

A Fig.IV.33 apresenta o $\Delta Stokes$ de SNAB (mol%) + 2,0PbS bulk (%wt).

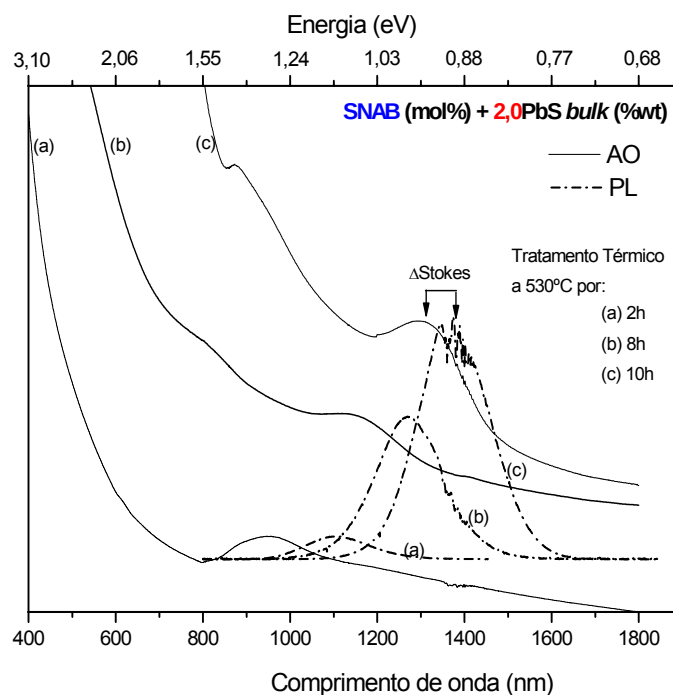


Figura IV.33 Representação do $\Delta Stokes$ referente às amostras SNAB (mol%) + 2,0PbS (%wt), tratada a 530°C por (a) 2h, (b) 8h e (c) 10h.

A Fig. IV.34 apresenta de forma gráfica o comportamento do $\Delta Stokes$, representado na Fig.IV.33, em função do tamanho médio dos pontos quânticos de PbS, e os respectivos valores das posições das bandas de AO e PL.

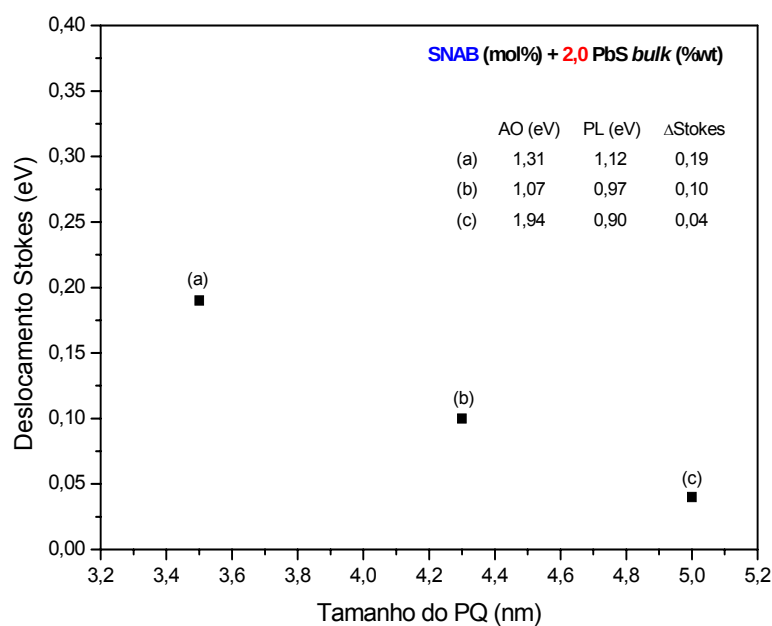


Figura IV.34. Comportamento do $\Delta Stokes$ para as amostras SNAB (mol%) + 2,0PbS bulk (%wt), tratada a 530°C por (a) 2h, (b) 8h e (c) 10h.

A Fig. IV.35 apresenta o $\Delta Stokes$ de SNAB (mol%) + 1,0PbS bulk (%wt).

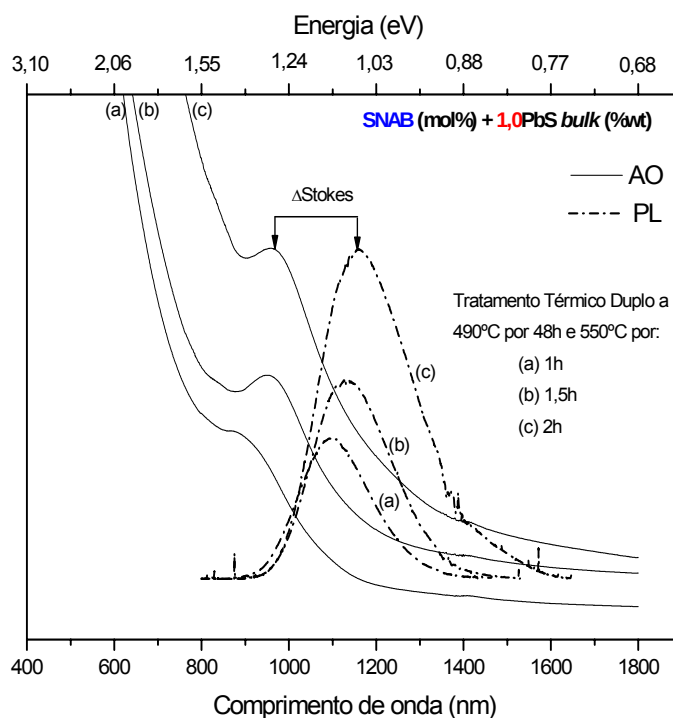


Figura IV.35. Representação do $\Delta Stokes$ referente às amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS bulk (%wt), submetidas a tratamento térmico duplo.

A Fig. IV.36 apresenta de forma gráfica o comportamento do $\Delta Stokes$, representado na Fig. IV.35, em função do tamanho médio dos pontos quânticos de PbS, e os respectivos valores das posições das bandas de AO e PL.

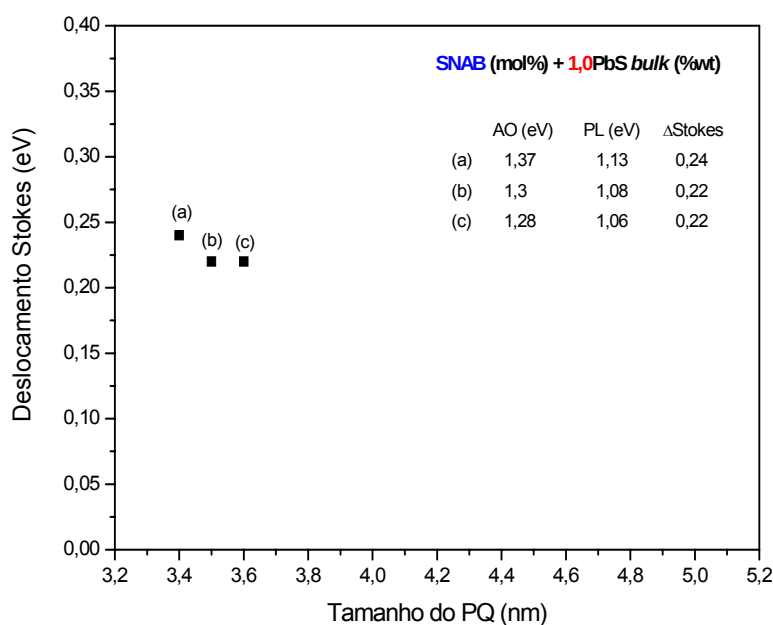


Figura IV.36. Comportamento do $\Delta Stokes$ para as amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS bulk (%wt), tratada a 490°C por 48h e 550°C por (a) 1h, (b) 1,5h e (c) 2h.

A Fig. IV.37 apresenta o $\Delta Stokes$ de SNABP (mol%) + xS (%wt), com x=1,0; 1,2 e 1,4.

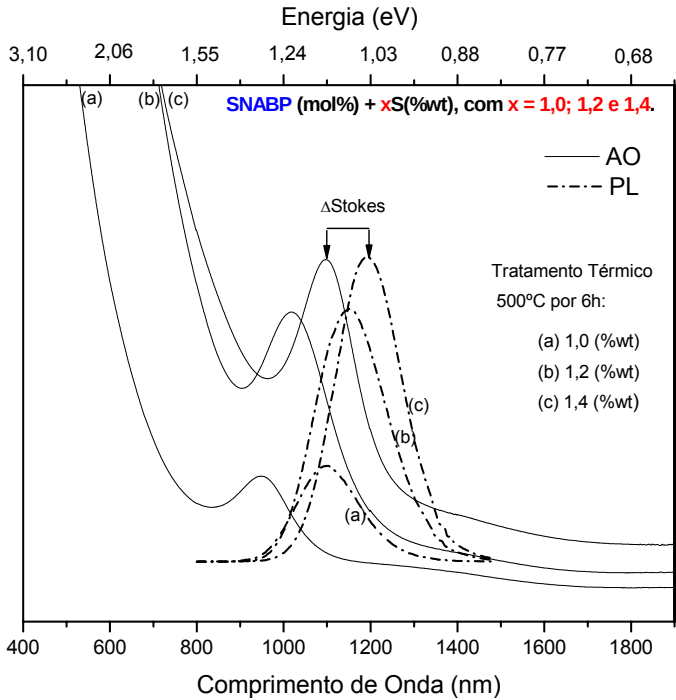


Figura IV.37. Representação do $\Delta Stokes$ referente às amostras SNABP(mol%) + xS (%wt), com x = (a) 1,0; (b) 1,2 e (c) 1,4; tratadas a 500°C por 6h

A Fig. IV.38 apresenta de forma gráfica o comportamento do $\Delta Stokes$, representado na Fig. IV.37, em função do tamanho médio dos pontos quânticos de PbS, e os respectivos valores das posições das bandas de AO e PL.

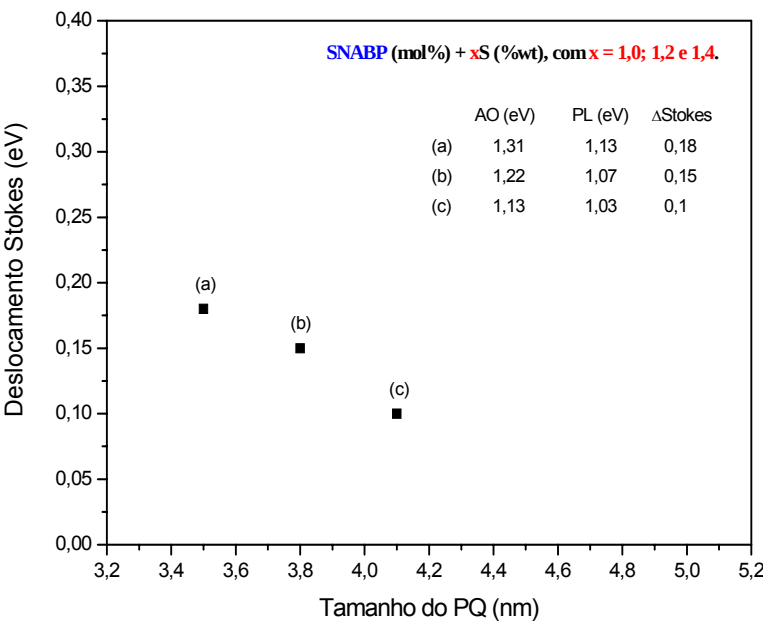


Figura IV.38. Comportamento do $\Delta Stokes$ para as amostras SNABP (mol%) + xS (%wt), com x = (a) 1,0; (b) 1,2 e (c) 1,4; tratadas a 500°C por 6h.

A Fig. IV.39 apresenta o $\Delta Stokes$ de SNABP (mol%) + 1,0S (%wt).

