

EXAFS calcula-se a transformada de Fourier do mesmo. Dessa forma, o sinal que tinha uma dependência em módulo do vetor de onda, portanto no espaço recíproco, passa a ter dependência no espaço real [76]. O que se obtém é uma distribuição radial modificada nas esferas de vizinhos em torno do átomo absorvedor, conforme mostrado na Figura 3.19.

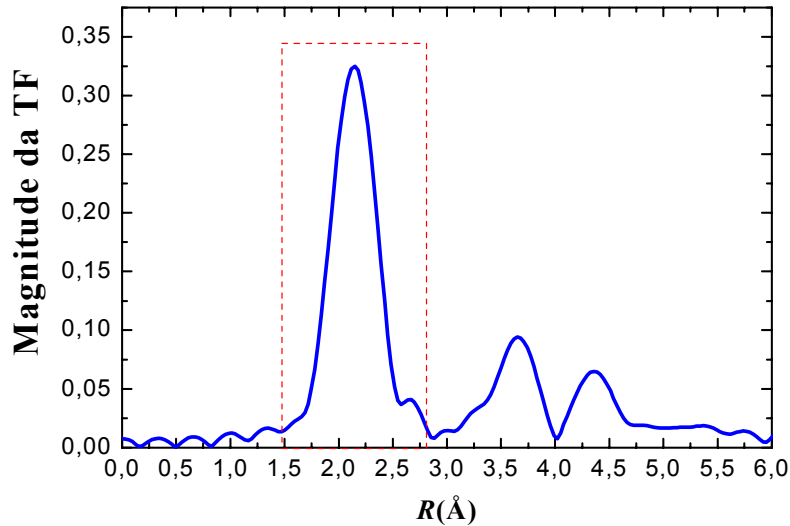


Figura 3.19 - Transformada de Fourier do sinal de EXAFS. O resultado é uma pseudo função de distribuição radial onde cada pico corresponde a uma esfera de vizinhos.

Isso é possível uma vez que a equação de EXAFS pode ser reescrita como:

$$\chi(k) = \sum_j |A(k)| \sin(2kr_j + \psi(k)), \quad (3.13)$$

onde:

$$A_j \equiv N_j S_0^2 F_j(k) e^{-2r_j/\lambda} e^{-2k^2\sigma_j^2} \frac{e^{i\psi(k)}}{kr_j^2}. \quad (3.14)$$

Percebe-se que a eq. 3.13 apresenta a forma de uma série de Fourier a qual também pode ser reescrita na forma:

$$\chi(k) = \text{Im} \left(\sum_j A_j e^{2ikr_j} \right). \quad (3.15)$$

Então pode ser feita uma transformada de Fourier nas equações 3.14 e 3.15 definidas como:

$$\chi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(k) e^{2ikr} dk. \quad (3.16)$$

Dessa forma é possível isolar a contribuição de cada esfera de vizinhos para o sinal de EXAFS (Figura 3.19).

- v. A última parte da análise consiste em realizar a transformada de Fourier inversa de um intervalo que contenha o pico correspondente à esfera de vizinhos na qual se tem interesse. A transformada inversa pode ser definida como:

$$\chi(k) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(r) e^{-2ikr} dr. \quad (3.17)$$

Na Figura 3.19 está mostrado o intervalo em torno do primeiro pico da transformada de Fourier que foi utilizada para realizar uma transformada de Fourier inversa (Figura 3.20).

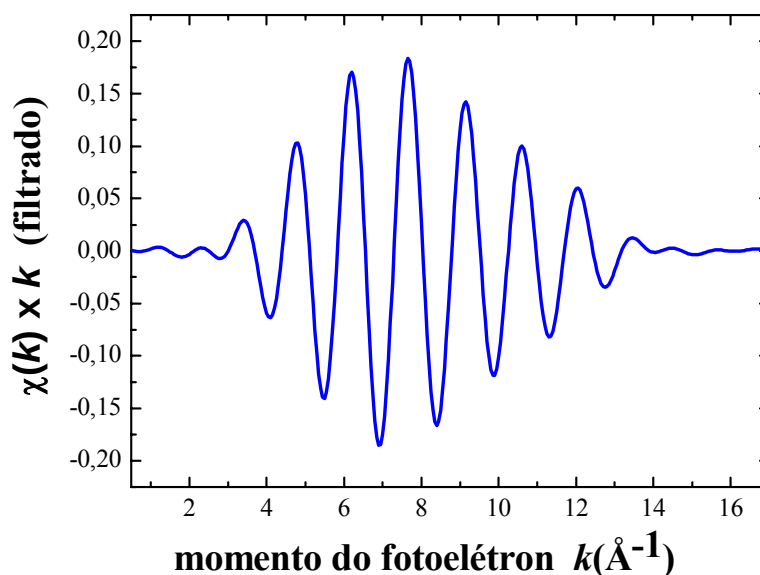


Figura 3.20 - Sinal de EXAFS isolada através do processo de transformada de Fourier inversa.

Enfim, o sinal de EXAFS de uma esfera de vizinhos isolados pode então ser analisado quantitativamente por meio de um procedimento de ajustes de mínimos quadrados não-linear, obtendo os parâmetros estruturais que fazem parte da equação de EXAFS que são: número de vizinhos daquela esfera (**N**), a distância entre esses vizinhos e o átomo absorvedor (**R**), e o fator de Debye Waller (**σ**) dessa esfera que fornece uma medida da desordem do sistema estudado.

3.9 - Espalhamento Raman (ER)

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 de frequência, ω_0 , da própria fonte, mas também de frequências maiores ou menores do que ω_0 . Tal efeito foi previsto teoricamente por Leon Brillouin, em 1922, tratando o espalhamento de luz por agitação térmica em cristais. Brillouin previu o aparecimento de duas linhas de frequência ($\omega_0 \pm \omega$) simétrico à frequência da luz incidente. Este fenômeno,

observado em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhar Raman e, simultaneamente, pelos físicos russos Landsberg e Mandelshtan, é denominado Espalhamento Raman (ER).

Podem-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. Por outro lado, 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. Entretanto, alguns fótons 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 ER. Aqueles que podem são chamados de modos ativos e os que não podem são ditos inativos. O ER em cristais ou nanocristais pode envolver a criação de um fônon óptico, e neste caso o espectro possui picos com frequências menores do que a frequência da luz incidente ω_0 : são as componentes Stokes ω_s para o ER. Cada fóton espalhado na componente Stokes está associado com um ganho de energia $\hbar\omega$ pela amostra. Assim,

$$\omega_s = \omega_0 - \omega, \quad (3.18)$$

onde ω é a frequência do fônon.

Por outro lado, o ER pode envolver destruição de um fônon óptico, e os picos no espectro terão frequências maiores do que a frequência da radiação incidente ω_0 : são as componentes Anti-Stokes ω_{AS} para o ER. Nesse processo cada fóton espalhado está associado a uma perda de energia $\hbar\omega$ pela amostra, ou seja:

$$\omega_{AS} = \omega_0 + \omega. \quad (3.19)$$

As equações 3.18 e 3.19 expressam a conservação de energia no ER Stokes e Anti-Stokes, respectivamente. A Figura-3.21 mostra um esquema destes processos.

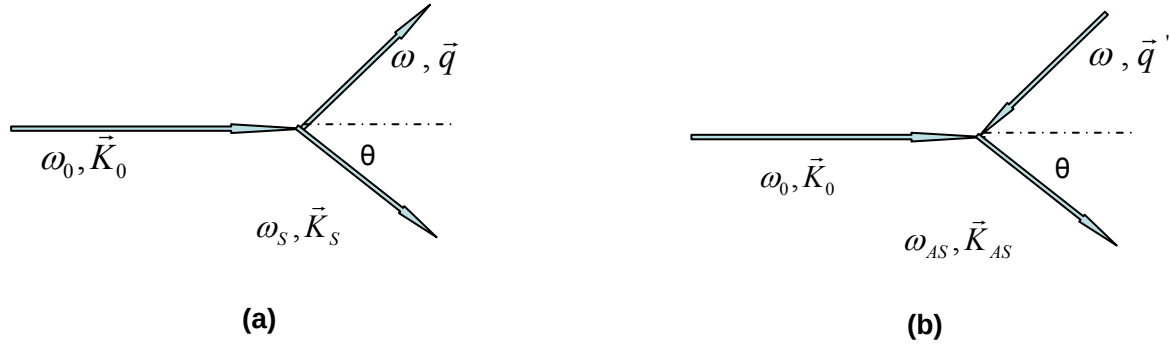


Figura 3.21-Representação esquemática do processo de espalhamento Raman Stokes (a) e Anti-Stokes (b).

Em ambos os casos, um fóton com frequência ω_0 e vetor de onda $\vec{K}_0$ é absorvido. Em (a), um fóton de frequência ω_s e vetor de onda $\vec{K}_s$ é espalhado, e um fônon de frequência ω e vetor de onda $\vec{q}$ é criado. Em (b), um fóton de frequência ω_{AS} e vetor de onda $\vec{K}_{AS}$ é espalhado e um fônon de frequência ω e vetor de onda $\vec{q}'$ é destruído. A conservação do momento requer que o meio ganhe um momento $\hbar \vec{q}$, no processo Stokes, ou seja:

$$\vec{K}_s = \vec{K}_0 - \vec{q}, \quad (3.20)$$

e perca um momento $\hbar \vec{q}'$, no processo Anti-Stokes:

$$\vec{K}_{AS} = \vec{K}_0 + \vec{q}'. \quad (3.21)$$

A razão de intensidade das linhas Raman Anti-Stokes e Stokes, verificada experimentalmente, variam com a temperatura da seguinte forma:

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = e^{-h\omega / KT} . \quad (3.22)$$

Aumentando a temperatura observam-se linhas Anti-Stokes que, dependendo da sensibilidade do espectrômetro usado, não aparecem no espectro a baixas temperaturas [77].

O processo de ER que engloba a criação ou destruição de apenas um fônon óptico é conhecido como efeito Raman de primeira ordem. Contudo, é possível observar processos de espalhamento nos quais dois fônons participam. Ambos podem ser criados ou destruídos, ou um pode ser criado e o outro destruído. O processo de ER que envolve a participação de dois fônons é conhecido como efeito Raman de segunda ordem, e assim por diante.

A técnica de espectroscopia Raman pode ser usada para determinar o tipo de compostos presentes no material, uma vez que estimula os diversos modos vibracionais dos seus constituintes. Ademais os espectros Raman de um material amorfo e de um cristalino diferem entre-se de forma bem clara. Os espectros de amostras cristalinas possuem picos simétricos, estreitos ($2\text{-}5\text{ cm}^{-1}$) e bem definidos, enquanto amostras desordenadas, em geral apresentam maior número de estruturas e seus picos são assimétricos e mais alargados ($5\text{-}100\text{ cm}^{-1}$). Este maior número de estruturas pode ser atribuídos à ativação de modos por quebra de simetria e o alargamento, a assimetria e o deslocamento em frequência são atribuídos a uma representação da densidade de estados vibracionais [78]

3.10 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

O fenômeno de Ressonância Magnética é característico de sistemas que possuem momentos magnéticos. Os momentos magnéticos podem estar associados tanto a spins nucleares, Ressonância Magnética Nuclear (RMN), como a spins eletrônicos, Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). A RPE foi descoberta por Zavoisk em 1945, sendo também denominada Ressonância de Spin Eletrônico (RSE). O termo ressonância está ligado ao fato de que o fenômeno ocorre quando há sintonia entre a frequência natural de precessão dos momentos magnéticos na presença de um campo magnético estático $\vec{H}_0$, e a frequência de

excitação gerada pela aplicação de um campo magnético oscilante $\vec{H}_1$, perpendicular a $\vec{H}_0$. As frequências de ressonância associadas a spins nucleares e spins eletrônicos encontram-se nas faixas de radio frequências (MHz) e microondas (GHz), respectivamente.

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

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

$$E = - \vec{\mu}_e \vec{H} = - g_e \beta \vec{S} \vec{H} = \pm \frac{1}{2} g_e \beta H, \quad (3.23)$$

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

Todo spin eletrônico é então orientado na mesma direção (paralela) ou direção oposta (antiparalela) em relação a $\vec{H}$. Na ausência de um campo magnético, os elétrons ficam orientados aleatoriamente. Sob a ação de um campo magnético aplicado ($\vec{H}$) aparecem duas populações de elétrons n^+ e n^- com uma diferença de energia, ΔE igual a:

$$\Delta E = g_e \beta H . \quad (3.24)$$

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

$$\frac{n^+}{n^-} = \exp \left(\frac{\Delta E}{KT} \right) \cong 1 - \frac{\Delta E}{K_B T} , \quad (3.25)$$

onde K_B é constante de Boltzmann e n^+ e n^- são populações de elétrons com $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$, respectivamente. Ao se submeter um sistema de spins eletrônicos a um campo magnético $\vec{H}$ e a um fóton de onda de frequência ν perpendicular ao campo magnético, o spin do elétron muda de direção antiparalela para a direção paralela. Isso ocorre quando a energia $h\nu$ é tal que a condição $\Delta E = g_e \beta H = h\nu$ é atingida. Essa é a condição de ressonância e resulta de uma absorção de energia (veja a Figura 3.22).

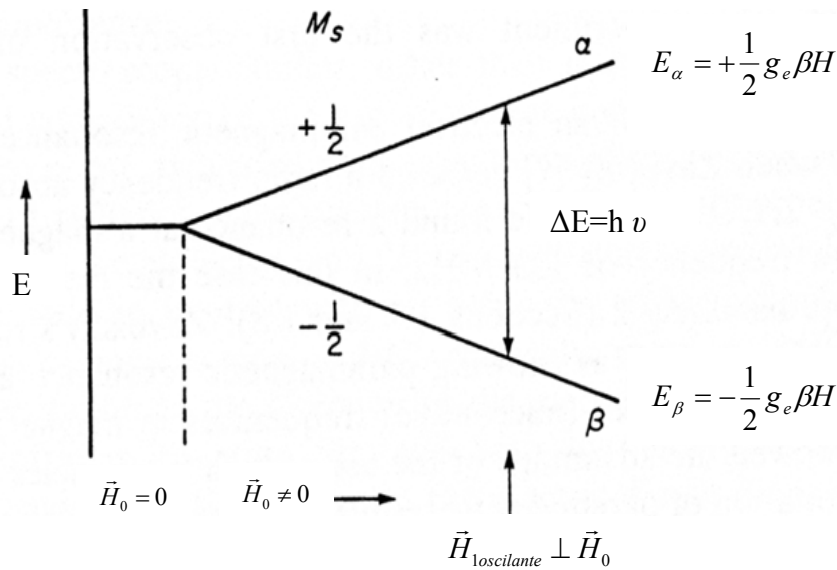


Figura 3.22 – Níveis de energia de um spin eletrônico submetido a um campo magnético $\vec{H}$.

Vale salientar que a espectroscopia *RPE* somente é aplicada em sistemas com no mínimo um elétron desemparelhado, ou seja, compostos paramagnéticos. O retorno do elétron ao estado de spin inicial está associado ao equilíbrio de Boltzmann. Este libera sua energia $h\nu$ que é dissipada através da estrutura. Isto é denominado relaxação spin-rede e caracterizado pelo tempo T_1 . O retorno ao estado inicial também ocorre para a fase do spin por troca de energia dos spins, sem perda de energia para a rede e, é chamado de relaxação “*spin-spin*”, caracterizada pela constante de tempo T_2 [79]. A Tabela 3.3 mostra os parâmetros que caracterizam os elétrons livres desemparelhados.

TABELA 3.3- Parâmetros característicos dos elétrons livres desemparelhados.

Momento Angular de Spin	Número Quântico de Spin	Magnéton de Bohr	Momento Magnético	Fator g de Separação
$\vec{S}$	$m_s = \pm \frac{1}{2}$	$\beta = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$	$\mu_e = -gS\beta$	$g_{e_{\text{livre}}} \cong 2,002$

A Figura 3.23 mostra um diagrama de blocos que representa a montagem experimental de um espectrômetro *RPE* [80]. Este sistema é constituído de um eletroímã (2) alimentado por uma fonte (6) que pode produzir campos magnéticos de no máximo 20 KGauss. Tem-se uma ponte de microondas baseada em uma Klystron (3) que gera a radiação eletromagnética responsável pelas transições Zeeman dos níveis de energia degenerados do sistema. A radiação de microondas emitida pela Klystron é dividida por um sistema próprio em duas partes, ficando uma como referência e a outra é conduzida por um guia de ondas (4) até a cavidade ressonante retangular (8), onde está centralizada a amostra. A frequência de microonda é analisada por um frequencímetro digital (5).

Durante uma varredura do campo magnético estático, os dados são capturados e analisados por um amplificador Lock-in (1), o qual através de um sinal de referência, com frequência de 100 kHz, alimenta um par de bobinas acoplado às paredes da cavidade ressonante, de tal forma que este campo magnético seja paralelo ao campo magnético gerado pelo eletroímã. Finalmente, estes dados são coletados por um computador PC e analisados.

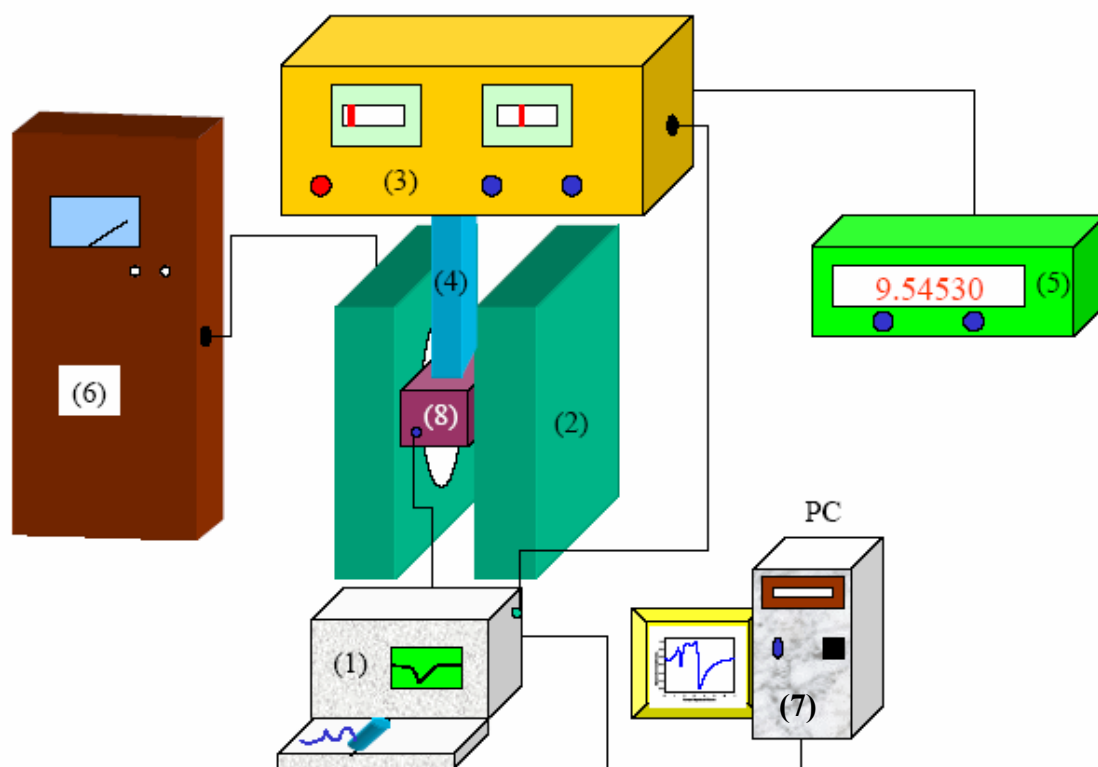


Figura 3.23 – Montagem experimental para espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica. Amplificador Lock-in (1), eletroímã (2), Klystron (3), guia de onda (4), frequencímetro (5), fonte (6), microcomputador (7) e cavidade ressonante (8) [80].

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados das propriedades térmicas da matriz vítrea *SNAB* não-dopada e dopada, bem como suas propriedades ópticas que permitem classificá-la como boa hospedeira para a formação dos nanocristais de *MnTe*. A presença desses nanocristais na matriz *SNAB* e sua estrutura cristalográfica hexagonal do tipo *NiAs* é fortemente sugerida nos resultados de espectroscopia de absorção óptica e fotoluminescência. Calculou-se o coeficiente de absorção utilizando o formalismo $\vec{K} \cdot \vec{p}$ para obter as funções de onda dos elétrons e buracos a partir do qual se estima o raio médio dos nanocristais de *MnTe*. Imagens de microscopia de força atômica mostradas possibilitam verificar que a superfície da matriz *SNAB* dopada possui uma densidade de nanocristais que aumenta significativamente com o aumento do tempo de tratamento térmico. Os resultados de espectroscopia micro-Raman constatarem definitivamente a presença do composto *MnTe* uma vez que detecta seu correspondente modo vibracional além dos modos característicos dos demais constituintes do material. São mostrados espectros de ressonância paramagnética eletrônica que fornecem informações a cerca das propriedades magnéticas do sistema em estudo. E na parte final deste capítulo são apresentados os resultados das medidas de espectroscopia de absorção de raios-X na borda *K* do *Mn* e na borda *L_{III}* do *Te*, que possibilitaram investigar a estrutural local dos átomos precursores dos nanocristais de *MnTe*.

4.1 – Gráficos de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os processos cinéticos envolvidos na formação e crescimento de nanocristais semicondutores magnéticos em uma matriz vítrea são de grande importância. A obtenção de um sistema com características típicas de confinamento quântico é possível só através do controle das dimensões dessas nanoestruturas, que têm uma ligação direta com o tratamento térmico aos quais esses materiais dopados são submetidos. O processo é controlado pela difusão dos íons, originados dos dopantes na fusão (Mn^{2+} e Te^{2-}), na matriz vítrea quando submetida a determinados tratamentos térmicos, em torno da temperatura de transição vítrea T_g .

A Tabela 4.1 resume os valores de T_g para todas as amostras e as diferenças dos valores entre estes e o valor de T_g da matriz vítrea *SNAB*. Observa-se que os valores de T_g da amostra *SNAB* dopada, respectivamente, com *Te*, *Mn* e *Mn + Te* oscilam em torno do valor de T_g da matriz não-dopada. Assim, considerou-se que os dopantes praticamente não alteram o valor da temperatura de transição vítrea da matriz *SNAB*. Essas pequenas oscilações foram desprezadas, por estarem próximas da margem de erro das medidas.

TABELA 4.1-Valores de T_g obtidos através de calorimetria diferencial de varredura.

Amostras	Valor do Tg (°C)	Diferença para o Tg da matriz SNAB (°C)
40 SiO ₂ . 30 Na ₂ CO ₃ . 29 B ₂ O ₃ . 1 Al ₂ O ₃ (mol%) = <i>SNAB</i>	482,1 ± 10	..
40 SiO ₂ . 30 Na ₂ CO ₃ . 29 B ₂ O ₃ . 1 Al ₂ O ₃ (mol%) + 2Te (%wt) = <i>SNAB + Te</i>	508,5 ± 10	26,4
40 SiO ₂ . 30 Na ₂ CO ₃ . 29 B ₂ O ₃ . 1 Al ₂ O ₃ (mol%) + 0,5Mn(%wt) = <i>SNAB + Mn</i>	506,6 ± 10	24,5
40 SiO ₂ . 30 Na ₂ CO ₃ . 29 B ₂ O ₃ . 1 Al ₂ O ₃ (mol%) + 2Te + 0,5 Mn (%wt) = <i>SNAB + MnTe</i>	499,7 ± 10	17,6

Por conseguinte, 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 foram submetidas, por intervalos de tempos crescentes. Entretanto obteve-se os melhores resultados utilizando a temperatura de 550°C. Uma possível explicação é devido ao fato que à 500°C a difusão dos íons dopantes (Mn^{2+} e Te^{2-}) na matriz vítrea não é suficiente para promover a formação dos nanocristais de $MnTe$. Por outro lado, quando as amostras foram submetidas a temperaturas de tratamentos térmicos igual a 600°C com intervalos de tempos maiores do que 5 horas atingiu-se a temperatura de amolecimento, o que inviabilizou o experimento. Desta forma escolheu-se a temperatura de tratamento térmico, para a formação dos nanocristais de $MnTe$, igual a 550°C. A Figura 4.1 mostra as medidas de DSC realizadas na matriz vítrea hospedeira sem dopante (matriz SNAB) e dopada respectivamente, com átomos de Te (SNAB+Te), Mn (SNAB+Mn) e com ambos dopantes (SNAB+MnTe) ¹.

