

Daniel Henrique Rodrigues

**Estudo das Propriedades Ópticas e Estruturais de
Nanocristais de MnTe em Vidros Óxidos**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Augusto Miguel Alcalde Milla.

Co-orientador: Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas.

Uberlândia

2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

R696e Rodrigues, Daniel Henrique, 1981-
Estudo das propriedades ópticas e estruturais de nanocristais
de MnTe
em vidros óxidos / Daniel Henrique Rodrigues. - 2006.
170f. : il.
Orientador: Augusto Miguel Alcalde Milla
Co-Orientador: Noelio Oliveira Dantas.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Progra-
ma de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.
1. Física - Teses. I. Dantas, Noelio Oliveira. II.
Universidade Federal
de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III.
Título.

CDU: 53

Daniel Henrique Rodrigues

**Estudo das Propriedades Ópticas e Estruturais de
Nanocristais de MnTe em Vidros Óxidos**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Uberlândia, 07 de Agosto de 2006.

Banca Examinadora

Augusto Miguel Alcalde Milla
(Orientador – Instituto de Física /UFU)

José Cândido Xavier
(Instituto de Física /UFU)

Yara Galvão Gobato
(Instituto de Física/UFSCar)

*Dedico essa Dissertação de Mestrado á minha família,
pela compreensão e incentivos infindáveis.*

Agradecimentos

Ao Prof.Dr. Augusto Miguel Alcalde Milla e ao Prof.Dr. Noelio Oliveira Dantas, pela orientação desta dissertação de mestrado e por se fazerem referência em minha trajetória científica.

Aos integrantes da banca examinadora e estimados professores.

À família LNMIS, minha gratidão por tudo.

Aos colaboradores científicos:

Dr. Márcio Nascimento (UFSCar), pelas medidas de calorimetria diferencial de varredura;

Dr. Walter Ayala (USP-SP), pelas medidas de absorção ópticas;

Dra. Yara Galvão Gobato (UFSCar), pelas medidas de fotoluminescência;

Doutoranda Elisângela Silva Pinto (UFMG), pelas imagens de microscopia de força atômica;

Dr. Raul Cuevas Roja (UNICAMP), pelas medidas de fluorescência;

Dr. Antonio Ricardo Zanatta (IFSC-USP), pelas medidas de espectroscopia micro-Raman;

Dr. Klaus Wilhelm Heinrich Krambrock (UFMG), pelas medidas de ressonância paramagnética eletrônica;

Dr. Valmor R. Mastelaro (IFSC-USP), pelas discussões das medidas de espectroscopia de absorção de raios-X;

Dr. Silvio Prado, pela colaboração nos cálculos $\vec{K} \cdot \vec{p}$;

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), pelas medidas de espectroscopia de absorção de raios-X. Sem os quais esse trabalho não seria possível.

A CAPES, FAPEMIG e CNPq, pelo apoio financeiro.

Aos colegas da graduação e mestrado, pela amizade estabelecida e companheirismo.

A minha família, por me proporcionar uma vida dedicada aos estudos e pelo apoio das minhas decisões.

A Deus, pela dádiva da vida e por me fazer um ser consciente e capaz de superação.

A todos o meu respeito e sincero agradecimento.

*A ciência é constituída de fatos,
como uma casa é de pedras.
Mas cuidado: assim como
um monte de pedras não é uma casa,
uma coleção de fatos não é uma ciência.*

(Henri Poincaré)

