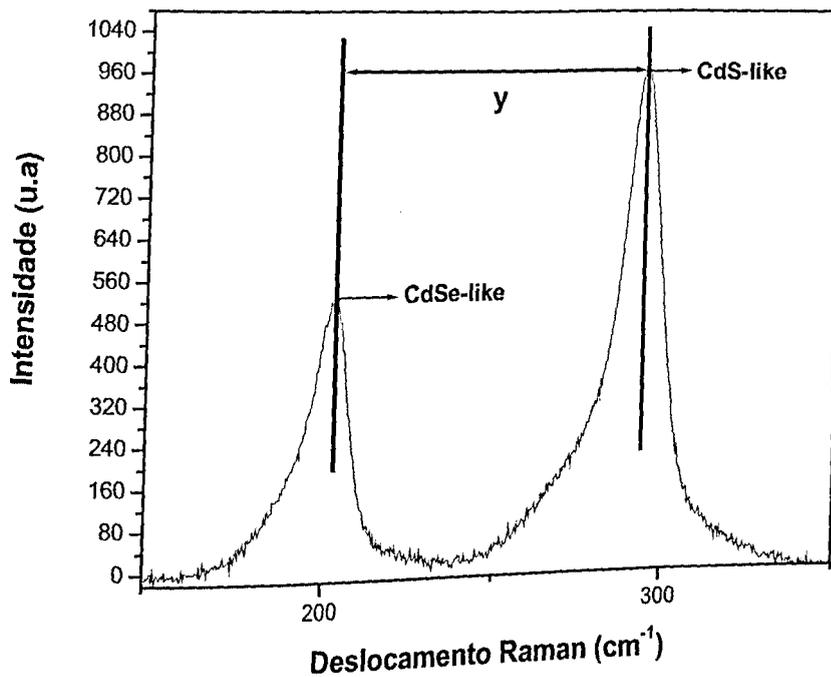


Figura 3.17: Exemplo de um espectro Raman para o  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  (LNMIIS).

Outra característica dos espectros Raman, para nanocristais, é a presença de uma assimetria no pico, causada pela contribuição dos fônons de superfície (MIYOSHI, 1995). Fônons de superfície podem ser causados por: impurezas ou imperfeições na interface do nanocristal, mistura de bandas de valência e desvio da simetria esférica (COMAS, 2002).

### 3.7 Referências Bibliográficas

- ATKINS, P.W. **Físico – Química Vol 2**. Rio de Janeiro: Livros Técnica e Científicos - LTC, 1999. 382p.
- BATISTA, G. M.C. **Síntese e Crescimento de Cristais de Iodato de Lítio e Caracterização por Espalhamento Ramam**. 1993. 60f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 1993.
- COMAS, F.; et al.: **Interface Optical Phonons in Spheroidal Dots: Raman Selection Rules**. Phys. Rev. B, v.65, p. 073303 - 073306, 2002.
- DUARTE, E. L. **Estudo de Fases Termotrópicas por Microscopia Óptica, Medidas de Densidade, Entálpicas e Espalhamento de Raio X**. 2000. 100f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo São Paulo, 2000.
- FILHO, F. O. P. **Estudos Óticos e Magneto-Óticos em Múltiplos Poços Quânticos com Dopagem Modulada**. 1993. 139f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.
- <http://www.fisica.ufc.br/raman/raman3.htm> ; Acesso em 11 de novembro de 2003.
- JACAK, L.; HAWRYLAK, P.; WÓJS, A. **Quantum Dots**. Berlin: Springer-Verlag, 1997. 176 p
- LYKOS, P. **The Beer-Lambert Law Revisited**. J. Chem. Educ, v.69, n.9, p. 730 - 732, 1992.
- MIYOSHI, T.; NAKATSUKA, T.; MATSUO, N. **Determination of Composition of CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> Microcrystals in Semiconductor Doped Glasses Using Raman Scattering**. Jpn. J. Appl. Phys, vol:34, n.4A, p. 1835 - 1836, 1995.
- NASCIMENTO, M. L. F. **Condutividade Elétrica de Vidros Boratos, Silicatos e Silício –Sulfatos com Íons Alcalinos**. 2000. 196f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2000.
- PERSANS, P, D.; et al.: **Zn Incorporation in CdS Nanoparticles in Glass**. Phys. Rev. B, v.63, p. 115320 - 115328, 2001.
- RODELLA, C. B. **Preparação e Caracterização de Catalisadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Suportados em TiO<sub>2</sub>**. 2001. 155f. Tese (Doutorado em Física) – Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo - Campus de São Carlos, São Carlos, 2001.

ROY, A.; SOOD, A. K. **Surface and Confined Optical Phonons in CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> Nanoparticles in a Glass Matrix.** Phys. Rev. B, v.53, n.18, p. 12127 - 12131, 1996.

SALES, F. V. **Estudo dos processos de transferência de energia em pontos quânticos auto-organizados de InAs/GaAs.** 2003. 114f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física (Núcleo de Física Aplicada), Universidade de Brasília, Brasília, 2003.

TU, A.; PERSANS, P. D. **Raman Scattering as a Compositional Probe of II-VI Ternary Semiconductor Nanocrystals.** Appl. Phys. Lett, v.58, n.14, p. 1506 - 1508, 1991.

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentam-se os resultados das caracterizações ópticas de nanocristais de  $CdS_xSe_{1-x}$  e  $CdTe$ , obtendo-se, desta forma, espectros de Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL) e Raman, em que através dos quais confirma-se o crescimento dos referidos nanocristais em matrizes vítreas à base de óxidos.

4.1 Espectros de Absorção Óptica

A caracterização através de Absorção Óptica é uma das maneiras mais rápidas para verificar se houve o crescimento de nanocristais, sendo que esta se dá através do acompanhamento da evolução da banda de absorção. Espera-se que, com o aumento do tempo de tratamento térmico, os nanocristais aumentem de tamanho e a banda de absorção se desloque para maiores comprimentos de onda ou menores energias (LIU, 1995). Outra maneira de verificar se houve crescimento de nanocristais é através da mudança de cor da matriz dopada, por isso torna-se interessante obter-se uma matriz de trabalho que seja transparente, não absorva na região do visível, antes de ser submetida a tratamentos térmicos apropriados.

Na Figura 4.1 são apresentados espectros de absorção da matriz P, tratada a  $550^\circ C$  por intervalos de tempos crescentes. A seta pontilhada indica uma troca de lâmpada do espectrofotômetro.

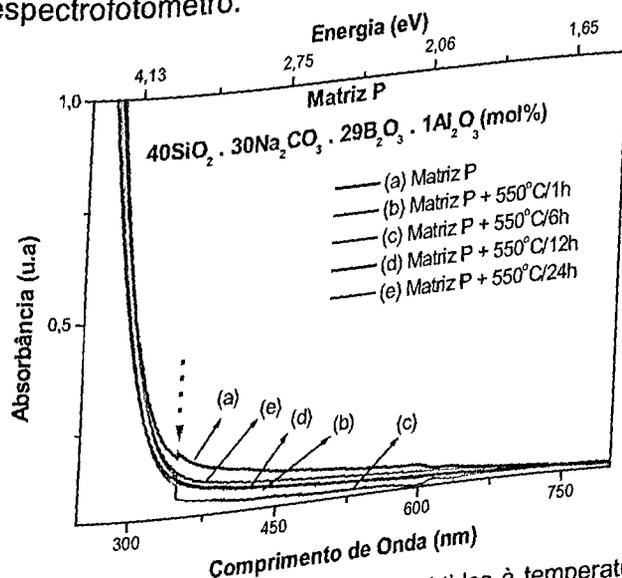


Figura 4.1: Espectros de Absorção Óptica da matriz P, obtidos à temperatura ambiente. A seta indica uma troca de lâmpada do espectrofotômetro.

## Capítulo 4 – Resultados e Discussões

Esses tratamentos foram realizados de forma a verificar a estabilidade, quanto à cristalização da matriz hospedeira.

Observa-se na Figura 4.1, que as amostras tratadas não apresentam nenhuma banda de absorção na região do visível. Desta forma, qualquer banda de absorção que surgir após tratamentos térmicos deve-se ao crescimento de nanocristais.

Na Figura 4.2 observa-se que, com o aumento dos tempos de tratamentos térmicos, inicialmente a banda de absorção não se desloca para comprimento de ondas maiores, mas aumenta a sua intensidade. Isso indica que o processo predominante nas primeiras horas de tratamento é o aumento da concentração de nanocristais (YUKSELICI, 2001).

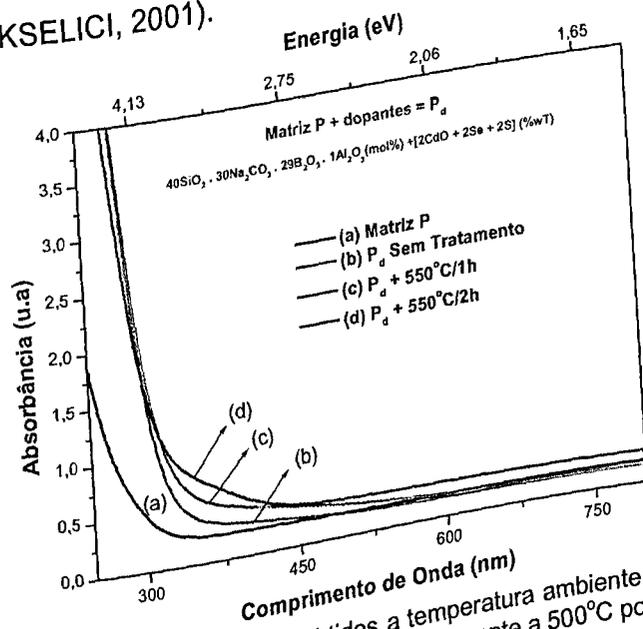


Figura 4.2: Espectros de Absorção Óptica, obtidos a temperatura ambiente, (a) da matriz P e de amostras P<sub>d</sub> (b) sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 500°C por (c) 1h e (d) 2h.

A Figura 4.3, refere-se aos espectros de absorção óptica das amostras P<sub>d</sub> submetidas a tratamentos térmicos por (a) 500°C, (b) 550°C e (c) 600°C por intervalos de tempos crescentes, os quais visavam o crescimento de nanocristais de CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>.

Observa-se na Figura 4.3 (a) que a banda de absorção, praticamente, não desloca de posição, apesar dos vários tempos de tratamentos aos quais as amostras foram submetidas. Como a temperatura de 500°C está bastante próxima ao T<sub>g</sub> da matriz, a mobilidade dos íons deve ser baixa, necessitando assim de um maior tempo de tratamento para que os nanocristais cresçam.

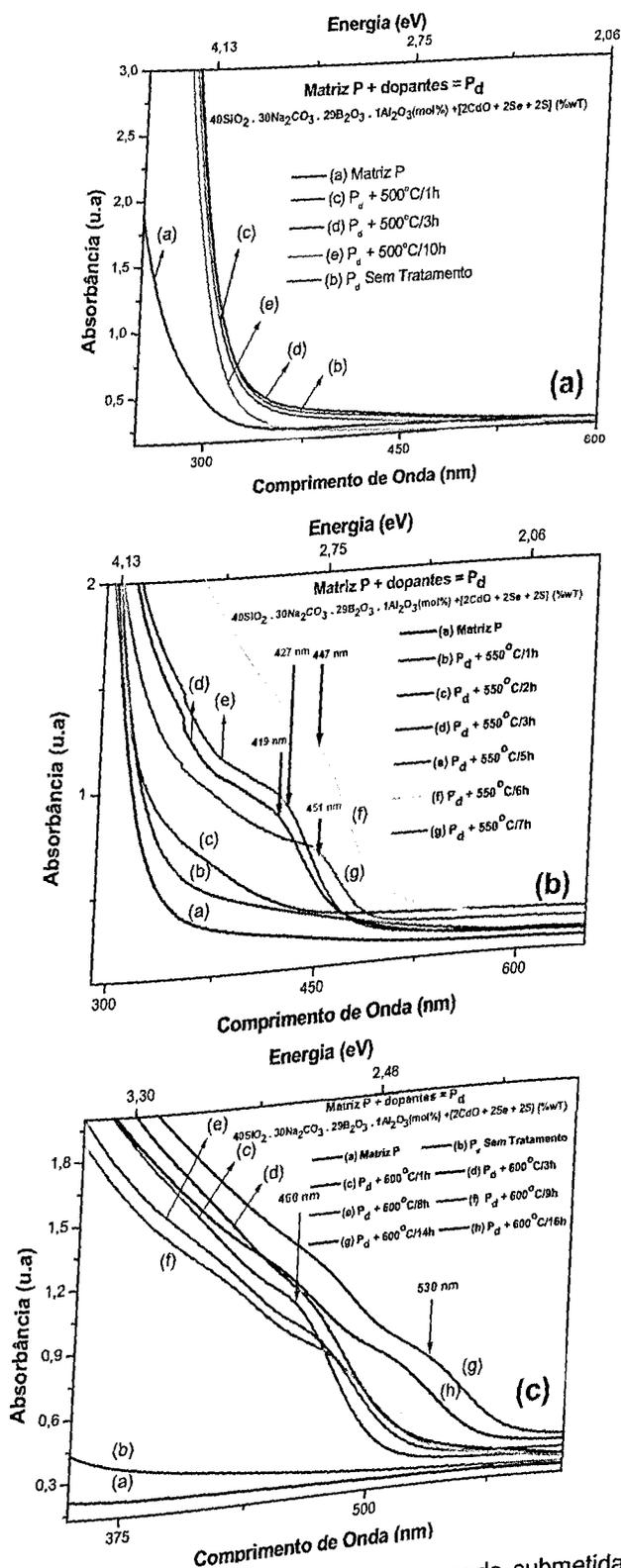


Figura 4.3: Espectros de Absorção Óptica da amostra  $P_d$ , quando submetida a (a)  $500^\circ\text{C}$ , (b)  $550^\circ\text{C}$  e (c)  $600^\circ\text{C}$  por intervalos de tempos crescentes, obtidos à temperatura ambiente.