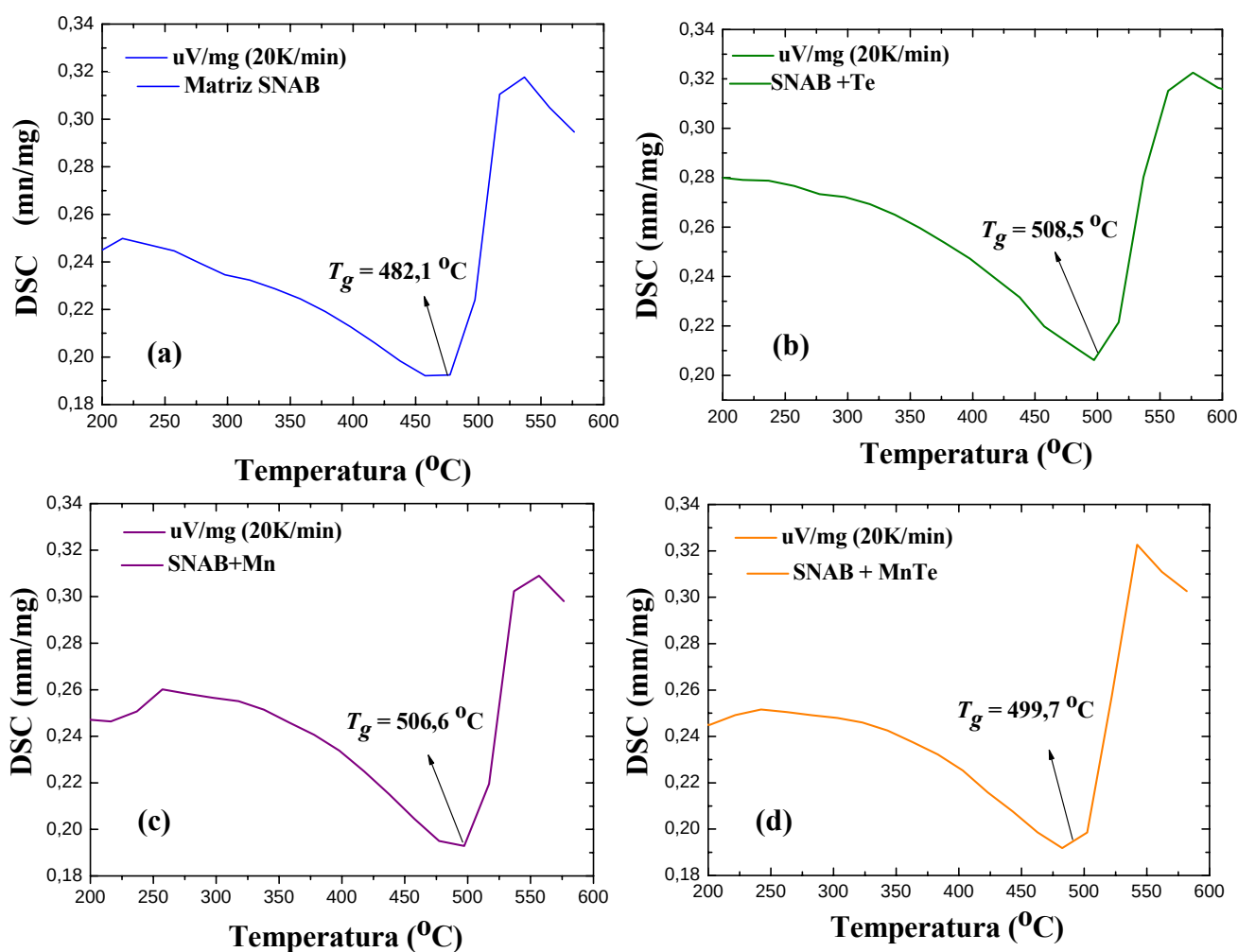


Figura 4.1 – Gráficos de calorimetria diferencial de varredura mostrando a temperatura de transição vítrea (T_g) das seguintes amostras: SNAB (a); SNAB+Te (b); SNAB+Mn (c) e SNAB+MnTe (d).

¹ As medidas de DSC foram realizadas na (UFSCAR) em colaboração com Dr. Márcio Nascimento.

4.2 – Espectros de Absorção Óptica

A espectroscopia de absorção óptica consiste na maneira mais prática para perceber a presença dos nanocristais desejados no vidro. Para tanto é importante certificar-se que mesmo com tratamento térmico a matriz vítrea que irá hospedar as nanopartículas não possui coeficiente de absorção de luz na faixa em que se enquadra a banda de absorção dos compostos desejados, pois desta forma as bandas de absorção que aparecem no vidro dopado podem ser seguramente atribuídas à formação dos nanocristais. Sendo assim, medidas de absorção óptica foram realizadas na matriz vítrea hospedeira sem tratamento térmico e tratada isotermicamente a 550°C durante 3, 6, 9 e 12 horas, conforme mostra a Figura 4.2. Todos os espectros de absorção óptica foram realizados a temperatura ambiente (300 K) utilizando-se de um espectrofotômetro Variam-500 operando entre 175 a 3300 nm.

Observe que em nenhum dos casos houve o aparecimento de bandas de absorção. Essa propriedade óptica da matriz *SNAB* juntamente com sua visível homogeneidade fazem dela uma boa hospedeira para o desenvolvimento de nanocristais de *MnTe*.

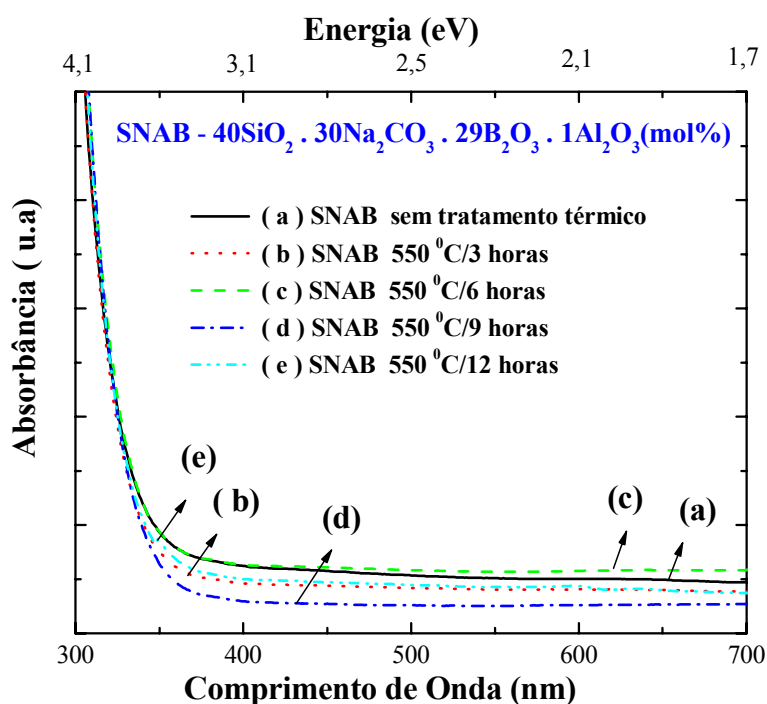


Figura 4.2- Espectros de absorção óptica obtidos a temperatura ambiente da matriz vítrea *SNAB*, utilizada como hospedeira para a formação dos nanocristais de *MnTe*, sem tratamento térmico (a) e tratada isotermicamente a 550°C durante 3 (b), 6 (c), 9 (d) e 12 (e) horas.

Com o intuito de verificar que o procedimento de síntese adotado promoveu apenas a formação dos nanocristais de $MnTe$ no vidro óxido foram realizadas medidas de absorção óptica na matriz vítrea dopada somente com átomos de Te ($SNAB+Te$), tratada a $550^{\circ}C$ durante 9 horas. A Figura 4.3 mostra o espectro de absorção óptica obtido dessa amostra bem como, a título de comparação, da matriz vítrea $SNAB$ sem dopante e dopada com átomos de Te e Mn todas tratadas a $550^{\circ}C$ durante 9 horas. Observe que as linhas espectrais referentes à matriz vítrea sem dopante $SNAB$ e dopada com Te ($SNAB+Te$) possuem o mesmo comportamento, isto é, não apresentaram bandas de absorção óptica na faixa espectral compreendida entre 300 e 700 nm, de modo que fica descartada a possibilidade de formação de nanocristais nessas amostras. Por outro lado, o espectro representativo da amostra $SNAB+MnTe$ apresentam uma banda de absorção bem definida, centrada em 2,5 eV (~ 485 nm).

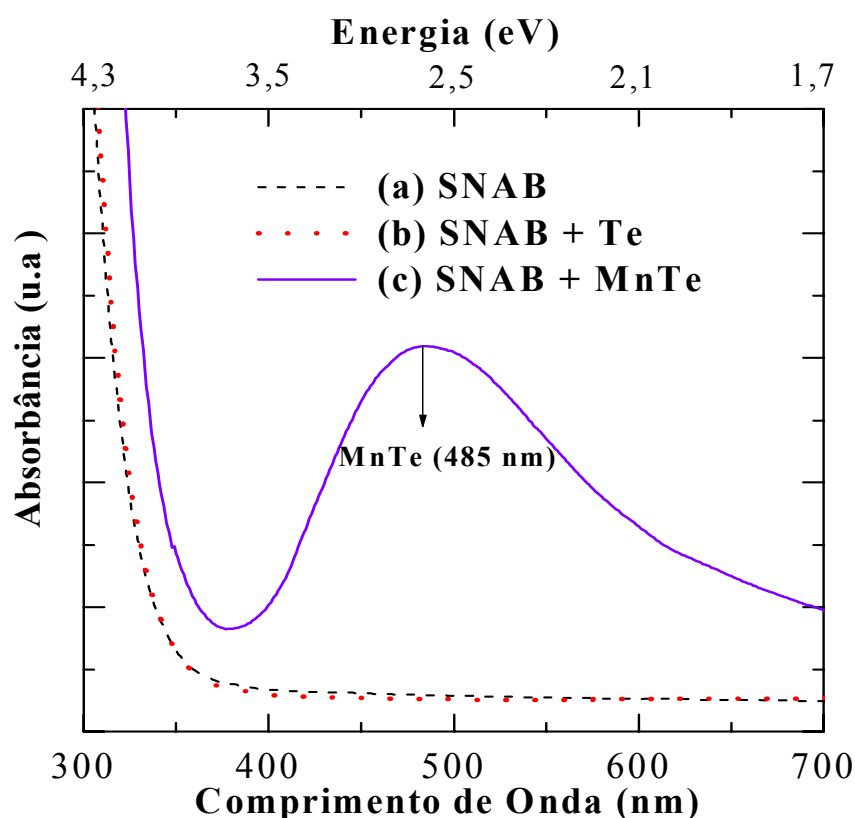


Figura 4.3- Espectros de absorção óptica obtidos a temperatura ambiente da matriz vítrea $SNAB$ (a), $SNAB+Te$ (b), e $SNAB+MnTe$ (c) tratadas isotermicamente a $550^{\circ}C$ durante 9 horas.

Já a Figura 4.4 reúne as medidas do coeficiente de absorção óptica realizadas na matriz vítrea $SNAB$ dopada com átomos de Te e Mn ($SNAB+MnTe$), tratada isotermicamente a $550^{\circ}C$ durante 3, 6, 9 e 12 horas, as quais sugerem fortemente a presença e a estrutura

cristalográfica dos nanocristais semicondutores e magnéticos de *MnTe* nesses sistemas. Pois, sabe-se que o “*gap*” de energia do *MnTe* é fortemente influenciado pela a fase cristalográfica em que este composto se encontra. Na fase zinc-blende, por exemplo, o *MnTe* “*bulK*” possui um “*gap*” de energia igual a 3,2 eV (~ 387 nm) [34, 35, 36]; entretanto caso este composto tenha se cristalizado na fase hexagonal do tipo *NiAs* seu “*gap*” de energia vale 1,3 eV (~ 953 nm) [23, 25, 32, 33] (ver Tabela 2.1, capítulo 2). O “*gap*” de energia do par elétron-buraco dos nanocristais de *MnTe* formados no vidro pelo método de fusão, determinado a temperatura ambiente a partir das medidas de absorção óptica, vale aproximadamente 2,5 eV (~ 485 nm). Como as dimensões desses nanocristais são extremamente pequenas existem efeitos de confinamento quânticos dos elétrons que provocam um aumento do “*gap*” de energia. Sendo assim e, considerando que a fase cristalográfica mais estável do *MnTe* corresponda à hexagonal do tipo *NiAs* [24], é plausível assumir que os nanocristais formados cristalizaram-se nesta fase e que o aumento no “*gap*” de energia é devido à efeitos de confinamento quântico.

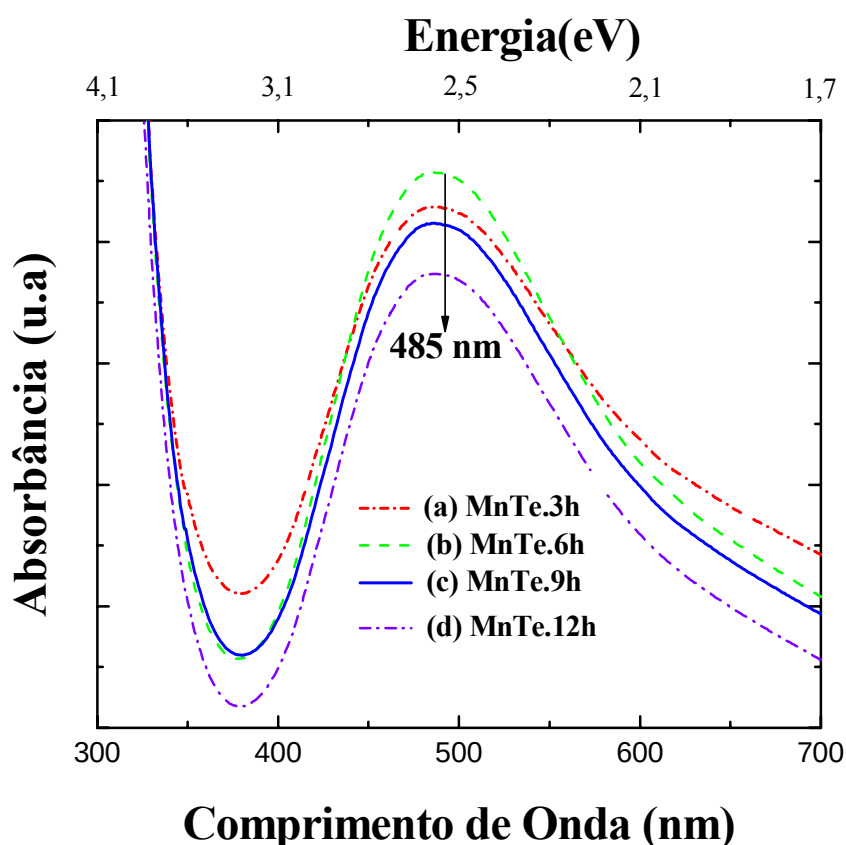


Figura 4.4- Espectros de absorção óptica obtidos a temperatura ambiente em nanocristais de *MnTe* tratados isotermicamente a 550°C durante 3 (a), 6 (b), 9 (c) e 12 (d) horas.²

² As medidas de Absorção Óptica foram realizadas na (USP-SP) em colaboração com Dr. Walter Ayala.

Outro fato importante a ser salientado sobre os espectros apresentados na Figura 4.4 corresponde à ausência do deslocamento das bandas de absorção óptica para comprimentos de ondas maiores ou energias menores em função do aumento do tempo de tratamento térmico. Isso porque, espera-se que o aumento do tempo de tratamento térmico pode ocasionar o crescimento dos nanocristais provocando uma diminuição no regime de confinamento quântico. A ausência de tal comportamento nesses sistemas pode ser justificada como: primeiramente, devido à alta concentração dos átomos de *Mn* e sua sobrepujante banda de absorção a qual não permite observar o deslocamento das bandas de absorção a não ser em casos de aumento expressivos no tamanho dos nanocristais formados; em segundo lugar, devido às reduzidas dimensões desses nanocristais; e por ultimo, conforme constatado pelas imagens de *AFM* obtidas nesses sistemas, o aumento do tempo de tratamento térmico não provocou um significativo crescimento dos nanocristais de *MnTe* mas sim um aumento do número deles na matriz vítrea. Considerando a largura a meia altura dos espectros de absorção óptica mostrados na Figura 4.4 é possível notar uma redução desse parâmetro em função do aumento do tempo de tratamento térmico. Isso ocorre porque o aumento do tempo de tratamento térmico provocou uma diminuição na dispersão de tamanho dos nanocristais de *MnTe*. Conforme será mostrado nas imagens de microscopia de força atômica.

4.3 - Estimativa do Raio Médio

A estimativa do raio médio dos nanocristais de *MnTe* foi realizada a partir do cálculo do coeficiente de absorção utilizando o formalismo $\vec{K} \cdot \vec{p}$ para obter as funções de onda dos elétrons e buracos. Para tanto é interessante introduzir a teoria básica para o cálculo do coeficiente de absorção em estruturas semicondutoras, na qual é considerado o Hamiltoniano que descreve a interação de um campo eletromagnético com elétrons de um semicondutor [81]. O campo eletromagnético é tratado classicamente enquanto que os elétrons do material são descritos pela Mecânica Quântica.

O Hamiltoniano (em unidades C.G.S.) que acopla um elétron de massa m^* (a massa efetiva) e carga e com um campo eletromagnético externo clássico é dado por,

$$\hat{H} = \frac{1}{2m^*} \left[\hat{p} + \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right]^2 + e\Phi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \quad (4.1)$$

de forma que o vetor potencial $\vec{A}(\vec{r})$ e o potencial escalar $\Phi(\vec{r}, t)$ descrevem o campo eletromagnético e $V(\vec{r})$ representa o potencial que confina o elétron, de momento $\hat{p}$, dentro do semiconductor. Devido à invariância de gauge, as escolhas de A e Φ não são únicas. Por simplicidade, escolheu-se o gauge de Coulomb, onde

$$\nabla \cdot \vec{A} = 0. \quad (4.2)$$

Devido a essa escolha os campos elétrico e magnético podem, respectivamente, serem representados por,

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad e \quad \vec{B} = \nabla \times \vec{A}. \quad (4.3)$$

Expandindo o primeiro termo de (4.1) obtêm-se que,

$$\frac{1}{2m^*} \left[\hat{p} + \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right]^2 = \frac{\hat{p}^2}{2m^*} + \frac{e}{2m^*c} \hat{p} \cdot \vec{A} + \frac{e}{2m^*c} \vec{A} \cdot \hat{p} + \frac{e^2}{2m^*c^2} A^2 \quad (4.4)$$

Vale ressaltar que $\hat{p}$ não comuta com A , mas para $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ e $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ pode-se demonstrar que, $\hat{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \hat{p}$. Como serão estudadas apenas propriedades ópticas lineares o termo quadrático envolvendo o potencial vetor A em (4.4) pode ser desprezado. Dessa forma, o Hamiltoniano (4.1) fica reduzido a seguinte expressão,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e}{m^*c} \vec{A} \cdot \hat{p} \quad (4.5)$$

sendo $\hat{H}_0 = \hat{p}^2 / 2m^* + V(\vec{r})$, o Hamiltoniano não-perturbado do elétron e o segundo termo descreve a interação entre a radiação e o elétron do material. Esse termo é conhecido como o Hamiltoniano de interação elétron-radiação,

$$\hat{H}_{e-R} = \frac{e}{m^* c} \vec{A} \cdot \hat{p} \quad (4.6)$$

onde a sua forma depende da escolha do gauge.

Considerando agora que o material seja iluminado por uma onda plana eletromagnética com vetor de onda $\mathbf{k}$, de forma que o potencial vetor possa ser escrito como,

$$A(\vec{r}, t) = A(t)e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + A(t)^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad , \quad \vec{A}(t) = A(t)\hat{e} \quad (4.7)$$

onde $\hat{e}$ é um vetor unitário paralelo a $\mathbf{A}$. Os dois termos na expressão acima descrevem, respectivamente, absorção e emissão de fótons por elétrons num semiconductor sob a influência de um campo eletromagnético. Mas, uma vez que somente trataram-se processos de absorção, o segundo termo em (4.7) será desprezado.