Resumo

Nanoestruturas baseadas em Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS), também denominado semicondutor semimagnético, tem despertado o interesse da comunidade científica devido as suas singulares propriedades magneto-ópticas e de transporte. Recentemente, foi estudada possibilidade de manipulação de um único spin em nanocristais DMS, tornando-os um problema físico interessante e com possíveis aplicações no campo da spintrônica. As nanoestruturas baseadas em compostos semicondutores do tipo $Pb_{1-x}Mn_xTe$, $Ga_{1-x}Mn_xTe$ e $Cd_{1-x}Mn_xTe$ são de particular interesse, em que uma análise das propriedades magnéticas e ópticas dos materiais base $CdTe$ e $MnTe$ é indispensável para um estudo mais rigoroso do sistema $Cd_{1-x}Mn_xTe$, por exemplo. O $CdTe$ é um sistema binário não-magnético cujas propriedades tem sido bastante analisadas e discutidas na literatura. Por outro lado, estudos sobre as propriedades do composto $MnTe$ e suas nanoestruturas são escassos ou pouco detalhados. A falta de informação é particularmente crítica no caso de nanocristais ou pontos quânticos baseados em $MnTe$, devido, principalmente, as dificuldades na aplicação de técnicas e processos de crescimento. Relata-se nessa dissertação de mestrado, pela primeira vez, a síntese de nanocristais de $MnTe$ em vidros óxidos, isto é, na matriz vítrea $SNAB$ ($SiO_2-Na_2CO_3-Al_2O_3-B_2O_3$) utilizando o método de fusão. Estes nanocristais produzidos foram caracterizados por medidas de Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL), Microscopia de Força Atômica (AFM), Espectroscopia micro-Raman (EmR), Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), Espectroscopia de Absorção de raios-X e o método $\vec{K} \cdot \vec{p}$. Os resultados comprovam a formação dos nanocristais de $MnTe$ na matriz vítrea $SNAB$ pelo método de fusão.

Palavras-chave: Síntese. Método de Fusão. Nanocristais Semimagnéticos de $MnTe$. Caracterização. Absorção Óptica. Fotoluminescência. Microscopia de Força Atômica. Micro-Raman. Ressonância Paramagnética Eletrônica. Absorção de Raios-X. Método $\vec{K} \cdot \vec{p}$.

Abstract

Nanostructures based in Diluted Magnetic Semiconductors (DMS) - also referred as semimagnetic semiconductors – have recently been attracting the interest of the scientific community due to its unique magneto-optical and transport properties. The possibility of manipulating single spins in DMS nanocrystals has recently been studied, making them an interesting physical problem with possible applications in the new field of spintronics. The nanostructures based on semiconductor compounds of the $Pb_{1-x}Mn_xTe$, $Ga_{1-x}Mn_xTe$ and $Cd_{1-x}Mn_xTe$ type are particularly interesting. For a more accurate study of these compounds, for example, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ an analysis of the magnetic and optical properties of $CdTe$ and $MnTe$ is indispensable. The $CdTe$ is a non-magnetic binary system whose properties have been sufficiently analyzed and argued in literature. On the other hand, studies on the properties of the $MnTe$ compound and its nanostructures are scarce or not satisfactorily detailed. The lack of information is particularly critical in the case of nanocrystals based in $MnTe$, owing to the difficulties in applying the techniques and in the growing process. This work report the first successfully growth of $MnTe$ nanocrystals synthesized in a glass matrix $SNAB$ ($SiO_2-Na_2CO_3-Al_2O_3-B_2O_3$) using the fusion method. Measurements of Optical Absorption (AO), Photoluminescence (PL), Raman Spectroscopy (RE), Electronic Paramagnetic Resonance (EPR), Atomic Force Microscopy (AFM), X-ray Absorption Spectroscopy (XAS), and $\vec{K} \cdot \vec{p}$ method have been carried out in order to characterize the produced nanocrystals. The results put in evidence the formation of $MnTe$ nanocrystals produced in glass matrix $SNAB$ by fusion method.

Keywords: Magnetic Materials and Semiconducting Materials. Nanocrystals of $MnTe$; Melting Method. Characterization. Optical Absorption. Photoluminescence. Raman Spectroscopy. Electronic Paramagnetic Resonance. Atomic Force Microscopy. X-ray Absorption Spectroscopy (XAS). $\vec{K} \cdot \vec{p}$ Method.