Já na Figura 4.3 (b) verifica-se o deslocamento da banda de absorção para maiores comprimentos de onda em função do tempo de tratamento térmico. Observa-se, também, o surgimento de uma banda de absorção, bem resolvida, no

espectro da amostra  $P_d + 550^\circ\text{C}/3 \text{ h}$ , a qual aumenta de intensidade e se desloca muito pouco na passagem de 3 para 5h, indicando que o processo predominante nessa etapa foi o aumento na concentração de nanocristais, com um pequeno aumento do raio médio da distribuição (YUKSELICI, 2001).

A evolução da banda de absorção é mais nítida ao se passar de 5h para 6h e de 6h para 7h. Observa-se também uma diminuição na intensidade da mesma para  $P_d + 550^\circ\text{C}/7\text{h}$ , que pode ser devido a coalescência (REYNOSO, 1996).

As amostras  $P_d$  ao serem tratadas por  $600^\circ\text{C}$  apresentaram uma banda de absorção inicialmente localizada por volta de 460 nm que com o passar do tempo deslocou-se para maiores comprimentos de ondas, sendo que após 16 horas estava em torno de 530 nm, conforme pode ser observado na Figura 4.3 (c).

Verifica-se, também, que não há formação de bandas bem resolvidas, possivelmente devido à alta temperatura, que proporciona um crescimento inhomogeneo de nanocristais. Dessa forma o espectro de absorção tem a contribuição de vários tamanhos de nanocristais, não havendo predominância de um certo tamanho (REDIGOLO, 2002).

Observou-se que não houve o desenvolvimento de bandas de absorção das amostras tratadas a  $500^\circ\text{C}$ . Muito provavelmente isso ocorre devido à grande proximidade da referida temperatura de tratamento ao  $T_g$ , impossibilitando assim uma maior mobilidade para os dopantes. Dessa forma, os tratamentos na referida temperatura devem ser feitos por tempos maiores.

Já para a amostra  $P_d$  tratada por  $550^\circ\text{C}$ , observou-se o deslocamento da banda de AO, centrada inicialmente em 419 nm ( $P_d + 550^\circ\text{C}/3\text{h}$ ), para comprimentos de ondas maiores, atingindo 451 nm ( $P_d + 550^\circ\text{C}/7\text{h}$ ) após 7 horas de tratamento. Portanto, observado-se um deslocamento para maiores comprimentos de onda com o aumento do tempo de tratamento.

A amostra  $P_d$  tratada por  $600^\circ\text{C}$  apresentou uma banda de absorção que se desloca muito rapidamente com o aumento do tempo de tratamento, o que se comprova ao comparar-se os espectros das amostras ( $P_d + 550^\circ\text{C}/7\text{h}$ ) e ( $P_d + 600^\circ\text{C}/1\text{h}$ ).

A amostra  $P_d + 600^\circ\text{C}/1\text{h}$  com apenas 1h de tratamento já apresenta uma banda de absorção centrada em torno de 460 nm, enquanto que para 7h de tratamento térmico a  $550^\circ\text{C}$ , observa-se uma banda centrada em torno de 451 nm. Assim a temperatura de  $600^\circ\text{C}$  mostrou-se muito alta para a realização de tratamentos

térmicos, pois possibilita uma grande dispersão de tamanhos retratada na largura da banda, a qual desloca-se muito rapidamente para maiores comprimentos de onda.

Dessa forma, assumindo que as condições de crescimento sejam as mesmas tanto para o  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  quanto para o  $\text{CdTe}$ , escolheu-se a temperatura de  $550^\circ\text{C}$  para a realização dos tratamentos térmicos para crescimento de nanocristais de  $\text{CdTe}$ .

Como afirmado no item 3.1.1, as amostras dopadas visando o crescimento dos referido nanocristais receberam os códigos abaixo.

Tabela 4.1: Códigos das amostras.

Especificação	Código
$40 \text{ SiO}_2 \cdot 30 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 29 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (mol%)	P
Matriz P	P1
Matriz P + 2CdTe (%wt)	P2
Matriz P + [2CdO + 2Te] (%wt)	P3
Matriz P + [2CdO + 2TeO <sub>2</sub> ] (%wt)	

Na Figura 4.4 (a), (b) e (c) observam-se os espectros das amostras P1, P2 e P3, respectivamente.

Verifica-se através da Figura 4.4 (a) que a amostra P1 sem tratamento já apresenta uma banda de absorção centrada em torno de 477 nm, que muito provavelmente é devida ao crescimento descontrolado de nanocristais durante o "quenching".

Ao submetê-las a tratamentos por 1 e 3h, nota-se o surgimento de uma banda, na região ressaltada pelas setas pontilhadas, sugerindo que pequenos nanocristais começam a formar-se e crescerem em tamanho e quantidade, observando-se uma grande absorção após 4 horas de tratamento. Ao se tratar a amostra por 5 horas, observa-se o surgimento de um pico. Esse pico surge devido ao predomínio de um certo tamanho de nanocristal.

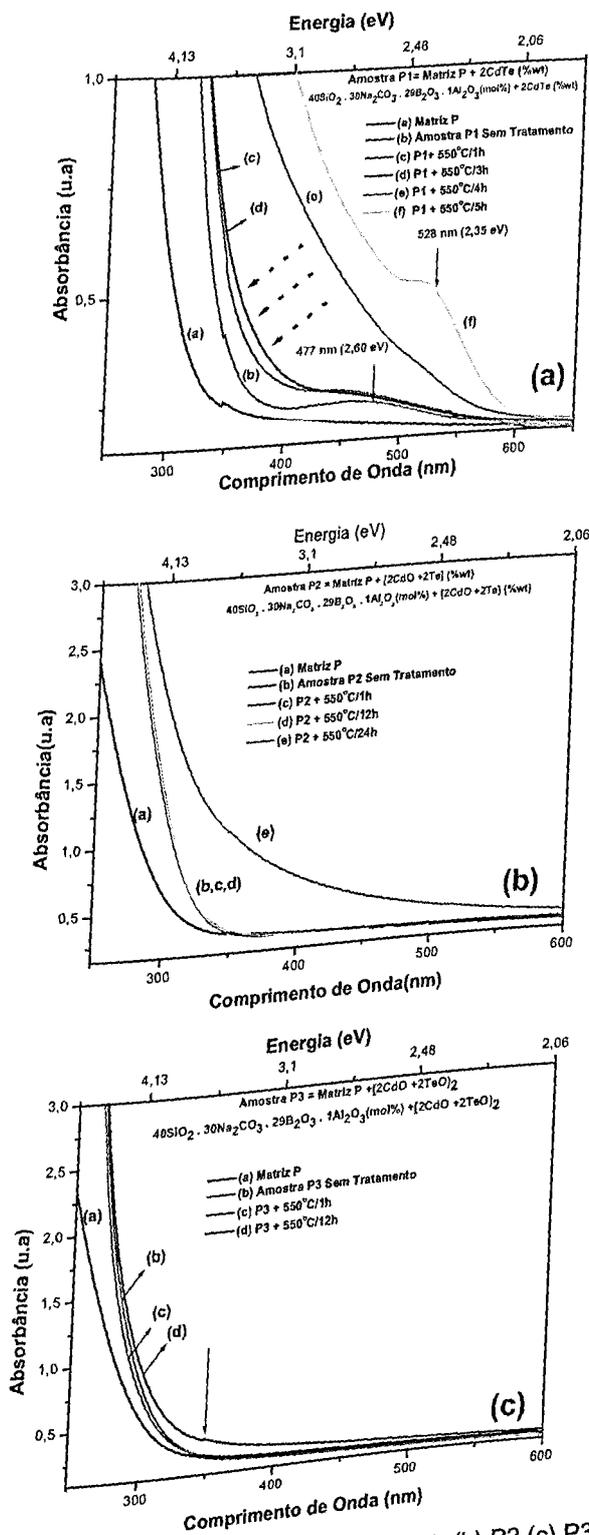


Figura 4.4: Espectros de Absorção Óptica, da (a) amostras P1, (b) P2 (c) P3 submetidas a 550°C por tempos crescentes, obtidos à temperatura ambiente.

Pela observação da Figura 4.4(b), constata-se que as amostras P2 tratadas por 1, e 12 h respectivamente, não apresentam grandes mudanças no espectro de absorção.

Já o tratamento térmico realizado por 24h, promove o deslocamento da banda de absorção para maiores comprimentos de ondas.

Na Figura 4.4 (c) são apresentados os espectros de absorção da matriz P3. Verifica-se que não há formação de bandas de absorção nem deslocamento de espectros para maiores comprimentos de onda com o aumento do tempo de tratamento, isto pode ser comprovando-se se comparar os espectros da amostra P2 sem tratamento e após ser tratada por 12 horas (P2 + 550°C/12h). A descontinuidade (veja seta por volta de 350 nm), que é comum em todos os gráficos, é uma troca de lâmpada do espectrofotômetro.

Em síntese referindo-se as análises dos gráficos da Figura 4.4 tem-se que:

- Para a amostra P1 tratada a 550°C ocorre o deslocamento da banda de absorção com o aumento do tempo de tratamento;
- Para a amostra P2 os tratamentos de 1 até 12h, respectivamente, não possibilitaram o crescimento de nanocristais ficando explícito que os mesmos na faixa ideal de tempo entre 12 e 24h.
- Já para a amostra P3 tratada à mesma temperatura não se verifica deslocamento nem formação de bandas de AO. Para essa amostra utilizou-se como dopante o  $\text{TeO}_2$  que, no entanto, muito provavelmente, não apresentou a valência ideal para o crescimento de nanocristais

## 4.2 Espectros de Fotoluminescência

Obtiveram-se espectros de Fotoluminescência (PL) os quais são apresentados na Figura 4.5, utilizando-se a linha 325 nm de um laser de He-Cd, para as amostras P<sub>d</sub> submetidas a tratamentos térmicos a 550°C por 4, 6 e 8h, respectivamente, variando-se temperatura de 12 K a 300 K.

## Capítulo 4 – Resultados e Discussões

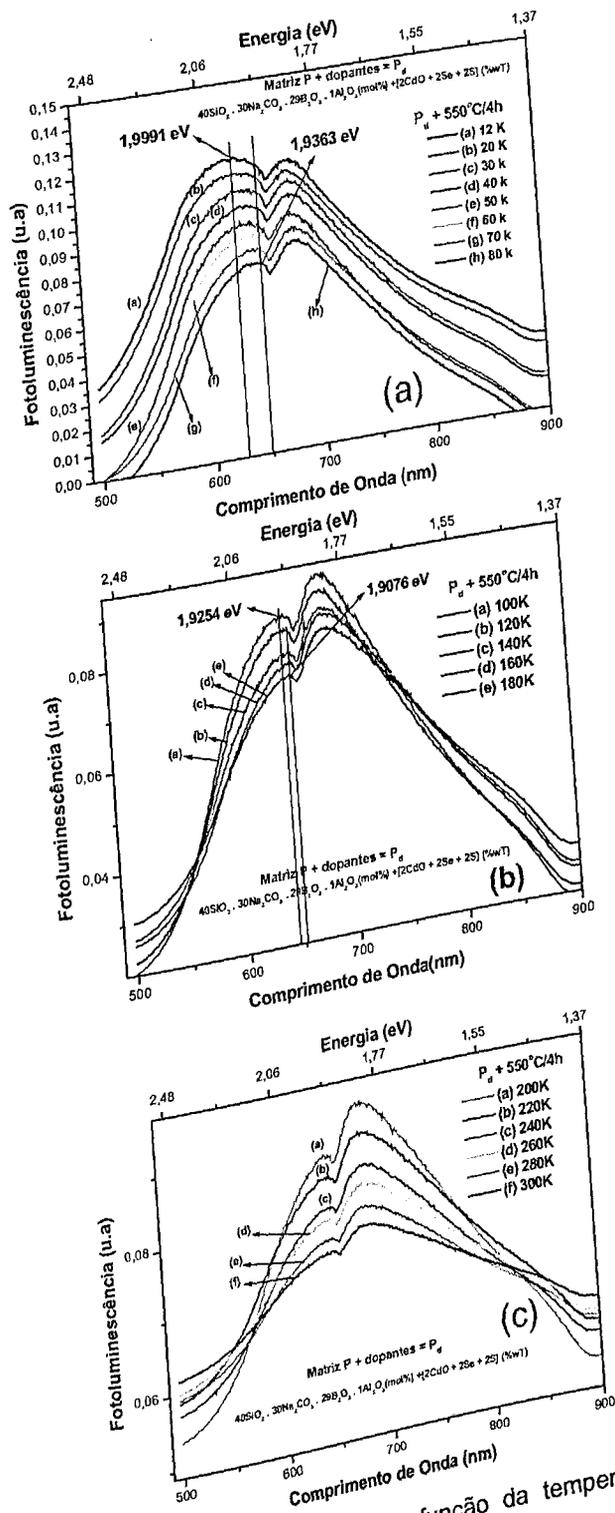


Figura 4.5: Espectros de Fotoluminescência, em função da temperatura, da amostra  $P_d + 550^\circ\text{C}/4\text{h}$ , utilizando a linha 325 nm de um laser de He-Cd.