A fim de calcular o coeficiente de absorção para transição de um elétron (com energia E_i e vetor de onda $\mathbf{k}_i$) num estado $|\psi_i\rangle$ para um estado $|\psi_f\rangle$ (com energia E_f e vetor de onda $\mathbf{k}_f$), quando esse absorve um fóton de energia polarizado na direção do versor $\hat{e}$ se faz necessário determinar primeiramente o elemento de matriz, $\left| \langle \Psi_i | \hat{H}_{e-R} | \Psi_f \rangle \right|^2$,

$$\left| \langle \Psi_i | \hat{H}_{e-R} | \Psi_f \rangle \right|^2 = \left(\frac{e}{mc} \right)^2 \left| \langle \Psi_i | \vec{A} \cdot \hat{p} | \Psi_f \rangle \right|^2. \quad (4.8)$$

A expressão (4.8), por sua vez, é composta por uma integração espacial e uma temporal. A integração no tempo, que envolve os termos $e^{-i\omega t}$ embutidos em (4.7) e os fatores temporais correspondentes a $|\psi_i\rangle$ e $|\psi_f\rangle$, torna-se,

$$\int e^{iE_f t / \hbar} e^{-i\omega t} e^{-iE_i t / \hbar} dt \propto \delta[E_f(\vec{k}_f) - E_i(\vec{k}_i) - \hbar\omega], \quad (4.9)$$

isto é, uma função delta, determinando a conservação de energia encontrada na expressão da Regra de Ouro de Fermi. Assumindo agora que os auto-estados $\Psi_{i,f}$ em (4.8) são representados por um produto de duas funções, a função de Bloch $u_k(\vec{r}')$, que varia rapidamente, e a função envelope $F_k(\vec{R})$, que varia lentamente dentro de uma célula unitária, vem:

$$\Psi_{i,f} = F_k(\vec{R})u_k(\vec{r}'). \quad (4.10)$$

O vetor $\mathbf{r}'$ representa uma posição qualquer numa célula unitária enquanto $\mathbf{R}$ é um vetor da rede cristalina, estendendo-se por várias células. Dessa forma, o elemento de matriz do Hamiltoniano de interação (4.8) pode ser calculado como,

$$\begin{aligned} \left| \langle \Psi_i | \hat{H}_{e-R} | \Psi_f \rangle \right| &= \int F_{k_f}^* u_{k_f}^* (\hat{H}_{e-R}) u_{k_i} F_{k_i} d^3 \vec{r} \\ &= \frac{e}{m^* c} \left[\int F_{k_f}^* F_{k_i} u_{k_f}^* (\vec{A} \cdot \hat{p}) u_{k_i} d^3 \vec{r} + \int F_{k_f}^* (\vec{A} \cdot \hat{p}) F_{k_i} u_{k_f}^* u_{k_i} d^3 \vec{r} \right]. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Usando agora o fato de que a função F_k varia lentamente dentro de uma célula unitária, pode-se considerar que, $\int d^3 \vec{r} \cong \left(\int_V d^3 R \right) \left(\frac{1}{V} \int_V d^3 \vec{r}' \right)$ em que $\mathbf{r} = \mathbf{R} + \mathbf{r}'$, um produto da integral das funções de Bloch sobre a célula unitária (de volume V) com a integral envolvendo as funções envelope sobre o volume V do semiconductor, ou seja,

$$\begin{aligned} \left| \langle \Psi_i | \hat{H}_{e-R} | \Psi_f \rangle \right| &\cong \frac{1}{V} \frac{e}{m^* c} \left[\int_V u_{k_f}^* (\vec{A} \cdot \hat{p}) u_{k_i} d^3 \vec{r}' \int F_{k_f}^* F_{k_i} d^3 \vec{R} \right. \\ &\quad \left. + \int_V F_{k_f}^* (\vec{A} \cdot \hat{p}) F_{k_i} d^3 \vec{R} \int u_{k_f}^* u_{k_i} d^3 \vec{r}' \right] \end{aligned} \quad (4.12)$$

Desse modo é possível substituir o primeiro termo de (4.7) na expressão acima contendo o potencial vetor $\mathbf{A}$, obtendo,

$$\begin{aligned} \left| \langle \Psi_i | \hat{H}_{e-R} | \Psi_f \rangle \right| = & \frac{1}{v} \frac{e}{m^* c} A(t) \left[\int_v u_{k_f}^* (\hat{e} \cdot \hat{p}) u_{k_i} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} d^3 \vec{r}' \int_V F_{k_f}^* F_{k_i} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} d^3 \vec{R} \right. \\ & \left. + \int_V F_{k_f}^* (\hat{e} \cdot \hat{p}) F_{k_i} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} d^3 \vec{R} \int_v u_{k_f}^* u_{k_i} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} d^3 \vec{r}' \right] \end{aligned} \quad (4.13)$$

Esse elemento de matriz definirá as regras de seleção para transições de energia do elétron, induzidas pelo Hamiltoniano de interação elétron-radiação. Vale ressaltar que essas regras são válidas somente para pontos próximos de $\mathbf{k} = \mathbf{0}$. Para regiões onde $\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$ estas regras não se aplicam, pois nestas regiões haverá misturas dos estados que descrevem o semiconductor. Com base na expressão (4.13), determina-se a probabilidade de transição T , quando um fóton é absorvido (por unidade de tempo) pelo material, através da Regra de Ouro de Fermi [81],

$$T = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_i | \hat{H}_{e-R} | \Psi_f \rangle \right|^2 \delta[E_f(k_f) - E_i(k_i) - \hbar\omega], \quad (4.14)$$

onde $\hbar\omega$ é a energia do fóton incidente, absorvido no processo.

Finalmente, obtêm-se a expressão para o coeficiente de absorção como sendo,

$$\alpha(\hat{e}, \omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} \left| \langle \Psi_i | \hat{H}_{e-R} | \Psi_f \rangle \right|^2 [P_i - P_f] \delta[E_f(\vec{k}_f) - E_i(\vec{k}_i) - \hbar\omega], \quad (4.15)$$

em que P_i (P_f), é a probabilidade que o estado Ψ_i (Ψ_f) esteja ocupado. A soma é restrita somente aos valores de $\mathbf{k}$ permitidos por unidade de volume do cristal. Assim, a relação (4.15) representa a taxa de absorção de fótons por unidade de volume e por unidade de tempo, no cristal.

Calcular o coeficiente de absorção dessa forma, ou seja, usando a teoria de perturbação de primeira ordem, é válido apenas para transições diretas, isto é, processos de transição no qual um elétron na banda de valência (com energia E_v) é excitado para um estado de energia E_c , na banda de condução, de um semiconductor quando esse absorve um fóton de energia $\hbar\omega$. A função δ na expressão (4.15) sugere que as conservações de energia e momento nesse processo devem ser satisfeitas,

$$E_c - E_v = \hbar\omega \quad , \quad \vec{k}_c - \vec{k}_v = \vec{k}. \quad (4.16)$$

Quando existe somente a participação desse processo de excitação numa transição do elétron, denomina-o de transição direta. Isso ocorre, pois as energias envolvidas são da ordem de eV. Porém, o vetor de onda (comprimento de onda) de um fóton é muito menor (maior) que as dimensões da zona de Brillouin de forma que o valor de k possa ser desprezado em (4.16). Assim, $k_v = k_e$, mostrando que no processo de transição direta o valor do vetor de onda k do elétron é conservado.

Num nanocristal, o comprimento de onda da luz necessário para excitar um portador (por exemplo, um elétron) é da ordem de $\lambda \approx 1 \text{ nm}$ ($E \approx 1 \text{ meV}$), que é muito maior que suas dimensões típicas ($< 1 \text{ }\mu\text{m}$). Por esse motivo, pode se escrever o Hamiltoniano de perturbação elétron-radiação (4.13) na aproximação de dipolo-elétrico, considerando $k \approx 0$ nessa expressão. Mais precisamente,

$$\langle \Psi_f | \hat{e} \cdot \hat{p} | \Psi_i \rangle \sum_{i,f} \left(\langle F_f | F_i \rangle \langle u_f | \hat{e} \cdot \hat{p} | u_i \rangle + \langle u_f | u_i \rangle \langle F_f | \hat{e} \cdot \hat{p} | F_i \rangle \right), \quad (4.17)$$

sendo $\hat{e}$, o vetor polarização da luz e $\hat{p}$, o momento linear do portador (elétron ou buraco). Assim como a função $|\Psi\rangle$, as funções envelope $|F\rangle$ e de Bloch $|u\rangle$, referentes a uma mesma partícula, são ortogonais. Conforme em (4.17), quando o operador $\hat{p}$ atua sobre $|F\rangle$ ou $|u\rangle$, o resultado é uma mudança na paridade dessas funções significando que uma transição só será possível se os estados inicial e final tiverem paridades diferentes. Em outras palavras, transições de um estado inicial par para um estado final também par e vice-versa são estritamente proibidas. Da análise de (4.17), é possível deduzir um segundo tipo de seleção, associado com a direção de polarização da luz, $\hat{e}$. Duas situações se apresentam com relação à polarização da luz: i) polarização perpendicular à direção z do nanocristal e ii) polarização paralela à direção z . A primeira é conhecida também por polarização linear ($\hat{e}_z$) e a segunda pode ser dividida em outras duas polarizações: a) polarização circular à direita e b) polarização circular à esquerda,

$$\hat{e}_+ = \frac{(\hat{e}_x + i\hat{e}_y)}{\sqrt{2}}, \quad \hat{e}_- = \frac{(\hat{e}_x - i\hat{e}_y)}{\sqrt{2}}. \quad (4.18)$$

Assim, $\langle \Psi_f | \hat{e}_+ \cdot \hat{p}_+ | \Psi_i \rangle$, $\langle \Psi_f | \hat{e}_- \cdot \hat{p}_- | \Psi_i \rangle$ e $\langle \Psi_f | \hat{e}_z \cdot \hat{p}_z | \Psi_i \rangle$ definem três situações possíveis para os elementos de matriz (4.17) num nanocristal [82], onde os operadores $\hat{p}_+$ e $\hat{p}_-$ estão associados com as componentes paralelas do momento linear ($\hat{p}_x, \hat{p}_y$). Vale ressaltar que nesse trabalho foi considerado somente o estudo das transições ópticas diretas nos nanocristais, ou seja, transições nas quais o vetor de onda $\mathbf{k}$ é conservado nesse processo, $\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_f$ (transição vertical), onde somente os três tipos de polarização citados acima foram considerados.

Ademais foram estudadas apenas as transições interbanda. Para a dedução das regras de seleção das transições interbanda, é interessante se basear na equação (4.17), que representa a expressão dos elementos de matriz do dipolo, conectando um dos estados da banda de valência a um dos estados da banda de condução descritos, respectivamente, pelas funções Ψ_i e Ψ_f . Como foram admitidas somente transições ópticas onde o vetor de onda $\mathbf{k}$ é conservado, apenas o primeiro termo de (4.17) contribuirá para o processo de transição pois, $\langle u_f | u_i \rangle = 0$, uma vez que as funções de Bloch são ortonormais para um mesmo vetor de onda $\mathbf{k}$. É a integração na parte da função de Bloch que determina as regras de seleção e a integração sobre a função envelope é a responsável pela intensidade de uma transição. Se as funções envelope fossem ortogonais nesse caso, o fator $\langle F_f | F_i \rangle = \delta_{i,f}$, garantiria transições apenas do tipo nível 1 para nível 1, nível 2 para 2, etc. Mas isto não é verdade numa transição interbanda, uma vez que a função F_i representa a função envelope do buraco e F_f , a função do elétron.

A Figura 4.5 (a) mostra o espectro de absorção óptica calculado utilizando o formalismo $\vec{K} \cdot \vec{p}$ para obter as funções de onda dos elétrons e buracos de nanocristais de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ supostos esféricos fazendo $x \approx 1$ o que corresponde ao sistema estudado, ou seja, nanocristais de $MnTe$ envolvido por uma matriz vítrea (barreira de potencial infinita na interface nanocristal-vidro). Este espectro de absorção óptica foi calculado para a polarização circular $\hat{e}_+$.

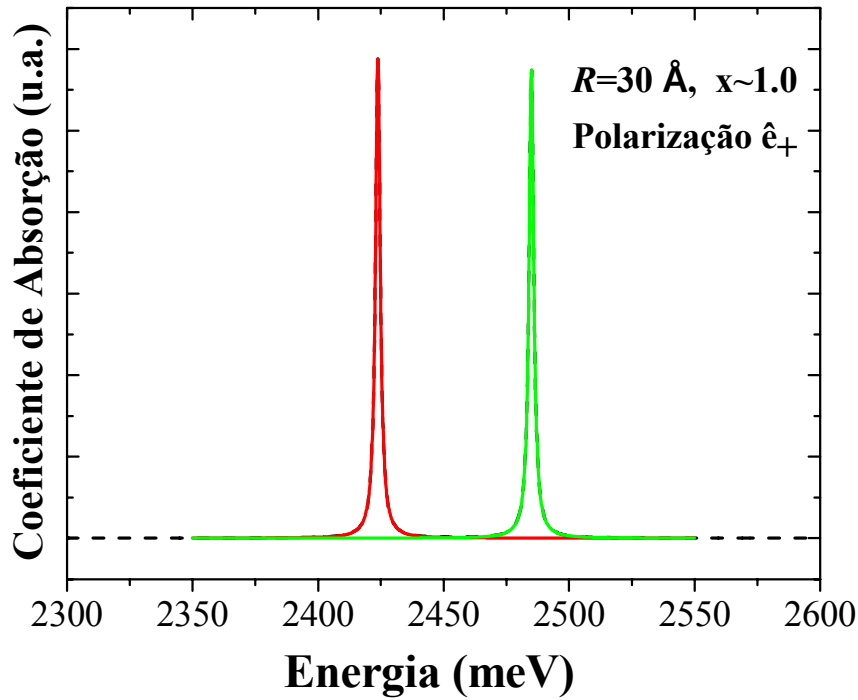


Figura 4.5 (a) - Espectros de absorção para nanocristais de $MnTe$ calculados utilizando o formalismo $\vec{K} \cdot \vec{p}$ para obter as funções de onda dos elétrons e buracos para luz circularmente polarizada à direita ($\hat{e}_+$).

Os estados de elétrons e buracos num nanocristal com geometria esférica são caracterizados pela componente z do momento angular total definido pela soma do momento angular de Bloch, J , com o momento angular L da função envelope. O cálculo da integral (4.17) determina as transições que satisfazem $\Delta M = \pm 1$ e $\Delta M = 0$ para as polarizações $\hat{e}_\pm$ e $\hat{e}_z$, respectivamente, para o nanocristal esférico [82, 83].

Observe na Figura 4.5 (a) que ambas as transições ópticas permitidas para a luz incidente com polarização $\hat{e}_+$ para nanocristais esféricos de $MnTe$ com $R=30\text{\AA}$ possuem banda de absorção próximo de 2,5 eV. Conforme mostrado anteriormente na Figuras 4.3 e 4.4 a banda de absorção obtida experimentalmente dos nanocristais de $MnTe$ está em 2,5 eV. Diante dessa concordância, estima-se que o raio médio dos nanocristais de $MnTe$ formados na matriz vítrea $SNAB$ corresponde aproximadamente a 30 $\text{\AA}$.

A Figura 4.5 (b) que também corresponde ao espectro de absorção óptica calculado para nanocristais de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ supostos esféricos fazendo $x \approx 1$, ou seja, nanocristais de $MnTe$ envolvido pela matriz vítrea $SNAB$, mostra agora o coeficiente de absorção calculado para a luz incidente polarizada circularmente à esquerda ($\hat{e}_-$). Perceba que novamente as

posições das bandas de absorção calculada supondo nanocristais de $MnTe$ com geometria esférica de $R = 30 \text{ \AA}$ estão próximas a obtidas experimentalmente do nanocristais de $MnTe$ presentes na matriz vítrea $SNAB$ reafirmando portanto que essas nanopartículas possuem em média raio igual a $30 \text{ \AA}$.

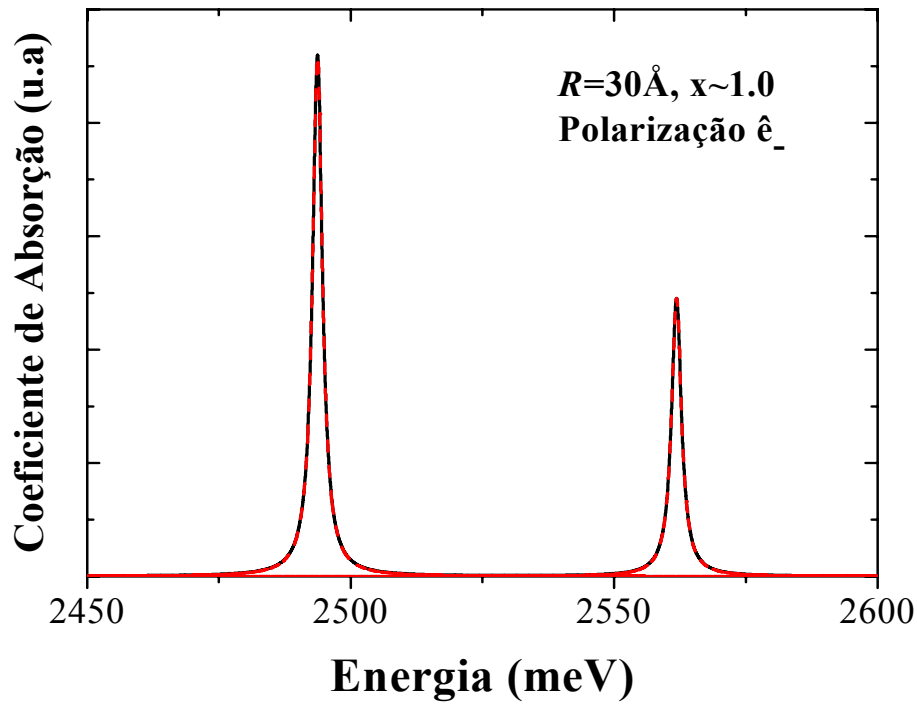


Figura 4.5 (b) – Espectros de absorção para nanocristais de $MnTe$ utilizando o formalismo $\vec{K} \cdot \vec{p}$ para obter as funções de onda dos elétrons e buracos para luz circularmente polarizada à esquerda ($\hat{e}_-$).

Tanto a polarização à direita $\hat{e}_+$ quanto à polarização à esquerda $\hat{e}_-$ são realizadas considerando que a luz incidente possui direção paralela ao eixo z , conforme comentado anteriormente. Por outro lado, a Figura 4.5 (c) corresponde ao coeficiente de absorção calculado para o referido sistema considerando a luz incidindo linearmente polarizada, isto é, polarizada perpendicular à direção z ($\hat{e}_z$) do nanocristal de $MnTe$. Observe que a forma do perfil de absorção para $\hat{e}_z$ é semelhante à $\hat{e}_+$ e $\hat{e}_-$. Este fato é uma consequência da simetria espacial, a qual garante que os níveis de energia são degenerados com relação ao número quântico magnético M . Certamente, essa degenerescência em M será quebrada se um campo magnético externo for aplicado ao sistema, criando uma diferença significativa entre os

espectros de absorção para as polarizações $\hat{e}_+$, $\hat{e}_-$ e $\hat{e}_z$. Ademais a posição da banda de absorção calculada supondo nanocristais esféricos de $MnTe$ de $R=30\text{ \AA}$ continua próxima a 2,5 eV que é a posição das bandas de absorção medida nas amostra estudas.

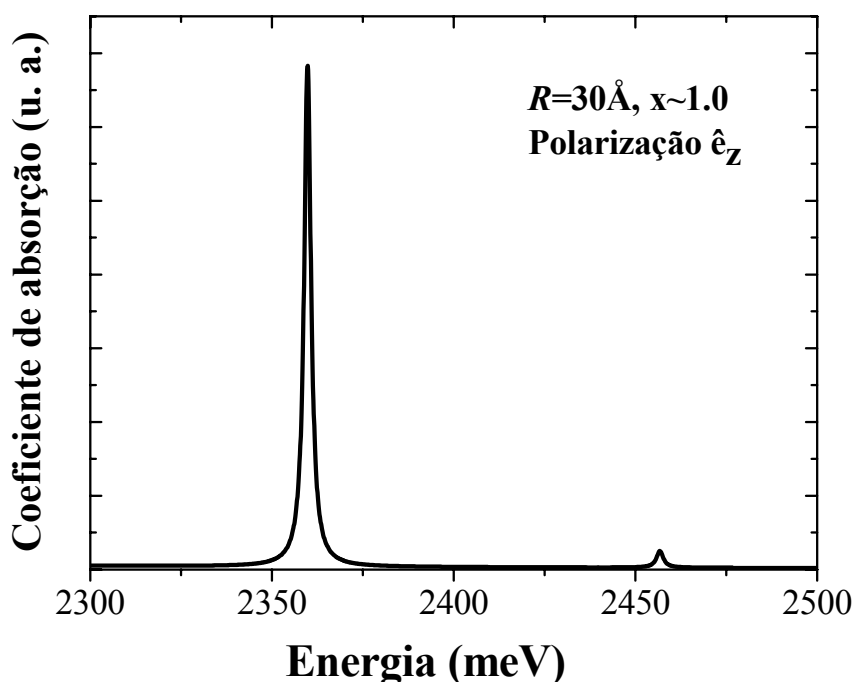


Figura 4.5 (c) – Espectros de absorção para nanocristais de $MnTe$ calculados utilizando o formalismo $\vec{K} \cdot \vec{p}$ para obter as funções de onda dos elétrons e buracos para luz linearmente polarizada($\hat{e}_z$).

Embora o coeficiente de absorção óptico calculado utilizando o formalismo $\vec{K} \cdot \vec{p}$ para obter as funções de onda dos elétrons e buracos estima que raio médio dos nanocristais de $MnTe$ formados na matriz vítrea *SNAB* vale $30\text{ \AA}$ para diferentes polarização da luz, devido às aproximações exigidas no cálculo como, por exemplo, a forma perfeitamente esférica dos referidos nanocristais não é possível determinar com exatidão o tamanho desses nanocristais. Sendo necessário para uma verificação experimental da dimensão real do tamanho dos nanocristais realizar uma caracterização utilizando técnicas mais adequadas para esse fim como, por exemplo, Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM).

4.4 - Espectros de Fotoluminescência

Medidas de fotoluminescência obtidas à temperatura ambiente na matriz vítrea sem dopantes (*SNAB*), dopada com átomos de *Te* (*SNAB+Te*) e dopada com átomos de *Mn* e *Te* (*SNAB+MnTe*), tratadas a 550°C durante 9 horas, são consistentes com os resultados de absorção óptica e portanto também sugerem a presença de nanocristais semicondutores magnéticos de *MnTe* (ver Figura 4.6). Analisando os espectros de PL obtidos excitando opticamente as amostras com um laser de *He-Cd* com linha de 353 nm a temperatura ambiente (300 K), observa-se o aparecimento de bandas de emissão na região de 390, 540 e 770 nm em todas as amostras investigadas. Materiais que contêm manganês apresentam uma banda de emissão no laranja (580nm) bem conhecida devido às transições do *Mn d-d* ($^4T_1$ - $^6T_1$) [84]. Portanto, as emissões de nanocristais de *MnTe* devem estar necessariamente compreendida na região entre 500 a 600 nm, sendo as emissões em 390 e 770 nm atribuídas à matriz vítrea *SNAB*. Observem na Figura 4.6 que as linhas de PL representativas das amostras *SNAB* e *SNAB+Te* apresentam bandas de emissões muito semelhantes entre si o que está de acordo com as medidas de absorção óptica. Entretanto, dentro da região de interesse é notável a diferença entre estes espectros e o correspondente espectro da amostra *SNAB+MnTe*. É importante salientar também a posição da banda de emissão em 2,3 eV (~532 nm) ao invés de 580 nm a qual corresponderia apenas à emissão dos átomos de *Mn*. Ademais percebe a redução na intensidade de luminescência no espectro correspondente a mostra *SNAB + MnTe*, isso ocorre porque o composto *MnTe* possui *gap* indireto o que diminui a luminescência do material. De acordo com a literatura [14] pontos quântico de *MnTe* crescidos por *MBE* possuem banda de emissão próximo a 2,02 eV (~613 nm). O deslocamento da banda de emissão das amostras estudadas para comprimentos de ondas menores ou energias maiores pode ser atribuído, analogamente ao experimento de absorção óptica, a efeitos de forte confinamento quântico. Evidenciando mais uma vez a presença de nanocristais de *MnTe* neste sistema. A Figura 4.6 mostra os referidos espectros de fotoluminescência.

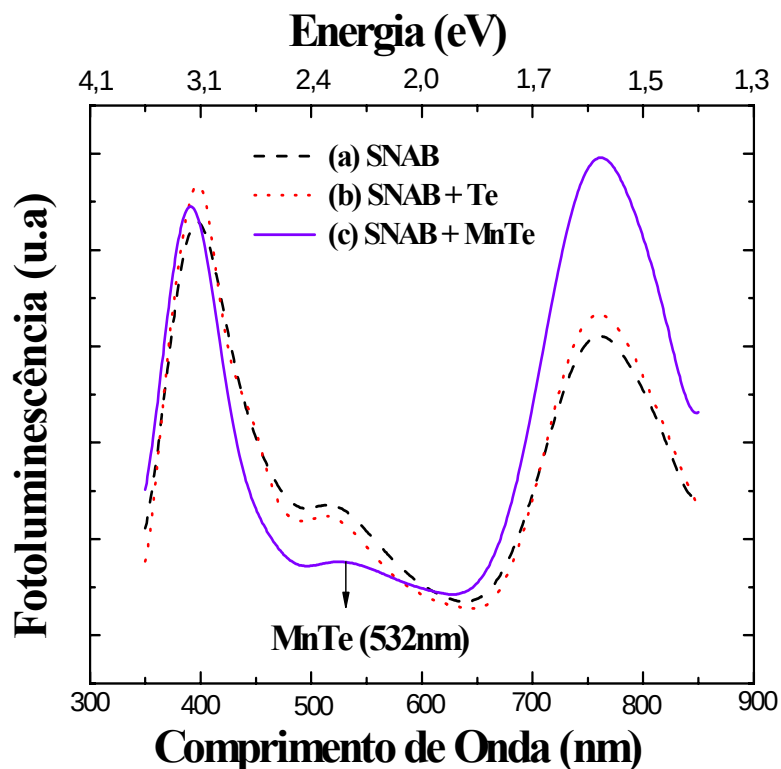


Figura 4.6 - Espectros de fotoluminescência obtidos a temperatura ambiente da matriz vítrea SNAB (a), SNAB+Te (b) e SNAB+MnTe (c) tratadas isotermicamente a 550°C durante 9 horas. Excitadas opticamente utilizando laser de He-Cd com linha de 353 nm.