Sumário

Sumário	I
Lista de Figuras	V
Lista de Tabelas	XIV

Capítulo 1

1 – Introdução.....	1
---------------------	---

Capítulo 2

2 - Fundamentos Teóricos.....	10
2.1 - Estrutura Cristalina dos Sais de Manganês.....	10
2.2 - Estrutura de Bandas dos Sais de Manganês.....	12
2.3 - Confinamento Quântico.....	19
2.4 - Cálculos de Estrutura de Bandas pelo Método $\vec{K} \cdot \vec{p}$	21
2.4.1 - Método $\vec{K} \cdot \vec{p}$	21
2.4.2 - Método $\vec{K} \cdot \vec{p}$ para Bandas Degeneradas.....	25
2.4.3 - Formalismo da Função Envelope.....	29
2.5 - Definição de Vidros.....	34

2.6 - Condições para a Vitrificação.....	35
2.7 - Aspectos Fenomenológicos da Transição Vítrea.....	39
2.8 - Cinética de Crescimentos de Nanocristais.....	43

Capítulo 3

3 - Procedimentos Experimentais e Técnicas de Caracterização.....	50
3.1 - Preparação de Matrizes Vítreas pelo Método de Fusão.....	50
3.2 - Escolha da Matriz Vítrea.....	51
3.2 - O Experimento.....	53
3.4 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	54
3.5 - Absorção Óptica (AO).....	56
3.6 - Fotoluminescência (PL).....	58
3.7 - Microscopia de Força Atômica (AFM).....	61
3.8 - Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS).....	64
3.8.1 Absorção de raios-X em meios condensados.....	68
3.8.2 - Regiões no Espectro de Absorção.....	69

3.8.3 - Região de XANES.....	71
3.8.4 - Região de EXAFS.....	72
3.8.5 - Equação de EXAFS.....	73
3.8.5- Análise dos dados de EXAFS.....	75
3.9 - Espalhamento Raman (ER).....	82
3.10 - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	83

Capítulo 4

4 - Resultados e Discussões.....	88
4.1 - Gráficos de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	89
4.2 - Espectros de Absorção Óptica.....	91
4.3 - Estimativa do Raio Médio.....	95
4.4 - Espectros de Fotoluminescência.....	104

4.5- Microscopia de Força Atômica.....	107
4.6 - Espalhamento Raman.....	116
4.5-Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	123
4.6 - Espectroscopia de Absorção de Raios-X.....	127

Capítulo 5

5 – Conclusões.....	137
5.1 – Perspectivas para Futuros Trabalhos.....	139
Referências Bibliográficas.....	141

Lista de Figuras

- Figura 1.1** - Previsão do número de átomos por “*bits*” de informação para os próximos quatorze anos. 2
- Figura 1.2** - Esquema representativo da manipulação do “*spin*” de um átomo de *Mn*. 4
- Figura 1.3** - Foto de uma máquina de Molecular Beam Epitaxy – *MBE*. 6
- Figura 1.4** - Esquema representativo do Método de Fusão. 7
- Figura 2.1** - Representação esquemática da estrutura cristalina do tipo NaCl **(a)** e células unitárias para as estruturas cristalinas do tipo wurtzita **(b)**, blenda de zinco **(c)** e NiAs **(d)**. 11
- Figura 2.2** - Modelos qualitativos de bandas de energia para: **(a)** *MnO*, *MnS* e *MnSe*; **(b)** *MnSb* e **(c)** *MnTe*. 13
- Figura 2.3** - Diagrama de Estrutura de Bandas de Energia do *MnTe* na fase antiferromagnética, calculada utilizando-se o método *APW*: **(a)** com correção “*warping*” e **(b)** sem correção “*warping*” [30]. 15
- Figura 2.4** - Esquema da Estrutura de Bandas do *MnTe* na estrutura hexagonal do tipo *NiAs* em alguns pontos de interesse, calculada utilizando-se o método *LAPW*. O ponto A corresponde ao ponto de mais alta hibridização. O caráter orbital dominante é representado pela primeira letra e o não dominante pela letra entre parênteses [31]. 16
- Figura 2.5** - Estrutura de Bandas de Energia do: *MnS* **(a)**, *MnSe* **(b)** e *MnTe* **(c)** na fase antiferromagnética. Calculadas utilizando-se do método *LDA + U* [37]. 18