Na Figura 4.5 (a) verifica-se que com o aumento da temperatura, o primeiro pico desloca-se para maiores comprimentos de onda, possivelmente, devido à diminuição do gap dos nanocristais com a temperatura (KUNETZ, 2002; VARSHINI, 1967).

Na literatura, encontra-se que nos espectros de fotoluminescência, em geral, pode-se visualizar duas bandas para os nanocristais de  $\text{Cd}_x\text{SSe}_{1-x}$  (NEMEC, 2000; SU, 1996). A primeira localiza-se próxima à banda de absorção óptica, correspondendo esta à recombinação de portadores em estados dentro do nanocristal ou defeitos rasos.

A segunda banda é relativamente larga e deslocada para grandes comprimentos de onda, podendo-se atribuí-la à recombinação de éxcitons com defeitos profundos na superfície do nanocristal ou abaixo desta.

Na Figura 4.5 (b) verifica-se que, na respectiva faixa de temperatura, o deslocamento do primeiro pico já é um pouco menos acentuado e através de uma normalização para a intensidade do segundo pico verificou-se que esta torna-se maior quando comparada com a do primeiro, o que pode ser um indicativo de que a contribuição dos níveis de defeitos (IVANDA, 1997), para o espectro de PL, se torna muito mais importante com o aumento da temperatura.

Já na Figura 4.5 (c) não se verifica, praticamente, nenhum deslocamento do primeiro pico e a intensidade deste já se tornou bastante pequena ao passo que o segundo pico aumentou de intensidade e o espectro que antes era dividido em dois picos, agora apresenta-se apenas com um. Isso novamente vem confirmar que a contribuição dos defeitos e impurezas como dopantes que não se incorporam os nanocristais dentre outros fatores, se torna muito significativo, na proporção em que a temperatura aumenta.

Outro fator referente à diminuição da intensidade do primeiro pico é que com aumento da temperatura, a contribuição dos fônons para o processo de recombinação aumenta e cria outro caminho de recombinação no nanocristal (WALTNER, 2000).

Os espectros de fotoluminescência para a amostra  $\text{Pd} + 550^\circ\text{C}/6\text{h}$ , podem ser visualizados na Figura 4.6, em que se observa que o comportamento apresentado assemelha-se ao da amostra tratada por 4h.

O primeiro pico desloca-se para maiores comprimentos de ondas com o aumento da temperatura, diminuindo de intensidade (Figura 4.6 a).

Entre 120 K e 200 K o primeiro pico praticamente, permanece na mesma posição, enquanto em termos de intensidade a do segundo já superou à do anterior. Isso é mostrado na Figura 4.6 (b).

## Capítulo 4 – Resultados e Discussões

Já para o intervalo de temperaturas entre 200 K e 300 K (Figura 4.6 c) observa-se que o primeiro pico desapareceu e o segundo pico tornou-se mais evidente.

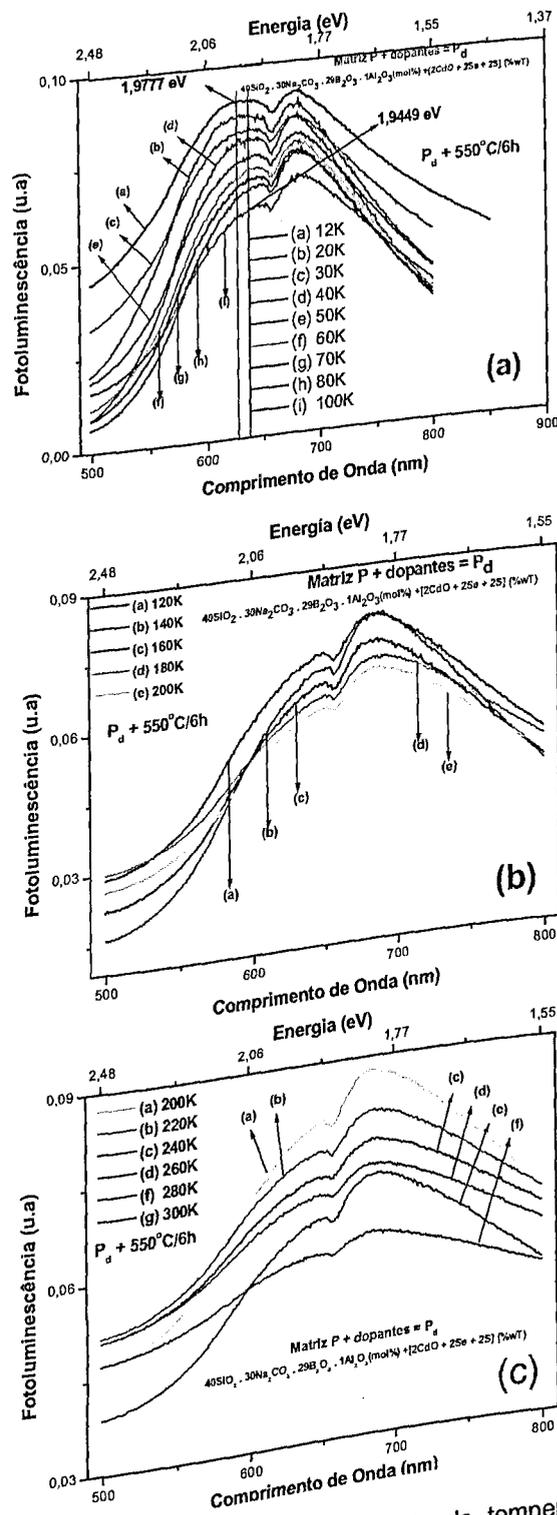


Figura 4.6: Espectros de Fotoluminescência, em função da temperatura, da amostra  $P_d + 550^\circ\text{C}/6\text{h}$ , utilizando a linha 325 nm de um laser de He-Cd.

## Capítulo 4 – Resultados e Discussões

Os espectros de Fotoluminescência para amostra tratada por 8 horas, são visualizados na Figuras 4.7 e apresentam o mesmo comportamento das outras amostras.

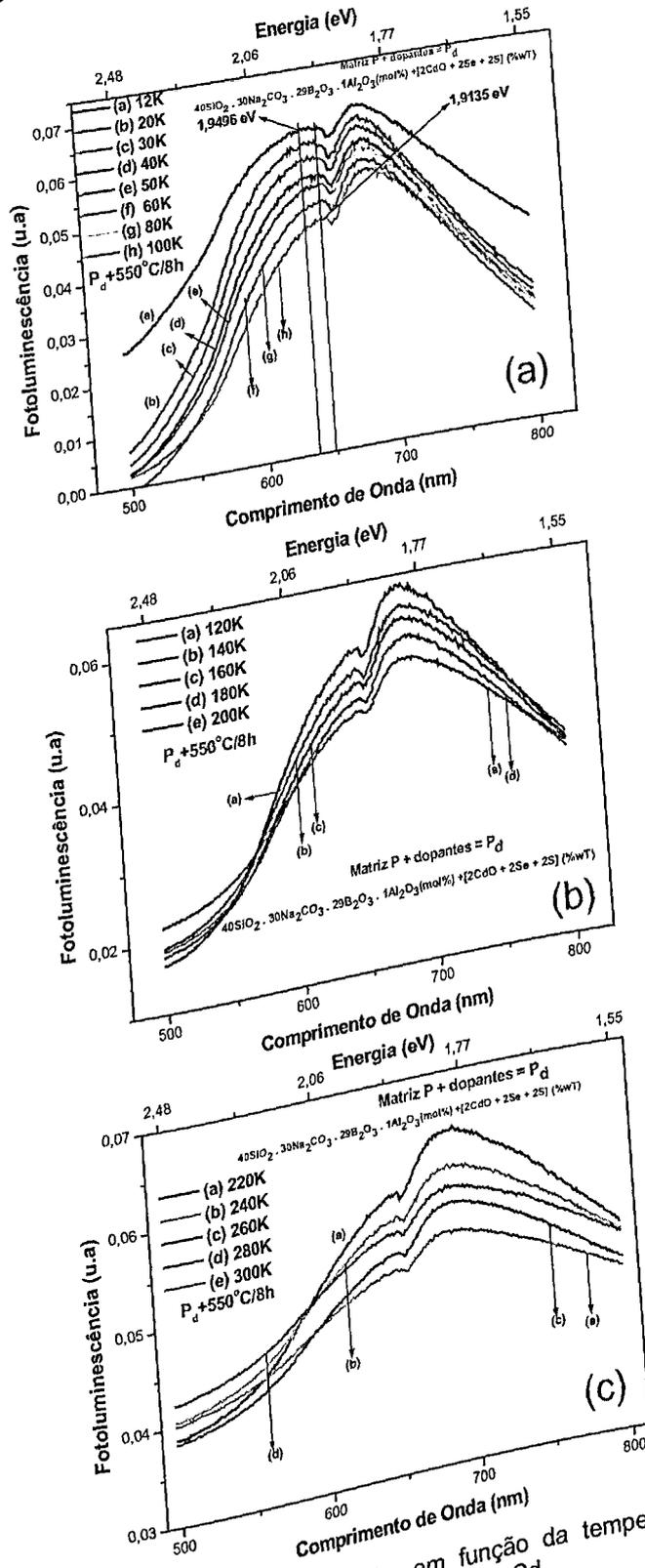


Figura 4.7: Espectros de Fotoluminescência, em função da temperatura, da amostra  $P_d + 550^\circ\text{C}/8\text{h}$ , utilizando a linha 325 nm de um de laser de He-Cd.

## Capítulo 4 – Resultados e Discussões

De forma a melhor visualizar a evolução da intensidade do primeiro pico quando comparada com o segundo, realizou-se a divisão da intensidade daquele pela do segundo, fixando-se dois comprimentos de ondas, respectivos aos mesmos e demarcando-se por traços verticais, na Figura 4.8, as posições em que foram medidas as respectivas intensidades.

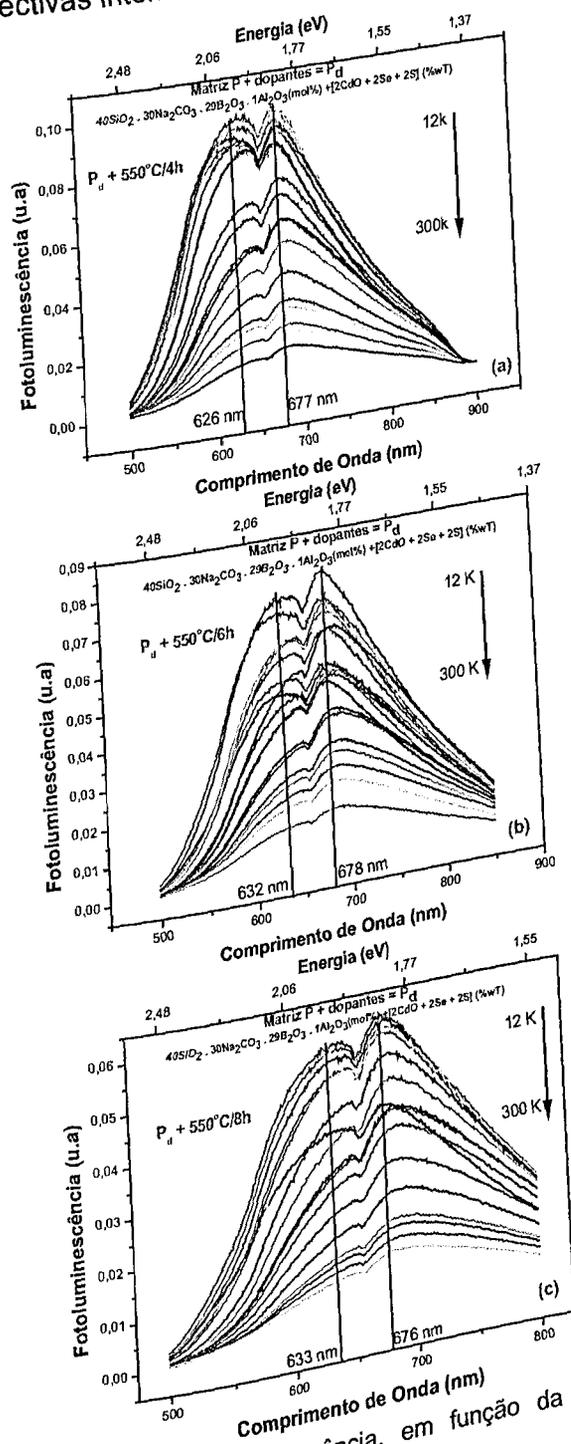


Figura 4.8: Espectros de Fotoluminescência, em função da temperatura, da amostra  $P_d$  submetidas a  $550^\circ\text{C}$  por (a) 4h, (b) 6h e (c) 8h.