A fim de verificar que as bandas de emissões em 390 e 770 nm são devido a compostos pertencentes à matriz vítrea, e não a outro conjunto de nanocristais qualquer, medidas de fotoluminescência foram realizadas no mesmo conjunto de amostras só que a temperatura de 10K e excitando-as utilizando laser de Ar^+ com linha de 488 nm. Como se pode notar na Figura 4.7 dentro da região de interesse a banda de emissão de nanocristais de *MnTe* possui comportamento semelhante ao mostrado na Figura 4.6. Porém, devido a baixa temperatura e energia de excitação adotados nesse experimento as bandas em 350 nm e 770 nm desapareceram.

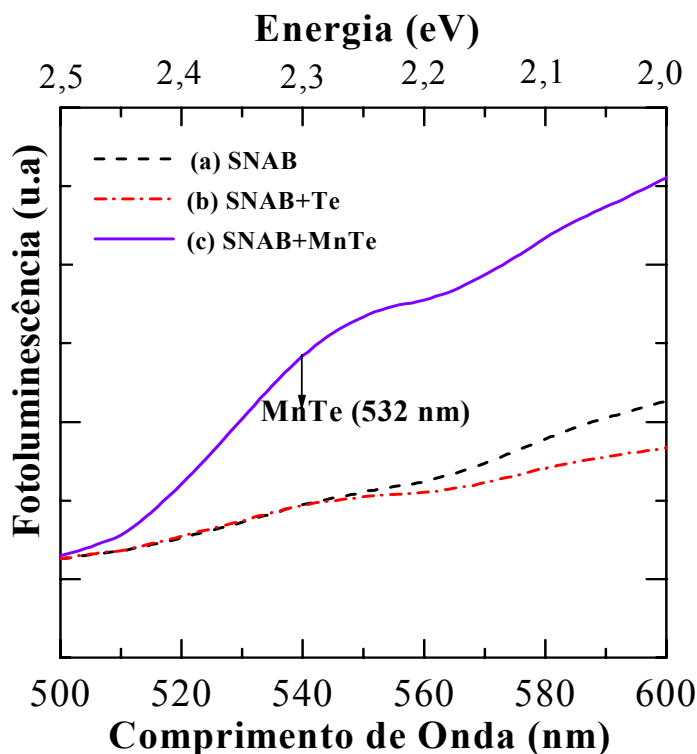


Figura 4.7 - Espectros de fotoluminescência obtidos a 10K da matriz vítrea SNAB (a), SNAB+Te (b), e SNAB+MnTe (c) tratadas isotermicamente a 550°C durante 9 horas. Excitadas opticamente com laser de Ar^+ com linha de 488 nm.

O comportamento das bandas de emissão no que diz respeito a efeitos de confinamento quânticos em nanocristais é semelhante ao das bandas de absorção. Isto é, à medida que aumenta o tempo de tratamento térmico pode haver um crescimento dos nanocristais provocando um deslocamento da banda de emissão para comprimentos de onda maiores ou energias menores. Entretanto, medidas de fotoluminescência realizadas na matriz vítrea SNAB dopada com átomos de *Te* e *Mn*, tratada isotermicamente a 550°C durante 3, 6, 9 e 12 horas mostram que a banda de emissão não evolui em função do aumento do tempo de tratamento térmico aos quais as amostras foram submetidas. Este fato pode ser justificado de forma parecida ao que foi feito nas medidas de coeficiente de absorção óptica, ou seja: devido à alta concentração dos átomos de *Mn* e sua sobrepujante banda de emissão a qual não permite observar o deslocamento das bandas de emissão a não ser em casos de aumento expressivos no tamanho dos nanocristais formados; às reduzidas dimensões desses nanocristais e conforme constatado pelas imagens de *AFM* obtidas nesses sistemas, o aumento do tempo de tratamento térmico não provocou um significativo crescimento dos nanocristais de *MnTe* mas

sim um aumento da densidade deles na matriz vítrea. A Figura 4.8 ilustra os espectros de fotoluminescência obtidos das referidas amostras.

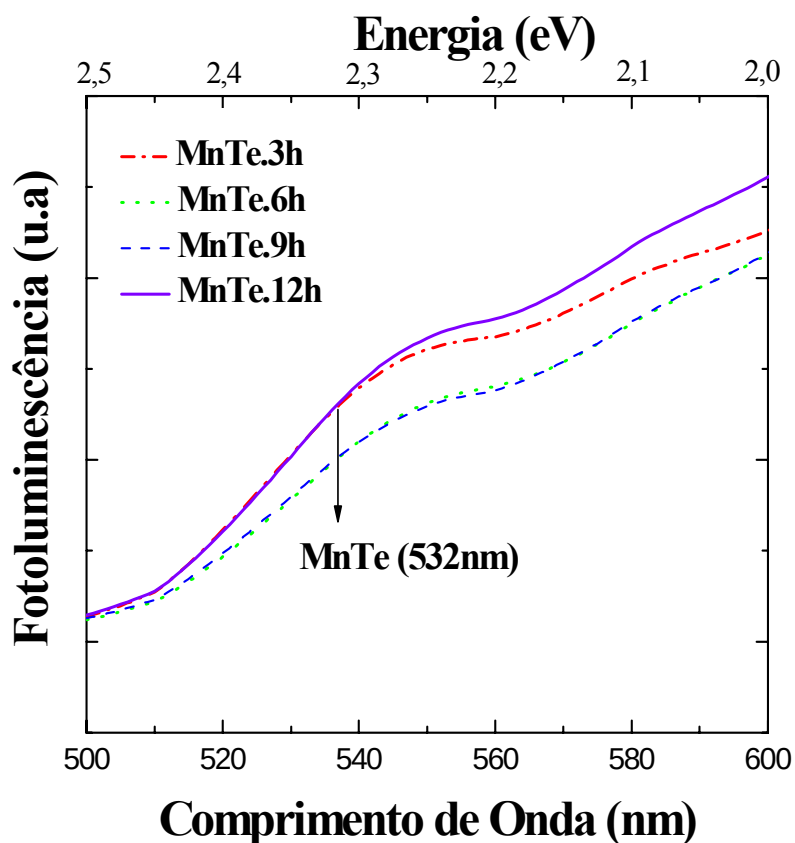


Figura 4.8 - Espectros de fotoluminescência obtidos a 10K em nanocristais de MnTe tratados isotermicamente a 550°C durante 3 (a), 6 (b), 9 (c) e 12 (d) horas. Excitados opticamente utilizando laser de Ar^+ com linha de 488 nm.³

4.5- Microscopia de Força Atômica

A micrografia da Figura 4.9 mostra uma imagem obtida por AFM de um único nanocristal na superfície da matriz vítrea SNAB dopada com átomos de Mn e Te e tratada a 550°C durante 12 horas. Embora não seja possível garantir através desse tipo de microscopia

³ As medidas de fotoluminescência foram realizadas na (UFSCar) em colaboração com a Dr. Yara Galvão Gobato.

que a imagem obtida representa todo o volume do nanocristal, pois parte dele pode estar incrustada no vidro, é relevante observar a forma cônica dessa imagem. Esse “nanocône” possui aproximadamente 3,470 nm ($h = 3,470$) e 20,124 nm de diâmetro. Vale salientar também que essa forma cônica já foi observada através de *AFM* em pontos quânticos de *MnTe* crescidos por *MBE* [14]. Entretanto, é importante frisar que a resolução das imagens de *AFM* no plano *x-y* é grosseira em comparação ao plano *z* (altura) para revelar exatamente o tamanho dos nanocristais. De forma que a única medida que pode ser considerada é a altura e mesmo assim devido à forma de crescimento dos nanocristais não é possível associar esta altura a $R/2$ ou R uma vez que não se sabe que porção do nanocristal se encontra na superfície do vidro.

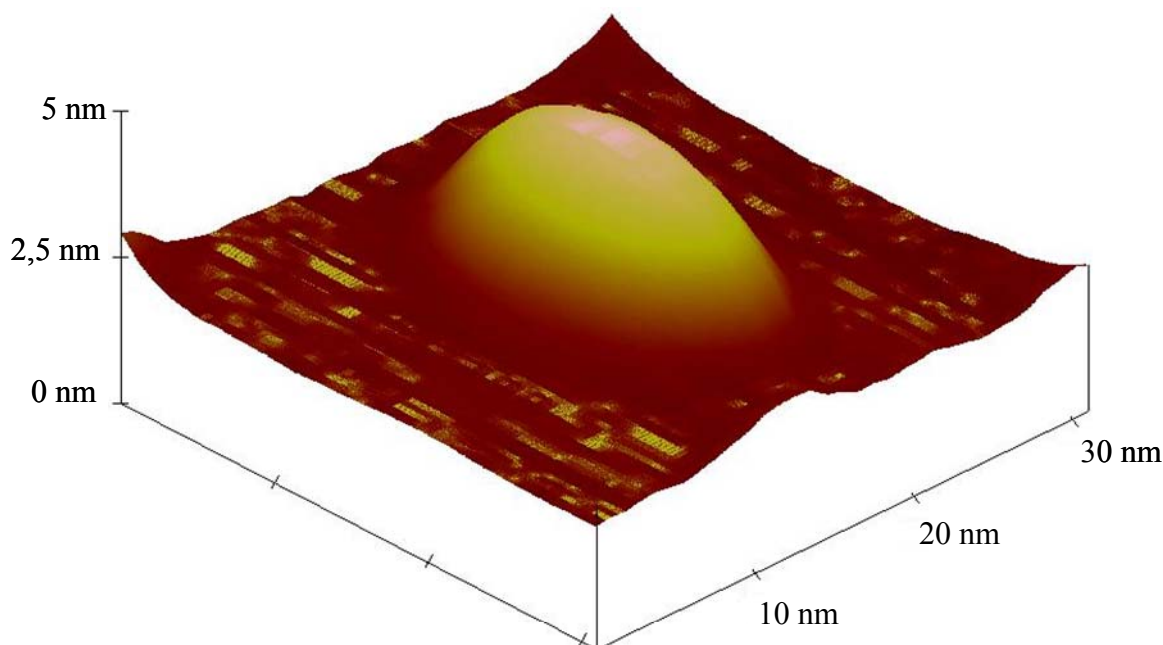


Figura 4.9 - Imagem de microscopia de força atômica mostrando um nanocristal de *MnTe* e sua forma cônica na superfície da matriz vítrea *SNAB*. A imagem corresponde à amostra tratada isotermicamente a 550°C durante 12 horas.

A seguir é apresentada uma série de imagens em duas e três dimensões obtidas por *AFM*, as quais foram realizadas nas seguintes amostras: matriz vítrea *SNAB* sem dopantes; matriz vítrea *SNAB* dopada com átomos de *Mn* e *Te* sem tratamento térmico e tratada a 550°C durante, respectivamente, 3, 6, 9 e 12 horas.

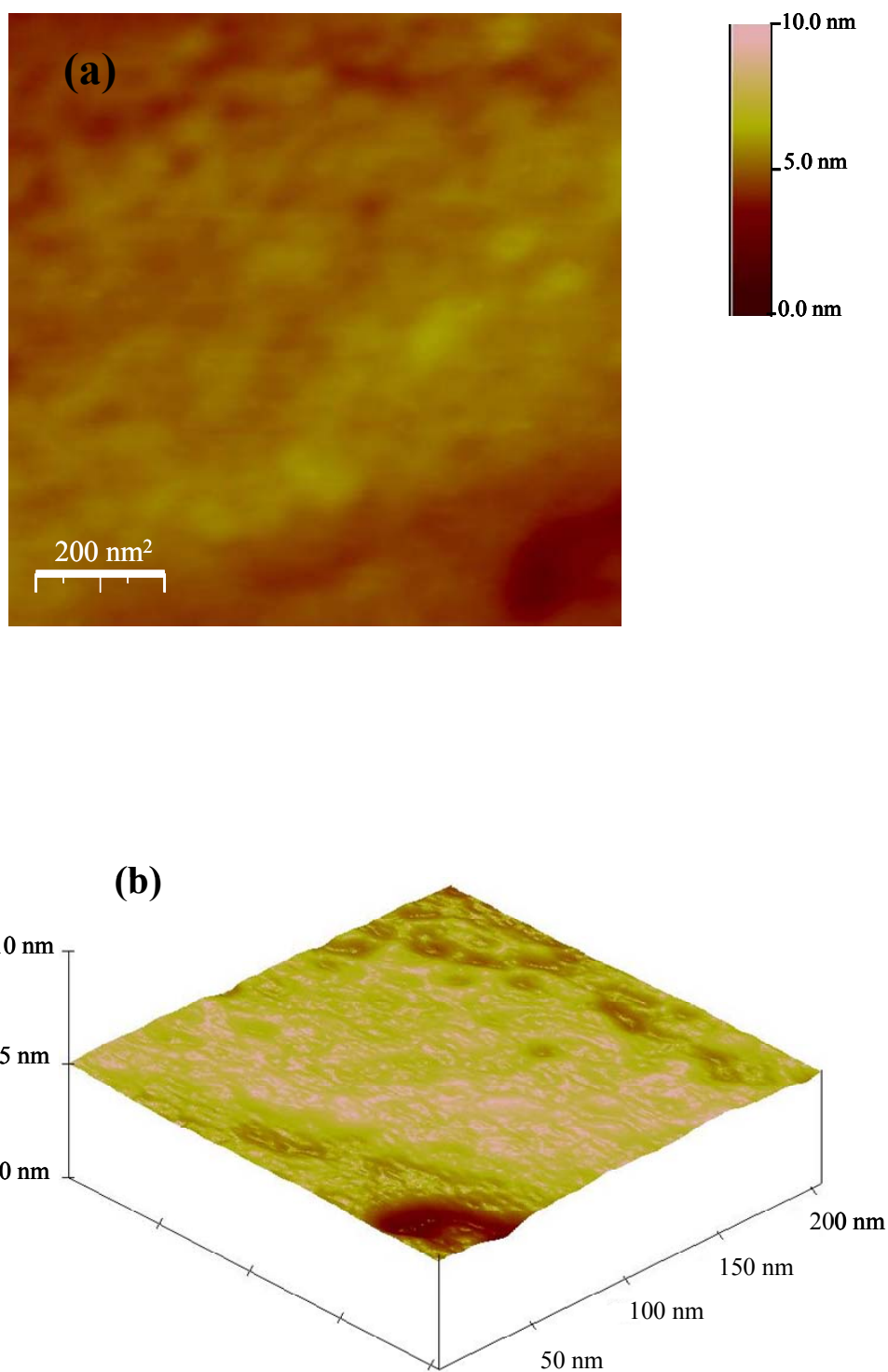


Figura 4.10 - Imagem de microscopia de força atômica mostrando a superfície da matriz vítrea SNAB sem dopantes. Imagem em duas dimensões **(a)** e sua correspondente imagem em três dimensões **(b)**.

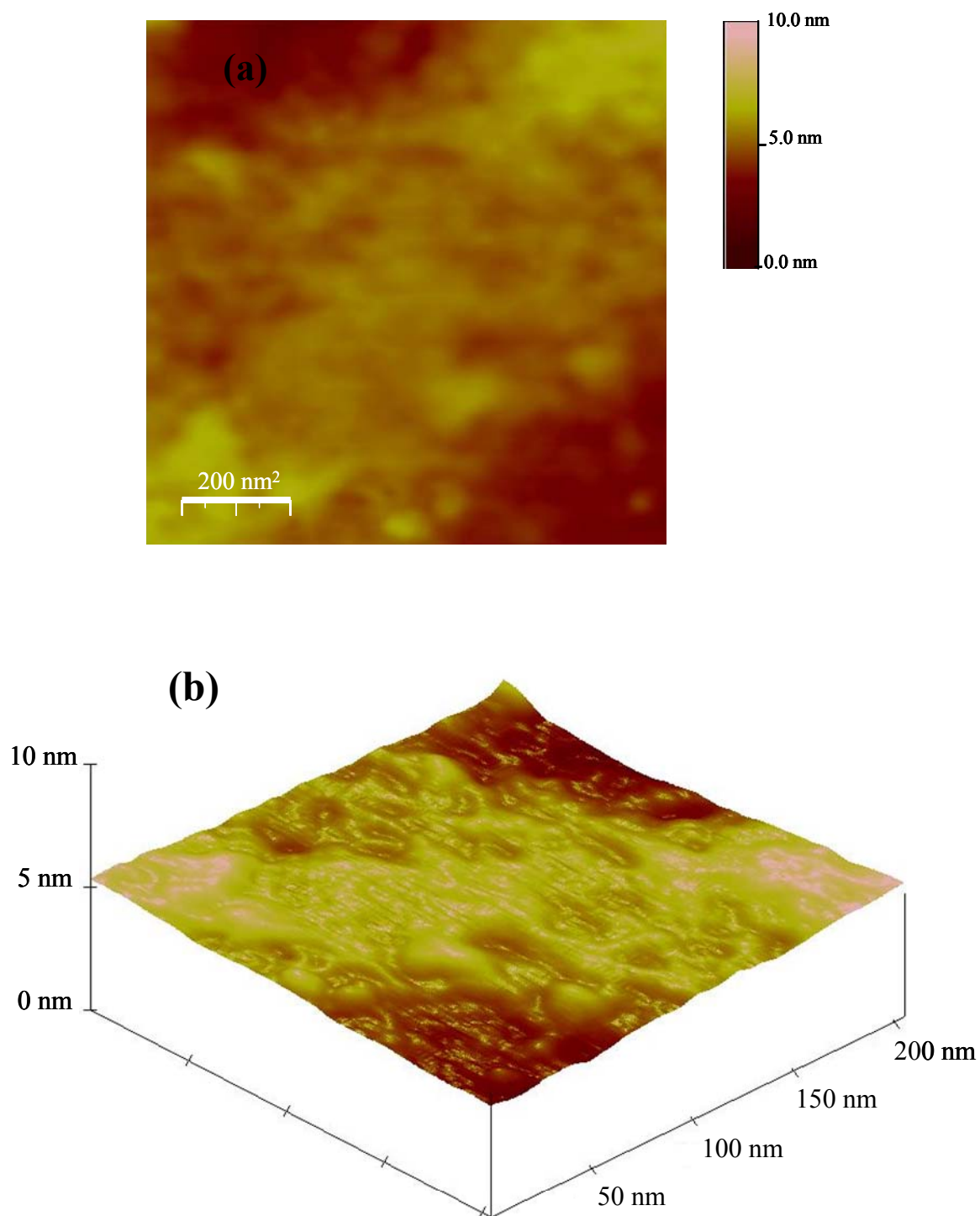


Figura 4.11 - Imagem de microscopia de força atômica mostrando a superfície da matriz vítrea SNAB dopada com átomos de Mn e Te sem tratamento térmico. Imagem em duas dimensões (a) e sua correspondente imagem em três dimensões (b).

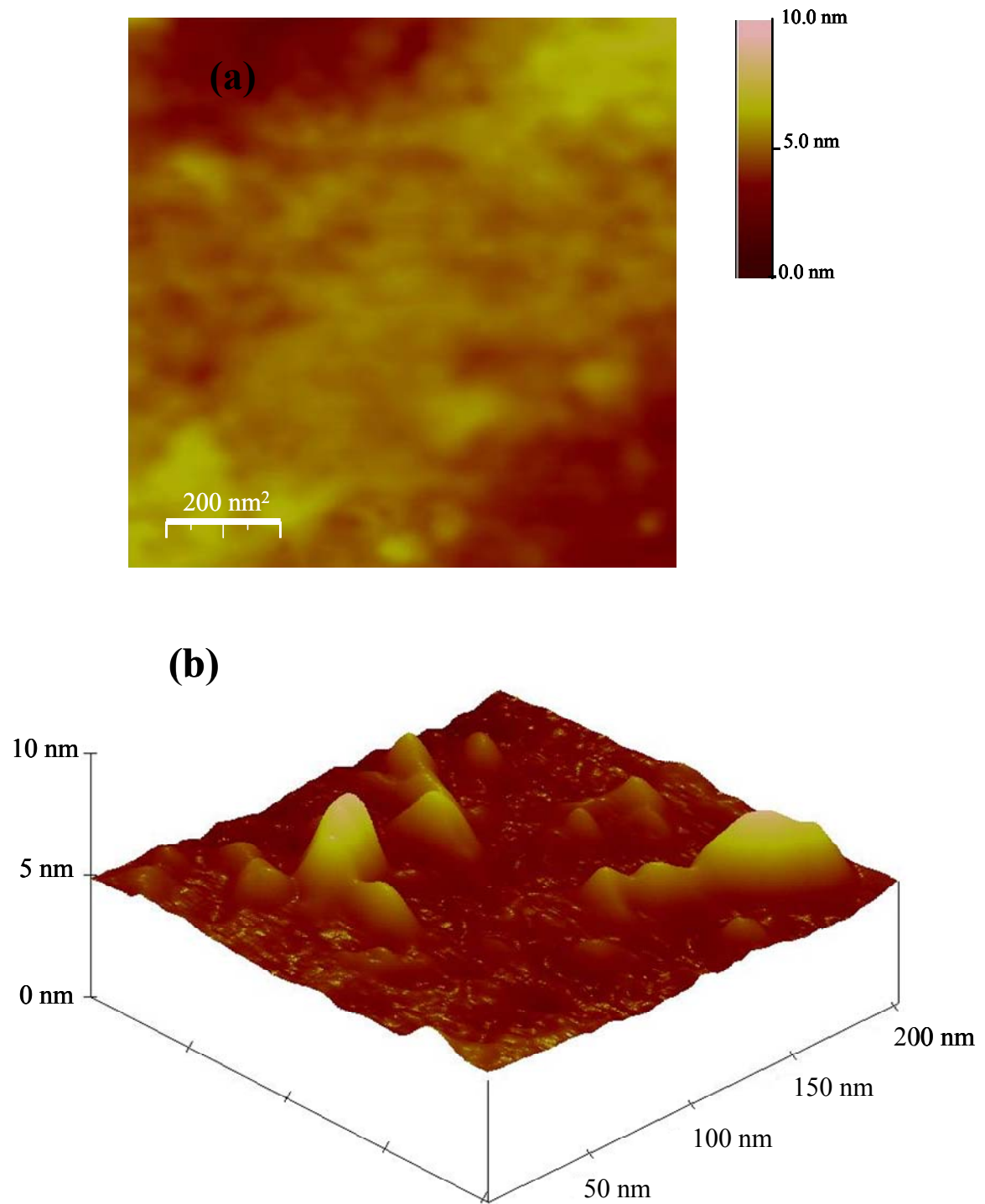


Figura 4.12 - Imagem de microscopia de força atômica mostrando os nanocristais de MnTe na superfície da matriz vítrea SNAB. A imagem corresponde à amostra tratada isotermicamente a 550°C durante 3 horas. Imagem em duas dimensões (a) e sua correspondente imagem em três dimensões (b).