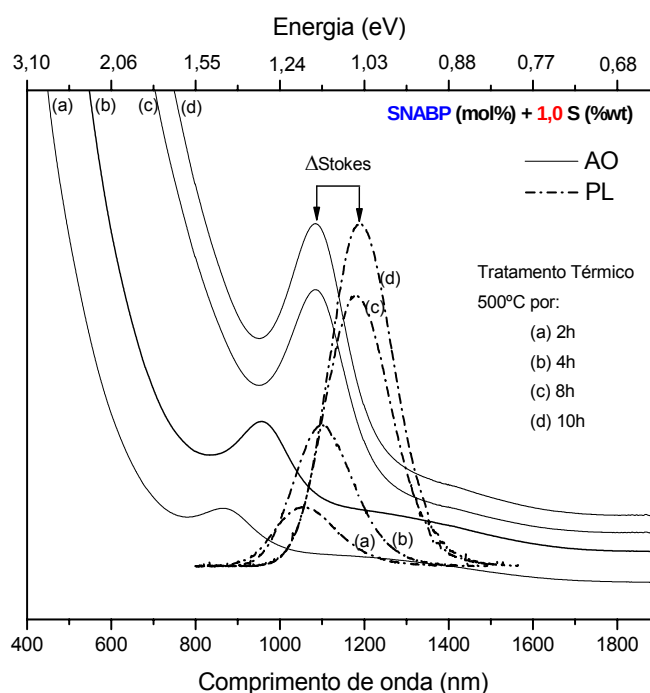


Figura IV.39. Representação do $\Delta Stokes$ referente às amostras SNABP (mol%) + 1,0S (%wt), tratadas a 500°C por: (a) 2h, (b) 4h, (c) 8h e (d) 10h.

A Fig. IV.40 apresenta de forma gráfica o comportamento do $\Delta Stokes$, representado na Fig. IV.39, em função do tamanho médio dos pontos quânticos de PbS, e os respectivos valores das posições das bandas de AO e PL.

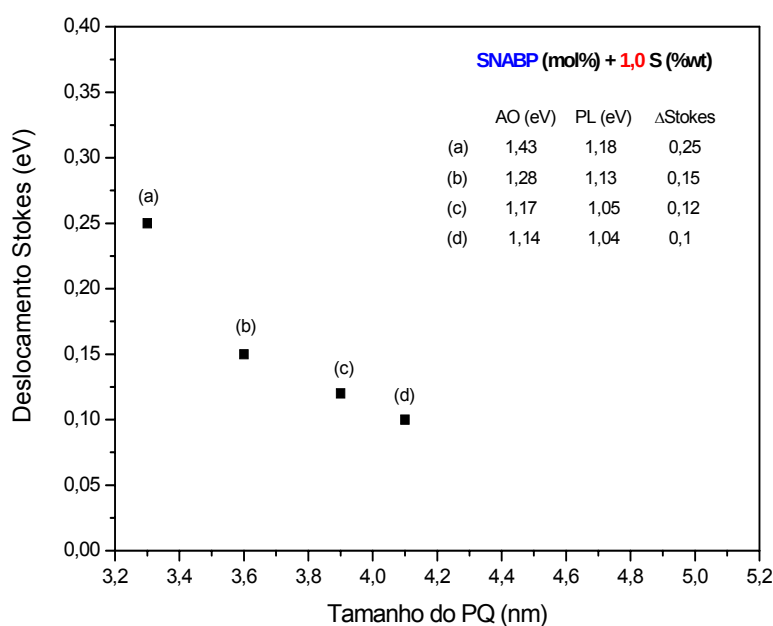


Figura IV.40. Comportamento do $\Delta Stokes$ para as amostras SNABP(mol%) + 1,0S (%wt), tratadas a 500°C por: (a) 2h, (b) 4h, (c) 8h e (d) 10h.

A Fig. IV.41 apresenta o ΔStokes de SNABP (mol%) + 1,4S (%wt).

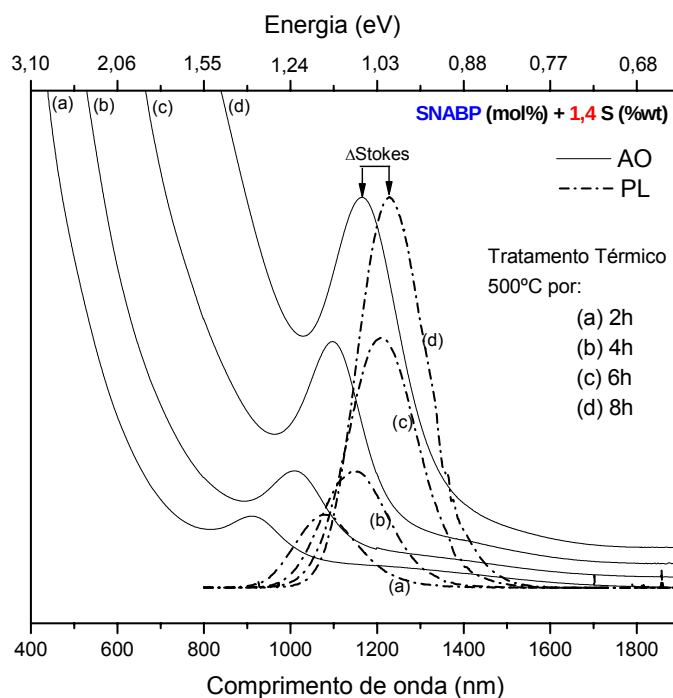


Figura IV.41. Representação do ΔStokes referente às amostras SNABP (mol%) + 1,4S (%wt), tratadas a 500°C por: (a) 2h, (b) 4h, (c) 6h e (d) 8h.

A Fig. IV.42 apresenta de forma gráfica o comportamento do ΔStokes , representado na Fig. IV.41 em função do tamanho médio dos pontos quânticos de PbS, e os respectivos valores das posições das bandas de AO e PL.

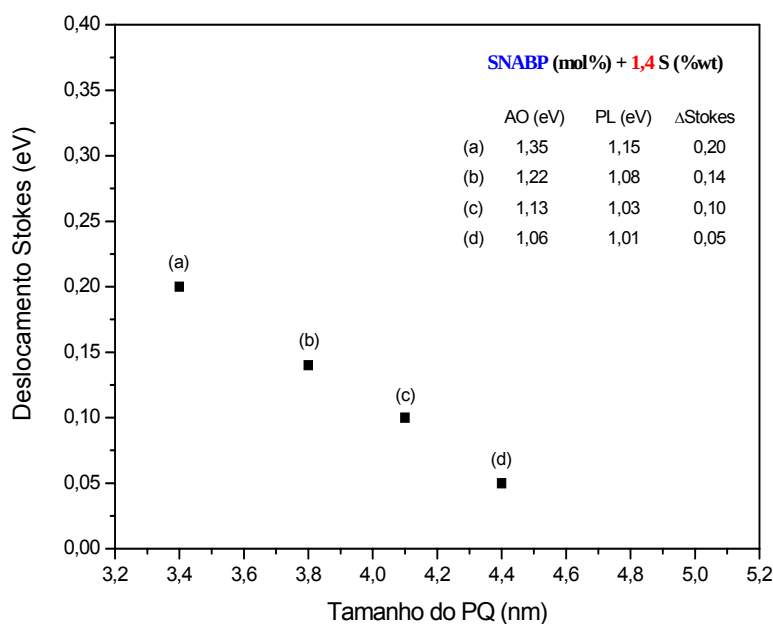


Figura IV.42. Comportamento do ΔStokes para as amostras SNABP (mol%) + 1,4S (%wt), tratadas a 500 °C por (a) 2h, (b) 4h, (c) 6h e (d) 8h.

Ao analisar todos os gráficos apresentados anteriormente, [Figs. IV.31 a IV.42](#), observa-se que o $\Delta Stokes$ diminui à medida que o tamanho médio do pontos quântico aumenta. Esse comportamento pode ser entendido da seguinte forma: quando ocorre o deslocamento Stokes, significa que houve uma emissão não-radiativa (fônons) seguida de uma emissão radiativa (fótons), ou vice-versa [[SCAMARCIO et al.](#); 1996]. Tem-se ainda que as massas efetivas do elétron e buraco no PbS *bulk* são praticamente idênticas, sendo responsáveis pelo pequeno acoplamento das bandas de condução (BC) e valência (BV) para pontos quânticos grandes. Então, se o raio do ponto quântico aumenta, diminui-se o acoplamento entre as bandas de condução e valência, ocasionando uma diminuição também no acoplamento éxciton-fônon [[KRAUSS and WISE](#), 1997]. Portanto, quanto maior o ponto quântico de PbS, menor o $\Delta Stokes$, pois menor será a emissão de energia não-radiativa.

IV.8. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A técnica experimental de AFM, possibilita averiguar a formação e o crescimento de pontos quânticos de PbS em matrizes vítreas.

As [Figs. IV.43\(a\) e IV.43\(b\)](#), apresentam as imagens de AFM dos pontos quânticos de PbS crescidos na matriz [SNAB](#), a partir de uma mesma concentração de dopante PbS *bulk*, [Metodologia A](#), submetidos a tratamentos térmicos por intervalos tempo crescentes.

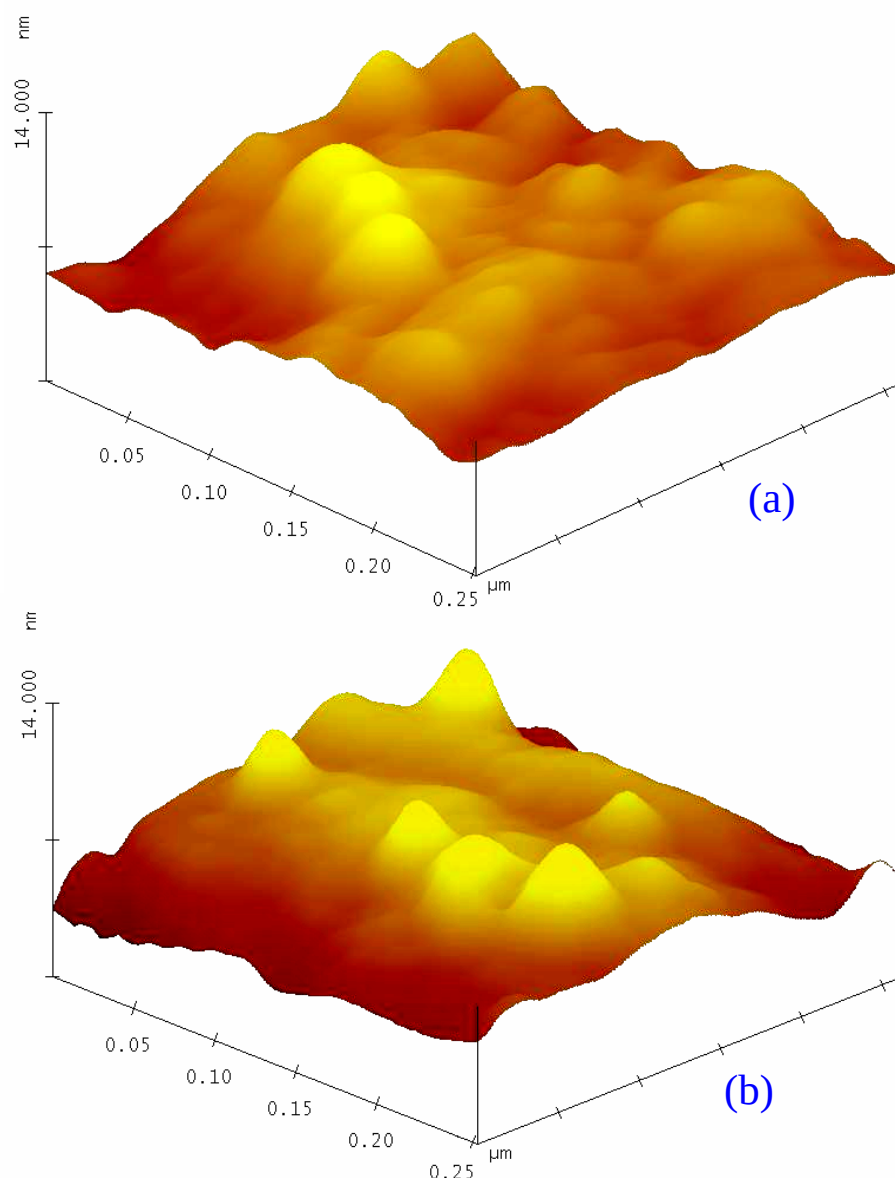


Figura IV.43. Imagens de AFM das amostras **SNAB** (mol%) + **1,0PbS bulk** (%wt), tratadas a 550°C por (a) 6h e (b) 10h.