- Figura 2.6** - Funções de Bessel $j_l(x)$ para $l=0, 1$ e 2 . Os três primeiros zeros, em ordem crescente, determinam os três primeiros estados, que corresponderão às funções com $l=0$ ($1s$), $l=1$ ($2p$) e $l=2$ ($3d$). 33
- Figura 2.7** - Representação bidimensional esquemática da estrutura de: (a) um composto cristalino hipotético A_2O_3 ; (b) a forma vítrea do mesmo composto. 36
- Figura 2.8** - Variação na taxa de nucleação I e da taxa de crescimento u como função da temperatura. 39
- Figura 2.9** - Definição de temperatura de transição vítrea T_g . **(a)** Variação do volume específico V (ou Entalpia H) com a temperatura (l : líquido; ls : líquido superesfriado; c : cristal; v : vidro). **(b)** Variação de quantidades derivadas: coeficiente de expansão α (ou calor específico Cp). 40
- Figura 2.10** - Influência da taxa de resfriamento U sobre a posição do ponto de transição vítrea T_g , considerando $U_1 < U_2 < U_3$. 41
- Figura 2.11** - Mudança do volume específica do vidro durante o aquecimento: **(a)** taxa de aquecimento maior que a taxa de resfriamento ($T_m > T_g$), e **(b)** a taxa de aquecimento é menor que a taxa de resfriamento ($T_m < T_g$). 42
- Figura 2.12** - Variação da energia livre ΔG em função do raio (R) dos nanocristais. 45
- Figura 2.13** - Concentração de partículas em função do desenvolvimento do raio dos nanocristais. 46
- Figura 2.14** - Distribuição gaussiana de tamanhos, característica da fase de nucleação **(a)**; distribuição de Lifshitz-Slyozov, característica da fase de coarsening. 48
- Figura 3.1** - **(a)** Forno do DSC com a amostra e a referência, **(b)** Esquema do funcionamento do DSC. 54

- Figura 3.2** - Curva esquemática de *DSC* **(a)** e curva de *DSC* para um vidro qualquer **(b)**. 55
- Figura 3.3** - Representação gráfica dos aspectos fundamentais relacionados ao processo da fotoluminescência. 59
- Figura 3.4** - **(a-d)** Possíveis maneiras para a recombinação radiativa de portadores. **(a)** Recombinação banda a banda; **(b)** Recombinação através de um nível doador (E_d) **(c)** Recombinação através de um nível aceitador (E_a); **(d)** Recombinação não-radiativa através de um nível intermediário (E_i). 60
- Figura 3.5** - **(a-d)** Possíveis maneiras para a recombinação radiativa de portadores. **(a)** Recombinação banda a banda; **(b)** Recombinação excitônica (E_x); **(c)** Recombinação através de um nível doador (E_d) **(d)** Recombinação através de um nível aceitador (E_a); **(e)** Recombinação não-radiativa através de um nível intermediário (E_i). 61
- Figura 3.6** - Representação esquemática do *AFM*. 62
- Figura 3.7** - Força interatômica versos distância agulha amostra. 63
- Figura 3.8** - Seção de choque por um átomo hipotético em função da energia do fóton incidente. 65
- Figura 3.9** - Efeito Fotoelétrico, os raios-X são absorvidos pelo átomo e o elétron é promovido. 65
- Figura 3.10** - Medidas de absorção de raios-X. 66
- Figura 3.11** - Espectro de absorção de raios-x em torno da borda *K* do *As* a 500°C por (a) 3, (b) 5 e (c) 12 horas. 67
- Figura 3.12** - Espectro de Absorção por um átomo isolado. A absorção decresce monotonicamente após a borda de absorção. 68