## Capítulo 4 – Resultados e Discussões

O comportamento da razão das intensidades pode ser visualizado na Figura 4.9. Todas as amostras apresentam o mesmo comportamento, caracterizado pela diminuição da intensidade do primeiro pico com o aumento da temperatura.

Esse comportamento reforça a hipótese de que a segunda banda é devida a níveis de defeitos ou impurezas, pois se espera que com o aumento também ocorra o aumento da contribuição das impurezas/defeitos para o espectro (MEIT, 1992).

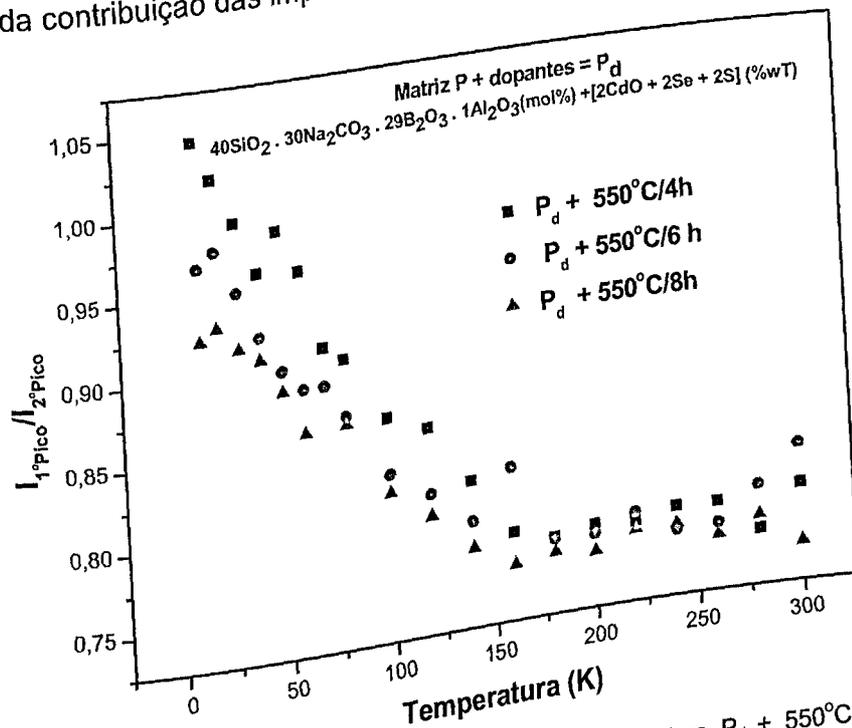


Figura 4.9: Razão entre as Intensidades dos picos, para as amostras  $P_d + 550^\circ C/4h$ ,  $P_d + 550^\circ C/6h$  e  $P_d + 550^\circ C/8h$ .

O mesmo processo que acontece com as bandas de absorção é esperada para as de fotoluminescência, ou seja, que se desloquem para maiores comprimentos de onda para tempos crescentes.

Nas amostras tratadas a  $550^\circ C$  por 4, 6 e 8h, isso acontece, mas o deslocamento para maiores comprimentos de onda é muito pequeno, o que se comprova na Figura 4.10.

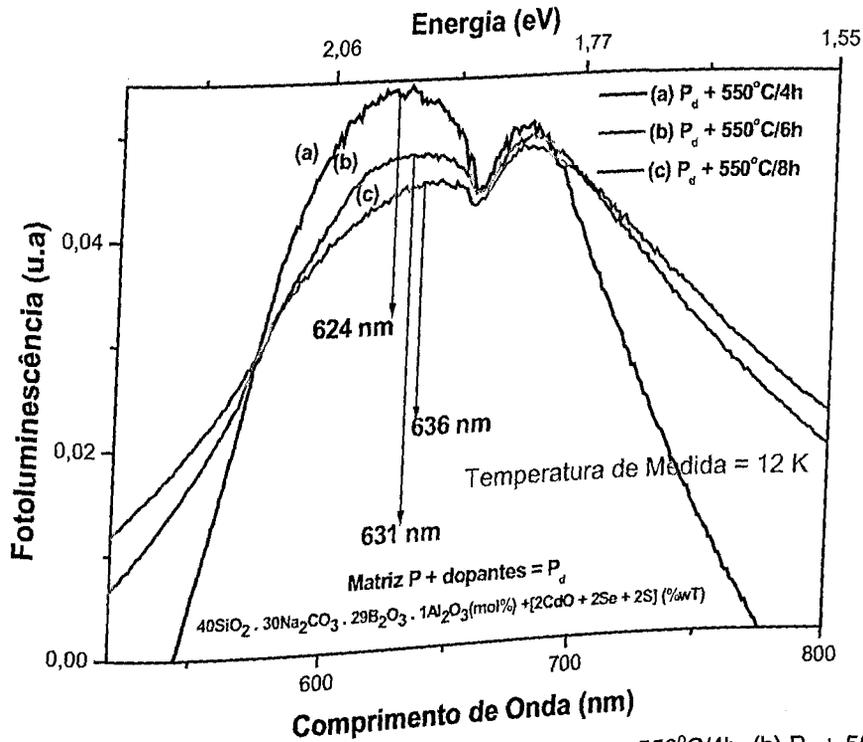


Figura 4.10: Espectros de Fotoluminescência das amostras (a)  $P_d + 550^\circ\text{C}/4\text{h}$ , (b)  $P_d + 550^\circ\text{C}/6\text{h}$  (c)  $P_d + 550^\circ\text{C}/8\text{h}$ . Utilizando a linha 325 nm de um laser de He-Cd.

A posição marcada com a seta para a curva (a) corresponde a uma energia de 1,98 eV e para a curva (c) 1,94 eV, observando-se que o deslocamento é pequeno, mas existente.

A pequena magnitude do deslocamento pode ser devida a vários fatores, dentre eles, a colaboração das impurezas para a banda de PL (MEIT, 1992) ou a elevada energia de excitação utilizada nas medidas de PL, que proporciona a contribuição de vários tamanhos de pontos quânticos para a banda PL.

Os espectros de Absorção Óptica e os de Fotoluminescência, para as amostras  $P_d + 550^\circ\text{C}/4\text{h}$ ,  $P_d + 550^\circ\text{C}/6\text{h}$  e  $P_d + 550^\circ\text{C}/8\text{h}$  estão registrados na Figura 4.11. Observa-se um grande deslocamento Stokes ("Stokes Shift"), ou seja, uma grande diferença entre a posição da absorção e a de Fotoluminescência.

Na Tabela 4.2 pode se visualizar as posições estimadas dos picos de Absorção (AO) e de Fotoluminescência (PL).

Tabela 4.2: Posição dos picos de absorção e de fotoluminescência

Amostras	Posição do Pico de AO	Posição do Pico de PL	Stokes Shift (eV)
$P_d + 550^\circ\text{C}/4\text{h}$	435 nm	651 nm	0,95
$P_d + 550^\circ\text{C}/6\text{h}$	447 nm	649 nm	0,86
$P_d + 550^\circ\text{C}/8\text{h}$	455 nm	658 nm	0,84

## Capítulo 4 – Resultados e Discussões

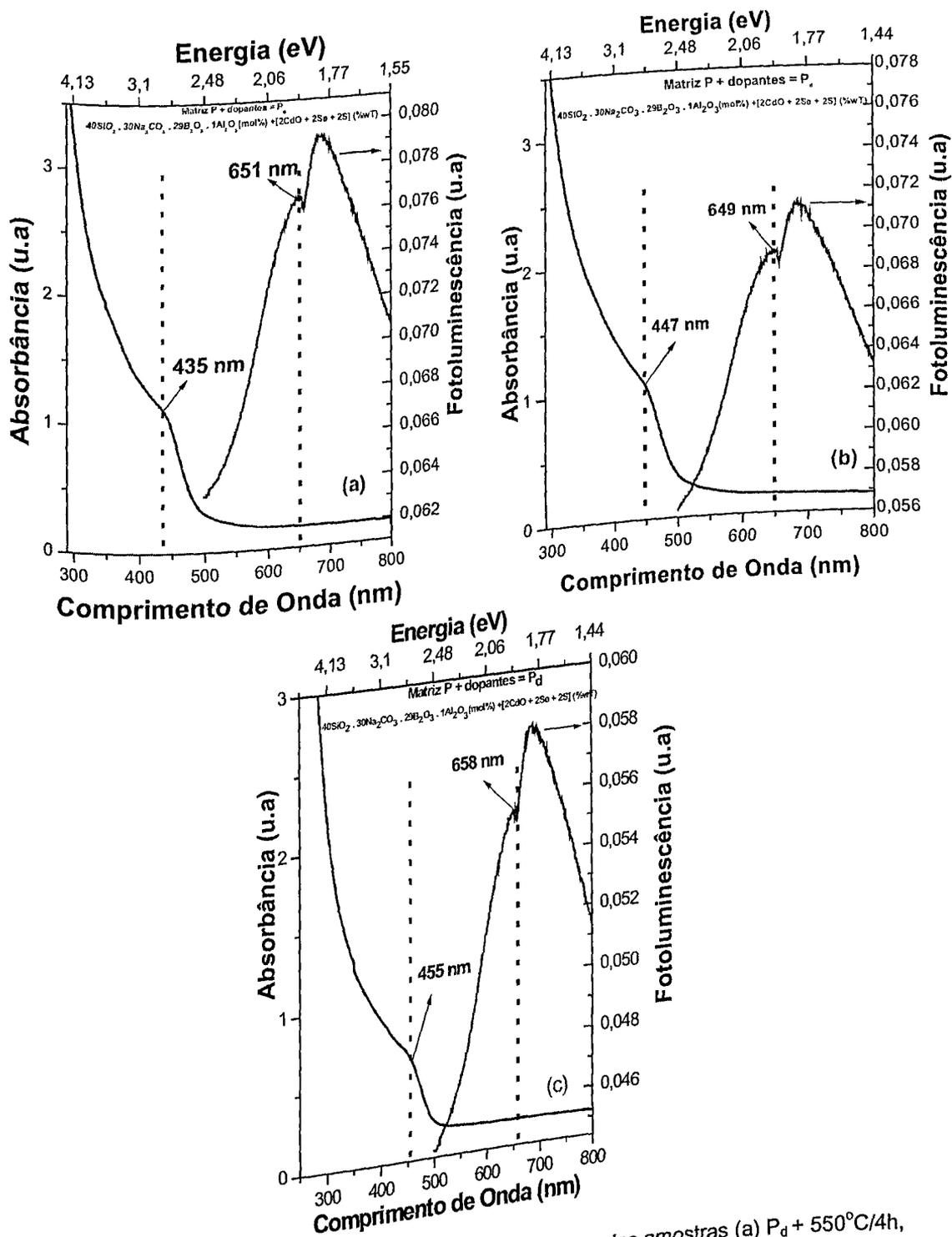


Figura 4.11: Espectros Absorção Óptica e de Fotoluminescência das amostras (a)  $P_d + 550^\circ\text{C}/4\text{h}$ , (b)  $P_d + 550^\circ\text{C}/6\text{h}$  (c)  $P_d + 550^\circ\text{C}/8\text{h}$ , obtidos à temperatura ambiente.

Pela literatura os nanocristais de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  apresentam, em geral, um elevado deslocamento Stokes e este pode ser explicado através do fator Huang–Rhys (S), dado aproximadamente pela equação (BÁNYAI, 1993)

$$S \approx 0,03 \frac{e^2}{\epsilon R \hbar \omega_{LO}}$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica,  $R$  é o raio médio dos nanocristais e  $\omega_{LO}$  é a energia dos fônons LO.

Observa-se que os deslocamentos Stokes mostrados na Tabela 4.2 apresentam um comportamento semelhante ao descrito pela Equação 4.1, pois à medida que o tempo de tratamento aumenta, os pontos quânticos aumentam de tamanho e conseqüentemente o Stokes Shift diminui. A Equação 4.1 abre a possibilidade de se realizar uma estimativa do raio médio dos nanocristais, através do deslocamento Stokes. Nesse caso, isso não foi realizado pois os espectros referem-se a uma liga ternária, com isso surge o problema na determinação do  $\omega_{LO}$  para essa liga.

### 4.3 Espalhamento Raman

Os espectros de Espalhamento Raman foram obtidos utilizando-se como fonte de excitação à linha 514,5 nm do laser de Argônio, através, dos quais foi possível obter a concentração de dopantes nos nanocristais e dessa forma estimar o gap do semiconductor "bulk".

Nas Figuras 4.12 (a) e (b) encontram-se os espectros de Raman para as amostras  $P_d$  tratadas respectivamente a 550°C e 600°C.