Observa-se a partir das **Figs. IV.43(a) e IV.43(b)**, dopadas com **PbS bulk**, o crescimento e aumento da densidade de pontos quânticos de **PbS** formados dentro na matriz vítrea **SNAB**, em função do maior tempo de tratamento térmico, conforme era esperado. Observa-se grande dispersão de tamanhos dos nanocristais apresentados na **Fig. IV.44(b)**, conforme já apresentado na **Tab. IV.1**, sendo $\xi = 7,5\%$.

As **Figs. IV.44(a), IV.44(b) e IV.44(c)** apresentam as imagens de AFM dos pontos quânticos de **PbS** crescidos na matriz **SNABP** a partir de uma mesma concentração de dopante, **Metodologia B**, submetidos a tratamentos térmicos por intervalos crescentes de tempo.

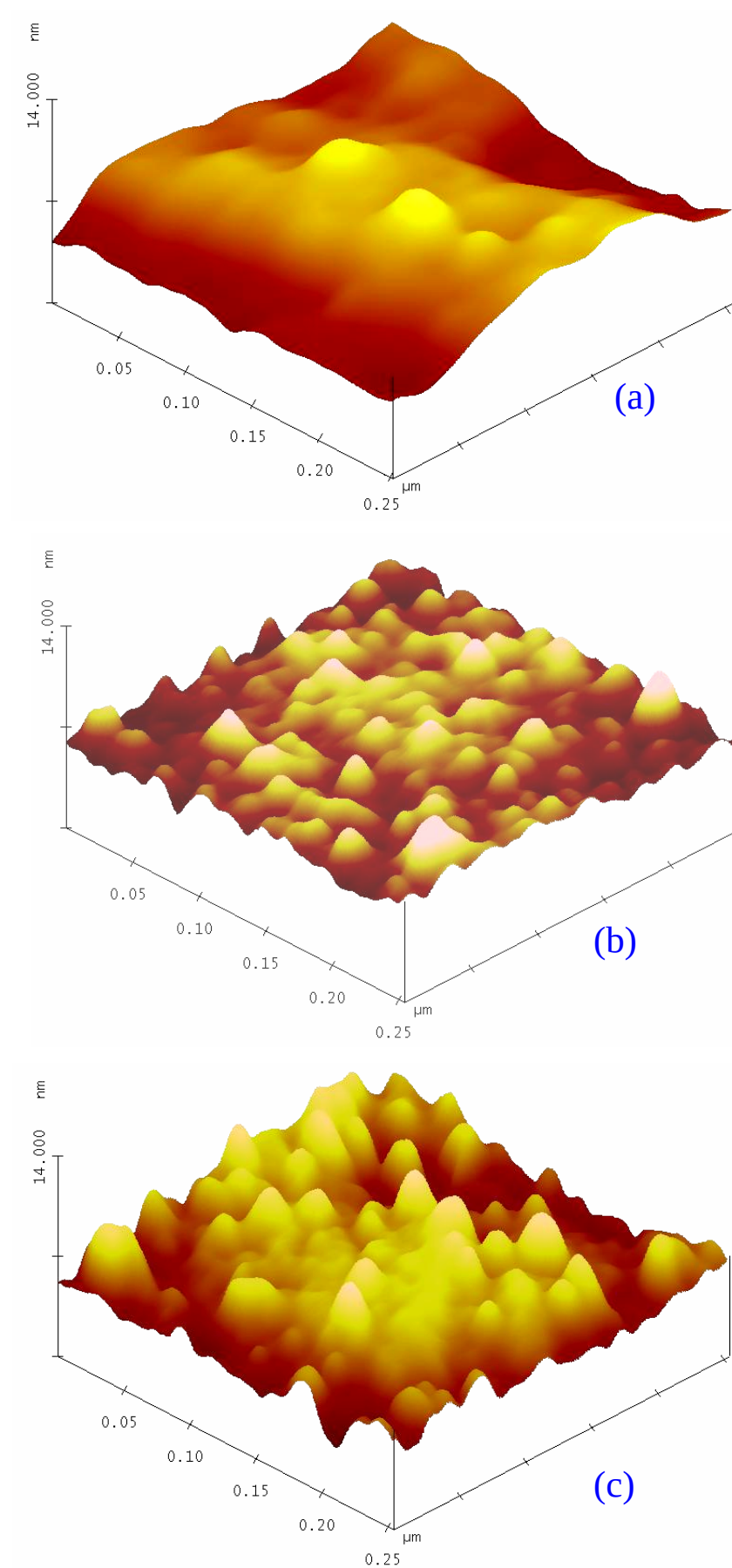


Figura IV.44. Imagens de Microscopia de Força Atômica referentes às amostras SNABP (mol%)+ 1,4S (%wt), tratadas a 500°C por (a) 2h, (b) 6h e (c) 8h.

Observa-se nas Figs. IV.44(a), IV.44(b) e IV.44(c) um aumento da densidade de pontos quânticos de PbS à medida que aumenta o tempo de tratamento térmico, comportamento esse, já esperado, pois para maiores tempos de tratamento térmico ocorre uma maior nucleação dos mesmos [ZARZYCKY, 1991]. Observa-se também, o crescimento dos nanocristais de PbS em função do aumento do tempo de tratamento térmico, sendo 3,4 nm (a); 4,1 nm, (b) e 4,4 nm (c), os valores estimados pelo método $\vec{k} \cdot \vec{p}(4 \times 4)$ [KANG and WISE, 1997].

As Figs. IV.45(a) e IV.45(b) apresentam imagens de AFM dos pontos quânticos de PbS crescidos na matriz SNABP a partir de concentrações diferentes de dopantes S, submetidas a tratamentos térmicos iguais.

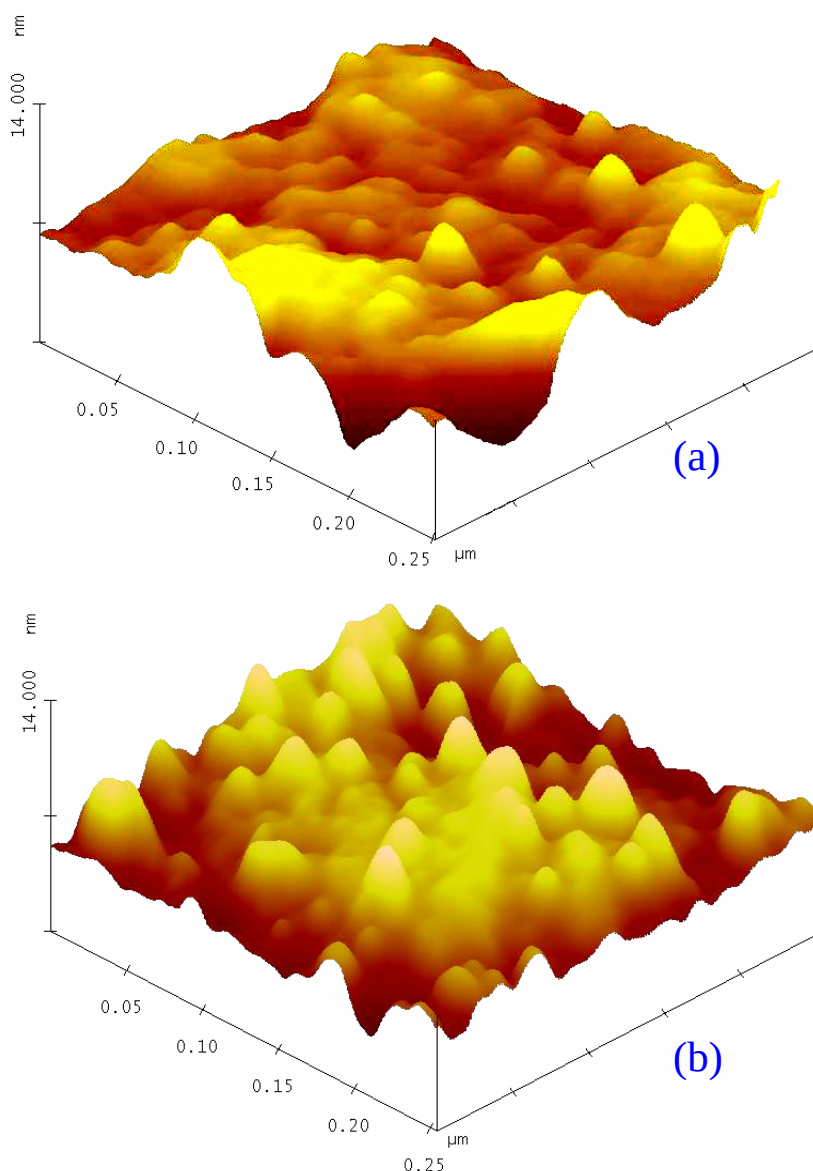


Figura IV.45. Imagens de AFM das amostras SNABP (mol%) + xS (%wt), com x= (a) 1,0 e (b) 1,4. Tratadas a 500°C por 6h.

As [Figs. IV.45\(a\) e IV.45\(b\)](#) possibilitam a visualização do aumento do tamanho médio dos pontos quânticos de PbS em função do aumento da concentração de dopante. Através das imagens de AFM, confirma-se também, que amostras dopadas em maiores concentrações, submetidas aos mesmos tratamentos térmicos, possuem maior densidade de nanocristais formados. Todas as imagens de AFM apresentadas, foram obtidas com o objetivo de conferir as discussões feitas a respeito do comportamento do tamanho médio dos pontos quânticos de PbS em função de tratamentos térmicos sucessivos e das variadas concentrações de dopantes. A matriz [SNABP](#) dopada com S, [Metodologia B](#), apresentou menor dispersão de tamanhos para os pontos quânticos crescidos após tratamentos térmicos longos, conforme discutido na [seção IV.4](#).

IV.9. DIFRACTOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro Rigaku, modelo DMax 2200. A fonte de raios-X foi excitada com 40 kV e 30 mA. Os difratogramas foram obtidos com radiação característica $\text{CuK}\alpha$ filtrada com uma lâmina de Ni, com passo angular de $0,02^\circ$ na faixa de 20° a 60° . Para a análise por difração de raios-X (DRX) pós com granulometria de 54μ foram obtidos dos vidros sintetizados. A identificação das fases cristalinas presente nos difratogramas foi realizada com ajuda das tabelas [JCPDS](#) (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) ([Apêndice A](#)).

O principal objetivo de estudar DRX neste trabalho é para averiguar se realmente está ocorrendo a formação de pontos quânticos de PbS em matrizes vítreas. Por essa técnica é possível também observar a estrutura cristalina dos pontos quânticos de PbS e sua direção de crescimento, comparando com a tabela de dados [JCPDS](#) ([Apêndice A](#)).

A [Fig. IV.46](#) mostra o difratograma de raios-X obtido das amostras [SNAB](#) (mol%) + [1,0PbS bulk](#) (%wt), tratadas a 550°C por 6h e 10h.

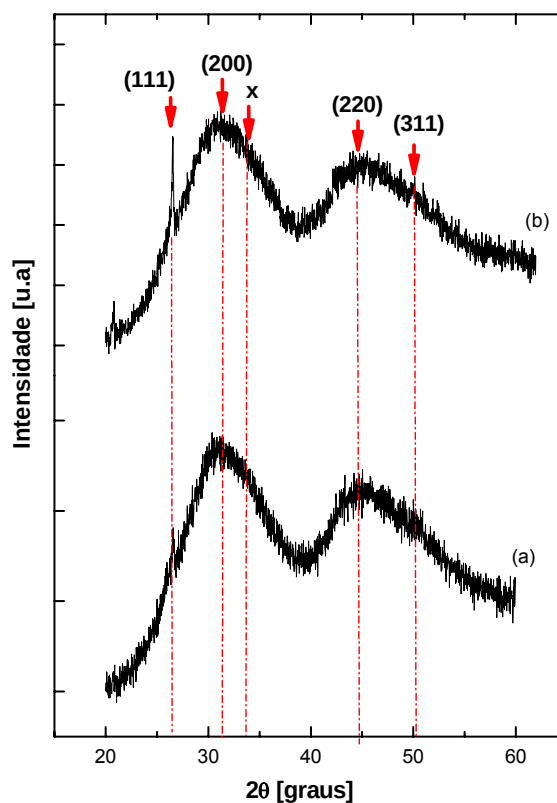


Figura IV.46. Difratoograma de Raios-X obtido das amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), tratada a 550°C por (a) 6h e (b) 10h.