- Figura 3.13** - Espectro de Absorção por um átomo com vizinhos. Devido aos efeitos de interferência da função de onda do fotoelétron criado, com o retroespalhamento dessa função de onda pelos vizinhos, logo após a borda surgem oscilações no espectro de absorção. **68**
- Figura 3.14** - Comparação entre as regiões de *EXAFS* para energias acima de E_c e *XANES*, para energias abaixo E_c . As curvas pontilhadas são as funções de onda do fotoelétron emitido. **70**
- Figura 3.15** - O livre caminho médio dos elétrons em um meio condensado depende da energia e praticamente independe do material, seguindo uma “curva universal”. Na região de *EXAFS* (50 a 1000 eV) o livre caminho médio do fotoelétron é de apenas alguns Å, o que confere à técnica sua característica de sonda local. **71**
- Figura 3.16** - Exemplo de ajuste de μ_0 na região de pré-borda utilizando como curva de ajuste a função de Victoreen estendida para todo o intervalo medido. μ_0 dado pela curva ajustada, é então subtraída do sinal total. **75**
- Figura 3.17** - Espectro de absorção normalizado do *GaAs* (borda *K* do *Ga*-10367eV). μ_α absorção devido unicamente à excitação de elétrons da borda *K* do gálio. A curva indicada por μ é o espectro medido. **76**
- Figura 3.18** - Espectros de absorção das oscilações de *EXAFS* ilustrando a mudança da dependência do espectro de função da energia do fóton **(a)** para função do módulo do vetor de onda do fotoelétron **(b)**. **77**
- 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. **78**

- Figura 3.20** - Sinal de *EXAFS* isolada através do processo de transformada de Fourier inversa. **80**
- Figura 3.21** - Representação esquemática do processo de espalhamento Raman Stokes **(a)** e Anti-Stokes **(b)**. **82**
- Figura 3.22** - Níveis de energia de um spin eletrônico submetido a um campo magnético $\vec{H}$. **85**
- Figura 3.23** - Montagem experimental para espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica. Amplificador Lock-in **(1)**, eletroímã **(2)**, Klystron **(3)**, guia de onda **(4)**, freqüencímetro **(5)**, fonte **(6)**, microcomputador **(7)** e cavidade ressonante **(8)**. **87**
- 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)**. **90**
- 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. **91**
- 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°C durante 9 horas. **92**
- 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. **93**

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 ($\hat{e}_+$). **101**

Figura 4.5 (b) - 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 esquerda ($\hat{e}_-$). **102**

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 ($\hat{e}_z$). **103**

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. **105**

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. **106**

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. **107**

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. **108**

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)**. 109

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)**. 110

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)**. 111

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)**. 112

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)**. 113

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)**. 114

- Figura 4.16** - Gráfico representativo do aumento da densidade superficial dos nanocristais de $MnTe$ em função do aumento do tempo de tratamento térmico. 115
- Figura 4.17** - Espectros micro-Raman obtidos a temperatura ambiente da matriz vítrea $SNAB$ dopada com átomos de Mn e Te tratada isotermicamente a $550^{\circ}C$ durante 3 horas. Microfotografia da região selecionada ampliada 100 vezes (a), região sem nucleações espectro (b), regiões com nucleações espectro (c) e (d). 118
- Figura 4.18** - Espectros micro-Raman obtidos a temperatura ambiente da matriz vítrea $SNAB$ dopada com átomos de Mn e Te tratada isotermicamente a $550^{\circ}C$ durante 6 horas. Microfotografia da região selecionada ampliada 100 vezes (a), região sem nucleações espectro (b), regiões com nucleações espectro (c). 119
- Figura 4.19** - Espectros micro-Raman obtidos a temperatura ambiente da matriz vítrea $SNAB$ dopada com átomos de Mn e Te tratada isotermicamente a $550^{\circ}C$ durante 9 horas. Microfotografia da região selecionada ampliada 100 vezes (a), região sem nucleações espectro (b), regiões com nucleações espectro (c) e (d). 120
- Figura 4.20** - Espectros micro-Raman obtidos a temperatura ambiente da matriz vítrea $SNAB$ dopada com átomos de Mn e Te tratada isotermicamente a $550^{\circ}C$ durante 12 horas. Microfotografia da região selecionada ampliada 100 vezes (a), região sem nucleações espectro (b), regiões com nucleações espectro (c). 121
- 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 $550^{\circ}C$ durante 3 (c), 6 (d), 9 (e) e 12 (f) horas. 123