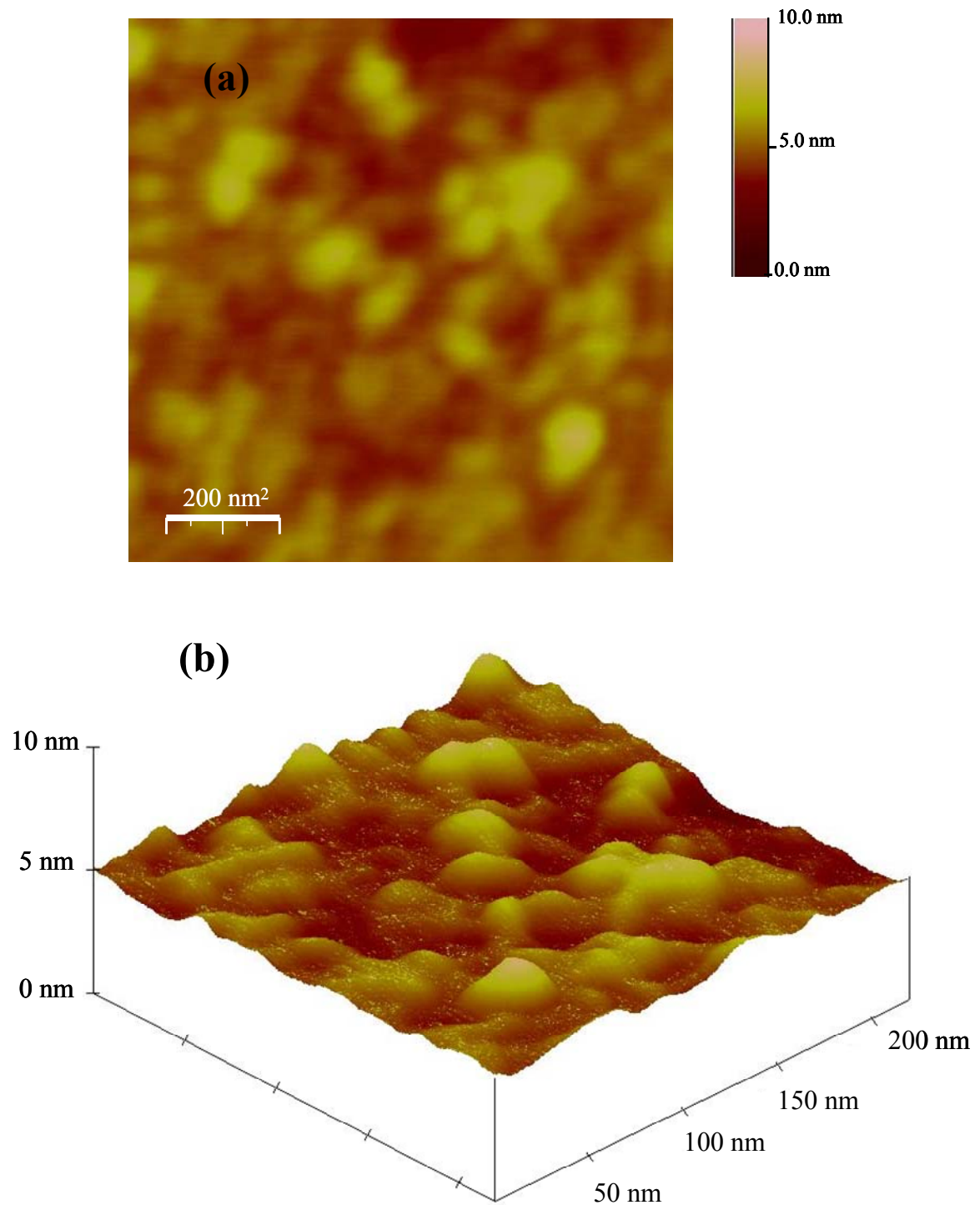


Figura 4.13 - Imagem de microscopia de força atômica mostrando os nanocristais de MnTe na superfície da matriz vítrea SNAB. A imagem corresponde à amostra tratada isotermicamente a 550°C durante 6 horas. Imagem em duas dimensões (a) e sua correspondente imagem em três dimensões (b).

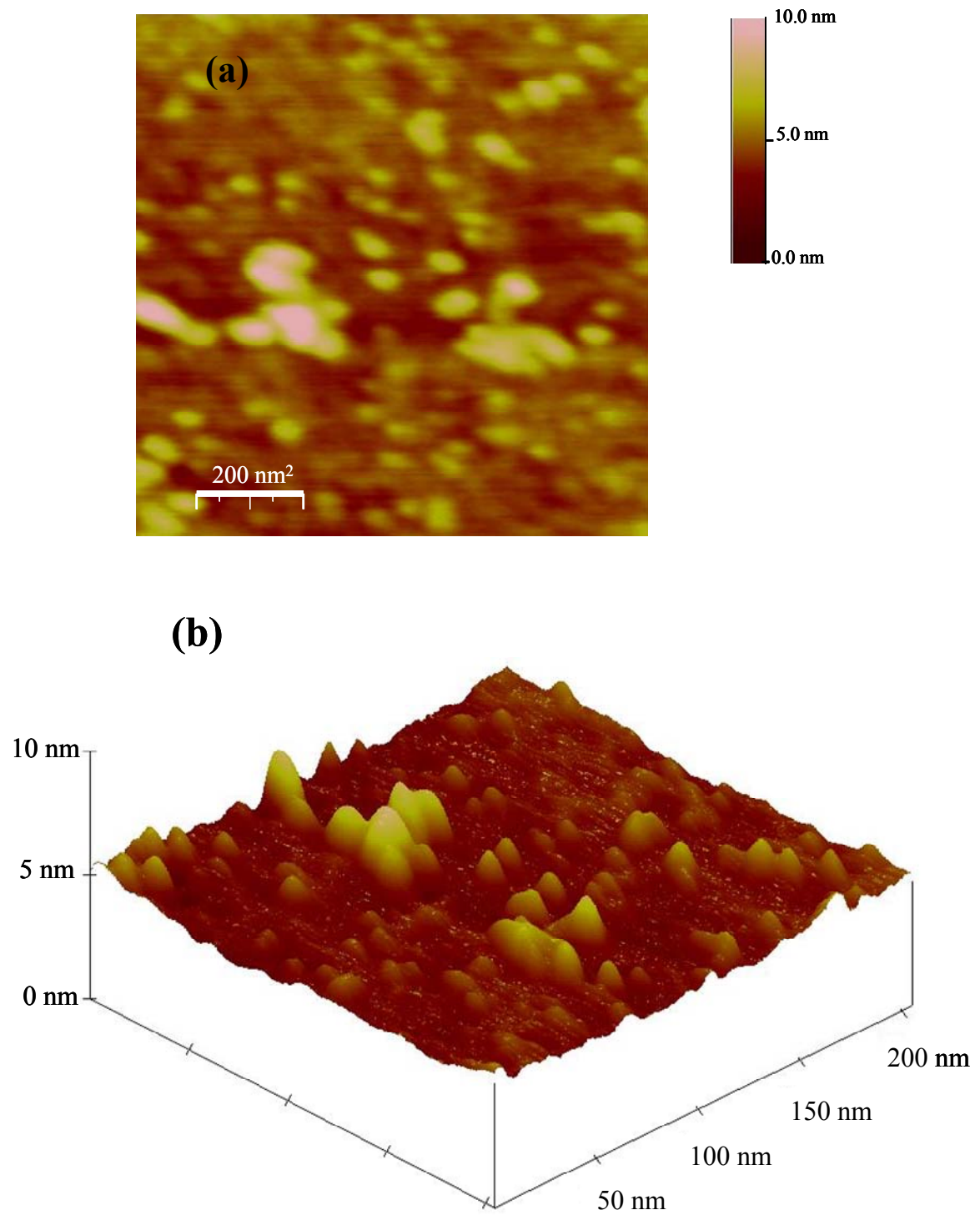


Figura 4.14 - Imagem de microscopia de força atômica mostrando os nanocristais de MnTe na superfície da matriz vítrea SNAB. A imagem corresponde à amostra tratada isotermicamente a 550°C durante 9 horas. Imagem em duas dimensões (a) e sua correspondente imagem em três dimensões (b).

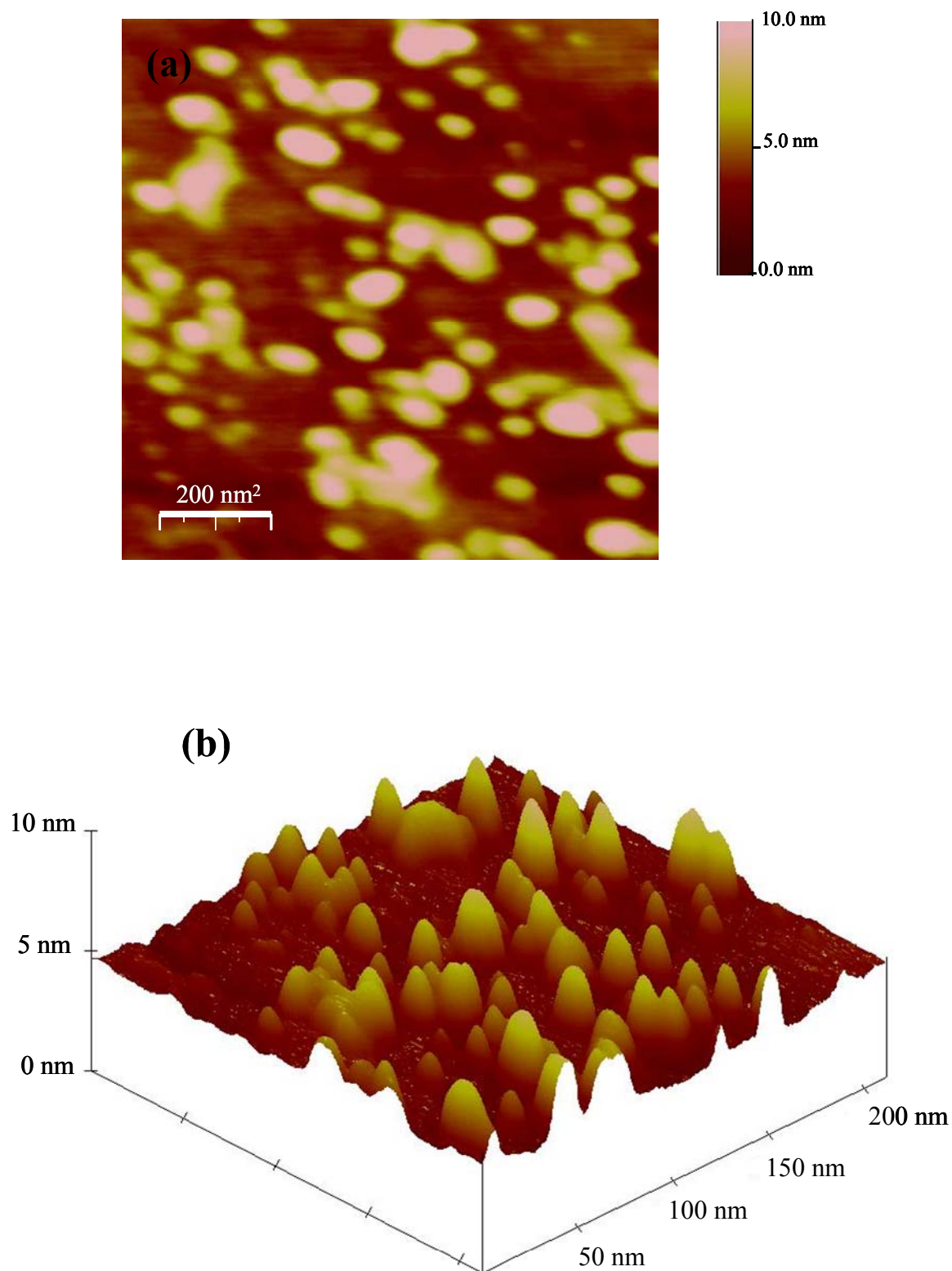


Figura 4.15 - Imagem de microscopia de força atômica mostrando os nanocristais de MnTe na superfície da matriz vítrea SNAB. A imagem corresponde à amostra tratada isotermicamente a 550°C durante 12 horas. Imagem em duas dimensões (a) e sua correspondente imagem em três dimensões (b).

A partir dessas imagens foi possível constatar: a formação dos nanocristais de *MnTe*; a interface bem definida vidro-nanocristal; a baixa polidispersidade em tamanho (dentro do erro experimental as nanopartículas possuem em média forma e tamanho semelhante ao mostrado na Figura 4.9); uma diminuição na dispersão de tamanho em função do aumento do tempo de tratamento térmico; além é claro, o aumento da densidade superficial dos nanocristais de *MnTe* em função do aumento do tempo de tratamento térmico. Conforme pode ser verificado na Figura 4.16 que representa no eixo *x* o tempo de tratamento térmico em horas ao qual os nanocristais (NC) de *MnTe* foram submetidos; no eixo *y* o número de NC observado nas imagens de AFM Figuras 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15 e no eixo *z* a densidade superficial de NC de *MnTe* obtida simplesmente dividindo o número de NC pela área de 200 nm².

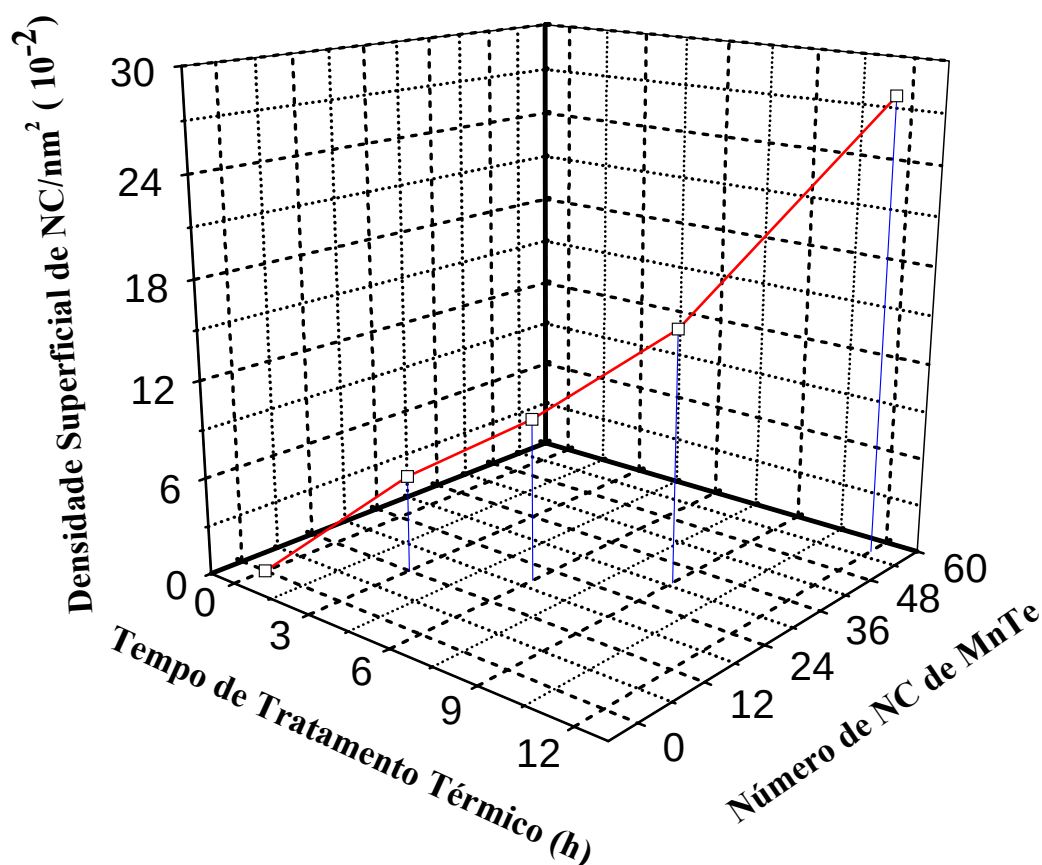


Figura 4.16 – Gráfico representativo do aumento da densidade superficial dos nanocristais de *MnTe* em função do aumento do tempo de tratamento térmico.⁴

⁴ As imagens de AFM foram obtidas na (UFMG) em colaboração com a doutoranda Elisângela Silva Pinto.

4.6- Espalhamento Raman

Com o objetivo de identificar a, já fortemente sugerida nos experimentos de absorção óptica e fotoluminescência, presença dos nanocristais de *MnTe* realizou-se medidas de Espectroscopia Raman nas seguintes amostras: matriz vítrea *SNAB* dopada com átomos de *Mn* e *Te*, tratada isotermicamente a 550°C durante 3, 6, 9 e 12 horas. Todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, pressão atmosférica e pelo método de Espalhamento micro-Raman (EmR). Neste caso a luz proveniente do laser, antes de incidir na amostra passa por um microscópio, devidamente adaptado ao espectrômetro Raman. A grande vantagem desse processo é que permite selecionar regiões micrométricas nas amostras estudadas para obter o sinal Raman. Uma vez que no processo de síntese de nanocristais pelo método de fusão as nucleações ocorrem em determinadas partes da matriz vítrea hospedeira a utilização da espectroscopia micro-Raman foi ideal. Pois através desta técnica foi possível perceber essas regiões nas amostras investigadas e extrair os espectros Raman. Os quais foram obtidos usando-se um laser de *He-Ne* emitindo na linha do infravermelho próximo ($\lambda = 632,8$ nm) e potência de 100 μ W.

Além de detectar o modo vibracional correspondente à liga *MnTe*, as medidas de EmR revelaram os modos vibracionais de outros compostos constituintes do sistema. A composição inicial da matriz vítrea *SNAB* dopada conforme descrito no capítulo 3 é a seguinte: $40\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.29\text{B}_2\text{O}_3.1\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%) + 0,5Mn + 2Te (%wt). Entretanto é comum que durante a fusão alguns desses compostos constituintes da matriz vítrea evaporem, principalmente aqueles que desempenham o papel de redutores do ponto de fusão do vidro, que é o caso do Na_2CO_3 e B_2O_3 . Espera-se que isso ocorra porque seus pontos de fusão que valem, respectivamente, 270°C e 450°C são bem menores do que os demais compostos constituintes da matriz vítrea *SNAB* (ver Tabela 3.2) e do que a temperatura necessária para fundir o vidro dopado (1300°C). Para determinar a composição do vidro dopado após a fusão realizaram-se medidas de Fluorescência nos sistemas em estudo. A Tabela 4.1 mostra a porcentagem em massa dos compostos constituintes da matriz vítrea *SNAB* dopada com átomos de *Mn* e *Te* após a fusão.⁵

⁵ As medidas de fluorescência foram obtidas na (UNICAMP) em colaboração com o Dr. Raul Cuevas Roja.

TABELA 4.2-Resultados das medidas de fluorescência mostrando a porcentagem em massa dos compostos constituintes da matriz vítrea dopada após fusão.

Composto	Telúrio (Te)	Oxigênio (O)	Manganês (Mn)	Silício (Si)	Sódio (Na)	Alumínio (Al)
Massa %	12,1663	10,2794	2,7658	2,4899	1,8176	0,2453

Esses resultados podem ser considerados positivos uma vez que revelam que se conseguiu garantir um ambiente rico em *Te* na matriz hospedeira o que é relevante para formação dos nanocristais de *MnTe*, pois devido o tamanho do raio iônico do *Te* sua mobilidade no vidro é mais baixa do que a do *Mn* que possui raio iônico relativamente menor.

As Figuras 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20 que seguem representam os resultados de espalhamento micro-Raman realizados nas amostras estudadas. Em todas elas mostra-se uma foto da região selecionada na respectiva amostra e ampliada 100 vezes, onde é possível perceber as nucleações oriundas do tratamento térmico. As setas indicam o local específico em que se incidiu o laser para obter o espectro Raman. Todos os espectros Raman obtidos das amostras investigadas apresentaram um comportamento geral bem semelhante. Isto é, quando o laser foi incidido nas regiões em que (com a ampliação realizada) não se notava nucleações um modo vibracional em aproximadamente 776 cm^{-1} foi detectado. Este modo vibracional foi atribuído ao óxido de telúrio (TeO_2).

Por outro lado, ao focar o laser sobre as regiões onde parece ter ocorrido as nucleações as medidas de EmR detectaram em todos os casos os seguinte modos vibracionais: $\sim 235\text{ cm}^{-1}$ atribuído aos nanocristais de telureto de manganês (*MnTe*) [85]; $\sim 380\text{ cm}^{-1}$ atribuído ao óxido de alumínio (Al_2O_3) [86]; $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ atribuído ao óxido de silício (SiO_2) [86] e o $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 776\text{ cm}^{-1}$ atribuídos ao TeO_2 [87].

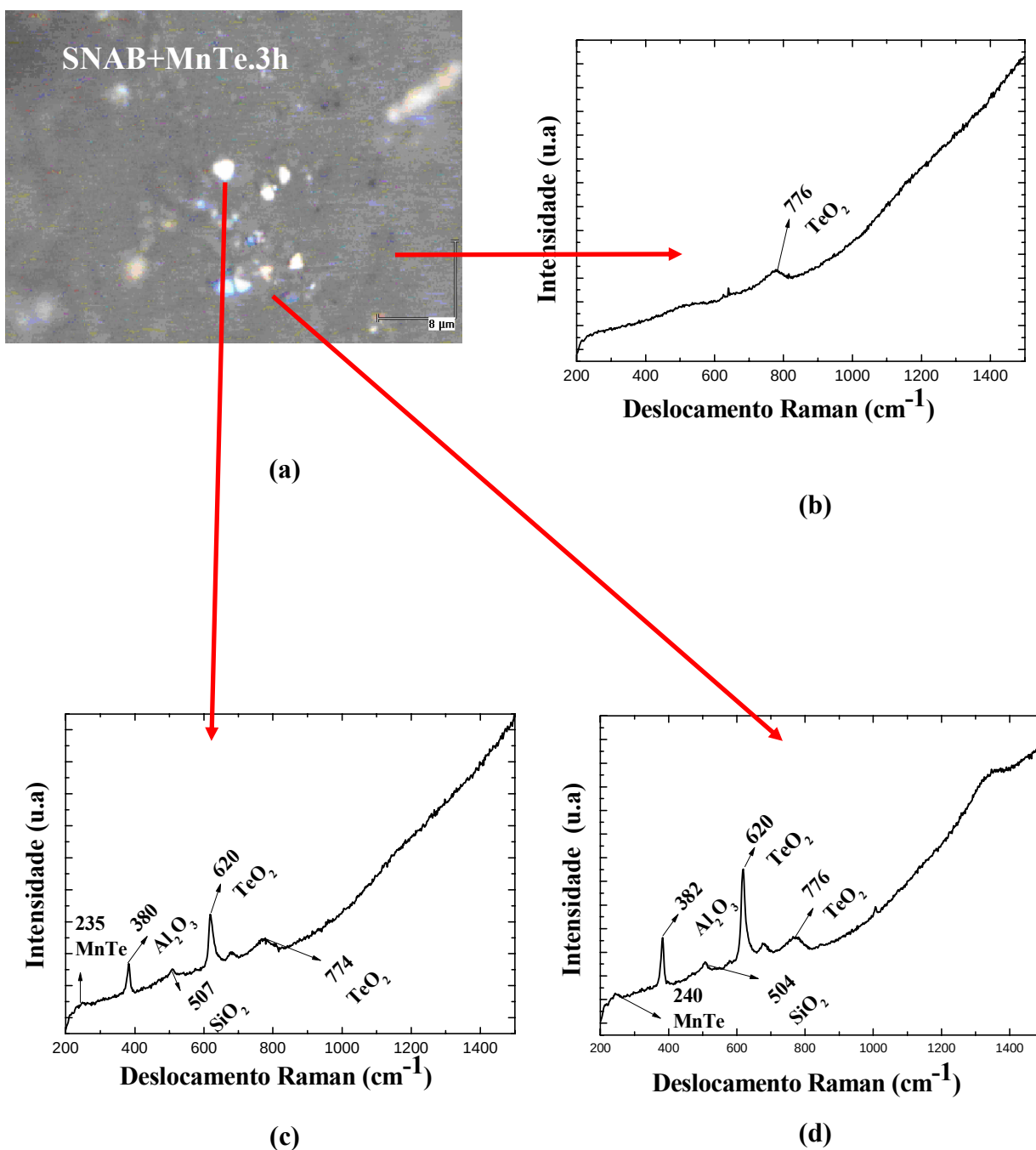


Figura 4.17 - Espectros micro-Raman obtidos a temperatura ambiente da matriz vítrea SNAB dopada com átomos de Mn e Te tratada isotermicamente a 550°C durante 3 horas. Microfotografia da região selecionada ampliada 100 vezes (a), região sem nucleações espectro (b), regiões com nucleações espectro (c) e (d).