Observa-se nos difratogramas da Fig. IV.46 um pico bem definido em $2\theta = 25,962^\circ$, associado ao plano (111), pela JCPDS (Apêndice A), o que confirma a direção preferencial de crescimento do PbS. Observa-se ainda a existência de duas estruturas em forma de picos largos e assimétricos em torno de 32° e 45° .

A Fig. IV.47 mostra a deconvolução das estruturas presentes em SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), tratadas a 550°C por 10h, Fig.IV.46(b).

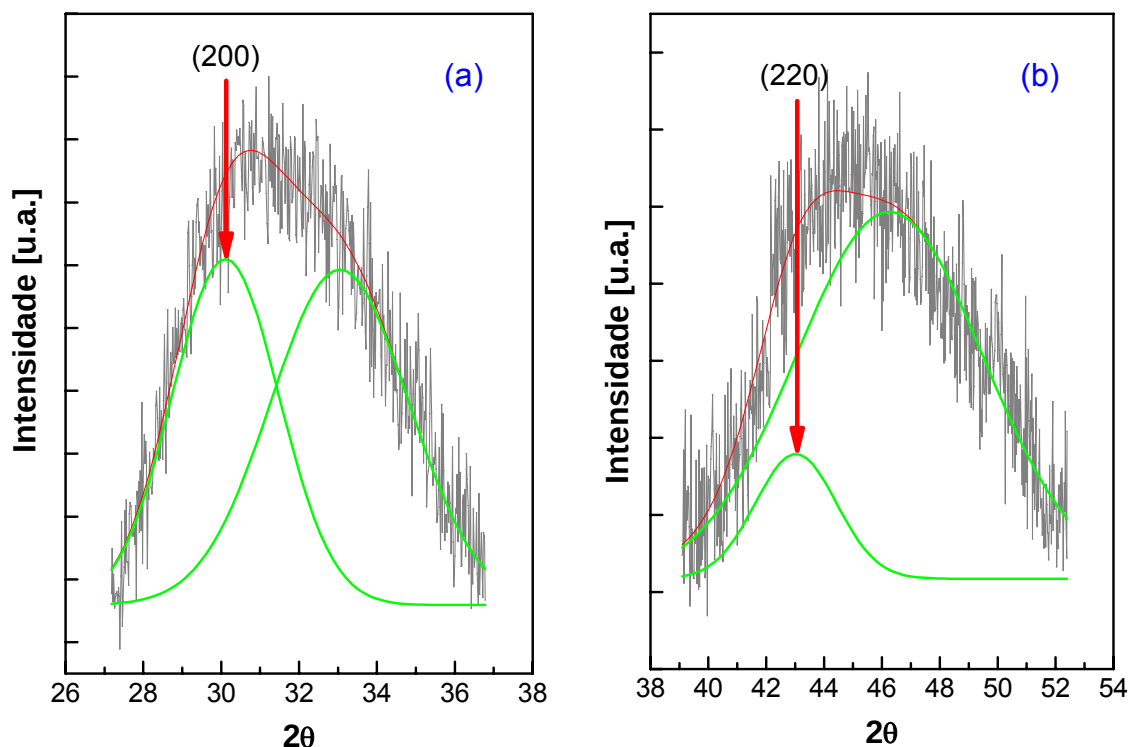


Figura IV.47. Deconvolução das estruturas presentes em **SNAB** (mol%) + **1,0PbS bulk** (%wt), tratadas a 550°C por 10h, referentes a (a) 1ª banda e (b) 2ª banda presentes no difractograma.

Observa-se na **Fig.IV.47(a)**, através de ajustes gaussianos, a presença de um pico em $2\theta = 30,11^\circ$, associado ao plano (200) do PbS *bulk*, através da tabela JCPDS (**Apêndice A**) e um outro pico em $2\theta = 33,06^\circ$ provavelmente associado a cristalização de uma fase da matriz. A deconvolução das estruturas em **Fig.IV.47(b)** mostrou um pico em $2\theta = 43,02^\circ$ e outro em $2\theta = 45,83^\circ$. O primeiro destes picos foi associado ao plano (220) do PbS *bulk*, JCPDS (**Apêndice A**) e o segundo, associado ao plano (311), JCPDS (**Apêndice A**)

Assume-se que esses planos estão associados a monocristais esféricos de PbS, e estima-se o diâmetro médio D dos pontos quânticos de PbS usando a equação de Debey-Scherrer [**ANTOLINI et al**, 2005]:

$$D = \frac{\lambda}{\Delta\omega_{2\theta} \cos \theta}, \quad (\text{IV.1})$$

onde $\lambda = 0,154 \text{ nm}$: é o comprimento de onda dos raios-x ($\text{CuK}\alpha$), $\Delta\omega_{2\theta}$ é a largura a meia altura do pico, expressada em radianos, θ é o ângulo de Bragg e D é o diâmetro médio dos pontos quânticos.

Tabela IV.6. Dados retirados da deconvolução das estruturas para **SNAB**(mol%) + **1,0PbS** (%wt), tratadas a 550°C.

SNAB: 40SiO₂.30Na₂CO₃.1Al₂O₃.29B₂O₃ (mol%) + 1,0PbS bulk (%wt)			
<i>Plano</i>	θ	$\Delta\omega_{2\theta}$	<i>D(nm)</i>
(200)	15,05	1,76	5,19
(220)	21,51	1,87	5,07
Tamanho médio dos pontos quânticos			5,13

Para os dois picos (200) e (220) foram obtidos $D_{200} = 5,19$ nm e $D_{220} = 5,07$ nm. Portanto, podemos assumir que o tamanho médio dos nanocristais desenvolvidos segundo o processo para **SNAB** (mol%) + **1,0PbS bulk** (%wt), tratadas a 550°C é de 5,13 nm. Este tamanho corresponde aos PQs de maior tamanho já que a difração de raios-x ocorre justamente devido a estes nanocristais.

A Fig. IV.48. apresenta os difratogramas das amostras **SNABP** (mol%) + **1,4S** (%wt), tratadas a 500°C por 6h e 8h.

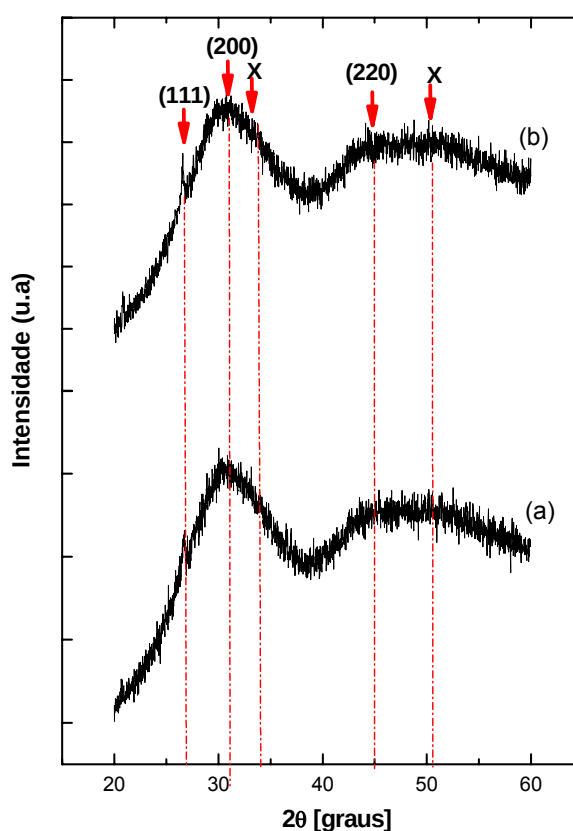


Figura IV.48. Difratograma de raios-X obtidos das amostras **SNABP**(mol%) + **1,4S** (%wt), tratadas a 500°C por (a) 6h e (b) 8h.

Embora os picos dos difratogramas, Fig.IV.48, sejam mais largos do que os observados na Fig.IV.46, todos apresentam as mesmas estruturas referentes ao PbS. Porém, esta diferença entre as larguras dos picos, pode ser responsável pela maior ou menor facilidade de formação e crescimento dos pontos quânticos de PbS. Particularmente isto é mais notório no caso das estruturas em torno de 45° .

A Fig. IV.49 mostra a deconvolução das duas estruturas em SNABP (mol%) + 1,4S (%wt), tratadas a 500°C .

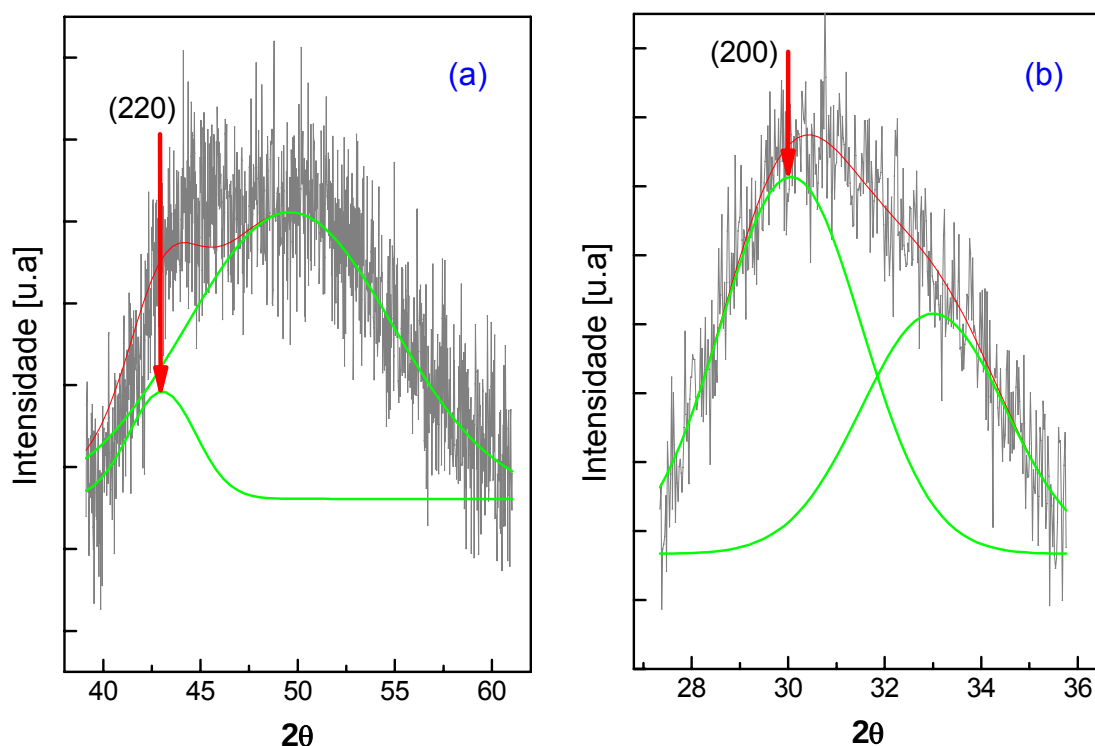


Figura IV.49 Deconvolução das duas estruturas para SNABP(mol%) + 1,4S (%wt), tratadas a 500°C e os picos $2\theta = 30,06^\circ$ (200) e $43,04^\circ$ (220).

Observa-se na Fig.IV.49(a), através de ajustes gaussianos, a presença de um pico em $2\theta = 30,06^\circ$, associado ao plano (200) do PbS *bulk*, através da tabela JCPDS (Apêndice A). A deconvolução das estruturas em Fig.IV.49(b) mostrou um pico em $2\theta = 43,04^\circ$ associado ao plano (220), JCPDS (Apêndice A).

Estimou-se o tamanho médio dos pontos quânticos de PbS, novamente utilizando a equação de Debay-Scherrer [ANTOLINI et al, 2005], porém agora crescidos na matriz vítrea SNABP dopada com S.