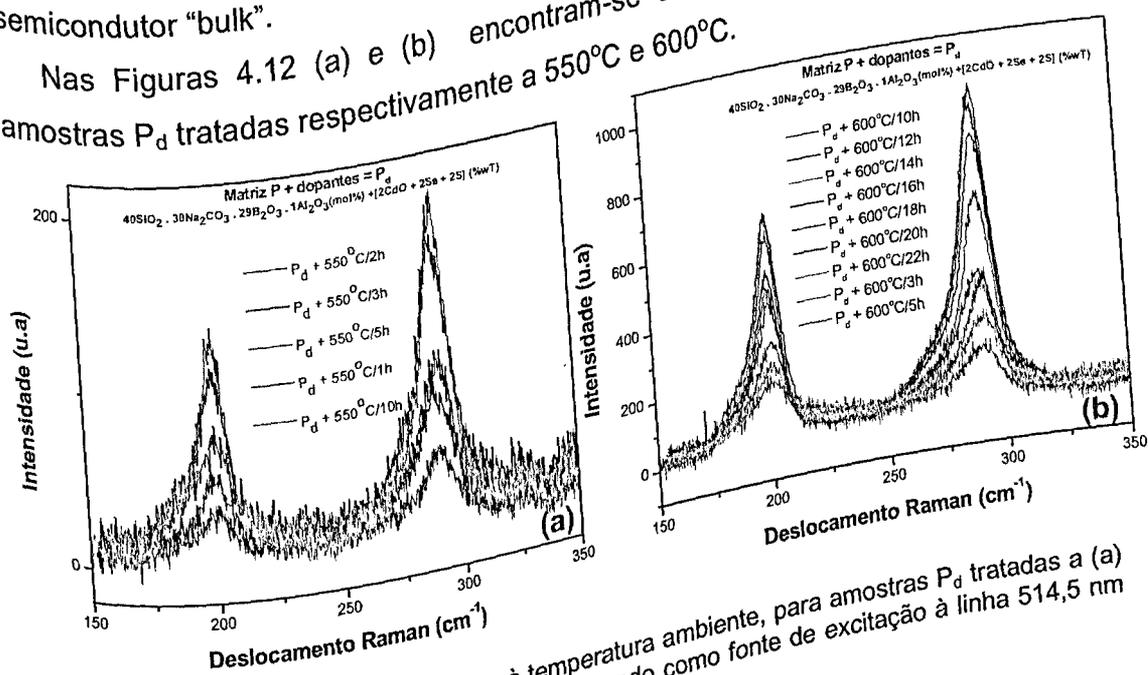


Figura 4.12: Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente, para amostras  $P_d$  tratadas a (a) 550°C e (b) 600°C por tempos crescentes, utilizando como fonte de excitação à linha 514,5 nm do laser de Argônio.

## Capítulo 4 – Resultados e Discussões

Observam-se os picos devidos aos modos CdS-like e CdSe-like, estando estes por volta de  $300 \text{ cm}^{-1}$  e  $200 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (KUNETS, 2001; VARSHINI, 1967).

Através da diferença entre as posições dos modos CdS-like e o CdSe-like, obteve-se uma concentração média de enxofre nos nanocristais de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ , a qual é feita utilizando a Equação 3.21 (MIYOSHI, 1995; BERSANI, 1992)

Na tabela 4.3 estão listadas as amostras e os respectivos  $x$  obtidos.

Tabela 4.3: Amostras com os respectivos valores de  $x$ .

Amostra	$x$	Amostra	$x$
$P_d + 550^\circ\text{C}/1\text{h}$	$0,492 \pm 0,03$	$P_d + 600^\circ\text{C}/8\text{h}$	$0,508 \pm 0,03$
$P_d + 550^\circ\text{C}/2\text{h}$	$0,508 \pm 0,03$	$P_d + 600^\circ\text{C}/10\text{h}$	$0,524 \pm 0,03$
$P_d + 550^\circ\text{C}/3\text{h}$	$0,515 \pm 0,03$	$P_d + 600^\circ\text{C}/12\text{h}$	$0,492 \pm 0,03$
$P_d + 550^\circ\text{C}/5\text{h}$	$0,537 \pm 0,03$	$P_d + 600^\circ\text{C}/14\text{h}$	$0,506 \pm 0,03$
$P_d + 550^\circ\text{C}/10\text{h}$	$0,531 \pm 0,03$	$P_d + 600^\circ\text{C}/16\text{h}$	$0,515 \pm 0,03$
$P_d + 600^\circ\text{C}/3\text{h}$	$0,508 \pm 0,03$	$P_d + 600^\circ\text{C}/20\text{h}$	$0,508 \pm 0,03$
$P_d + 600^\circ\text{C}/5\text{h}$	$0,483 \pm 0,03$	$P_d + 600^\circ\text{C}/22\text{h}$	$0,492 \pm 0,03$

A variação do valor de  $x$  deve-se a uma imprecisão na localização do centro do pico, tanto para o modo CdS-like como o CdSe-like.

A variação do gap para o semicondutor "bulk" entre o maior e o menor valor de  $x$  é da ordem de 30 meV e pode ser obtida da equação a seguir (YUKSELICI, 2001).

$$E_g = 1,8 + 0,41x$$

Utilizando-se um valor médio de  $x$ , obtém-se o valor do gap para a liga  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  (o valor de  $x$  foi arredondado para 0,5) sendo o mesmo da ordem de 2eV.

Assim espera-se que à medida que o tempo de tratamento aumenta, a banda de absorção se aproxime de 2 eV (620 nm), pois, os nanocristais se tornam maiores, aproximando-se de um material bulk.

Na Figura 4.13, observa-se que a amostra tratada por 37 horas a  $600^\circ\text{C}$  tem o início da banda de absorção muito próximo ao valor correspondente ao semicondutor bulk.

## Capítulo 4 – Resultados e Discussões

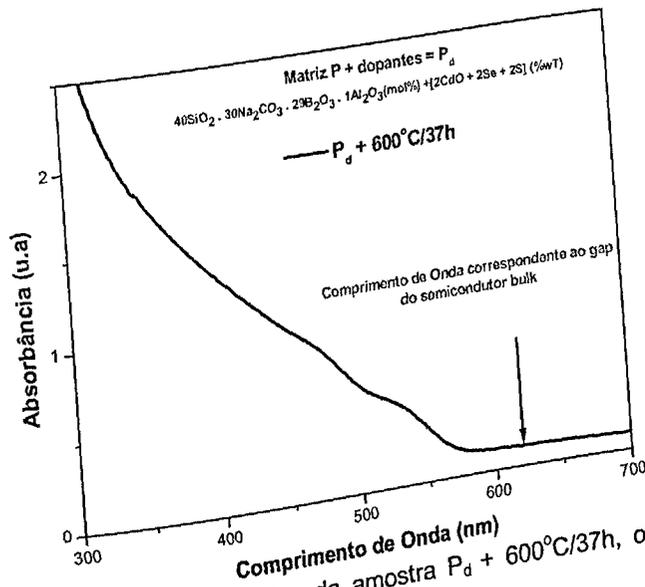


Figura 4.13: Espectro de Absorção Óptica da amostra P<sub>d</sub> + 600°C/37h, obtido à temperatura ambiente.

Os espectros Raman possibilitam a obtenção do “x” de maneira relativamente simples e a observação de fônons de superfície, os quais aparecem, como uma assimetria nos picos dos modos vibracionais (ALCALDE, 2000) devido às dimensões reduzidas do nanocristal, fato visualizado nas Figuras 4.14 e 4.15 para as amostras P<sub>d</sub> + 550°C/1h e P<sub>d</sub> + 600°C/8h.

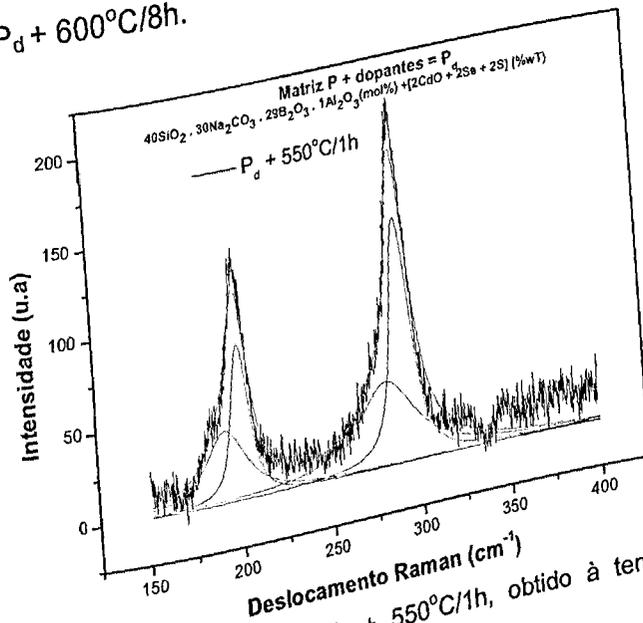


Figura 4.14: Espectro Raman da amostra P<sub>d</sub> + 550°C/1h, obtido à temperatura ambiente, utilizando a linha 514,5 nm do laser de Argônio.

Realizou-se o ajuste dos espectros através da utilização de quatro Lorentziana como na literatura (GOMONNAI, 2003), visualizando-se dois picos para cada modo:

um devido a fônons “bulk” e o outro a fônons de superfície, onde o de “bulk” tem maior intensidade.

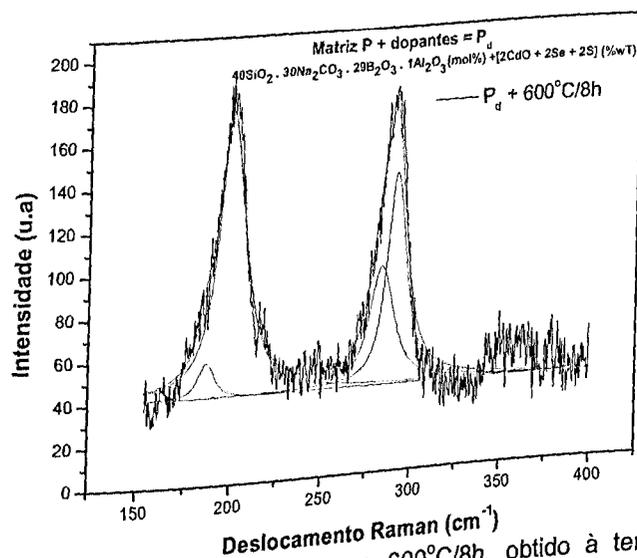


Figura 4.15: Espectro Raman da amostra  $P_d + 600^\circ\text{C}/8\text{h}$ , obtido à temperatura ambiente, utilizando a linha 514,5 nm do laser de Argônio.

Para o valor de  $x$  encontrado é esperado que a pico devido ao CdS-Like seja mais assimétrico (ALCALDE, 2000), pois haveria uma maior separação entre os modos bulk e os de superfície, o que ocorre de maneira mais evidente na Figura 4.15.

#### 4.4 Estimativa do Raio Médio

Realizou-se estimativa dos raios médios dos nanocristais, tanto para as amostras dopadas com  $\text{CdS}_{0,50}\text{Se}_{0,50}$  como para as dopadas com CdTe, supondo-se um regime de confinamento forte para portadores nos nanocristais (REYNOSO, 1996; PRIERO, 1998; GAPONENKO, 1998).

Utilizando a equação que governa a energia de confinamento, tem-se (BRUS, 1986; BORELLI, 1987; EFROS 1982)

$$E_{\text{conf}} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2\mu R^2}$$

4.3

Considerando-se a transição de menor energia,  $\chi_{nl} = \pi$ , a Equação 4.3 fica:

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} \quad 4.4$$

Resolvendo a Equação 4.4 para R, tem-se:

$$R = \frac{\hbar \pi}{\sqrt{2\mu(E_{conf} - E_g)}} \quad 4.5$$

Experimentalmente  $E_{conf}$  é dada pela energia correspondente à posição do pico de absorção.

O raio encontrado através da Equação 4.4 será apenas uma estimativa do raio médio dos nanocristais para cada tempo de tratamento.

Através da utilização dos parâmetros encontrados na Tabela 2.9, pode-se encontrar a massa reduzida para o CdS, para o CdSe e o CdTe, cujos valores são resumidos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Massa reduzida para o CdS, CdSe e para o CdTe.

Compostos	Massa Reduzida
CdS	0,0884 $m_0$
CdSe	0,1604 $m_0$
CdTe	0,0833 $m_0$

Com o CdTe não ocorrem problemas, contudo para o  $CdS_xSe_{1-x}$  deve se admitir que a sua massa reduzida tem uma relação linear com x, da forma (KULISH, 1997)

$$\mu_{CdS_xSe_{1-x}} = \mu_{CdS}x + \mu_{CdSe}(1-x) \quad 4.6$$

Como x nesse caso é igual a 0,5, obtém-se

$$\mu_{CdS_{0,5}Se_{0,5}} = 0,1244m_0 \quad 4.7$$

Na determinação dos raios médios, para os nanocristais de  $CdS_{0,5}Se_{0,5}$ , utilizam-se às posições dos picos destacadas na Figura 4.3 (b) resumidas na Tabela 4.5.