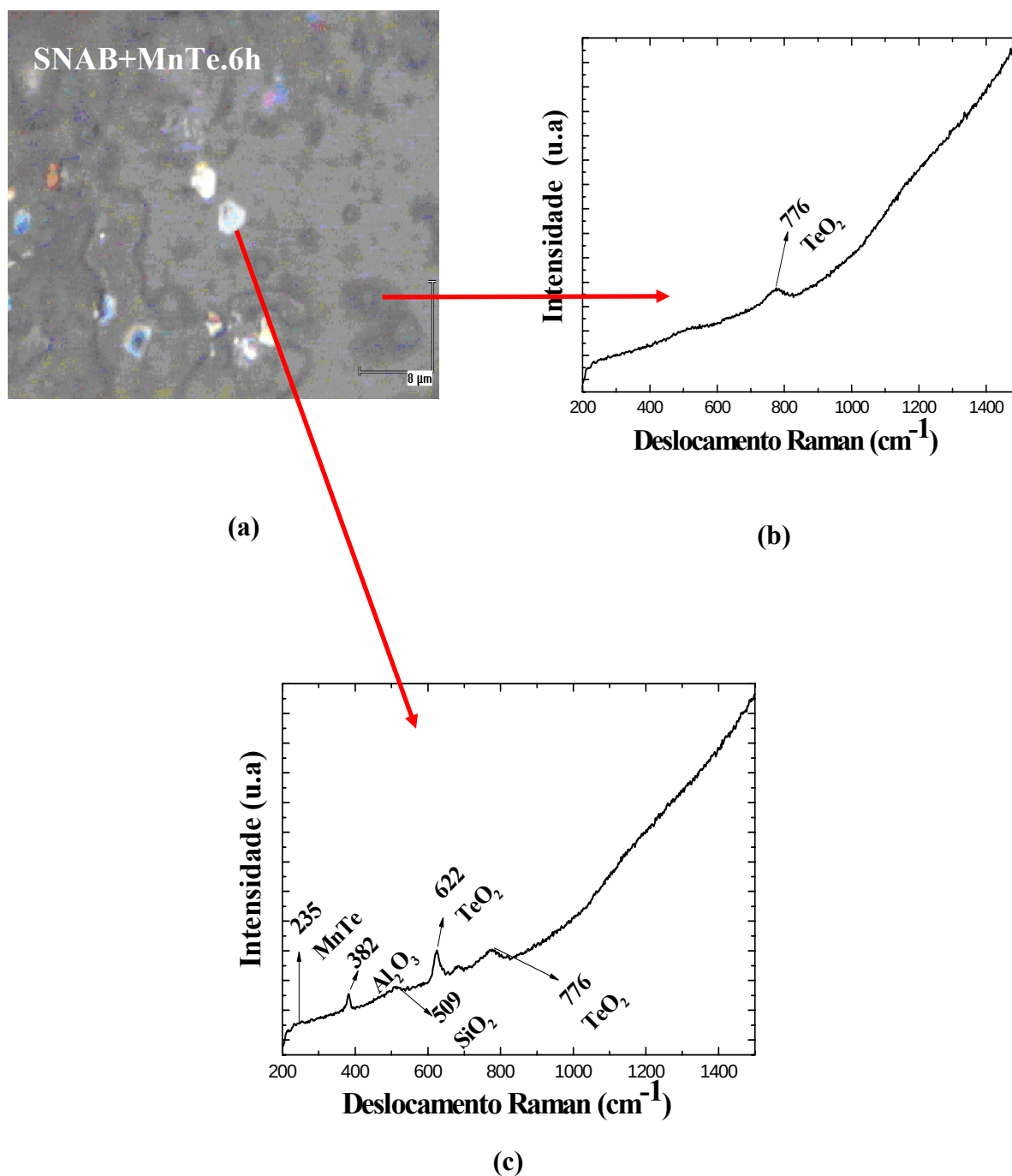


Figura 4.18 - Espectros micro-Raman obtidos a temperatura ambiente da matriz vítrea SNAB dopada com átomos de Mn e Te tratada isotermicamente a 550°C durante 6 horas. Microfotografia da região selecionada ampliada 100 vezes (a), região sem nucleações espectro (b), regiões com nucleações espectro (c).

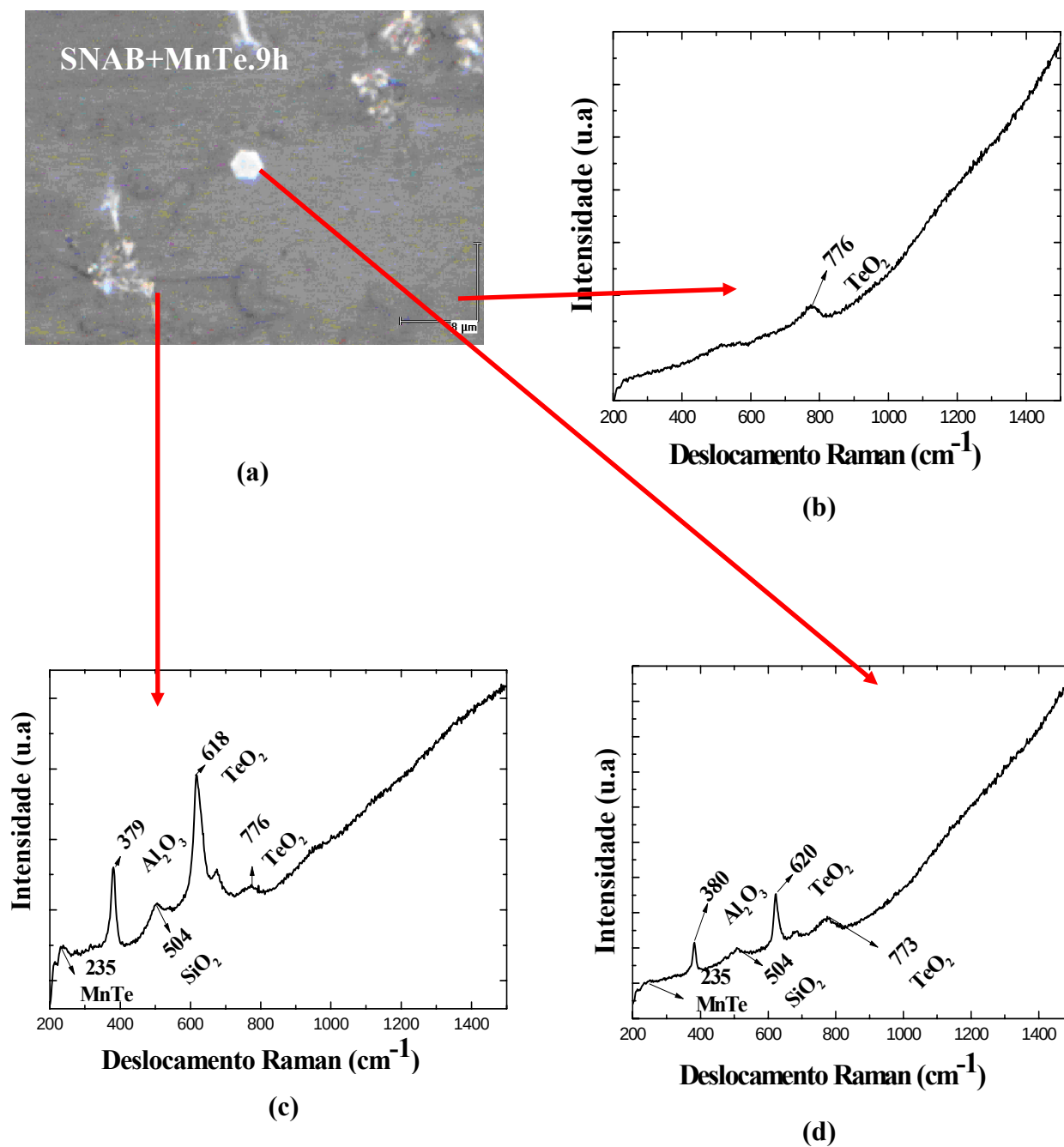


Figura 4.19- Espectros micro-Raman obtidos a temperatura ambiente da matriz vítrea SNAB dopada com átomos de Mn e Te tratada isotermicamente a 550°C durante 9 horas. Microfotografia da região selecionada ampliada 100 vezes (a), região sem nucleações espectro (b), regiões com nucleações espectro (c) e (d).

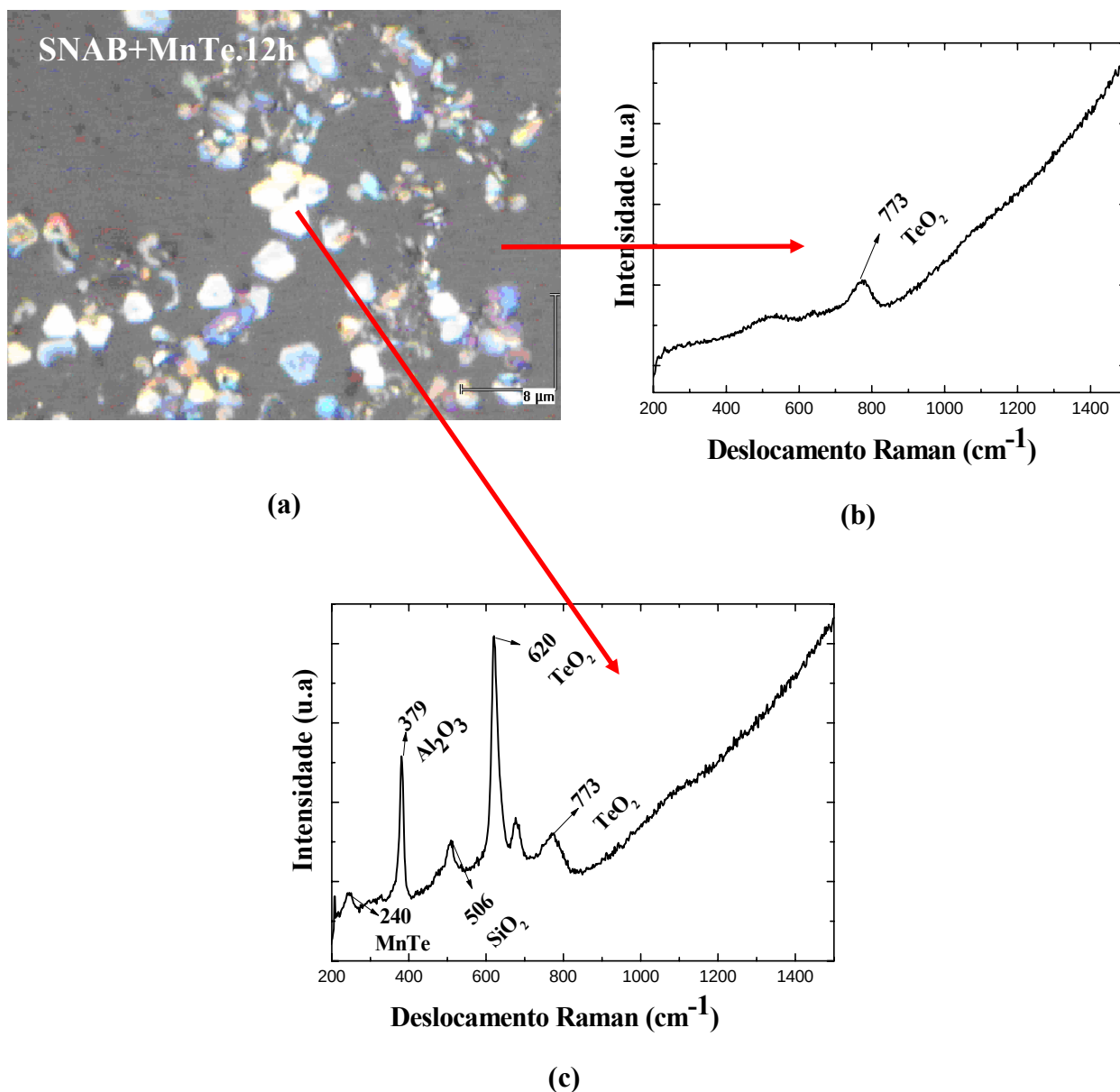


Figura 4.20 - Espectros micro-Raman obtidos a temperatura ambiente da matriz vítrea SNAB dopada com átomos de Mn e Te tratada isotermicamente a 550°C durante 12 horas. Microfotografia da região selecionada ampliada 100 vezes (a), região sem nucleações espectro (b), regiões com nucleações espectro (c).⁶

⁶ As medidas de espectroscopia micro-Raman foram obtidas na (IFSC-USP) em colaboração com o Dr. Antônio Ricardo Zanatta.

Uma das questões levantadas neste trabalho é se diferentemente do desejado formou-se não nanocristais de *MnTe* mas sim de *MnO* já que a matriz hospedeira corresponde a um vidro óxido. No que tange a essa questão as medidas de espalhamento micro-Raman indicam que a tentativa de evitar a oxidação dos átomos de *Mn* (realizando a fusão em ambiente rico em carbono) foi bem sucedida, uma vez que em nenhuma das amostras investigadas detectou-se o modo vibracional característico do óxido de manganês (*MnO*) $\sim 570\text{ cm}^{-1}$ [88,89].

Apesar das conclusões obtidas por EmR, admite-se que os espectros Raman não são bem resolvidos na região onde se espera encontrar os modos vibracionais correspondentes ao *MnTe* (entre 100 e 300 cm^{-1}). A baixa resolução desses modos se deve a problemas na eficiência dos filtros usados para obter os espectros micro-Raman e as limitações do próprio equipamento. Como se pode notar o sinal Raman do *MnTe* é muito prejudicado, pois está próximo do limitante inferior de detecção. Ademais conforme se observa nos espectros micro-Raman a matriz hospedeira (vidro *SNAB*) dos nanocristais de *MnTe* possui forte luminescência, dificultando ainda mais a obtenção de um sinal Raman com a resolução desejada.

4.5-Ressonância Paramagnética Eletrônica

A fim de estudar as propriedades magnéticas dos nanocristais de *MnTe* foram realizadas a temperatura ambiente e a uma frequência de microondas de aproximadamente 9,4 GHz medidas de ressonância paramagnética eletrônica na matriz vítrea sem dopantes (SNAB), dopada com átomos de *Te* (SNAB+*Te*) e dopada com átomos de *Mn* e *Te* (SNAB+*MnTe*), tratadas isotermicamente a 550°C durante 3, 6, 9 e 12 horas (Figura 4.21).

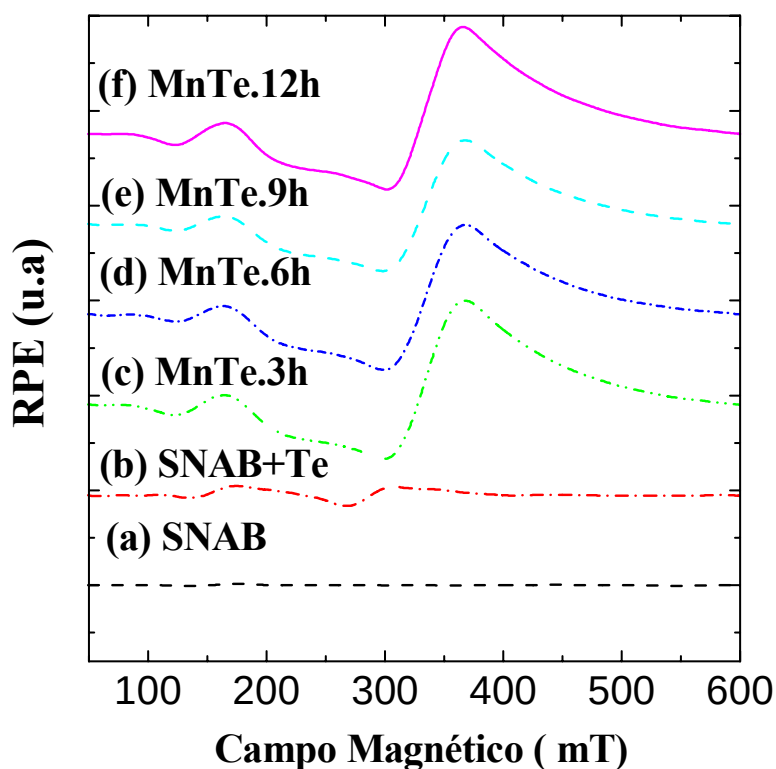


Figura 4.21 - Espectros de ressonância paramagnética eletrônica obtidos a temperatura ambiente da matriz vítrea SNAB (a), SNAB+Te (b), e SNAB+MnTe tratadas isotermicamente a 550°C durante 3 (c), 6 (d), 9 (e) e 12 (f) horas.⁷

⁷ As medidas de RPE foram realizadas na (UFMG) em colaboração com o Dr. Klaus Wilhelm Heinrich Krambrock.

Analisando os espectros de ressonância paramagnética eletrônica identifica-se em todas as amostras correspondentes à matriz vítrea *SNAB* dopada com átomos de *Mn* e *Te* o espectro típico de sistemas que contém o manganês. As linhas espectrais representativas das amostras *SNAB* e *SNAB+Te* foram plotadas a título de comparação, através da qual se pode assegurar que o sinal de *RPE* que aparece próximo a 333 mT é devido ao *Mn*. Por outro lado o pequeno ombro próximo de 150 mT é devido a presença de impurezas de Fe^{3+} , comum em compostos de *Mn*.

O fator-g cujo valor é obtido da condição de ressonância (eq 3.24):

$$g = \left(\frac{h}{\beta} \right) \left(\frac{\nu}{H} \right), \quad (4.19)$$

vale 2,010, o qual foi obtido substituindo: a Constante de Planck ($h=6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s); o Magnéton de Bohr $\beta=9,27 \cdot 10^{-24}$ J/T; a frequência do experimento de *RPE* $\nu=9,3904$ GHz e o valor do campo magnético em que ocorre o sinal *RPE* determinado neste experimento $H=333,8$ mT na equação 4.19. Para um elétron livre o fator de separação espectroscópica corresponde à 2,002, sendo que o aumento no fator-g para 2,010 sugere que os elétrons dos átomos de *Mn* se encontram ligados.

Diante desses resultados confirma-se que o estado de oxidação do *Mn* é 2+, pois somente nessa valência o manganês é paramagnético o que torna viável a realização do experimento de *RPE* à temperatura ambiente. Vale salientar que além do paramagnetismo, estando o *Mn* na valência 2+, o processo de formação dos nanocristais de *MnTe* fica favorecido, já que a força responsável pela formação desses é do tipo coulombiana. Outro fato interessante dos espectros de *RPE* obtidos é o seguinte: o espectro de *RPE* do Mn^{2+} consiste normalmente das seis linhas da interação hiperfina devido ao acoplamento do spin do elétron $S=5/2$ com o spin nuclear $I=5/2$. A largura das linhas são a soma das duas contribuições, $\Delta H = \Delta H_I + \Delta H_D$ onde ΔH_I é a largura que aparece devido a processos intramoleculares e ΔH_D é a largura devido à interação “*spin-spin*” entre primeiros vizinhos do *Mn* [90]. Estas interações “*spin-spin*” são proporcionais a r^{-3} , onde r é a distância média entre os átomos de manganês (*Mn-Mn*). Para distâncias maiores que 55 Å ($r > 55$ Å) as linhas são estreitas e determinadas exclusivamente por ΔH_I . Neste caso, os espectros de *RPE* do Mn^{2+} são de sêxtuplo “*spin*” degenerado o que garante a presença das seis linhas da interação hiperfina. Por outro lado, para distâncias menores do que 9 Å ($r < 9$ Å) as seis linhas das interações hiperfina se alargam

e devido ao colapso da estrutura hiperfina o espectro aparece como uma única linha larga. Os espectros de *RPE* obtidos da matriz vítrea dopada com átomos de *Mn* e *Te* e tratadas isotermicamente apresentaram este comportamento. O que é justificável se admite a presença dos nanocristais de *MnTe*, já que estes em uma estrutura cristalográfica hexagonal do tipo *NiAs* possuem distâncias interatômica entre *Mn-Te* próxima a 2,8 Å espera-se que a distância entre dois átomos de *Mn* nesse sistema não passe de 9Å.

4.6 - Espectroscopia de Absorção de Raios-X

A fim de estudar as propriedades estruturais dos nanocristais de $MnTe$ formados na matriz vítrea $SNAB$ realizou-se medidas de espectroscopia de absorção de raios-X. Essas medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) utilizando a linha $D04BXAS$ [91, 92], (Figura 4.22).



Figura 4.22 - Foto da Linha D04B-XAS: Espectroscopia de absorção de Raios-X.

As medidas de absorção de raios X foram realizadas na borda L_{III} do Te (4341 eV) e na borda K do Mn (6540 eV). As Tabelas 4.3 (a) e 4.3 (b) apresentam, respectivamente, um sumário dos intervalos de varredura utilizados nas medidas de absorção de raios-X na borda L_{III} do Te e na borda K do Mn.

TABELA 4.3 (a) - Sumário dos intervalos de varredura utilizados nas medidas de absorção de raios-X na borda L_{III} do Te (4341 eV).

Intervalo	Energia inicial (eV)	Energia final (eV)	ΔE (eV)	Δt (seg)
1	4250	4330	2	2
2	4330	4380	0.2	5
3	4380	4480	2	5
4	4480	4460	3	5

TABELA 4.3 (b) - Sumário dos intervalos de varredura utilizados na medidas de absorção de raios-X na borda K do Mn (6540 eV).

Intervalo	Energia inicial (eV)	Energia final (eV)	ΔE (eV)	Δt (seg)
1	6450	6535	2	2
2	6535	6590	0.5	3
3	6590	6740	2	8
4	6740	6940	3	8
5	6940	7100	4	8

Como método de detecção foi utilizado o modo de fótons de fluorescência produzidos pelo material devido á absorção dos fótons de raios-X (Figura 4.23).