Tabela IV.7. Dados retirados da deconvolução das estruturas para **SNABP**(mol%) + **1,4S** (%wt), tratadas a 500°C por 8h .

SNABP: 40SiO₂.30Na₂CO₃.1Al₂O₃.25B₂O₃4PbO₂(mol%) + 1,4S (%wt).			
<i>Plano</i>	θ	$\Delta\omega_{2\theta}$	<i>D(nm)</i>
(200)	15,03	1,75	5,22
(220)	21,52	1,82	5,21
Tamanho médio dos nanocristais			5,215

Neste processo o tamanho médio dos nanocristais de PbS observados pela difração de raios-X é de 5,215 nm, com uma menor dispersão de tamanho do que no processo de formação de pontos quânticos de PbS a partir de **SNAB** (mol%) + **1,0PbS bulk** (%wt), tratadas a 550°C.

A análise por difração de raios-X permite que afirmemos que para as duas metodologias, **A e B**, utilizadas neste trabalho, foram desenvolvidos nanocristais de PbS tipo Galena com parâmetro de rede $a = 5,94 \text{ \AA}$, **JCPDS** (**Apêndice A**). Os pontos quânticos de PbS crescidos nas amostras **SNABP**(mol%) + **1,4S** (%wt) permitiram o desenvolvimento de nanocristais menos dispersos e o desenvolvimento de estruturas não desejáveis pode ser melhor controlado, em comparação aos crescidos em **SNAB** (mol%) + **1,0PbS bulk** (%wt). Observa-se, claramente, a formação de uma estrutura cristalina na direção (111), para $2\theta = 25,962^\circ$, comparando-se esse resultado com a tabela JCPDS (**Apêndice A**), pode-se confirmar que essa estrutura cristalina é de nanocristais de PbS. Observam-se, também, outros picos de cristalização não muito intensos, mas que são referentes a nanocristais de PbS. A direção preferencial para o crescimento de das estruturas cristalinas dos sais de chumbo é a (111) [**DALVE/N**, 1973; **ASCHCROFT**, 1976]

IV.10. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

São apresentados resultados experimentais (retirados dos **Apêndices B e C**) e teóricos das medidas qualitativas e quantitativas das composições químicas das amostras **SNAB** (mol%) + **1,0PbS bulk** (%wt), tratadas a 550°C por 8h e 10h e **SNABP** (mol%) + **1,4S** (%wt), tratadas a 500°C por 6h e 8h.

Tabela IV.8. Valor percentual em massa teórico e medido por FRX de cada elemento químico presente na amostra **SNAB** dopada com PbS *bulk*.

Amostra: SNAB (mol%) + 1,0 PbS <i>bulk</i> (%wt), tratada a 550°C por: 6h e 10h.				
Elemento	Linha Espectral	Valor Teórico (%massa)	Valor Medido (%massa)	
			6h	10h
O	O-K α	52,1250	49,6120	48,3685
Na	Na-K α	17,9131	21,4618	20,6252
Si	Si-K α	14,5901	10,0395	10,0158
B	B-K α	8,1310	8,5953	8,4668
C	C-K α	4,6729	3,7332	3,8520
Al	Al-K α	0,7009	0,8200	0,8412
Pb	Pb-L β 1	0,8657	0,6522	0,7061
S	S-K α	0,1343	0,0341	0,0311
Fe	Fe-K α	0,867 (Impurezas)	0,0184	0,0187
Ca	Ca-K α		0,0136	0,0142
K	K-K α		0,1663	0,1828

A análise química das amostras **SNAB** (mol%) + **1,0**PbS *bulk* (%wt), tratadas a 550°C por 6 e 10h, **Tab. IV.8**, mostram a presença de todos os elementos que inicialmente entraram na fusão. Essa análise revela a presença de impurezas como: K, Fe, e Ca em pequenas quantidades. A origem dessas impurezas está nos materiais iniciais que são utilizados na preparação dos vidros e é também, resultado do próprio processo de preparação do material, isto é, forno utilizado para fusão, manipulação dos compostos químicos, uso de espátulas, pesagem dos compostos e etc. Os resultados da **Tab. IV.8** mostram que as amostras **SNAB** (mol%) + **1,0**PbS *bulk* (%wt), tratadas a 550°C por 6h e 10h, apresentam a mesma composição dentro da margem experimental de erro de 20%. Pode-se afirmar que os diferentes tratamentos térmicos aplicados, por 6h e 10h, nestas amostras foram realizados sobre o mesmo vidro, conforme mostra os valores em percentual de massa medida. Houve pouca oxidação dos elementos químicos presentes no vidro durante a fusão, pois esta foi realizada numa atmosfera rica em carbono, este fato pode ser observado comparando-se os valores das massas teóricas e medidas do Oxigênio (O).

Tabela IV.9. Valor percentual em massa teórico e medido por FRX de cada elemento químico presente na amostra **SNABP** dopada com S.

Amostra: SNABP (mol%) + 1,4S (%wt), tratada a 500°C por: 6 e 8h				
Elemento	Linha Espectral	Valor Teórico (%massa)	Valor Medido (%massa)	
			6h	8h
O	O-K α	36,0579	47,1173	47,4057
Na	Na-K α	16,4636	18,0151	18,4013
Si	Si-K α	13,4095	9,1801	9,4362
B	B-K α	7,4730	8,0617	8,6192
C	C-K α	4,2948	5,4947	5,9176
Al	Al-K α	0,6442	0,7686	0,8546
Pb	Pb-L β 1	9,8780	10,8841	8,8954
S	S-K α	1,4000	0,1008	0,1062
Fe	Fe-K α	10,3790 (Impurezas)	0,1070	0,0944
Ca	Ca-K α		0,0494	0,0556
K	K-K α		0,2213	0,2139

Observa-se na **Tab.IV.9**, que efetivamente os tratamentos térmicos, por 6h e 8h, foram realizados sobre o mesmo material. As impurezas embora sejam indesejáveis, não afetam as propriedades da matriz nem influenciar na cinética de crescimento dos nanocristais de PbS.

Observa-se nas **Tabs.IV.9. e IV.8.** que o elemento S apresenta a massa medida experimentalmente muito inferior à nominal, este fato pode ser explicado devido ao baixo ponto de fusão, 120°C, deste elemento químico, evaporando-se no processo de fusão. Observou-se uma maior proporção entre as quantidades de íons de Pb e S para as amostras da **Metodologia B**, 100 para 1, o que favorece a formação dos pontos quânticos de PbS crescidos através desta metodologia. A diferença entre o valor de massa teórico e o experimental também faz parte do próprio processo de síntese do vidro, como neste caso, quando esta diferença é menor do que 20% podemos afirmar que se trata do material idealizado ao início da pesquisa. Em conclusão, as análises químicas por Fluorescência de Raios-X mostraram que a composição química dos vidros neste experimento corresponde a composição nominal inicialmente projetada e, portanto as propriedades da matriz e o comportamento da cinética de crescimento dos nanocristais pode ser associada com a composição do material.

CAPÍTULO V

V. CONCLUSÕES

Foram sintetizados e crescidos pontos quânticos de PbS em vidros óxidos utilizando duas metodologias distintas quanto a dopagens, **Metodologia A** e **Metodologia B**. Foram feitas análises das propriedades térmicas dos vidros, por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), análises qualitativas e quantitativas das composições químicas das amostras, por espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX). Foram analisadas propriedades ópticas, por Absorção Óptica (AO) e Fotoluminescência (PL), morfológicas, por Microscopia de Força Atômica (AFM) e estruturais, por Difractometria de Raios-X (DRX) dos pontos quânticos de PbS.

A diferença observada entre os valores das temperaturas de transição vítrea (T_g) para **SNAB** e **SNABP**, deveu-se a presença do PbO em maior quantidade na matriz **SNABP**, o qual atuou como modificador da rede cristalina. O escurecimento de todas as amostras dopadas, após serem submetidas a tratamentos térmicos apropriados, indicou a presença de pontos quânticos de PbS nas mesmas. O tratamento térmico duplo efetuado em algumas amostras obtidas pela **Metodologia A**, possibilitou uma diminuição da dispersão de tamanhos dos nanocristais crescidos.

Os pontos quânticos de PbS sintetizados pela **Metodologia B**, apresentaram menor dispersão de tamanhos que os formados e crescidos pela **Metodologia A**. Tem-se que a dispersão de tamanhos destes nanocristais seria melhor estimada caso os espectros de AO tivessem sido obtidos a baixa temperatura, pois se diminuiria o alargamento inhomogêneo das bandas de AO. Comprovou-se o aumento da densidade de pontos quânticos de PbS, tanto em função de maiores concentrações de dopantes quanto de crescentes intervalos de tempos de tratamento térmico. Comprovou-se a diminuição do *Gap* dos pontos quânticos de PbS em função do aumento da concentração de dopantes, tanto PbS quanto S *bulks*.

As bandas de AO e PL das amostras **SNABP** dopadas com S apresentaram melhor resolução que as das amostras **SNAB** dopadas com PbS *bulk*. Todas as amostras apresentaram bandas de emissão presentes dentro da região

das janelas ópticas, 1000 nm a 1500 nm, faixa importante para aplicações tecnológicas. A estrutura compreendida na região entre 1350 nm e 1450 nm, presente em todas as bandas de PL, manteve-se na mesma posição, mesmo variando o tipo e a concentração de dopante, a temperatura e o intervalo de tempo dos tratamentos térmicos efetuados. Esta observação experimental dá indícios de que essa estrutura presente nas bandas de PL seja devido a defeitos intrínsecos dos nanocristais de PbS.

Os diâmetros médios dos pontos quânticos de PbS foram estimados pelo método teórico $\vec{k} \cdot \vec{p}(4 \times 4)$. Quanto maior o tamanho médio do ponto quântico de PbS, menor o deslocamento Stokes ($\Delta Stokes$), pois menor será a perda de energia radiativa através de emissão não-radiativa.

Todas as imagens de AFM apresentadas conferiram as discussões feitas a respeito do tamanho médio, da dispersão de tamanhos e da densidade dos pontos quânticos de PbS formados em função da concentração de dopantes e/ou tempos de tratamento térmicos.

A análise por Difractometria de Raios-X permitiu afirmar que foram desenvolvidos nanocristais de PbS tipo Galena com parâmetro de rede $a = 5,94 \text{ \AA}$. Observou-se, claramente, a formação de uma estrutura cristalina na direção (111), para $2\theta = 25,962^\circ$, o que confirma a formação e crescimento de nanocristais de PbS. Os tamanhos médios dos pontos quânticos de PbS estimados por Difractometria de Raios-X (DRX) corresponderam aos pontos quânticos de maior tamanho.

Por Fluorescência de Raios-X (FRX), confirmou-se uma grande evaporação do dopante S (enxofre) durante a fusão das matrizes vítreas dopadas. Este fato foi atribuído ao baixo ponto de fusão do enxôfre, 120°C , quando comparado à temperatura de 1200°C , a qual foi utilizada para fundir as amostras vítreas dopadas. As análises por FRX mostraram que a composição química dos vidros dopados, medida experimentalmente, correspondeu à composição nominal. A diferença entre os valores de massa teórico e experimental foi menor do que 20%. Comprovou-se ainda uma maior relação entre as quantidades de S (enxôfre) e Pb (chumbo), 1 para 100, nas amostras **SNABP** dopadas com S, o que facilita a formação e crescimento dos nanocristais de PbS. Portanto, a partir dos resultados obtidos através dos métodos de análises aplicados, definiu-se a **Metodologia B** como

sendo a mais favorável para a formação e crescimento de pontos quânticos de PbS com maior qualidade, ou seja, menor dispersão de tamanhos entre si.