## Capítulo 4 – Resultados e Discussões

Tabela 4.5: Valores Correspondentes as Posições dos Picos na Figura 4.3 (b).

Amostras	Posição do Pico (nm)	Energia	
		Correspondente (eV)	Correspondente (J)
P <sub>d</sub> + 550°C/3h	419	2,9594	4,7350 <sup>-19</sup>
		2,9040	4,6464 <sup>-19</sup>
P <sub>d</sub> + 550°C/5h	427	2,7740	4,4384 <sup>-19</sup>
P <sub>d</sub> + 550°C/6h	447	2,7494	4,3990 <sup>-19</sup>
P <sub>d</sub> + 550°C/7h	451		

Substituindo os valores de  $\hbar$ ,  $\pi$  e da massa efetiva, pode-se escrever a Equação 4.5 da seguinte maneira

$$R = \frac{6,9587^{-19}}{\sqrt{(E_{conf} - E_g)}} \quad 4.8$$

onde  $E_g$  é a energia do gap do CdS<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub> com valor de 2 eV ou 3,2<sup>-19</sup> J e  $E_{conf}$  corresponde às energias dispostas na Tabela 4.5 com todas as unidades trabalhadas no sistema internacional.

Na Tabela 4.6 são listados os valores dos raios médios dos nanocristais e as temperaturas correspondentes.

Tabela 4.6: Raio Médio dos Nanocristais.

Amostras	Raio Médio (Å)
P <sub>d</sub> + 550°C/3h	17
P <sub>d</sub> + 550°C/5h	18
P <sub>d</sub> + 550°C/6h	20
P <sub>d</sub> + 550°C/7h	≈21

Na determinação dos raios médios, para os nanocristais de CdTe, utilizou-se das posições dos picos destacadas na Figura 4.4 (a) e que são resumidas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Valores Correspondentes as Posições dos Picos na Figura 4.4 (a).

Amostras	Posição do Pico (nm)	Energia	
		Correspondente (eV)	Correspondente (J)
P1 Sem tratamento	477	2,60	4,16 <sup>-19</sup>
		2,35	3,76 <sup>-19</sup>
P1 + 550°C/5h	528		

## Capítulo 4 – Resultados e Discussões

Tendo por parâmetro o CdTe, escreve-se a Equação 4.5

$$R = \frac{8,5038^{-19}}{\sqrt{(E_{conf} - E_g)}} \quad 4.8$$

onde  $E_g$  é a energia do gap do CdTe correspondendo a 1,475 eV ou  $2,36 \cdot 10^{-19}$  J e  $E_{conf}$  corresponde às energias contidas na Tabela 4.7, utilizando-se as unidades no sistema internacional.

Na Tabela 4.8 são listados os valores dos raios médios dos nanocristais e as correspondentes temperaturas.

Tabela 4.8: Raio Médio dos Nanocristais.

Amostras	Raio Médio (Å)
P1 Sem tratamento	20
P1 + 550°C/5h	23

O raios médios obtidos são apenas estimativas. Para verificação experimental deve-se realizar caracterização estrutural, por exemplo, microscopia de transmissão eletrônica (TEM).

## 4.5 Referências Bibliográficas

- BÁNYAI, L.; KOCH, S. W. **Semiconductor Quantum Dots**. TUCSON: World Scientific, 1993. 244p.
- BERSANI, D.; LOTTICI, P. P. **Confinement Effects on the LO-Phonons in CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>-Doped Glasses**. Phys. Stat. Sol (b). v.174, p. 575 - 582, 1992.
- BORELLI, N, F. et al.: **Quantum Confinement Effects of Semiconducting Microcrystallites in Glass**. J. Appl. Phys, v.61, n.12, p. 5399 - 5409, 1987.
- BRUS, L. **Zero-Dimensional "Excitons" in Semiconductor Clusters**. IEEE. J. Quant. Elec, v.22, n.9, p. 1909 - 1914, 1986.
- EFROS, AI, L.; EFROS, A, L. **Interband Absorption of Light in a Semiconductor Sphere**. Sov. Phys. Semicond, v.16, n.7, p. 772 - 775, 1982.
- GAPONENKO, S, V. **Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals**. New York: Cambridge University Press, 1998. 245p.
- GOMONNAI, A, V.; et al.: **Confinement, Surface and Disorder Related Effects in the Resonant Raman Spectra of Nanometric CdS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> Crystals**. Phys. Stat. Sol (b), v.239, n.2, p. 490 - 499, 2003.
- IVANDA, M. et al.: **Ressonance Effects in Photoluminescence from Deep Traps in CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>-Doped Glasses** J. Appl. Phys, v.82, n.6, p. 3116 - 3119, 1997.
- KULISH, N, R.; KUNETS, V. P.; LISITSA, M, P. **Determination of Semiconductor Quantum Dot Parameters by Optical Methods**. Superl. Microstr, v.22, n.3, p. 341-351, 1997.
- KUNETS, V, P.; et al.: **Temperature Dependence of the Optical Energy Gap for the CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> Quantum Dots**. Semiconductor, v.36, n.2, p. 219 - 223, 2002.
- KUNETS, V, P.; YUKHYMCHUK, V, O; VALAKH, M, YA. **Optical Investigations of Thermostimulated Changes in an Ensembles of CdS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> Quantum Dots Embedded into Borosilicate Glass Matrix**. Semiconductor, v.4, n.3, p. 196 - 198, 2001.
- LIU, Y. et al. **Trap Elimination in CdTe Quantum Dots in Glasses**. J. Mat. Sci. Lett, v.14, p. 635 - 639, 1995.
- MEIT, G. **A Photoluminescence Study of CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> Semiconductor Quantum Dots** J. Phys: Condens. Matter. v.4, n. 6, p. 7521 - 7528, 1992.

## Capítulo 4 – Resultados e Discussões

- MIYOSHI, T.; NAKATSUKA, T.; MATSUO, N. Determination of Composition of  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  Microcrystals in Semiconductor Doped Glasses Using Raman Scattering. Jpn. J. Appl. Phys, vol. 34, n.4A, p. 1835 - 1836, 1995.
- NEMEC, P.; MALY, L. Temperature Study of Trap-Related Photoluminescence Decay in  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ . J. Appl. Phys, v. 87, n.7, p. 3342 - 3348, 2000.
- PRIERO, R. E. M. Dinamica de Femtossegundos em Pontos Quânticos de  $\text{CdTe}$ . 1998. 211f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
- REDIGOLO, M. L. Caracterização Óptica de Pontos Quânticos de  $\text{CdTe}$  e em Matrizes Vítreas. 2002. 150f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- REDIGOLO, M. L. Fotoluminescência Resolvida no Tempo em Pontos Quânticos de  $\text{CdTe}$ . 1998. 70f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
- REYNOSO, V. C. S. Estudo do Controle do Crescimento de Nanoestruturas Semicondutoras do Tipo  $\text{CdTe}$  e  $\text{CdTeS}$  em Matrizes Vítreas Borosilicatos. 1996. 150f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.
- SU, Z.; Selenium Molecules and Their Possible Role in Deep Emission from Glasses Doped with Selenide Nanocrystals.. J. Appl. Phys, v. 80, n.2, p. 1054 - 1057, 1996.
- TU, A.; PERSANS, P.D. Raman Scatering as a Compositional Probe of II-VI Ternary Semiconductor Nanocrystals. Appl. Phys. Lett, v. 58, n. 14, p. 1506 - 1508, 1991.
- VARSHINI, Y, P. Temperature Dependence of The Energy Gap in Semiconductors. Physica, v. 34, p. 149 - 154, 1967.
- WALTNER, P.; MATERNY, A.; KIEFER, W. Phonon Relaxation in  $\text{CdSSe}$  Semiconductor Quantum Dots Studied by Femtosecond Time-Resolved Coherent Anti-Stokes Raman Scatering. J. Appl. Phys. v. 88, n.9, p. 5268 - 5271, 2000.
- YUKSELICI, M, H. Two Diferente Mechanisms of Formation of Quantum Dots in Borosilicate Glass. J.Phys.: Condens. Matter, v.13, p. 6123 - 6131, 2001.

**Capítulo 5 – Conclusões Finais e Futuros Trabalhos**

Realizou-se a síntese e a posterior caracterização de vidros dopados com nanocristais de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  e  $\text{CdTe}$ . Caracterizou-se as referidas amostras através de Absorção Óptica, Fotoluminescência e Espalhamento Raman. Observou-se através dos espectros de Absorção Óptica a evolução das bandas, à medida que o tempo de tratamento aumentava, para comprimentos de onda maiores.

Amostras  $P_d$ , que visavam o crescimento de nanocristais de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ , foram submetidas a  $500^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ , por intervalos de tempo crescentes, em que os melhores resultados foram obtidos ao serem tratadas a uma temperatura  $550^\circ\text{C}$ . Obteve-se, também, espectros PL correspondentes aos de AO dessas amostras previamente submetidas a esses tratamentos térmicos, observando-se, também, deslocamentos nas bandas de PL obtidas tanto a temperatura ambiente como em função da temperatura de tratamento.

Esses espectros PL apresentaram duas bandas, em que conclui-se que uma das quais é devido à recombinação em níveis dentro do nanocristal de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  e a outra é atribuída a níveis de impurezas, em que a intensidade apresenta uma dependência com a temperatura.

Ao comparar os espectros de AO com os de PL, observa-se uma dependência do Stokes Shift com o tamanho do nanocristal, diminuindo à medida que os tempos de tratamentos térmicos aumentavam, ou seja, com o aumento dos tamanhos dos nanocristais.

Concluiu-se, também, através dos Espectros Raman que, realmente, cresceu-se nanocristais de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  na matriz P ao invés de ter crescido nanocristais de  $\text{CdS}$  e/ou de  $\text{CdSe}$ . Através desses espectros, obtém-se, também, a composição de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ , bastando para tal conhecer a diferença entre os modos  $\text{CdS-Like}$  e  $\text{CdSe-Like}$ , que é da ordem de 0,5.

As amostras P1, P2 e P3, que visavam o crescimento de nanocristais de  $\text{CdTe}$ , foram submetidas a  $550^\circ\text{C}$  por intervalos de tempos crescentes. Os melhores resultados foram obtidos com amostras P1, apresentando bandas que se deslocaram para maiores comprimentos de onda à medida que o tempo de tratamento aumenta.

Para um regime de confinamento forte, obteve-se uma estimativa para os raios médios do nanocristais, estando esses na faixa de 18 a 20 Å, para as amostras P<sub>d</sub> e entre 20 e 23 Å, para as amostras P1.

### 5.1 Futuros Trabalhos

Sintetizar e submeter novas amostras P<sub>d</sub>, P1, P2 e P3 a tratamentos térmicos duplo, em que, inicialmente, as amostras serão submetidas a uma temperatura em torno da de transição vítrea por intervalos de tempos longos e em seguida a uma temperatura mais elevada e menor que a de amolecimento por um intervalo de tempo curto.

Obter imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) e de Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM), das amostras submetidas ao referido tratamento térmico, para visualizar as formas dos nanocristais e suas distribuições de tamanhos.

Obter espectros de difração de raio-X, para determinar a concentração de dopantes na liga de CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> e comparar esta com o valor obtido através de espalhamento Raman.

Obter espectros de Fotoluminescência de Excitação, visando ter uma idéia da distribuição de tamanho dos nanocristais.

Sintetizar e caracterizar a matriz P com CdO+S, CdO+Se e CdTe, separadamente, quando submetidas aos referidos tratamentos térmicos, utilizando, também, as referidas técnicas de caracterização.

# Apêndice A

Apêndice A - Termopares

Termopares

A.1 Fundamentos Teóricos

Dentre os mais de 100 elementos químicos existentes na natureza, cerca de setenta se distinguem por propriedades físico-químicas bem características, apesar das diferenças físicas existentes entre si. Tais elementos são os metais.

As mencionadas propriedades características se fazem notar principalmente, no estado sólido e são: densidade elevada (decorrente do arranjo muito compacto dos átomos); boa condutibilidade térmica e excelente condutividade elétrica.

Considerando-se dois corpos constituídos por isolantes distintos (1) e (2) e em contato entre si, via de regra, substâncias diferentes manifestam diferentes "afinidades" por elétrons; isto explica a formação de uma dupla película elétrica na superfície de contato. Na figura. A.1, representa-se o caso em que os elétrons passam mais facilmente de (1) para 2 do que de (2) para (1). A substância (1) cede elétrons à substância (2); junto à superfície de contato forma-se uma película elétrica negativa no meio (2).