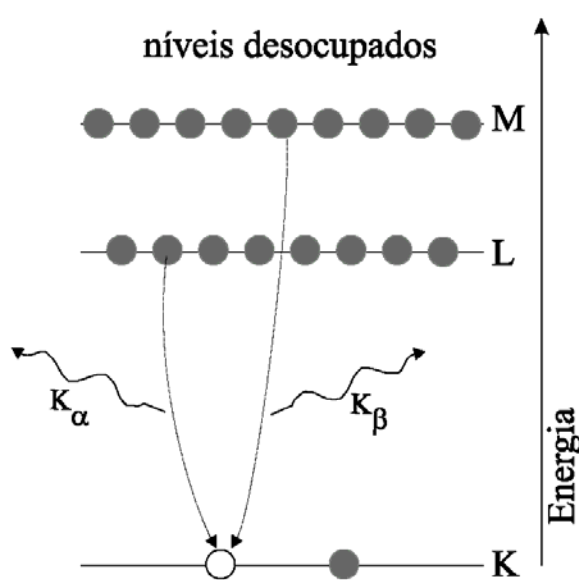


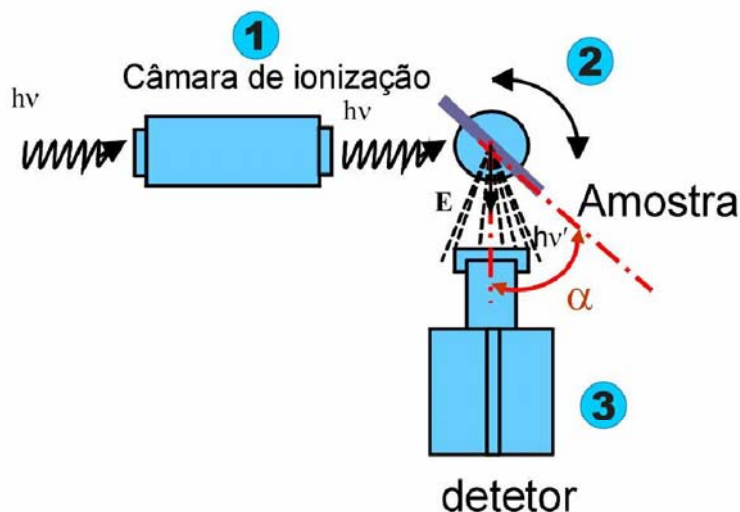
Figura 4.23 - Processo de produção de fótons de Fluorescência.

O rendimento de fluorescência das linhas K_{α} dos átomos de Mn e Te foi monitorado em função da energia dos fótons incidentes e é proporcional ao coeficiente de absorção:

$$\mu(E).t \propto \frac{F}{I_0}, \quad (4.20)$$

onde F é o rendimento de fluorescência e I_0 é a energia dos fótons incidentes.

As medidas do coeficiente de absorção foram realizadas no modo de fluorescência uma vez que os nanocristais de *MnTe* formados na matriz vítrea *SNAB* são em pequena quantidade inviabilizando a utilização do modo de detecção por transmissão que normalmente é utilizado para concentrações superiores a 5%. No método de fluorescência foi utilizado um sistema de detecção composto por 15 detectores de germânio independentes aumentando o ângulo sólido de coleta e que possibilita a seleção em energia dos fótons de fluorescência. (Figura 4.24).



(a)



(b)

Figura 4.24 - Esquema de detecção de fluorescência na linha XAS. (a) Visão esquemática e (b) Foto. (1) Câmara de ionização para medir a intensidade sobre a amostra; (2) suporte para colocar a amostra, com a possibilidade de fazer rotações no eixo vertical no plano da amostra; (3) sistema de detecção de fluorescência composto por 15 detectores de Ge.

Para certificar que o sinal obtido corresponde apenas à absorção na borda selecionada do átomo investigado, uma janela em energia foi definida no detector. A Figura 4.25 ilustra o espectro de absorção obtido ao realizar uma medida na borda *K* do *Mn* presente na matriz vítrea *SNAB* tratada isotermicamente a 550°C por 12 horas.

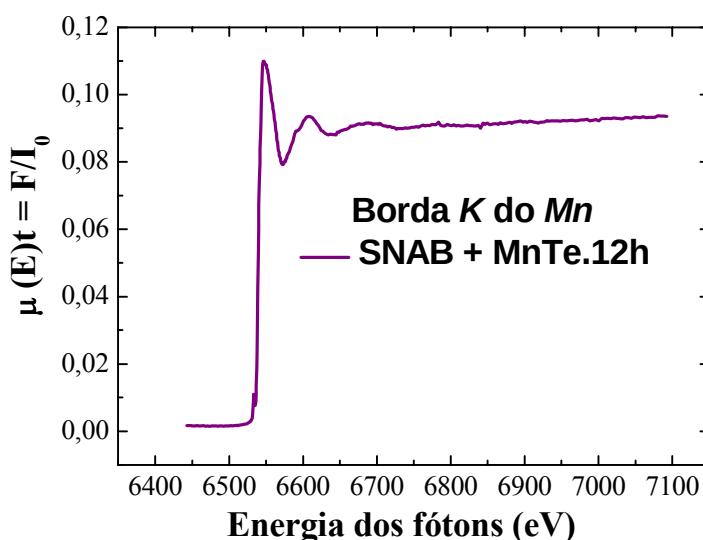


Figura 4.25 - Espectro de absorção de raios-X obtido do padrão cristalino.

As oscilações observadas após o aumento abrupto no coeficiente de absorção na região da borda de absorção constituem a chamada estrutura fina dos espectros, através das quais é possível extrair as informações sobre a estrutura local ao redor do átomo que absorve. Na análise dos dados de *EXAFS* (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) é necessário escrever a função que representa o sinal EXAFS (equação 3.10) em função do vetor de onda do fotoelétron. Isso é feito utilizando-se a relação:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)}, \quad \text{onde:} \quad (4.21)$$

k : módulo do vetor de onda do fotoelétron; m : massa do elétron; E : energia do fóton absorvido; E_0 : energia de ligação do elétron que foi excitado; $\hbar$: Constante de Planck.

A Figura 4.26 (a) mostra o espectro *EXAFS* correspondente ao composto *MnTe* calculado utilizando o programa FEFF [93]. Esse sinal *EXAFS* corresponde à soma das contribuições de várias esferas de coordenação ao redor do átomo de manganês. A fim de separar as contribuições de cada esfera de coordenação foi feita uma transformada de Fourier do espectro EXAFS mostrado na Figura 4.26 (a). A Transformada de Fourier (*T.F*) obtida a partir do sinal de *EXAFS* calculado do telureto de manganês cristalino é apresentada na Figura 4.26 (b) onde cada pico corresponde a uma ou mais esferas de coordenação. Esta curva é uma pseudo Função de Distribuição Radial (*p-RDF*), ou seja, ela define a probabilidade de se encontrar um átomo qualquer dentro de um intervalo dr , em torno de um átomo de *Mn* localizado em $r = 0$. Ela não é exatamente a função de distribuição radial uma vez que a posição do pico não corresponde à distância real entre os átomos de manganês e as respectivas esferas de coordenação. Isto ocorre devido à presença da fase $\psi(K)$ no argumento da função seno da equação de *EXAFS* (equação 3.10), que produz um deslocamento de $\sim 0,2 \text{ \AA}$ do máximo dos picos da *T.F* na Figura 4. 26 (b). A obtenção das Transformadas de Fourier apresentadas aqui foi realizada por meio da utilização de um programa de simulação disponível para computadores Macintosh [94, 95]. Os espectros EXAFS $\chi(k)$ foram multiplicados pelo fator k^2 e pela função de apodização de Kaiser no intervalo de 3 a $10 \text{ \AA}$ com $\tau=2,5$.

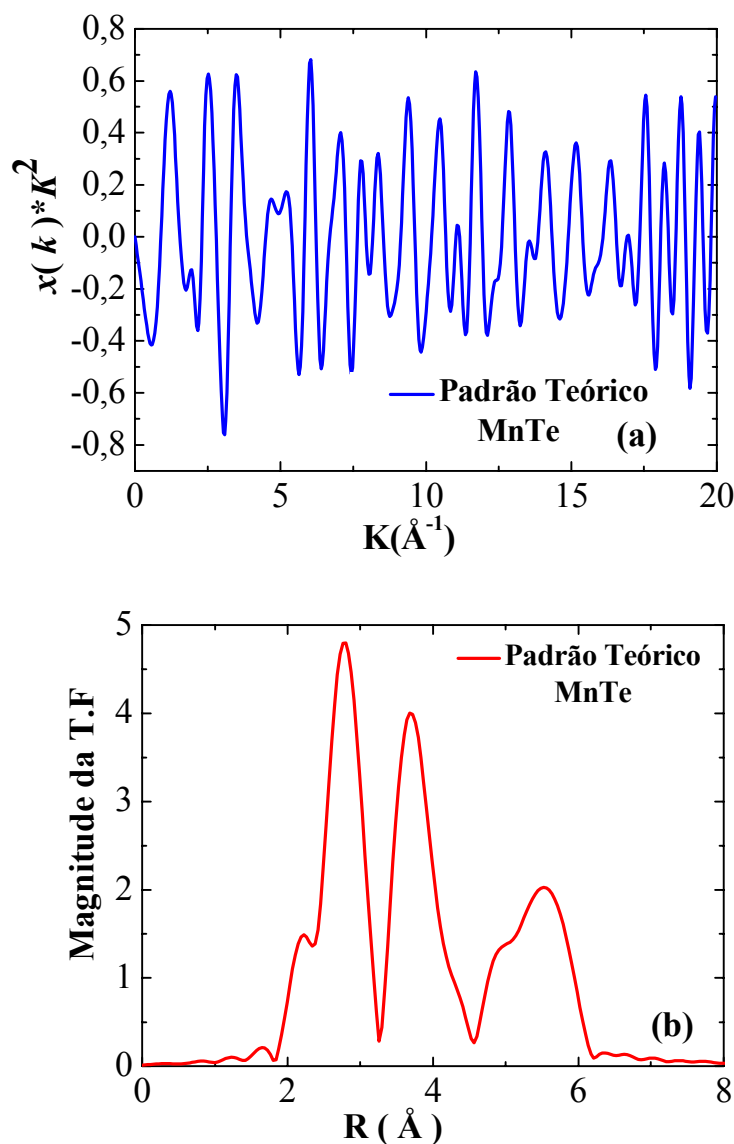


Figura 4.26 - Espectro EXAFS calculado (a) e sua Transformada de Fourier (b) do composto telureto de manganês cristalino.

É possível observar na Figura 4.26 (b) a presença de intensos picos correspondentes a segunda e terceira esferas de coordenação. Esse aspecto da *T.F* deve-se ao fato de que em materiais perfeitamente cristalinos o fotoelétrón sofre retroespalhamentos coerentes devido ao ordenamento característico desse tipo de material, o qual é idealizado pelo padrão teórico. Outra propriedade estrutural característica do composto *MnTe* que vale salientar no espectro mostrado na Figura 4.26 (b) é a posição do pico ($\sim 2,76 \text{ \AA}$) da primeira esfera de coordenação a qual corresponde à distância interatômica *Mn-Te*. Esse valor é próximo ao encontrado na

literatura quando da análise das medidas de *EXAFS* realizadas na borda *K* do *Mn* e na borda *L_{III}* do *Te* [96, 97].

A Figura 4.27 (a) mostra o sinal de *EXAFS* na borda *K* do átomo de *Mn* da amostra *SNAB + MnTe* tratada isotermicamente a 550°C durante 12 horas enquanto que a Figura 4.27 (b) representa sua correspondente Transformada de Fourier.

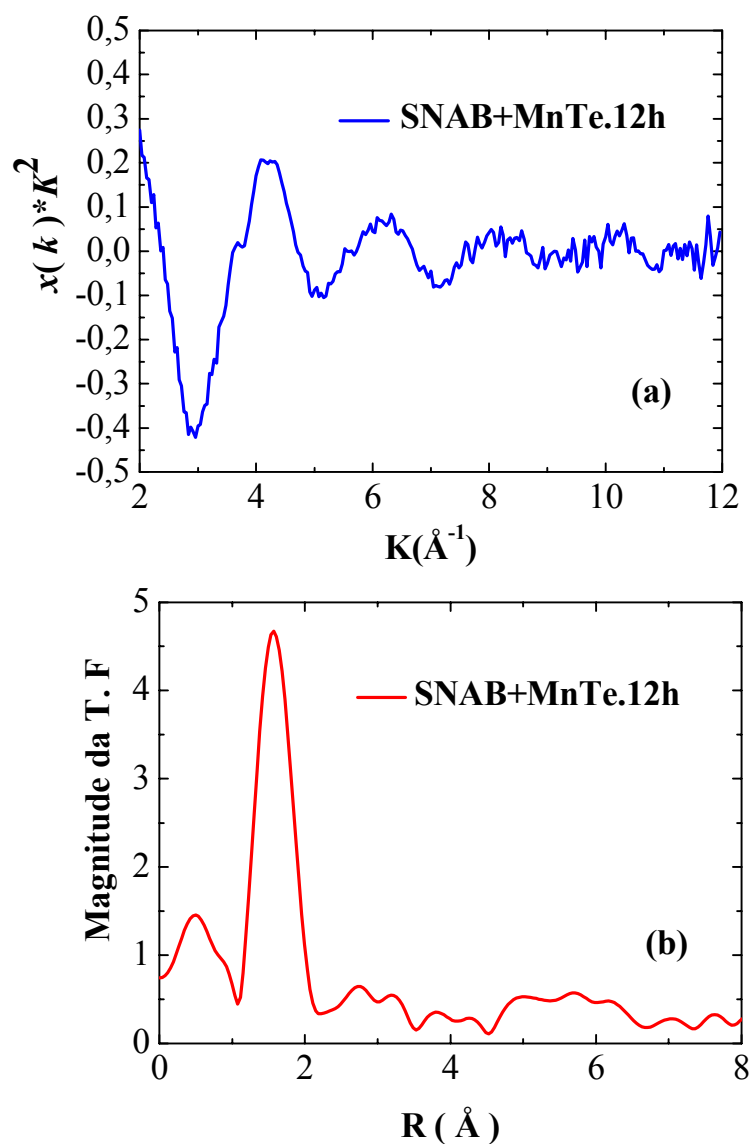


Figura 4.27 - Espectro *EXAFS* obtido a temperatura ambiente na borda *K* do *Mn* da amostra *SNAB + MnTe* tratada isotermicamente a 550°C durante 12 horas (a); correspondente Transformada de Fourier do sinal de *EXAFS* obtido na amostra *SNAB + MnTe* (b).

Comparando a $T.F$, representativa, do padrão teórico do composto $MnTe$ [Figura 4.26 (b)] com a $T.F$ obtida do sinal de $EXAFS$ extraído nas medidas de espectroscopia de absorção de raios-X na borda K do Mn da amostra $SNAB + MnTe.12h$ [Figura 4.27 (b)] conclui-se que os primeiros vizinhos do átomo absorvedor, ou seja, o Mn não são em média átomos de Te . Caso os primeiros vizinhos do manganês fossem átomos de telúrio (ligações Mn-Te), a posição do primeiro pico da $T.F$ do sinal de $EXAFS$ deveria estar próximo a 2,76 Å que é a distância interatômica entre os átomos de Mn e Te na primeira esfera de coordenação conforme foi mostrado na Figura 4.26 (b). Entretanto, como mostra a Figura 4.27 (b), o primeiro pico está em 1,57 Å (essa distância não está corrigida pelo fator de defasagem discutido anteriormente). Mas é preciso deixar claro que isso não indica que não existem nanocristais de $MnTe$ no sistema em estudo uma vez que a espectroscopia de absorção de raios-X consiste em uma média de diversas contribuições. Através de uma análise qualitativa e considerando o fator de defasagem, podemos atribuir este primeiro pico da $T.F$ a ligações Mn-O entre 1,7 e 1,9 Å ainda que em matrizes vítreas, as distâncias Mn-O são esperadas ocorrer em 2,19 Å [98]. Outra diferença marcante entre os referidos espectros é a quase ausência dos picos correspondentes a segunda e terceira esferas de coordenação na $T.F$ do sinal de $EXAFS$ obtido na amostra $SNAB + MnTe.12h$. Caso a técnica de $EXAFS$ estivesse revelando a estrutura local dos nanocristais de $MnTe$ presentes nas amostras estudadas, a magnitude desses picos deveriam ser mais intensos.

Medidas de espectroscopia de absorção de raios-X obtidas a temperatura ambiente na borda K do Mn foram também realizadas na matriz vítrea $SNAB$ dopada com átomos de Mn e Te sem tratamento térmico e tratadas isotermicamente a 550°C durante 3, 6 e 9 horas. A Figura 4.28 mostra a $T.F$ do sinal de $EXAFS$ extraídos dessas amostras em comparação com a amostra $SNAB + MnTe.12h$. Todas as $T.F$ apresentadas na Figura 4.28 apresentam o mesmo comportamento da amostra $SNAB + MnTe.12h$, isto é, a posição do primeiro pico da $T.F$ em aproximadamente 1,57 Å, presença da segunda esfera de coordenação porém com baixa intensidade e a inexistência da terceira esfera de coordenação. Estes resultados confirmam que as medidas de espectroscopia de absorção de raios-X na borda K do Mn das amostras estudadas não correspondem em média a excitação do Mn que originaram os nanocristais de $MnTe$ na matriz vítrea $SNAB$. Isso fica ainda mais evidente se se comparara a $T.F$ da amostra $SNAB + MnTe.0h$, na qual não há uma densidade significativa de nanocristais de $MnTe$, com a amostra $SNAB + MnTe.12h$ que apresentam uma densidade bem maior de nanocristais conforme observado nas demais técnicas de caracterização. Por outro lado, essa diferença de

densidade de nanocristais pode justificar o aparente aumento do primeiro pico da magnitude da $T.F$ apresentado pela amostra $SNAB + MnTe.12h$ em relação aos demais. Contudo, para sustentar tal afirmação seria necessária uma análise quantitativa dos dados de $EXAFS$.

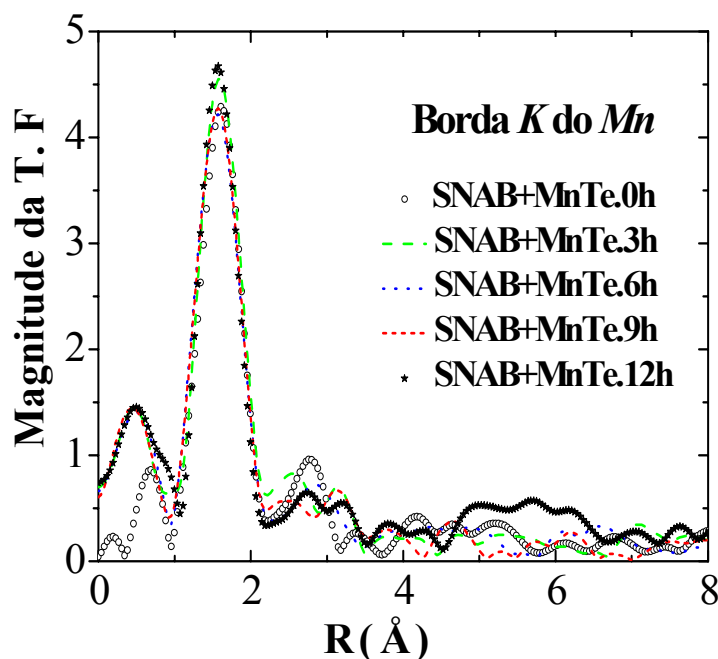


Figura 4.28 - Transformada de Fourier do sinal de $EXAFS$ obtido a temperatura ambiente na borda K do Mn da amostra $SNAB + MnTe$ sem tratamento térmico e tratada isotermicamente a $550^{\circ}C$ durante 3, 6, 9 e 12 horas.

Considerando agora as medidas de espectroscopia de absorção de raios-X realizadas na borda L_{III} do Te faz-se uma análise qualitativa apenas da região de $XANES$ (X -Ray Absorption Near Edge Structure). A análise quantitativa destes espectros é inviável devido ao pequeno intervalo de energia pela presença da borda L_{II} do telúrio. Os espectros $XANES$ correspondem ao espectro de absorção em uma região próxima a borda de absorção ($E_{borda} \pm 50$ eV). Os espectros $XANES$ possuem informações específicas das propriedades química do elemento absorvedor (como estado de oxidação por exemplo) e também da estrutura atômica local uma vez que nessa faixa de energia, há também contribuição de espalhamento múltiplo dos fóto-elétrons pelos átomos vizinhos.

Medidas do espectro $XANES$ na borda L_{III} do Te foram realizadas na matriz vítrea $SNAB$ dopada com átomos de Mn e Te sem tratamento térmico e tratadas isotermicamente a $550^{\circ}C$ durante 3, 6, 9 e 12 horas. A Figura 4.29 mostra os espectros $XANES$ obtidos das

referidas amostras normalizados por meio da utilização de programas de simulação disponíveis para computadores Macintosh.

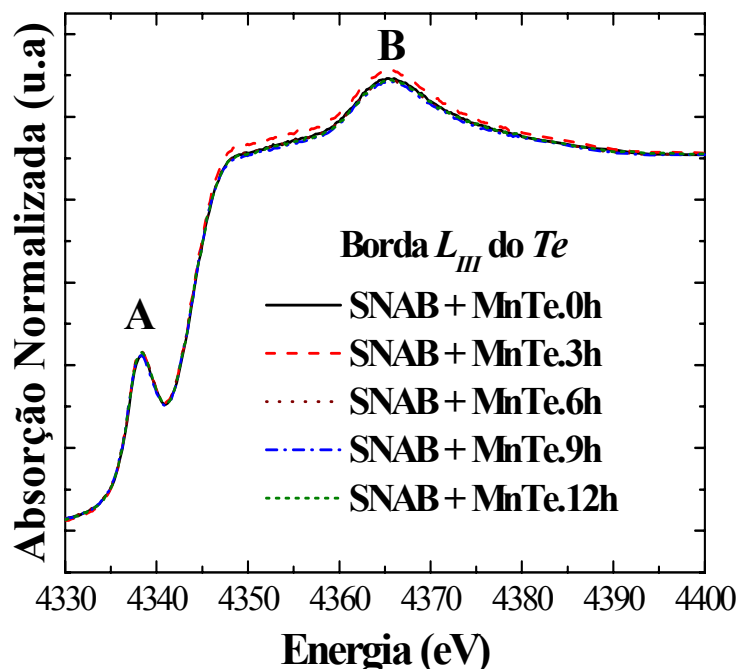


Figura 4.29 - Espectros XANES normalizados obtidos a temperatura ambiente na borda L_{III} do Te da amostra SNAB + MnTe sem tratamento térmico e tratado isotermicamente a 550°C durante 3, 6, 9 e 12 horas.

Como pode ser verificado, o aspecto de todos os espectros XANES mostrados na Figura 4.29 exibem praticamente o mesmo comportamento. De acordo com a literatura essa forma dos espectros XANES corresponde a estrutura local do composto TeO_2 na forma pirâmide trigonal com distâncias interatômicas entre Te e O igual a $\sim 1,87$ Å [98]. Geralmente, os dados de XANES obtidos na borda L_{III} do Te são devido a transições eletrônicas entre o interior do núcleo do Te $2p_{3/2}$ com os estados vazios s e p da banda de valência. Nesse caso, o espectro apresenta uma região de pré-pico em torno de 4348 eV e um pico ressonante em 4375 eV. Esse pré-pico característico está indicado na Figura 4.29 pelo ponto A e se localiza em 4338 eV, enquanto que o pico ressonante está posicionado em 4365 eV sendo representado pela letra B (essa diferença de 10 eV pode ser devida a um problema na calibração do monocromador). Os espectros XANES das amostras investigadas exibem essencialmente as interações dos níveis Te $5s$ vazios localizados no fundo da banda de condução com os estados antiligantes do O $2p_{3/2}$.