V.I. FUTUROS TRABALHOS

- Fazer aquisições de espectros de Absorção Óptica, a baixas temperaturas, para os pontos quânticos de PbS sintetizados tanto pela **Metodologia A** quanto pela **Metodologia B**. Isso, visa o estudo do alargamento das bandas de AO em função da temperatura e determinação da dispersão de tamanho dos pontos quânticos de PbS.
- Fazer aquisições de espectros Raman, utilizando linhas de excitações laser no infravermelho próximo, para fazer um estudo mais detalhado das propriedades estruturais dos pontos quânticos de PbS, quanto a sua estrutura e influência de fônons de superfície em função do tamanho desses nanocristais semicondutores.
- Fazer aquisições de imagens de Microscopia de Transmissão Eletrônica dos pontos quânticos de PbS, para complementar o estudo estrutural desses nanocristais, quanto a forma e tamanhos.
- Dopar os nanocristais de PbS com íons de terras raras, para estudar transferência de energia, utilizando para isso a técnica de Varredura Superficial da Microluminescência (MSST).

Referências Bibliográficas

ADAMSON, A. W.; Physical Chemistry of Surfaces , Wiley: New York, 1990.

AGUIAR, M. C. de O.; Dissertação mestrado: Dinâmica excitônica em poços quânticos semicondutores. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Instituto de Física “Gleb Wataghin”, IFGW, (1999).

ALVES, O. L., Gimenez, I. F., Mazali, I. O.; Vidros; Cadernos Temáticos - Química Nova na Escola 2, 9-20, (2001).

ANDREEV, A. D.; LIPOVSKII, A. A.; Physical Review B volume 59, number 23 (1999) 402-404.

ANTOLINI, F.; LUCCIO, T. D., RE, M. and TAPFER, L.; Formation of II-VI nanocrystals in polymeric matrix: Thermolytic synthesis and structural characterization. Cryst. Res. Technol., **40**, No 10-11, 948-954 (2005).

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

BOWEN, J. E.; COLVIN, V. L. E.; ALIVISATOS, A. P. J.; Phys. Chem. **98**, 4109 (1994).

CHAVES, A.; Reportagem nanociência e nanotecnologia. (www.comciencia.br, 2002).

CHINAGLIA, E. F.; Tese de Doutorado. Caracterização Estrutural de Filmes Finos do grupo IV-B Depositados por Sputtering Magnetron, USP, 2002.

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

DANTAS, N. O.; Qu, F.; MORAIS, P. C.; Anomalous Shift of the Recombination

Energy in Single Asymmetric Quantum Wells. Brazilian Journal of Physics, SBF, v. **32**, n. 2A, p. 306-309, 2002.

DANTAS, N. O.; Qu, F.; SILVA, R. S.; MORAIS, P. C.; Anti-Stokes Photoluminescence in Nanocrystal Quantum Dots. Journal Of Physical Chemistry B, 2002 American Chemical Society, v. **106**, n. 1, p. 7453-7457, 2002.

DANTAS, N. O.; Qu, F.; Energy transfer process in the rare-earth-ion-doped lead silicate glasses. Spie, v. **4645**, p. 124-129, 2002.

DANTAS, N. O.; QU, F.; ARANTES Jr, J. T.; Experimental study of absorption and luminescence properties of Er³⁺ in lead silicate glass. Journal of Alloys and Compounds, ELSEVIER, v. **344**, n. 1, p. 316-319, 2002.

DANTAS, N. O.; Qu, F.; Upconversion process in the rare-earth-ion-doped lead silicate glasses. In: SPIE PHOTONICS WEST 2002, 2002, San José, California. Proc. SPIE, Rare-Earth-Doped Materials and Devices Vi. WA, USA: Bellingham, v. **4645**, p. 130-134, 2002

DANTAS, N. O.; SILVA, R. S.; QU, F.; Optical Properties of PbSe and PbS Quantum Dots Embedded in Oxide Glass. Physica Status Solidi B-Basic Research, v. **232**, n. 1, p. 177-181, 2002.

DANTAS, N. O.; MONTE, A. F. G.; QU, F.; SILVA, R. S.; MORAIS, P. C.; Energy transfer in PbS quantum dots assemblies measured by means of spatially resolved photoluminescence. Applied Surface Science, www.elsevier.com/locate/apsusc, v. **238**, n. 1, p. 209-212, 2004.

DANTAS, N. O.; MONTE, A. F. G.; CARDOSO, W.; MADURRO, A. G. B.; MADURRO, J. M.; MORAIS, P. C.; Growth and characterisation of ZnO quantum dots in polyacrylamide. Microelectronics Journal, www.elsevier.com/locate/mejo, v. **36**, n. 1, p. 234-236, 2005.

DENEK, M.; Tese de Doutorado, Massachusetts Institute of Technology, 1995.

[DUARTE](#), E. L.; Estudo de Fases Termotrópicas por Microscopia Óptica, Medidas de Densidade, Entálpicas e Espalhamento de Raios-X, Dissertação de mestrado do Instituto de Física da USP/São Paulo, 2000.

[ÉFROS and ÉFROS](#). Para um modelo simples do Confinamento Quântico em três dimensões, Sov. Phys. Semic. **16**, 772 (1982)

[ESPINOZA](#), W. A. A.; Dissertação de Mestrado: Absorção Óptica e Fotoluminescência em Pontos Quânticos de CdTe em Vidros Dopados. Instituto de Física Gleb Wataghin. Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, 1996.

[EYRING](#), H.; Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates. J. Chem. Phys. **4**, 283-291 (1936).

[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).

[GALILEU](#), S. L.; Energia Quântica, Editora Interciência, 2003

[GAPONENKO](#), S. V.; Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals, Cambridge University Press, Cambridge , (1998).

[GARMIRE](#), E.; Nonlinear Optics in Semiconductors. Physics Today 47, pp. 42-48 (1994)

[GRAHN](#), H. T.; Introduction to Semiconductor Physics. Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik, Berlin, Germany (1999).

[GFROERER](#), T. H.; Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces, Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2000, pp. 9209-9231.

GUTZOW, I. and SCHMELZER, J. W. P.; The Vitreous State, Springer-Verlag (1994).

HARRISON, M. T.; KERSHAW, S. V.; BURT, M. G.; ROGACH, A. L.; KORNOWSKI, A.; EYCHMÜLLER, A.; WELLER, H.; Pure Appl. Chem., 2000, 72, 295.

HEMSTREET, Jr. L. A.; Phys. Rev. B, **11**, 2260, (1975).

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

JAMES, P. F.; Kinetics of Crystal Nucleation in Silicate Glasses, J. Non-Cryst. Solids **73**, 517-540 (1985).

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

KELLERMANN, G.; Nanoagregados em matrizes vítreas, Tese de Doutorado em Física. Universidade Estadual de Campinas – Unicamp. Instituto de Física “Gleb Wataghin”, IFGW, 2003.

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

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

KRAUSS, T. D. and WISE, F. Physical Review B volume **55**, number 15 9860-9865R, (1997).

LEONARD, D.; KRISHNAMURTHY, M.; REAVES, C. M.; DENBAARS, S. P.; PETROFF, P. M.; Appl. Phys. Lett. **63**, 3203 (1993)

MEDEIROS, N. J. A.; BARBOSA, L. C.; CÉSAR, C. L.; ALVES, O. L; and GALEMBCK, F.; Quantum size effects on CdTexS1-x semiconductor-doped glass, Appl. Phys., Lett. Vol. **56**, p. 2715, (1991).

MENDES Jr., D. R.; QU, F.; ALCADE, A. M; DANTAS, N. O.; Photoluminescence and optical absorption in CdSxSe1-x nanocrystals. Microelectronics Journal, v. **34**, n. 34, p. 643-645, 2003.

MENDES Jr., D. R.; Crescimento e Caracterização de Nanocristais Semicondutores em Matrizes Vítreas, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia – UFU, 2004.

MENDES Jr., D. R; DANTAS, N. O.; Crescimento e Caracterização de Nanocristais Semicondutores em Matrizes Vítreas. In: REVISTA HORIZONTE CIENTÍFICO, 2004, Uberlândia. Revista Horizonte Científico. Uberlândia: Revista Horizonte Científico, v. **1**, p. 1-8, 2004.

MURRAY, C. B.; NORRIS, D.J.; e BAWENDI, M. G. J., Am. Chem. Soc. 115, 8706 (1993)

MURRAY, C. B.; Tese de Doutorado, Massachusetts Institute of Technology, 1995.

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

NASCIMENTO, M. L. F.; Tese de Doutorado. Problemas Correntes sobre Nucleação, Crescimento de Cristais e Difusão em Vidros. DEMa/UFSCar (2004).

NETO, J. A.M.; Desenvolvimento e Caracterização de Nanoestruturas do Tipo CdTexS1-x em Vidros Borosilicatos. 1992. 104f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (1992).

OKUNO, T.; LIPVSKII, A. A.; OGAWA, T.; AMAGAI, I.; MASUMOTO, Y.; Journal of Luminescence 87-89 (2000) 491-493.

OLIVEIRA, I. S.; Física Moderna: Para Iniciados, Interessados e Aficionados. Rio de Janeiro: CBPF, 487p. (2000).

PRIERO, R. E. M.; Tese de doutorado: Dinâmica de Femtossegundos em Pontos Quânticos de CdTe. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Instituto de Física “Gleb Wataghin”, IFGW, 1998.

QU, F.; DANTAS, N. O.; MORAIS, P. C.; Anomalous shift of the recombination energy in single asymmetric quantum wells. Spie, California, USA, v. **4283**, p. 654-658, 2001.

QU, F.; DANTAS, N. O.; MORAIS, P. C.; New approach for tunable quantum well wire lasers. Spie, California, USA, v. **4283**, p. 670-675, 2001.

QU, F.; DANTAS, N. O.; MORAIS, P. C.; Observation of the Fermi-edge singularity in n-doped single asymmetric quantum wells: the influence of residual acceptors. Physica E, v. **9**, n. 1, p. 709-715, 2001.

QU, F.; DANTAS, N. O.; MORAIS, P. C.; The breakdown of the temperature dependence of the photoluminescence peak position in single asymmetric quantum wells. Europhysics Letters, Alemanha, v. **53**, n. 6, p. 790-796, 2001.

QU, Fanyao; SILVA, R. S.; DANTAS, N. O.; Optical Absorption and Photoluminescence in PbS Quantum Dots. Physica Status Solidi B-Basic Research, v. **232**, n. 1, p. 95-99, 2002.

QU, F.; DANTAS, N. O.; Energy transfer in Cr³⁺/Nd³⁺ -codoped lead silicate glasses. Physica B - Condensed Matter, v. **327**, n. 1, p. 79-87, 2003.

REDÍGOLO, M. L.; Fotoluminescência Resolvida no Tempo em Pontos Quânticos de CdTe, dissertação mestrado, Unicamp, (1998).

REYNOSO, V. C. R.; Estudo do Controle do Crescimento de Nanoestruturas Semicondutoras do tipo CdTe e CdTeS em Matrizes Vítreas Borosilicatos, Tese de Doutorado em Física – Unicamp, 1996

ROJAS, R. F. C.; Fabricação e Caracterização de Vidros Dopados com Quantum Dots de PbTe, Tese de Doutorado em Física – UNICAMP, 1998.

SAMPAIO, J. A.; “Investigação de Vidros Aluminato de Cálcio Dopados com Íons Terras-Raras”. *Tese de Mestrado*. UNICAMP (1997).

SANTOS, Jr. R. D.; Dissertação Mestrado: Aplicação do Método dos Elementos Finitos no Estudo da Estrutura Eletrônica e Interação Elétron-Fônon em Pontos Quânticos. Universidade Federal de Uberlândia – UFU, 2004.

SERQUEIRA, E. O.; Qu, F.; DANTAS, N. O.; DANTAS, N. O.; AYTA, W. E. F.; Study of the Thermoluminescent Parameters on Fluorid Glasses. *Ciência & Engenharia*, www.cieng.ufu.br, v. 12, n. 1, p. 83-87, 2003.

SERQUIERA, E. O.; MONTE, A. F. G.; MOARAIS, P. C.; DANTAS, N. O. Mean free path for excitation energy migration in Nd³⁺-doped glasses as a function of concentration. *Journal of Applied Physics*, v. **99**, n. 1, p. 36105-36105, 2006.

SCAMARCIO, G.; SPAGNOLO, V.; VENTRUTI, G.; LUGARÁ, M.; *Phys. Rev. B*, **53**, R10489, (1996).