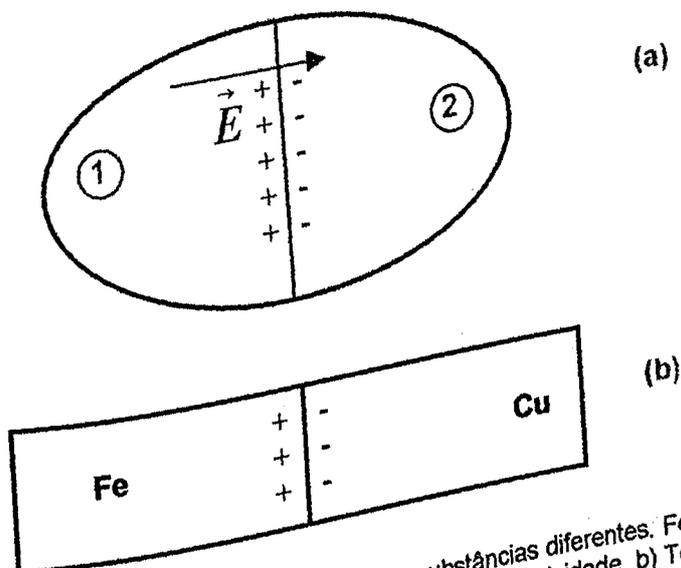


Figura A.1: Dupla Película elétrica na junção de duas substâncias diferentes. Fenômeno análogo se constata quando os corpos em contato são condutores de eletricidade. b) Tensão de contato. O ferro cede elétrons ao cobre; surge assim uma dupla película de cargas que confere potencial mais elevado ao ferro (PALETTA, 1992)

Esta película origina um campo elétrico dirigido de (1) para (2). Esse campo exerce uma força dirigida de (2) para (1) nos elétrons da região limítrofe, força essa que acaba por sustar a transferência de elétrons de (1) para (2). Estabelece-se assim, um estado de equilíbrio no qual a diferença de potencial entre os meios (1) e (2) é função do campo elétrico. Dentre dois isolantes postos em contatos, eletriza-se com carga positiva aquele que representa permissividade mais elevada; liberta elétrons com maior facilidade o isolante mais polarizável.

De modo geral, conclue-se: salvo exceções, quando se põem em contato corpos distintos quaisquer (isolantes, metais, eletrólitos), surge entre eles uma diferença de potencial<sup>1</sup>.

## A.2 Efeito Thomson

Na figura. A.2 é mostrado a secção de um cilindro por um plano que passa pelo seu eixo. Sendo  $S_1$  e  $S_2$  as interseções das secções transversais com o plano.

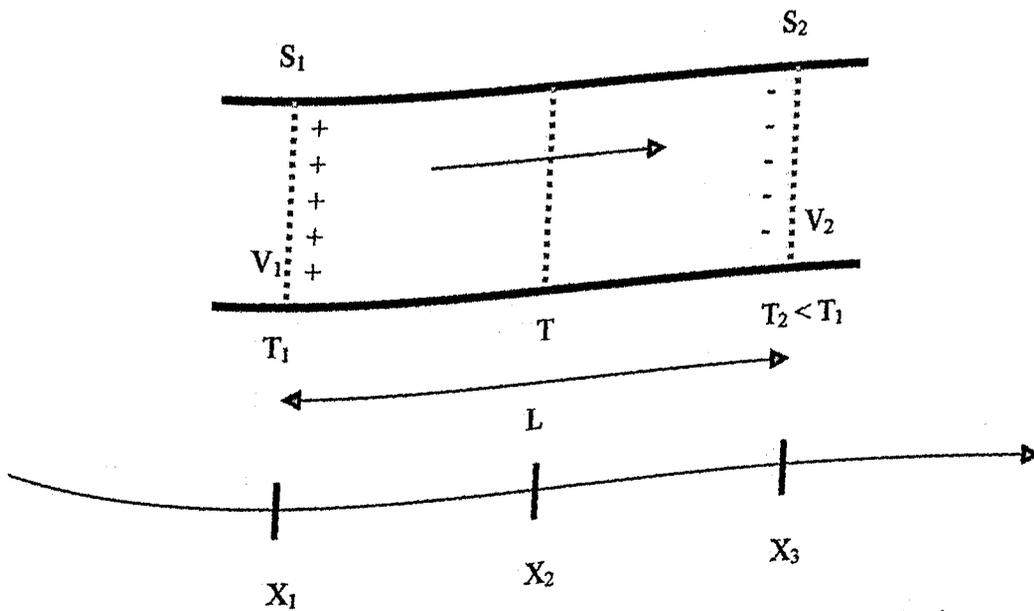


Figura A.2: Corte esquemático de um cilindro, onde é realizado o aquecimento de uma das extremidades e observa-se o surgimento de uma ddp (PALETTA, 1992).

<sup>1</sup> A diferença de potencial entre os meios (1) e (2) é também chamada de tensão de volta ou tensão voltaica, depende da natureza das substâncias em contato e da temperatura das mesmas. Sendo que a tensão de contato entre dois metais é grandemente influenciada por impurezas.

## Apêndice A - Termopares

Aquecendo-se a seção  $S_1$  até à temperatura  $T_1$ , e resfriando-se a seção  $S_2$  até à temperatura  $T_2 < T_1$ , cria-se um fluxo de calor de  $S_1$  para  $S_2$  devido à diferença de temperaturas. Esse fluxo se dá na direção de temperaturas decrescentes através da condução térmica e, em parte, devido ao movimento de elétrons livres.

No início do fenômeno, o número de elétrons que atravessa uma seção genérica  $S$  da esquerda para a direita é maior do que o número que atravessa no sentido contrário.

Verifica-se, efetivamente, que o extremo  $S_2$  fica carregado negativamente em consequência do excesso de elétrons, ao passo que o extremo  $S_1$  fica com carga positiva, em consequência da falta de elétrons. Surge, assim, um campo elétrico  $\vec{E}$  e uma diferença de potencial  $(V_1 - V_2)$  de origem termoelétrica.

Esse fenômeno recebe o nome de efeito **Thomson**. O campo elétrico  $\vec{E}$  e a diferença de potencial  $(V_1 - V_2)$  crescem até que o campo, que se opõe à difusão de elétrons de  $S_1$  para  $S_2$ , seja suficientemente intenso para que a corrente de difusão se anule. Quando isto ocorre, tem-se estabelecido um campo eletrostático  $E = \frac{V_1 - V_2}{L}$ , onde  $L$  é a distância entre  $S_1$  e  $S_2$ . A origem deste campo está na diferença de temperaturas e se mantém às custas do calor empregado em se manter constantes  $T_1$  e  $T_2$  com corrente elétrica nula. Este exemplo mostra como a energia do movimento, de "agitação térmica", dos elétrons e dos átomos do cristal metálico pode ser transformado, em energia elétrica, criando-se uma força eletro-motriz (f.e.m.) termoelétrica associada ao efeito **Thomson**.

### A.3 Definição de Termopar

O aquecimento da junção de dois metais gera o aparecimento de uma força eletromotriz (f.e.m.). Este princípio conhecido como efeito Seebeck propiciou a utilização de termopares para a medição de temperaturas.

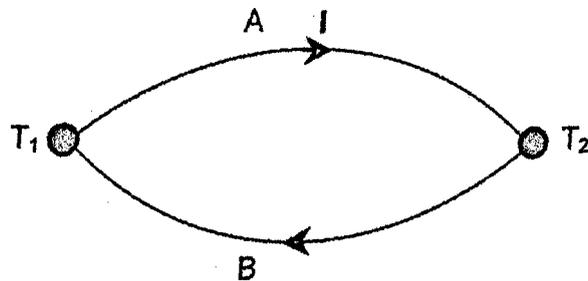


Figura A.3: Circuito Termoelétrico de Seebeck (PALETTA, 1992).

Um termopar consiste de dois condutores metálicos, de natureza distinta, na forma de metais puros ou de ligas homogêneas. Os fios são soldados em um extremo ao qual se dá o nome de junta de medição. A outra extremidade do fio é levada ao instrumento de medição de *f.e.m.*, fechando um circuito elétrico por onde flui a corrente. O ponto onde os fios, que formam o termopar, se conectam ao instrumento de medição (milivoltímetro) é chamado de junta fria ou de referência.

Nas aplicações práticas o termopar apresenta-se normalmente conforme a figura.

A.4.

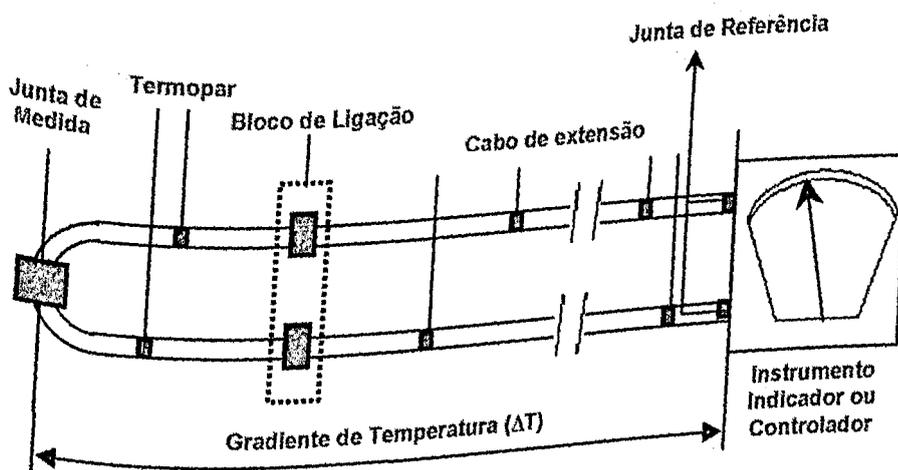


Figura A.4: Configuração de um termopar em aplicação prática (PALETTA, 1992).

O sinal de *f.e.m.* gerado pelo gradiente de temperatura existentes entre as juntas quente e fria, será de um modo geral indicado, registrado ou transmitido.

## Apêndice A - Termopares

### A.4. Efeito Termoelétrico de Seebeck

O fenômeno da termoelectricidade foi descoberto em 1821 por T. J. Seebeck quando notou que em um circuito fechado (Figura. A.5), formado por dois condutores diferentes  $A$  e  $B$ , ocorre uma circulação de corrente enquanto existir uma diferença de temperatura  $\Delta T$  entre as suas junções. Denomina-se a junção mais quente de junção de teste, e a outra de junção de referência. A existência de uma f.e.m. térmica  $\mathcal{E}_{AB}$  no circuito é conhecida como efeito Seebeck. Quando a temperatura da junção de referência é mantida constante, verifica-se que a f.e.m. térmica é uma função da temperatura  $T$  da junção de teste. Esse fato permite utilizar um par termoelétrico como um termômetro.

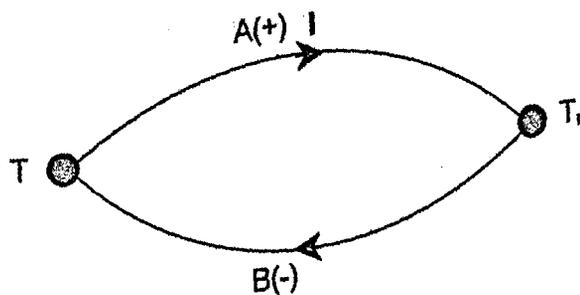


Figura A.5: Circuito Termoelétrico de Seebeck (PALETTA, 1992).

O efeito Seebeck se produz pelo fato de que a densidade dos portadores de cargas (elétrons em um metal) difere de um condutor para outro e depende da temperatura. Quando dois condutores diferentes são conectados para formar duas junções e estas são mantidas a diferentes temperaturas, a difusão dos portadores de cargas nas junções se produz a ritmos diferentes. Tem origem um movimento dos portadores de cargas, como se fosse impulsionado por um campo não eletrostático. Baseando-se neste fenômeno, são construídos os termopares. Sendo que a propriedade termométrica, neste caso, é a variação da f.e.m. do termopar. Esta f.e.m. ( $\mathcal{E}$ ) está relacionada com a temperatura ( $T$ ), aproximadamente pela Equação.A.1:

$$E = A + B(T - T_r)$$

A.1

onde  $A$  e  $B$  são constantes a serem determinadas experimentalmente. Caso a junta de referência esteja a  $0^\circ\text{C}$ , então tem-se  $A = 0$ .

**Apêndice A - Termopares****A.5. Referência Bibliográfica**

PALETTA, F. C. "Apostila de Termometria – Princípios e Aplicações" Ecil S.A. Produtos e Sistemas de Medição e Controle. 3ª Edição 1992 São Paulo, 1987

# Apêndice B

## Definição do elétron-Volt (eV)

Um elétron-Volt é a quantidade de energia necessária para transportar uma carga elementar ( $e$ ) através de uma ddp de 1V (HALLIDAY, 1996).

$$1\text{eV} = e \cdot (1\text{V})$$

$$1\text{eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{C} \cdot \left(1 \frac{\text{J}}{\text{C}}\right)$$

$$\therefore 1\text{eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{J}$$

**B.1**

## Apêndice B – Relações Matemáticas Úteis

### Energia em eV com comprimento de onda em nm

Quer-se encontrar uma equação que relacione energia em elétron-volt (eV) com comprimento de onda em nanômetro (nm). Primeiramente tem-se a relação entre a energia e a frequência ( $f$ ), proposta por Planck, dada por

$$E = hf$$

B.2

Sabe-se também que a frequência ( $f$ ) se relaciona com o comprimento de onda ( $\lambda$ ) através da seguinte relação

$$c = f\lambda$$

B.3

onde  $c$  é a velocidade da luz.