- Figura 4.22** - Foto da Linha D04B-XAS: Espectroscopia de absorção de Raios-X. 126
- Figura 4.23** - Processo de produção de fótons de Fluorescência. 127
- 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. 128
- Figura 4.25** - Espectro de absorção de raios-X obtido do padrão cristalino. 129
- Figura 4.26** - Espectro EXAFS calculado **(a)** e sua Transformada de Fourier **(b)** do composto telureto de manganês cristalino. 131
- 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)**. 132
- 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°C durante 3, 6, 9 e 12 horas. 134
- 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. 135

Lista de Tabelas

TABELA 2.1 - Relação entre Estrutura Cristalográfica e “Gap” de Energia do <i>MnTe</i> .	17
TABELA 2.2 - Propriedades dos Formadores de Vidros.	37
TABELA 3.1 - Matrizes Vítreas sintetizadas para o crescimento de nanocristais de <i>MnTe</i> .	51
TABELA 3.2 - Propriedades dos compostos constituintes da matriz.	52
TABELA 3.3 - Parâmetros característicos dos elétrons livres desemparelhados.	86
TABELA 4.1 -Valores de T_g obtidos através de calorimetria diferencial de varredura.	89
TABELA 4.2. Resultados das medidas de fluorescência mostrando a porcentagem em massa dos compostos constituintes da matriz vítrea dopada após fusão.	117
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).	126
TABELA 4.3 (b) - Sumário dos intervalos de varredura utilizados na medidas de absorção de raios-X na borda K do Mn (6540 eV).	127

Capítulo 1

Introdução

Este trabalho de dissertação trata-se de um tema de grande interesse no campo da ciência de materiais: a fabricação de novos materiais nanoestruturados com potenciais aplicações em nanotecnologia. Nanotecnologia é o conjunto de ações de pesquisa, desenvolvimento e inovação que são obtidas graças às especiais propriedades da matéria organizada a partir de estruturas de dimensões nanométricas. Tais propriedades foram intuídas há dois séculos, tendo sido extensamente exploradas em algumas tecnologias bem estabelecidas. No entanto, o desenvolvimento científico na área é muito recente, sendo que o domínio científico e tecnológico em escala nanométricas está passando por um surto de crescimento, graças a novas ferramentas de pesquisa e a evoluções experimentais e teóricas. Disto resultam novos produtos e processos industriais em um ritmo extremamente acelerado. Estão surgindo classes inteiramente novas de dispositivos e sistemas nanofabricados. Esta nova situação parece indicar um novo salto no desenvolvimento tecnológico, porque oferece oportunidades científicas e industriais que eram impensáveis até o momento.

Os chamados materiais nanoestruturados são assim denominados em virtude das dimensões dos blocos constituintes, da ordem de alguns nanômetros ou mesmo décimos de nanômetros. De uma forma mais geral, qualquer material que contenha partículas, filamentos ou camadas com dimensões de 1 a 100 nanômetros são considerados nanoestruturados. Nestes sistemas o número de elétrons e o potencial de confinamento podem ser controlados artificialmente. O confinamento espacial, discretiza os níveis de energia, realça as interações Coulombiana e as forças de oscilador das transições ópticas além de influenciar fortemente as propriedades ópticas lineares e não-lineares [1]. Esses nanomateriais mostram um grande

potencial para aplicações tecnológicas tais como lasers, moduladores ópticos, equipamentos de chaveamento óptico, processamento de sinais e até mesmo o computador quântico. Computadores quânticos ainda não existem, mas já se sabe que eles poderão quebrar todos os esquemas conhecidos de criptografia hoje utilizados na Internet. Portanto, quando os computadores quânticos puderem ser realmente construídos, eles deverão ter um impacto tão grande na tecnologia quanto teve o transistor. Sabe-se que os elétrons têm uma propriedade conhecida como "*spin*", que a depender da sua orientação magnética devido sua natureza quântica pode assumir uma de duas direções - para baixo ou para cima. Essa propriedade permite que o "*spin*" seja utilizado como um "*bit*" quântico ou um "*qubit*" em um computador quântico. A capacidade de se confinar elétrons individuais, ao invés de nuvens de elétrons, como na tecnologia atual dos computadores, é essencial para o funcionamento de um computador quântico.