SCHERER, A. e CRAIGHEAD, H. G.; *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1284 (1986)

SCHMITTRINK, S.; MILLER, D. A.; and CHEMLA, D. S.; Theory of linear and nonlinear optical-properties of semiconductor microcrystallites, *Phys. Rev. B* **35**, pp. 8113-8125 (1987]

SILVA Jr., F.; Texto a respeito da cooperativa para pesquisa em nanodispositivos semicondutores e materiais nanoestruturados (NanoSemiMat). www.semicondutores.ufpe.br, 2002.

SILVA, R. S.; QU, F.; DANTAS, N. O.; Atomic force microscopy and optical characterization of PbS quantum dots grown in glass matrix. *Microelectronics Journal*, v. 34, n. 34, p.647-649, 2003.

SILVA, R. S.; Dissertação Mestrado: Crescimento, Caracterização Óptica e Estrutural de Pontos Quânticos de PbS e PbSe em Matrizes Vítreas. Universidade Federal de Uberlândia – UFU, 2004.

SILVA, R. S.; MONTE, A. F. G.; MOARAI, P. C.; ALCALDE, A. M.; QU, F.; DANTAS, N. O.; Synthesis and Characterization of PbS Quantum Dots Embedded in Oxide Glass. *Brazilian Journal of Physics*, v. **36**, n. 2A, p. 394-396, 2006.

THIELSCH, R.; BÖHME T., REICHE, R.; SCHLÄFER, D.; BAUER, H. D.; and BÖTTCHER; Quantum-size effects of PbS nanocrystallites in evaporated composite films, *NanoStructured Materials* 10 (1998) 131-149, Elsevier Science Ltd.

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

TUDURY, G. E.; MARQUEZINI, M. V.; FERREIRA, L. G.; BARBOSA, L. C.; CÉSAR, C. L.; *Phys. Rev. B*, **62**, 7357 (2000).

TUDURY, G. E.; Medidas de propriedades não lineares resolvidas no tempo em vidros dopados com pontos quânticos semicondutores, Tese de Doutorado em Física – Unicamp, 2001.

TURNBULL, D.; Correlation of liquid–solid interfacial energies calculated from supercooling of small droplets. *J. Chem. Phys.* **18**, 769-769 (1950).

TURNBULL, D.; Under what conditions can a glass be formed? *Contemp. Phys.* **10**, 473-488 (1969).

UHLMANN, D. R.; A kinetic treatment of glass formation. *J. Non-Cryst. Solids* **7** 337-348 (1972)

UHLMANN, D. R. ; Glass formation. *J. Non-Cryst. Solids* **25**, 42-85 (1977).

UHLMANN, D. R.; Glass formation, a contemporary view. *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, 95-100 (1983).

VAN DER PLAATS, G.; "high Performance Sensor for Heat-flux Differential Scanning Calorimetry"• ARTICLE *Thermochimica Acta*, Volume **166**, 15 September, Pages 331-336 (1990).

WU, W.; SCHULMAN, J. N.; HSU, T. Y.; EFRON, U.; *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 710, (1987).

WEI, S., ZUNGER, A.; *Phys. Rev. B*, **55**, 13605 (1997).

WISE, F.W.; Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000) 236803.1-236803.4.

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

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

ZACHARIASEN, W. H.; The atomic arrangement in glasses, *J. Am. Chem.Soc.* **54**, 3841-3851, (1932).

ZARZYCK, I. J.; *Glasses and Vitreous State*, Cambridge University Press, 1991.

ZANOTTO, E. D. JAMES, P. F.; Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **74**, 373-384 (1985).

<http://www.its.caltech.edu/~feynman>

www.embrapa.br

www.semicondutores.ufpe.br

APÊNDICE A

Tabela JCPDS (05-0592).

05-0592					Wavelength= 1.5405					i
PbS					2θ	Int	h	k	l	
Lead Sulfide					25.962	84	1	1	1	
					30.073	100	2	0	0	
					43.057	57	2	2	0	
Galena, syn					50.974	35	3	1	1	
					53.409	16	2	2	2	
Rad.: CuKα1 λ: 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:					62.535	10	4	0	0	
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:					68.878	10	3	3	1	
					70.964	17	4	2	0	
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II, 18 (1953)					78.917	10	4	2	2	
					84.790	6	5	1	1	
					94.503	3	4	4	0	
Sys.: Cubic S.G. Fm3m (225)					100.285	5	5	3	1	
a: 5.9362 b: c: A: C:					102.262	6	6	0	0	
α: β: γ: Z: 4 mp:					110.297	4	6	2	0	
					116.664	2	5	3	3	
Ref: Ibid.					118.728	4	6	2	2	
					128.050	1	4	4	4	
					135.844	3	5	5	1	
Dx: 7.597 Dm: 7.570 SS/FOM 19 = 63(.0159, 19)					138.676	3	6	4	0	

Color: Gray metallic

Pattern taken at 26 C. Sample from National Lead Company.

Spectroscopic analysis: <0.01% Cu, Fe, Ag, Al, Mg, Si, Sn and Ca

in sample. Measured density from Dana's System of

Mineralogy, 7th Ed., I 200. Opaque mineral optical data on

synthetic sample: RR2Re= 43.7, Disp.=16, VHN100=59-65, Color

values=.304, .309, 43.7, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy

QDF. CI Na type. Halite group, galena subgroup. PSC: cF8.

To replace 22-652 and validated by calculated pattern. Mwt:

239.26. Volume[CD]: 209.18.



© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

APÊNDICE B

Resultados das análises semiquantitativas, por FRX, referentes às composições químicas e impurezas das amostras **SNAB** (mol%) + **1,0PbS** *bulk*, tratadas a 550°C por 6h (10PbS6Q) e 10h (10PbS10Q).

*** Results of Semi-Quantitative Analysis *** 06-06-16 14:10

P# JOB CODE SAMPLE NAME FILE File
2 8:SCN Raul_U 10PbS6Q 10PbS6Q

Analy. Method : FP (Bulk) Sample Model : Metal
Balance Comp.: Flux Component :
Flux Ratio :

Comp.	Meas. C.	Spectrum	Intensity (kcps)	ResultsUnnormalized (mass%)	(mass%)
O	O 00	O -KA	1.4686	52.1428	49.6120
Na	Na00	Na-KA	25.1712	22.5567	21.4618
Si	Si00	Si-KA	31.8421	10.5516	10.0395
B	B 00	B -KA	0.0238	9.0337	8.5953
C	C 00	C -KA	0.1008	3.9237	3.7332
Al	Al00	Al-KA	2.3154	0.8618	0.8200
Pb	Pb00	Pb-LB1	28.1115	0.6855	0.6522
K	K 00	K -KA	1.5912	0.1748	0.1663
S	S 00	S -KA	0.2279	0.0358	0.0341
Fe	Fe00	Fe-KA	0.2418	0.0193	0.0184
Ca	Ca00	Ca-KA	0.1173	0.0142	0.0136

*** Results of Semi-Quantitative Analysis *** 06-06-16 12:59

P# JOB CODE SAMPLE NAME FILE File
2 8:SCN Raul_U 10PbS10Q 10PbS10Q

Analy. Method : FP (Bulk) Sample Model : Metal
Balance Comp.: Flux Component :
Flux Ratio :

Comp.	Meas. C.	Spectrum	Intensity (kcps)	ResultsUnnormalized (mass%)	(mass%)
O	O 00	O -KA	1.4150	51.9407	48.3685
Na	Na00	Na-KA	24.1727	22.1485	20.6252
Si	Si00	Si-KA	31.8877	10.7555	10.0158
B	B 00	B -KA	0.0234	9.0922	8.4668
C	C 00	C -KA	0.1036	4.1365	3.8520
Al	Al00	Al-KA	2.3884	0.9033	0.8412
Pb	Pb00	Pb-LB1	29.9545	0.7583	0.7061
K	K 00	K -KA	1.7402	0.1963	0.1828
S	S 00	S -KA	0.2079	0.0334	0.0311
Fe	Fe00	Fe-KA	0.2446	0.0201	0.0187
Ca	Ca00	Ca-KA	0.1218	0.0152	0.0142

APÊNDICE C

Resultados das análises semiquantitativas, por FRX, referentes às composições químicas e impurezas das amostras **SNABP** (mol%) + **1,4S** *bulk*, tratadas a 500°C por 6h (14S6Q) e 8h (14PbS8Q).

*** Results of Semi-Quantitative Analysis *** 06-06-16 14:59

P# JOB CODE SAMPLE NAME FILE File
3 8:SCN Raul_U 14S6Q 14S6Q

Analy. Method : FP (Bulk) Sample Model : Metal
Balance Comp.: Flux Component :
Flux Ratio :

Comp.	Meas. C.	Spectrum	Intensity (kcps)	ResultsUnnormalized (mass%)	(mass%)
O	O 00	O -KA	0.9730	47.1173	42.6573
Na	Na00	Na-KA	16.8589	18.0151	16.3098
Pb	Pb00	Pb-LB1	152.5807	10.8841	9.8538
Si	Si00	Si-KA	24.3209	9.1801	8.3111
B	B 00	B -KA	0.0225	8.0617	7.2986
C	C 00	C -KA	0.1372	5.4947	4.9746
Al	Al00	Al-KA	1.8457	0.7686	0.6959
K	K 00	K -KA	1.2391	0.2213	0.2004
Fe	Fe00	Fe-KA	0.7438	0.1070	0.0969
S	S 00	S -KA	0.5513	0.1008	0.0912
Ca	Ca00	Ca-KA	0.2315	0.0494	0.0447

*** Results of Semi-Quantitative Analysis *** 06-06-16 13:27

P# JOB CODE SAMPLE NAME FILE File
3 8:SCN Raul_U 14S8Q 14S8Q

Analy. Method : FP (Bulk) Sample Model : Metal
Balance Comp.: Flux Component :
Flux Ratio :

Comp.	Meas. C.	Spectrum	Intensity (kcps)	ResultsUnnormalized (mass%)	(mass%)
O	O 00	O -KA	1.0721	47.4057	45.8068
Na	Na00	Na-KA	18.8958	18.4013	17.7806
Si	Si00	Si-KA	27.3278	9.4362	9.1179
Pb	Pb00	Pb-LB1	152.2892	8.8954	8.5953
B	B 00	B -KA	0.0253	8.6192	8.3285
C	C 00	C -KA	0.1564	5.9176	5.7180
Al	Al00	Al-KA	2.2403	0.8546	0.8258
K	K 00	K -KA	1.3792	0.2139	0.2066
S	S 00	S -KA	0.6367	0.1062	0.1027
Fe	Fe00	Fe-KA	0.7645	0.0944	0.0912
Ca	Ca00	Ca-KA	0.3028	0.0556	0.0537

APÊNDICE D

Artigo submetido ao Journal of Non-Crystalline Solids e aceito para publicação.

I am pleased to tell you that your accepted paper, Ref.: Ms. No. 3-NCS P155R1, Band gap energy of PbS quantum dots in oxide glasses as a function of concentration, has now been sent to Elsevier for publication in Journal of Non-Crystalline Solids. With kind regards Gary Anderton JA and JM Journal of Non-Crystalline Solids.

Band gap energy of PbS quantum dots in oxide glasses as a function of concentration

P. M. Naves, T. N Gonzaga, A.F.G. Monte, and N.O. Dantas

Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores, Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, CEP 38400-902, Uberlândia-MG, Brazil.

Abstract

PbS nanocrystals embedded in glass matrix ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$) were synthesized by means of fusion method using four different PbS concentrations (0.05, 0.1, 1.5, and 2.0 %wt). Thermal treatment was performed at 550°C with annealing time of 6 hours. Measurements of optical absorption and photoluminescence have been carried out as a function of PbS concentration. We argue that the formation of large nanocrystals becomes easier as the PbS concentration increases, considering the same thermal treatment and annealing time. Optical Absorption spectra show that the band-gap energy increases as the PbS concentration decreases, making this behaviour interesting to obtain the desired band-gap in PbS doped glasses.