Substituindo a Equação B.3 na Equação B.2, tem-se:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

B.4

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$c = 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Lembrando que se quer  $\lambda$  em nm, dessa forma deve-se multiplicar  $\lambda$  por  $10^{-9}$ . Assim obtém-se

$$\lambda(\text{nm}) = \lambda \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

Substituindo todas essas constantes em B.3.

$$E = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \cancel{3} \cdot 10^8 \frac{\cancel{\text{m}}}{\cancel{\text{s}}} \cdot \frac{1}{\lambda \cdot 10^{-9} \cancel{\text{m}}}$$

$$1 \text{ J} = 6,24 \cdot 10^{18} \text{ eV}$$

$$E = 6,626 \cdot 10^{-34} \cancel{3} \cdot 10^8 \frac{1}{\lambda \cdot 10^{-9}} \frac{6,24 \cdot 10^{18} \text{eV}}{\cancel{1}}$$

$$\therefore E(\text{eV}) \cong \frac{1240}{\lambda(\text{nm})}$$

B.5

## Apêndice B – Relações Matemáticas Úteis

Energia em Joule com número de onda ( $n_0$ ) em  $\text{cm}^{-1}$

Quer-se encontrar uma equação que relacione energia em Joule (J) com o número de onda ( $n_0$ ) em  $\text{cm}^{-1}$ .

o de  $n_0$  (ATKINS, 1999)

$$n_0 = \frac{1}{\lambda} \longrightarrow n_0 = \frac{f}{c}$$

se sabe que

$$E = hc \frac{1}{\lambda}$$

$$E = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \frac{1}{\lambda}$$

Deseja-se que a unidade de  $\lambda$  seja cm. Para isso multiplica-se e divide-se, o lado esquerdo da equação por cm.

$$E = 1,9878 \cdot 10^{-25} \text{ Jm} \frac{1 \text{ cm}}{\lambda \text{ cm}}$$

pois  $1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$

$$E = 1,9878 \cdot 10^{-25} \text{ Jm} \frac{1 \text{ cm}}{\lambda 10^{-2} \text{ m}}$$

$$E(\text{J}) = 1,9878 \cdot 10^{-23} n_0 \text{ Jcm}$$

Energia em eV com número de onda ( $n_0$ ) em  $\text{cm}^{-1}$

$$1\text{J} = 6,24 \cdot 10^{18} \text{eV}$$

$$E = 1,9878 \cdot 10^{-23} \cdot 6,24 \cdot 10^{18} n_0 \text{eVcm}$$

$$E(\text{eV}) = 1,240 \cdot 10^{-4} n_0 \text{eVcm}$$

B.7

As Equações B.6 e B.7 são lineares, assim pode-se obter a relação entre as unidades utilizando-se de uma regra de três

$$1\text{eV} \rightarrow \approx 8064,5 \text{cm}^{-1}$$

$$1\text{cm}^{-1} \rightarrow \approx 1,9878 \cdot 10^{-23} \text{J}$$

**Apêndice B – Relações Matemáticas Úteis****Referencias Bibliográfica**

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física Vol 3**. Rio de Janeiro: Livros Técnica e Científicos - LTC, 1996. 350p.

ATKINS, P.W. **Físico – Química Vol 1**. Rio de Janeiro: Livros Técnica e Científicos - LTC, 1999. 252p.

ATKINS, P.W. **Físico – Química Vol 2**. Rio de Janeiro: Livros Técnica e Científicos - LTC, 1999. 382p.

# Apêndice C

0123456789



# Photoluminescence and optical absorption in $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ nanocrystals

D.R. Mendes Junior, 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

The optical properties of  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  semiconductor nanocrystals (NCs) embedded in glass matrix ( $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) have been studied by means of optical absorption and photoluminescence (PL) measurements in the temperature range of 5–300 K. The samples were synthesized by conventional fusion method. The images of their atomic force microscopy (AFM) demonstrate an existence of  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  NCs with average diameter of 40 Å. Their optical absorption is strongly dependent upon annealing temperature and time. The average size of NCs and the mole fraction  $x$  of sulfur have been determined from the detailed analysis of optical absorption spectra based on a simple effective mass theory. The Stokes shift and its relation with the electron-phonon interaction was addressed.

© 2003 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Photoluminescence; Optical absorption; Nanocrystals

## 1. Introduction

The optical properties of semiconductor nanocrystals (NCs) embedded in glass matrices have been studied extensively in the last years [1]. The NC with typical dimensions of 1–10 nm are promising materials for applications in fast optoelectronic devices. NC of II–VI semiconductors, in particular, CdS, CdSe, and  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  are among the most frequently studied materials. They can be prepared in various hosts but the glass matrix excels the others in high optical quality and in long-term stability.

From optical communication and optical signal processing point of view, silicate glasses in which a  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  NC phase is thermally developed have attracted more attention due to their large optical nonlinearity and fast response time.

Recently, many important experimental studies related with optical properties of binary compound semiconductor NCs have carried out, such as, quantum size effects, biexcitonic effects [2], Brillouin scattering [3], effects of trap levels and laser excitation [4,5]. For ternary compound NCs, however, the effects of NC size and molar concentration on the electron-hole pair states have not yet been clarified. These ternary alloys open the prospect for creating materials with designed properties, not only by changing

the spatial confinement, but also by controlling chemical composition.

This communication reports the synthesis of  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  NCs in silicate glasses and effects of thermal treatment on their optical properties. In order to determine the molar fraction  $x$ , theoretical calculations based on the effective mass formalism were carried out.

## 2. Experimental

Samples were prepared from the glass matrix  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  doped with CdO, S and Se. The mixture was melted in an aluminum crucible at 1200 °C, for 2 h. Then, it was fast cooled down to room temperature. In order to enhance the diffusion of the  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ , and  $\text{Se}^{2-}$  ions, a thermal treatment was performed at 550 °C at annealing time of 1, 3, 5 and 12 h, respectively. As a result of thermal treatment, the NCs of  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  were formed in the glass matrix. The room-temperature optical absorption spectra were obtained, using a spectrophotometer Varian-500 operating between 175 and 3300 nm. In photoluminescence (PL) measurement, the samples were optically excited at 6 K under excitation intensity of 20 mW/cm<sup>2</sup>, using the  $\lambda = 325$  nm He–Cd laser line.

The optical absorption spectra of  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  NCs embedded in glasses which were thermally treated at 550 °C for 1, 2, 3, 5, 10 h, are shown in Fig. 1. The absorption spectra of reference sample which was not thermally treated is also shown in Fig. 1, as indicated by

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

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

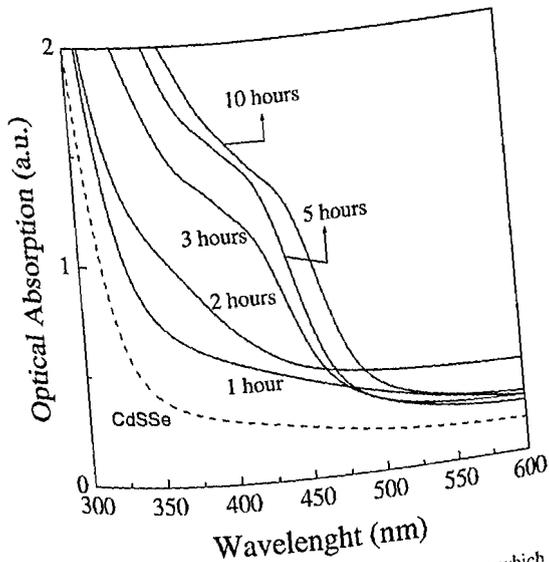


Fig. 1. Optical absorption spectra for CdSSe doped glasses which were thermally treated at 550 °C for 1, 2, 3, 5, 10 h, respectively. The dashed line corresponds to the CdSSe doped glass without heat treatment.

dashed curve. The strong quantum confinement in these structures is clearly observed. In addition, as the annealing time increases, the absorption edges shift substantially to lower energies. It indicates an increase of QD-size with a prolongation of annealing time.

Treating Coulombic interaction as a perturbation, the  $n$ th interband transition energy for an ideal spherical quantum dot is described by [6]

$$E_n = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\alpha_{n,l}^2}{R^2} - 1.78 \frac{e^2}{\kappa R^2}, \quad (1)$$

where  $\mu$  is the electron–hole reduced effective mass,  $E_g$  is the bulk band gap,  $\alpha_{n,l}$  is the  $n$ th zero of the  $l$  order spherical Bessel function,  $\kappa$  is the low frequency dielectric constant and  $R$  is the radius of a NC. The material parameters of a ternary alloy were obtained from the bulk binary compound (CdS, CdSe) through a linear interpolation. Ignoring the deviation of  $x$  for each sample, and using Eq. (1) and the experimental data shown in Fig. 1, we obtain an approximate value of concentration  $x \sim 0.9$ .

PL spectra of the CdSSe doped glasses measured at 5 K, under the thermal treatment time of 3, 5 and 10 h, are shown in Fig. 2. A multi-peak Gaussian analysis shows that two emission bands are involved in each PL spectrum. The first emission band located spectrally near the absorption edge corresponds to the recombination of carriers in intrinsic nanocrystal states or in shallow traps.

The second broad band located at longer wavelength side is due to the recombination of a shallowly trapped carrier with the opposite carrier in a deep trap [4]. The rather broad width of this band is dominated by a distribution of the deep traps.

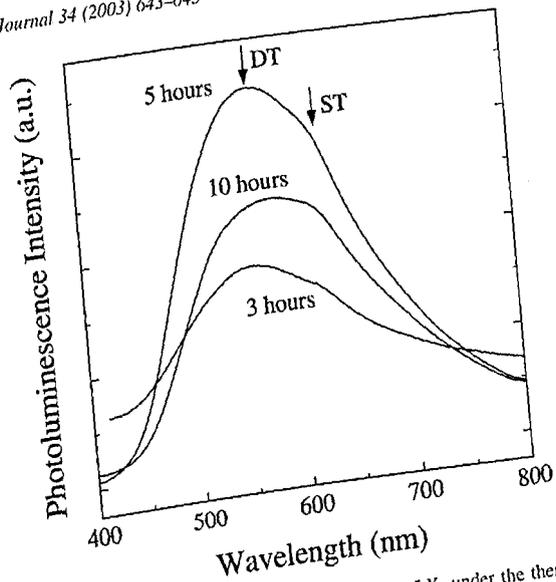


Fig. 2. PL spectra of the CdSSe doped glasses at 5 K, under the thermal treatment time of 3, 5 and 10 h. DT and ST indicate the recombination from quantum dot states and trap levels of surface states, respectively.

The observed Stokes shift between the PL and optical absorption peak is in the range of 0.62–0.8 eV. The relatively large Stokes shift are attributed to non-resonant transitions. It is interesting to note that it is reduced with an increase of annealing time.

Following the Franck–Condon model, which relates the Stokes shift with the strength of the electron–phonon coupling, we can verify that the Huang–Rhys  $S$  in the CdSSe doped glasses is approximately one order of magnitude larger than the usual experimental values reported for CdS and CdSe. This means that the 3D quantum confinement enhances the efficiency of electron–phonon interaction. In addition, the scattering due to charge carriers being localized at the surface states also play an important role in determination of Stokes shift [7].

Finally, calculated Huang–Rhys factor for the spheroidal acoustic mode is approximately four orders of magnitude larger than that of optical mode [8]. It gives a new hint on the role of the acoustic modes in the discussion of the optical properties in quantum dots.

### 3. Conclusion

An experimental investigation as well as a theoretical analysis related to the optical properties of  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  doped glasses were carried out. The approximate value of the sulfur molar concentration  $x$  was determined from the experimental absorption data and an expression for the effective band gap. We interpret the observed PL spectrum in terms of the recombination between an electron with

a hole in a deep trap. Electron–phonon interaction is mainly contributed to the non-resonant Stokes shift.

#### Acknowledgements

This work was supported by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) and by CNPq.

#### References

- [1] U. Woggon, *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*, Springer Tracts in Modern Physics, vol. 136, 1996.
- [2] Y.N. Hwang, K.C. Je, D. Kim, D.H. Park, Observation of enhanced biexcitonic effect in semiconductor nanocrystals, *Phys. Rev. B* 64 (4) (2001) 41305.
- [3] Y. Takagi, N. Sato, Q. Shen, T. Toyoda, Pressure dependence of Brillouin scattering spectra in semiconductors  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  doped glasses, *J Non-Crystalline Solids* 307 (2002) 785–789.
- [4] P. Nemeč, P. Maly, Temperature study of trap-related photoluminescence decay in  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  nanocrystals in glass, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 3342.
- [5] Prabhat Verma, G. Irmer, J. Monecke, Laser power dependence of the photoluminescence from  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  nanoparticles in glass, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 1097–1110.
- [6] L.E. Brus, Electron–electron and electron–hole interactions in small semiconductor crystallites—the size dependence of the lowest excited electronic state, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 4403–4409.
- [7] A. Garcia-Cristobal, A.W.E. Minnaert, V.M. Fomin, J.T. Devreese, A.Yu Silov, J.E.M. Haverkort, J.H. Wolter, Electronic structure and phonon-assisted luminescence in self-assembled quantum dots, *phys. Stat. Sol. (b)* 215 (1999) 331–336.
- [8] T.D. Krauss, F.W. Wise, Coherent acoustic phonons in a semiconductor quantum dot, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 5102–5105.