Por isso, embora atualmente a pesquisa desenvolve-se em torno da busca de: novas propriedades; na otimização daquelas já conhecidas; na compreensão e controle dos processos de produção de novos materiais nanoestruturados e na busca de novas aplicações tecnológicas a tendência geral é a de reduzir ao máximo a dimensão dos sistemas físicos. Por exemplo, em 1970, Gordon Moore [2], um dos fundadores da empresa fabricante de microprocessadores Intel, percebeu que havia um crescimento muito rápido no número de componentes por unidade de volume nos chips ao longo dos anos e, conseqüentemente, uma redução no "tamanho físico" dos "*bits*". Traduzindo em números de átomos necessários para representar um "*bit*" de informação, pode-se ter uma idéia dessa redução: em 1950 eram necessários cerca de 10^{19} átomos para representar um "*bit*". Atualmente são "apenas" cerca de 10^9 , uma redução de 10 ordens de magnitude. Se se aplica a Lei de Moore e se faz uma projeção sobre os próximos vinte anos, o resultado é algo surpreendente: em 2020, um "*bit*" de informação será representado por apenas 1 único átomo (veja a Figura 1.1).

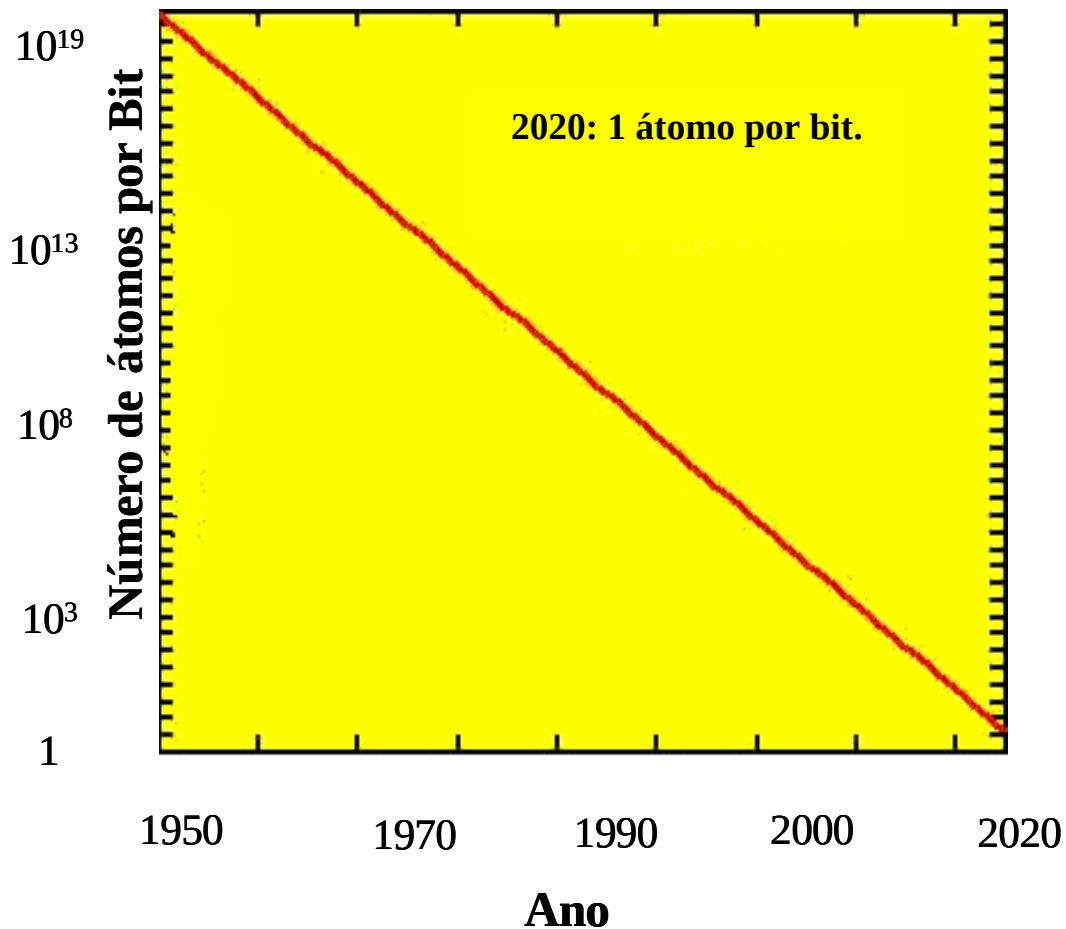


Figura 1.1- Previsão do número de átomos por bits de informação para os próximos quatorze anos.

Recentemente, cientistas da *IBM* conseguiram medir a energia requerida para inverter a orientação magnética de um único átomo de manganês (*Mn*) [3]. Esta é uma propriedade magnética fundamental, cujo conhecimento é um dentre aqueles necessários para tornar realidade uma série de promessas tecnológicas, como o computador quântico, a spintrônica e uma série de avanços na atual microeletrônica. Isso faz dos sistemas que contém átomos de *Mn* um problema físico