PACs: 78.66.Jg; 71.20.Nr; 61.82.Rx

I. Introduction

Semiconductor nanocrystals exhibit interesting electronic, optical and photochemical properties differing significantly from those observed in the related bulk material due to quantum size effects [1]. Glasses embedded with nanocrystals are interesting for studying the basic properties of the low-dimensional structures, such as quantum dots (QDs), and their quantum confined optical transitions [2]. The sparse electronic spectra and easy access to the strong confinement regime make nanocrystals of the lead salts excellent candidate materials for device applications, such as optical switching [3]. PbS quantum dots (QDs) can have absorption peak in the 1-2 μm range, which is important for optical communication applications [4]. The dependence of the transition energy on semiconductor QD size allows tuning QD-doped glasses to the wavelength of a specific light source [5]. IV-VI semiconductors such as PbS (electron and hole bohr radii equals ~ 10 nm) provide unique access to the limit of strong quantum confinement and are excellent for investigation of the properties of a size-quantized system. In contrast to II-VI and III-V materials, both the electron and hole are individually strongly confined in lead-salt QDs [6].

In this work, the synthesis of PbS nanocrystals in a glass host is reported using the fusion method. Measurements of Optical Absorption (OA) and Photoluminescence (PL) have been carried out as a function of PbS concentration. We present a clear dependence of the band-gap energy against PbS bulk concentration.

II. Sample and Experimental setup

The PbS bulk doped oxide glass matrix (SNAB: $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$) used in this study was prepared from high purity powders using SiO_2 as glass former and Na_2CO_3 to reduce the melting point. The mixture was melted in an alumina crucible at 1200°C for 30 min. Then, it was cooled down to room temperature. Thermal treatment of the glass matrix

was performed at 550°C for 6 h. As a result of the thermal treatment PbS NQDs were formed in the glass matrix. The samples were mounted in a variable temperature cryostat coupled with the measurement system. A series of samples with same chemical composition and synthesis process were prepared. In this paper, five samples denominated by S_0 , S_1 , S_2 , S_3 , and S_4 corresponding to concentration of 0.0, 0.05, 0.1, 1.5, and 2.0 (wt%) of PbS bulk, were selected to perform optical measurement. The room-temperature optical absorption spectra were obtained, using a spectrophotometer Varian-500 operating between 175-3300 nm. Photoluminescence (PL) measurements were recorded using a SPEX-750M monochromator equipped with a Joban-Yvon CCD 2000×800-3. The samples were optically excited by the 514.5 nm line of an Argon-ion laser.

III. Results

Figure 1 shows the OA spectra from the samples S_0 , S_1 , S_2 , S_3 , and S_4 . Two OA bands located in 866nm and 1254nm (S_3) and two others bands located in 866nm and 1254nm (S_4) have been measured. It was observed that the OA peaks red shift as the PbS concentration increases. Figure 2 represents the energy calculations as a function of the PbS QD sizes using the k.p 4x4 method [7].

Room-temperature PL and optical absorption spectrum of sample S_3 are shown in Fig. 3. It was observed a Stokes Shifts [7]. Some features are observed in this PL spectrum in the range 1350 and 1400 nm. The emission band (S_3) is centered at 1321nm.

IV. Discussions

The OA features observed (Fig. 1) correspond to the PbS nanocrystals. Our control sample S_0 (undoped) presents no OA features meaning that the glass matrix is transparent in the spectral region of our interest. As we know, the energy gap is the signature of each quantum dot size, and the bulk shows the lowest energy gap value. If the AO band shifts to

lower energies, then the related quantum dot group increases the average dot size. By increasing the concentration, we might expect the growing of larger QDs using the same annealing procedures. The main reason of this behaviour is the decreasing distance between Pb^{2+} and S^{2-} ions as the concentration increases. Thus, the band gap energies red shift. To verify such behavior, the QD sizes were estimated by using theoretical modelling such as k.p method [7]. We have compared the gap peak from OA at lower energy, shown in Fig. 1, of each concentration, with the same energy value shown in non-perturbing energy levels calculations for the conduction and valence bands of PbS quantum dots (see Fig. 2). We have determined the nanocrystal average diameter referring to this energy. The estimated sizes correspond to 3.3 nm (S_1), 3.4 nm (S_2), 4.8 nm (S_3), and 6.9 nm (S_4).

The two OA bands showed in Fig.1, at each PbS concentration (S_3 , S_4), correspond to the electronic transitions 1s and 1p, as can be observed from the energy levels calculations for PbS quantum dots. Therefore, the two values of energy from OA, at each concentration, correspond to the same QD average size. To confirm this, we have the PL spectrum from sample S_3 (Fig.3), which has shown only one peak, corresponding to only one QD group. The lower concentration samples have not shown radiative emission due to the low QD density, and the higher concentration sample is emitting out of the range of detection. It was observed (see Fig.3) a Stokes Shifts [7], which corresponds to 62 meV. This shift is higher for smaller QDs [8]. The features observed in this PL spectrum, in the range 1350 and 1400 nm, are also observed in colloidal PbSe QDs and are associated to intrinsic defects of lead salts [9]. The sample S_3 has showed absorption and emission in the spectral region 1200 to 1500 nm, which is the optical window feasible for optical communication.

V. Conclusion

PbS quantum dots were grown in glass matrix using different dopant concentrations. It was observed that larger QDs have been formed as the concentration increases, using the same annealing times. The two OA bands obtained, at each sample, correspond to the 1s and 1p electronic transitions, as observed from the energy level calculations for PbS QDs, and confirmed by the PL emission from one of the samples. Then, it is possible to control the band gap energy of PbS QDs by varying the dopant concentration in the glass matrix.

Acknowledgements

The Brazilian Agencies FAPEMIG and CAPES are acknowledged.

References

- [1] T. Thielsch, T. Böhme, R. Reiche, D. Schläfer, H. D. Bauer, and H. Böttcher, NanoStructured Materials 10 (1998) 131.
- [2] A. D. Andreev, A. A. Lipovskii, Phys. Rev..B 59 (1999) 402.
- [3] T. D. Krauss and F. W. Wise, Phys. Rev. B 55 (1997) 9860.
- [4] T. Okuno, A. A. Lipvskii, T. Ogawa, I. Amagai, Y. Masumoto, J. of Luminescence 87 (2000) 491.
- [5] A. A. Lipovskii, E. V. Kolobkova, A. Olkhovets, V. D. Petrikov, F. Wise, Physica E 5 (2000) 1557.
- [6] A. Olkhovets, R. C. Hsu, A. Lipovskii, and W. Wise, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 3539.
- [7] N. O. Dantas, Fanyao Qu, R. S. Silva, P. C. Morais, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 7453.
- [8] G. Scamarcio, V. Spagnolo, G. Ventrutti, M. Lugarà, Phys. Rev. B 53 (1996) R10489.
- [9] H. Du, C. Chen, R. Krishnan, T.D. Kraus, J. M. Harbold, F. Wise, M. G. Thomas, J. Silcox, Nano Letters 2 (2002) 1321.

Figure captions

Fig. 1. Room-temperature OA spectra of samples S_0 , S_1 , S_2 , S_3 , and S_4 .

Fig. 2. Calculated transitions energies for the conduction and valence bands of PbS quantum dots as a function of the radii.

Fig. 3. OA and PL spectra of PbS quantum dots in S_3 sample.

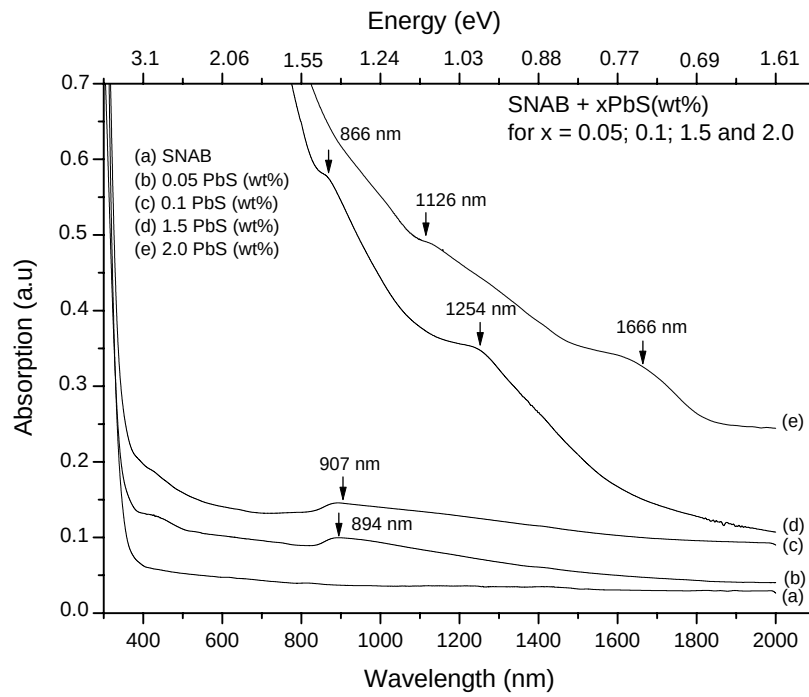


Fig. 1

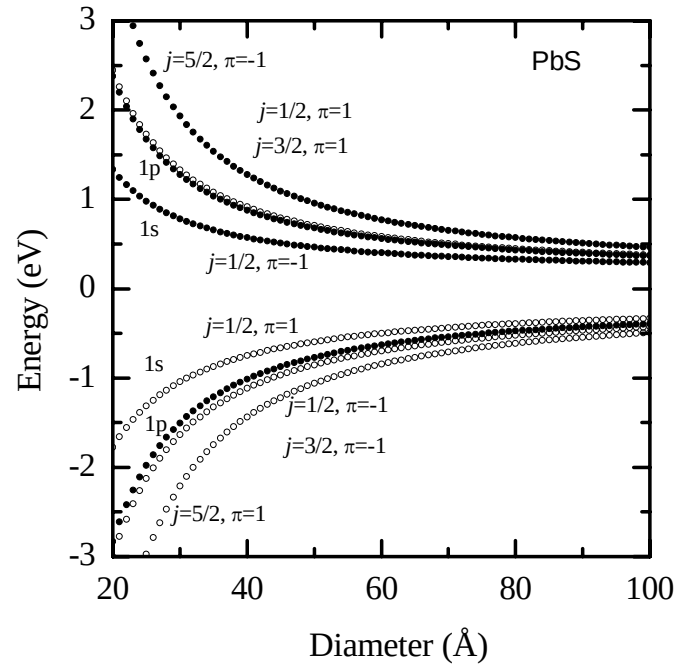


Fig. 2

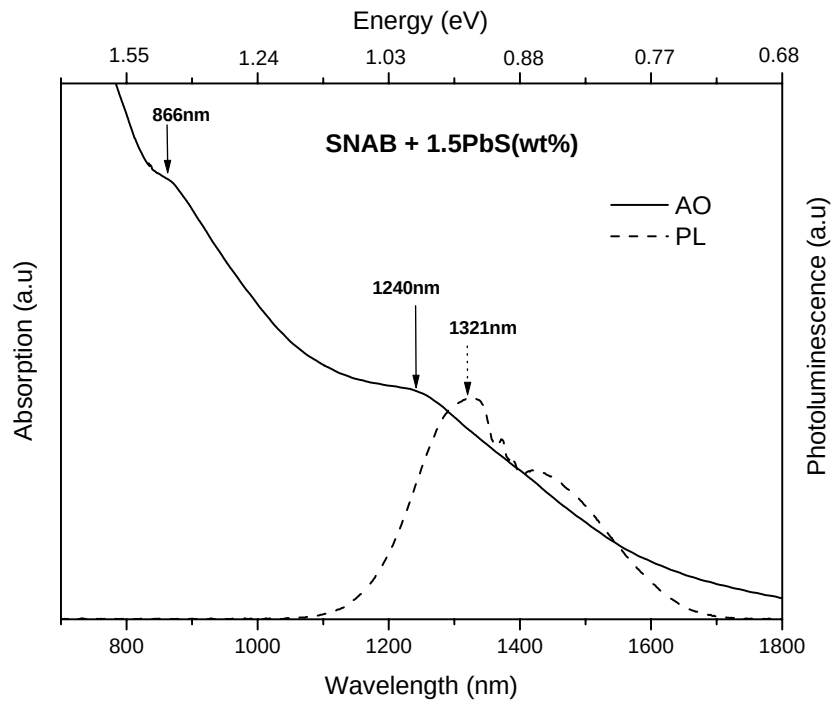


Fig. 3.