Portanto, os espectros *XANES* obtidos na borda L_{III} do *Te* das amostras estudadas revelam que em média os átomos vizinhos desse átomo absorvedor são oxigênicos e não *Mn*. Novamente, vale ressaltar que isso não descarta a presença dos nanocristais de *MnTe* nos sistemas em estudo pois como foi comentado anteriormente, a espectroscopia de absorção de raios-X consiste em uma média de diversas contribuições. A observação de um espectro similar ao composto TeO_2 não é surpreendente, uma vez que como já foi discutido (a partir dos resultados de espectroscopia micro – Raman) foram identificados os modos vibracionais similares a do composto TeO_2 em todas as micro regiões de todas as amostras investigadas. Estes resultados sugerem a formação em abundância de ligações Te-O, devido ao ambiente rico em *Te* no vidro óxido.

Capítulo 5

Conclusões

Relata-se nesta dissertação de mestrado o estudo das propriedades ópticas e estruturais de nanocristais semicondutores e magnéticos de *MnTe* em vidros óxidos sintetizados pioneiramente pelo método de fusão. Este método além de representar um baixo custo de produção é relativamente simples. Embora o composto *MnTe* possua propriedades interessantes tanto do ponto de vista da física básica como do ponto de vista da física aplicada estudos sobre suas propriedades e nanoestruturas são escassos ou pouco detalhados devido, principalmente, as dificuldades na aplicação de técnicas e processos para seu crescimento. Dessa forma, ou seja, admitindo a dificuldade em sintetizar nanocristais de *MnTe* (reconhecida mundialmente seja por qualquer técnica) justifica-se a contribuição deste trabalho à comunidade científica..

Para estudar as propriedades ópticas e estruturais dos nanocristais de *MnTe* em vidros óxidos utilizou-se as seguintes técnicas: calorimetria diferencial de varredura; absorção óptica; fotoluminescência, microscopia de força atômica, micro-Raman, ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia de absorção de raios-X e o método $\vec{K} \cdot \vec{p}$.

No processo de obtenção dos vidros dopados com nanocristais de *MnTe* conclui-se que a matriz vítrea SNAB: $40\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.29\text{B}_2\text{O}_3.1\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%) possui boas propriedades térmicas e ópticas para a formação dos nanocristais de *MnTe*. Pois, medidas de calorimetria diferencial de varredura mostraram que sua temperatura de transição vítrea está próxima a 500°C ($T_g = 500^\circ\text{C}$). Como discutido o processo de formação dos nanocristais pelo método de fusão é controlado pela difusão dos íons, originados dos dopantes na fusão (Mn^{2+} e Te^{2-}), na matriz vítrea quando submetida a determinados tratamentos térmicos, em torno da

temperatura de transição vítrea (T_g). A partir desse T_g adotou-se a temperatura de 550°C para a síntese dos nanocristais de *MnTe*. No que tange as propriedades ópticas da matriz *SNAB* pode-se classificá-la como boa hospedeira já que se certificou por meio das medidas de absorção óptica que mesmo com tratamento térmico a 550°C durante 3, 6, 9 e 12 horas esta matriz vítrea não apresentou bandas de absorção na faixa espectral entre 300 e 700 nm, podendo desta forma atribuir as bandas de absorção que aparecem no vidro dopado com átomos de *Mn* e *Te* à formação dos nanocristais de *MnTe*. Ademais, esta matriz é significativamente transparente, homogênea e higroscópica.

Os espectros de absorção óptica obtidos na matriz vítrea *SNAB* dopada com átomos de *Mn* e *Te*, os quais possuem uma banda bem definida em 2,5 eV, revelam a presença de nanocristais de *MnTe* na fase cristalográfica do tipo *NiAs*. Vale frisar que possuindo esta fase cristalina o *MnTe* é antiferromagnético. Sendo as propriedades antiferromagnéticas bastantes bem vindas, em vista da possibilidade do seu uso em dispositivos spintrônicos. Os espectros de fotoluminescência são consistentes com os resultados de absorção óptica e, portanto confirmam a presença de nanocristais semicondutores magnéticos de *MnTe* uma vez que possuem banda de emissão em 2,3 eV.

Utilizando o formalismo $\vec{K} \cdot \vec{p}$ para obter as funções de onda dos elétrons e buracos foi calculado o coeficiente de absorção óptico dos nanocristais de *MnTe* a partir do qual estimou-se que o raio médio desses nanocristais inseridos na matriz vítrea *SNAB* vale 30 Å.

Imagens de microscopia de força atômica obtidas das amostras investigadas possibilitaram observar: a formação dos nanocristais de *MnTe* na matriz vítrea *SNAB*; a interface bem definida vidro-nanocristal; a baixa polidispersidade em tamanho; a forma cônica dos nanocristais presentes na superfície; o aumento da densidade superficial dos nanocristais de *MnTe* em função do aumento do tempo de tratamento térmico bem como uma diminuição na dispersão de tamanho desses nanocristais em função do aumento do tempo de tratamento térmico. É notável também neste experimento que a densidade de nanocristais de *MnTe* é significativamente baixa, o que é interessante uma vez que se pode estudar os referidos nanocristais desprezando suas interações mutuas.

Concernente aos espectros de micro-Raman pôde-se identificar o modo vibracional correspondente a liga *MnTe* ($\sim 235 \text{ cm}^{-1}$) bem como os modos vibracionais do *SiO₂*, *Al₂O₃* e *TeO₂*. Ainda por meio das medidas de espalhamento micro-Raman conclui-se que a tentativa de evitar a oxidação dos átomos de *Mn* (realizando a fusão em ambiente rico em carbono)

parece ter sido bem sucedida, uma vez que em nenhuma das amostras investigadas detectou-se o modo vibracional característico do óxido de manganês (MnO) $\sim 570\text{ cm}^{-1}$.

Através do fator giromagnético determinado no experimento de ressonância paramagnética eletrônica (fator- $g = 2,010$) inferiu-se que os elétrons dos átomos de manganês se encontram ligados. Ademais a forma larga dos espectros *RPE* é justificada em função da proximidade dos átomos de *Mn*, seguramente menor que $9\text{ \AA}$, nos nanocristais de *MnTe*. Ainda a partir das medidas de *RPE* confirma-se que o estado de oxidação do *Mn* é $2+$ o que além de fazer dele paramagnético facilita o processo de formação dos nanocristais de *MnTe* já que este é promovido por forças coulombiana entre o íons originados na fusão.

No que diz respeito às medidas de absorção de raios-X realizadas na borda L_{III} do *Te* (4341 eV) e na borda *K* do *Mn* (6540 eV) conclui-se que devido a baixa densidade dos nanocristais de *MnTe* não foi possível determinar a estrutura local desses nanocristais, mas sim apenas a vizinhança dos átomos de *Mn* e *Te* que não originaram os nanocristais. Contudo, é preciso esclarecer que isso não invalida a presença dos nanocristais de *MnTe* no sistema em estudo, já que a espectroscopia de absorção de raios-X consiste em uma média de diversas contribuições.

Finalmente, como conclusão maior ressalta-se a boa concordância, relação e entendimento alcançados nas análises das diversas técnicas utilizadas na caracterização dos nanocristais de *MnTe*. Comprovando definitivamente que o difícil objetivo de sintetizar nanocristais de *MnTe* em vidros óxidos pelo método de fusão foi atingido.

5.1– Perspectivas para Futuros Trabalhos.

Uma vez que a pesquisa apresentada nessa dissertação de mestrado viabilizou pela primeira vez a síntese de nanocristais de *MnTe* em vidros óxidos pelo método de fusão fica as seguintes perspectivas para futuros trabalhos sobre esse desafiante tema:

1. Referente às caracterizações complementares dos nanocristais de *MnTe* sintetizados, poder-se-ia:
 - 1.1. Realizar medida de Difração de Raios-X (XRD) para confirmar a fase cristalográfica hexagonal do tipo *NiAs* dos nanocristais de *MnTe* sugerida nas medidas de AO.

- 1.2. Efetuar medidas de Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM) para determinar o tamanho real dos nanocristais de *MnTe* inseridos na matriz vítrea *SNAB*.
 - 1.3. Realizar medidas de Fotoluminescência em função do campo magnético e da Temperatura ($PL \times B$ e $PL \times T$) e ou medidas de Suscetibilidade Magnética (χ) para estudar as propriedades magnéticas dos nanocristais de *MnTe*.
2. Referente à produção de novas amostras, deve-se:
- 2.1. Dominar completamente o processo de síntese de nanocristais de *MnTe* em vidros óxidos através do método de fusão, isto no que tange ao controle da densidade, do tamanho e da dispersão de tamanho dos referidos nanocristais. Em seguida, estudar suas propriedades ópticas, magnéticas e estruturais aplicando as seguintes técnicas: Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Absorção Óptica (AO), Método $\vec{K} \cdot \vec{p}$, Fotoluminescência (PL), Fotoluminescência em Função do Campo Magnético e da Temperatura ($PL \times B$ e $PL \times T$), Suscetibilidade Magnética (χ), Microscopia de Força Atômica (AFM), Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM), Espalhamento Micro-Raman (EmR), Difração de Raios-X (XRD) e Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS).

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

- [1] TSUYOSHI, A. L.; ANDREY; TOMOYASU, O.; ISAMU, A.; YASUAKI, M. J. Luminescence, vol. 87-89, p.491, (2000).
- [2] MOORE-CRAMMING, E. G. **More components onto integrated circuits**, **Electronics**. vol. 38, p.114-117, Number 8, (1965).
- [3] <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/010110040930.html>.
- [4] AWSCHALOM, D. D.; KIKAWA, J.M. Phys. Today 52, Number. 6, p.33, (1999).
- [5] SIPHAI, G. M.; RODRÍGUES, S. C. P; SCOLFARO, L. M. R.; LIMA CUNHA, I. C. da. Appl. Phys. Lett., vol. 85, p. 6209, (2004).
- [6] ERWIN, S. C.; ZU, L.; HAFTEL, M. I.; EFROS, A. L.; KENNEDY, T. A.; NORRIS, D. J. Nature, vol. 91, p.436, (2005).
- [7] JI, T. H.; JIAN, W. B.; FANG, J. Y.J. Am. Chem. Soc, vol.125, p.8448, (2003).
- [8] EFROS, Al. L.; RASHBA, E. I.; ROSEN, M. Phys. Rev. Lett, vol. 87, p.206601, (2001).
- [9] GOVOROV, A. O.; KALAMEITSEV, A.V. Phys. Rev. B, vol. 71, p.035338, (2005).
- [10] GOVOROV, A. O. Phys. Rev. B, vol. 70, p.035321, (2004).
- [11] ROBOUCH, B. V.; KISIEL, A.; KONIOR, J. Journal of Alloys and Compounds, vol. 13, p.340, (2002).
- [12] REIG, C.; MUÑOZ, V.; GÓMEZ, C.; FERRER, Ch.; SEGURA, A. Journal of Crystal Growth, vol. 223, p.349, (2001).

[13] PRECHTLA, G.; HEISSA, W.; BONANNIA, A.; SITTERA, H.; JANTSCHA, W.; MACKOWSKIB, S.; KARCZEWSKI, G. *Physical E*, vol.7, p.1006, (2000).

[14] KURODA, S.; TERAII, Y.; TAKITA, K.; OKUNO, T.; MASUMOTO, Y. *Journal of Crystal Growth*, vol. 184, p.274, (1998).

[15] LIMA, A, P.; **Crescimento e Caracterização de Semicondutores Crescidos por MBE**. Dissertação de Mestrado em Ciências-IEE-USP, (1994).

[16] FANYAO, Qu; SILVA, R, S.; DANTAS, N, O. *Phys. Stat. Sol (b)*, vol. 232, n.1, p.95 (2002).

[17] DANTAS, N. O.; MONTE, A. F. G. do; FANYAO, QU.; SILVA, R. S. da.; MOARAI, P. C. *Applied Surface Science*, vol. 238, n. 1, p.209, (2004).

[18] DANTAS, N. O.; FANYAO, Qu.; SILVA, R. S. da.; MOARAI, P. C. *Journal Of Physical Chemistry B*, 2002 American Chemical Society, vol. 106, n. 1, p.7453, (2002).

[19] SILVA, R. S. *Microelectronics Journal*, vol.34, p. 647, (2003).

[20] JUNIOR, D. R. M. *Microelectronics Journal*, vol.34, p. 643, (2003).

[21] KUNITOMI, N.; HAMAGUCHI, Y.; AMZAI, S. *J.Physique*, vol.25, p.568, (1964).

[22] SZUSZKIEWICZ, W.; DYNOWSKA, E.; WITKOWSKA, B. *Physical Review B*, vol. 73, p.104403, (2006).

[23] ALLEN, J. W.; LUKOWSKY, G.; MIKKELSEN, J. C. Jr. *Solid State Commun*, vol. 24, p.367, (1977).

[24] SZWACKI, N. G.; PRZEZDZISKA, E.; DYNOWSKA, E.; BOGUSLAST, P.; KOSSUT, J. *Acta Physica Polonica A*, Number. 2, vol.106, (2004).

[25] FERRER-ROCA, Ch.; SEGURA, A.; REIG, C.; MUÑOZ, V. *Phys. Rev. B*, vol 61, Number 20, p.13679, (2000).

- [26] SATO, H.; TANIGUCHI, M.; MIMURRA, K.; SENBA, S.; NAMATAME, H. Phys Rev B, vol. 61, Number 16, (2000).

- [27] DURBIN, S. M.; HAN, J.; SUNGKI, O.; KOBAYASHI, M.; MENKE, D. R.; GUNSHOR, R.L.; FU, Q.; PELEKANOS, N.; NURMIKKO, A. V.; LI, D.; GONSALVES, J.; OTSUKA, N. Appl. Phys. Lett, vol. 55, p.2087 (1989).

- [28] PALMER, W. J Appl. Phys, vol. 25, p.125, (1965).

- [29] SANDRATSKII, L. M.; EGOROV, R. F.; BERDYSHEV, A. A. Phys.Status Solid B vol. 104, p.103, (1981).

- [30] PODGÓRNY, M.; OLESZKIEWICZ, J. J. Phys. C, vol. 16, p.2547, (1983).

- [31] WEI, S. H.; ZUNGER, A. Phys. Rev. B, vol. 35, p.2340, (1987).

- [32] ZANMARCHI, G. J. Phys. Chem. Solids, vol. 28, p.2123, (1967).

- [33] PRZEZDZIECKA, E. ; KAMINSKA, E. ; DYNOWSKA, E. ; BUTKUTÉ, R. ; DOBRORWOLSKI, W.; KEPA, H.; JAKIELA, R.; ALESZKIEWICZ, M.; LUSAKOWSKA, E.; JANIŁ, E.; KOSSUT, J. Phys.Stat.Sol. (c) (2005).

- [34] ANNO, H.; KOYANAGI, T.; MATSUBARA, K. J. Cryst. Growth, vol. 117, p.13462, (1992).

- [35] ANDO, K. Phys Rev B, vol. 47, p. 9350, (1993).

- [36] SATO, H.; TANIGUCHI, M.; MIMURRA, K.; SENBA, S.; NMATAME, H. Phys Rev B, vol. 61, p.10622, (2000).

- [37] YOUN, S. J.; MIN, B. I.; FREMAN, A. J. Phys. Stat. Sol, vol.241, p. 233, (2004).

- [38] WOGGON, U. **Optical Properties of semiconductor Quantum Dots**. Springer Tracts in Modern Physics Serie, vol. 36, p.75, (1996).

- [39] BRUS, L. E. J. Chem. Phys., vol. 80 (9), p.4403, (1984).

- [40] EFROS AL. L.; EFROS A L. Sov. Phys. Semicond, vol. 16, p.772, (1982).
- [41] LUTTINGER J. M.; Kohn W. Phys. Rev, vol. 97, p.869, (1955).
- [42] EFROS, AL. L.; ROSEN, M. **The Electronic Structure of Semiconductor Nanocrystals.** Annu. Rev. Mater. Sci., vol. 30, p. 475, (2000).
- [43] KANE E. O. Phys. Rev. B, vol. 4, p.1910, (1971).
- [44] BASTARD G. **Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures.** Les editions de Physique, (1992).
- [45] JACKSON, J. D. **Classical electrodynamics.** J. Wiley Editions, 3^o ed. (1999).
- [46] OLIVEIRA C. R. M. **Estudo de confinamento quântico em semicondutores II-VI: Poços quânticos e Pontos quânticos.** Tese de Doutorado em Física – Unicamp (1995).
- [47] 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).
- [48] COHEN-TANNOUDJI C.; DIU B. et al. **Quantum Mechanics.** John Wiley & Sons, (1977).
- [49] ARFKEN G. **Mathematical Methods for Physicists.** New York :Academic, (1970).
- [50] ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state.** Cambridge University Press, Cambridge, (1991).
- [51] GUTZOW, I.; J. SCHMELZER. **The Vitreous State.** Springer (1995).
- [52] ZACHARIASEN, W. H. **Note on a Relation between the Atomic Arrangement in Certain Compounds, Groups and Molecules and the Number of Valence Electrons.** Phys. Rev, vol. 40, p.914 (1932).
- [53] ELLIOTT, S. **Physics of Amorphous Materials** (Longman Sci. & Tech; 1990).

[54] VARSHNEYA, A. **Fundamentals of Inorganic Glasses** (Academic Press: 1994).

[55] 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).

[56] 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).

[57] 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).

[58] BARTENEV, G. M. **The Structure and Mechanical Properties of Inorganic Glasses**. Wolters-Nordhoff, Groningen, (1970).

[59] VOLMER, M.; WEBER, A, Z. Phys. Chem, vol.119, p.277 (1925).

[60] BECKER, R.; DÖRING, W. Ann. Phys., vol. 24, p.719, (1935).

[61] GAPONENKO, S, V. **Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals**. New York: Cambridge University Press, p.245, (1998).

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

[63] SILVA, R. S. **Crescimento, Caracterização Óptica e Estrutural e Estudo de Pontos Quânticos Semicondutores de PbS e PbSe em Matrizes Vítreas**. 2004 Dissertações (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.

[64] MENDES, D. R. **Crescimento e Caracterização de Nanocristais Semicondutores em Matrizes Vítreas**. 2004 Dissertações (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.

[65] 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).

[66] 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).

[67] 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).

[68] JACAK, L.; HAWRYLAK; WÓJS, P, A. Quantum Dots. Berlim: Springer-Verlag, p.176, (1997).

[69] CRUZ; SOUZA, T. G. de. **Leis de escala e dimensão fractal em filmes finos: Microscopia de força atômica e técnicas eletroquímicas**. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (2002).

[70] DANTAS, N. O.; FANYAO, QU; SILVA, R, S.; MOARIS, P,C. J. Phys. Chem. B., (a), (106), p.7453, (2002).

[71] KNOLL, G.F. **Radiation Detctcon and Measurement**. Jhon Willey& Sens, (1989).

[72] BIANCONI, A. **XANES spextroscopy**.In D.C Koningsberger and R.Prins, editors, X-Ray Absorption – Principles, applicantions, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, p. 573. Jhon Wiley and Sons, (1988).

[73] REHR, J. J.; ALBERS, R, C. **Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure** .Rev.Mod Phys. Vol.76, p.621, (2000).

[74] STERN, E.A. **Theory of extende X-ray-absorption fine-structure**. Physical Review B vol.10: (8), p.3027, (1974).

[75] DELEON, J, M.; REHR, J, J.; ZABINSKY, S, I.; ALBERS R. C. **Ab-initio curved-wave X-ray-absorpion fine-structure**. Physical Review B vol.44: (9), p. 4146, (1991).

[76] SAYERS, D. E.; STERN, E. A.; LYTLE, F. W. **New Technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended x-ray absorption fine structure.** Phys.Rev.Lett, vol.27, p.1204 (1971).

[77] CRISPIM, G. M. **Síntese e Crescimento de Cristais de Iodeto de Lítio e Caracterização por Espalhamento Raman.** Dissertação de mestrado do Departamento de Física da UFMG/Minas Gerais, (1993).

[78] SHUKER, R.; GAMMON, W. **Raman-Scatteing Slection-rule and the Density of States in Amorphous Materials.** Phys. Rev. Lett. vol. 25, p. 222, (1970).

[79] ABRAGAM.; BLEANEY, B. **Electron paramagnetic resonance of transition ions.** Clarenton Prss: Oxford, (1970).

[80] GARCIA-QUIROZ, A. **Aplicação de ressonância paramagnética eletrônica e da espectroscopia fotoacústica ao estudo de íons Fe^{3+} em materiais catalíticos e argilosos.** Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (2002).

[81] YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors,** Ed. by Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, (1996).

[82] PRADO, S. J. **Propriedades Ópticas e Magneto-Ópticas em Pontos Quânticos Esféricos e Semi-Esféricos,** Tese de Doutorado, Departamento de Física - UFSCar, (2003).

[83] OLIVEIRA, C. R. M. **Estudo de Confinamento Quântico em Semicondutores II-VI: Poços Quânticos e Pontos Quânticos.** Tese de Doutorado, Instituto Gleb-Wataghin - Unicamp, (1995).

[84] SAPRA, S.; PRAKASH, A.; GHANGHREKAR, A.; PARIANSAMAY, N.; SARMA, D. D. J. Phys.Chem B, vol. 109, p.1663, (2005).

[85] KEELER, W. J.; HUANG, H. Phys. Rev. B, vol. 42, p.1145, (1990-I).

[86] <http://www.ens-lyon.fr/LST/Raman/>.

- [87] RIVERO, C.; STEGEMAN, R.; COUZI, M.; TALAGA, D.; CARDINAL, T.; RICHARDSON, K.; STEGEMAN, G. Optical society of America (2005).
- [88] JULIEN, C.; MASSOT, M.; BADDOUR-HADJEAN, R.; FRANGER, S.; BACH, S.; PEREIRA-RAMOS, J. P. Solid State Ionics, vol. 159, p.345, (2003).
- [89] BORIS, A. V.; KOVALEVA, N. N.; BAZHENOV; SAMOILOV, A. V.; YEH, N. C.; VASQUEZ, R. P. J. Appl. Phys, vol. 81, p.6603 (1997).
- [90] HINCKLEY, C. C.; MORGAN, L. O. **Electron spin resonance linewidths of manganese (II) ions in concentrated aqueous solutions**. Journal of Chemical Physics, vol. 44 (3), p.898, (1965).
- [91] RODRIGUES, A. R. D.; CRAIEVICH, A. F.; SILVA, G. C. E. T. **Commissioning and operation of the first Brazilian synchrotron light source**. J Synchrotron Rad. 5: p.1157, (1998).
- [92] TOLENTINO, H. C. N.; RAMOS, A. Y.; ALVES, M. C. M.; BARREA, R. A.; TAMURA, E.; CEZAR, J. C.; WATANABE, N. **A 2.3 to 25 keV XAS beamline at LNLS**. J. Synchrotron Rad., 8:p.1040, (2001).
- [93] ANKUDINOV, A.L.; RAVEL, B.; REHR, J.J.; CONRADSON, S.D. Phys. Rev. B vol. 58, p.7565, (1998).
- [93] TEO, B, K. **EXAFS: Basic Principles and Data Analysis**. Inorganic Chemistry Concepts, vol. 9, Springer: Berlin, (1996).
- [94] MICHALOWICZ A. PhD Thesis, Université du Val de Marne, France, (1990).
- [95] IWANOWSKI, R. J. et al. Chemical Physics Letters, vol. 336, p.226, (2001).
- [96] BALZAROTTI, A. et al. Phys. Rev. B, vol.31, p.7526, (1985).
- [97] WANG, Y. et al. Solid State Communications, vol. 77, p.33, (1990).
- [98] CHARTON, P.; ARMAND, P. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 333, p.307, (2004).