interessante e com possíveis aplicações, principalmente no campo da spintrônica [4,5]. A nova técnica é uma versão magnética de uma outra, que responde pelo extenso nome de espectroscopia de tunelamento eletrônico inelástico. No experimento, os cientistas primeiro colocaram um átomo de manganês sobre uma superfície e utilizaram um forte campo magnético para orientar seu “*spin*”. A seguir, eles posicionaram a ponta não-magnética da agulha de um microscópio de tunelamento (*STM*) acima do átomo (ver Figura 1.2). Aplicando uma tensão à agulha, os elétrons foram forçados a fluir, ou “tunelar”, da agulha para o átomo magnético. Na maior parte do tempo, os elétrons passam direto através

do átomo. Entretanto, se a voltagem é forte o suficiente, alguns elétrons podem transferir energia para o átomo, causando uma inversão do “*spin*”, o que faz com que o fluxo de elétrons se amplie. Medindo a voltagem na qual o fluxo de elétrons começa a aumentar, os cientistas puderam determinar com precisão a energia exigida para inverter o “*spin*”. Agora os cientistas pretendem verificar como se comportam as propri-

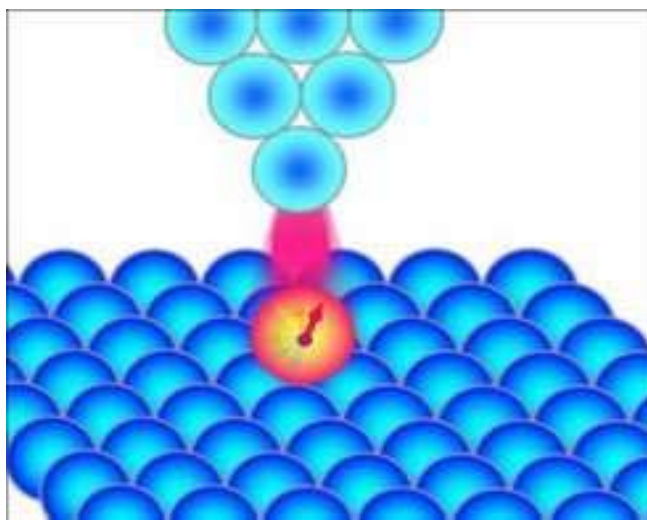


Figura 1.2- Esquema representativo da manipulação do spin de um átomo de Mn [3].

-idades magnéticas de pequenos grupos de átomos, reunidos em diversas geometrias. A pesquisa foi publicada na revista Science e é assinada por Andreas Henrich, Jay A. Gupta, Christopher P. Lutz e Donald M. Eigler.

Dentro desse contexto, nanoestruturas baseadas em Semicondutores Magnéticos Diluídos - (DMS) tem despertado o interesse da comunidade científica devido as suas singulares propriedades magneto-ópticas e de transporte [6-10]. A característica mais relevante desses compostos é a presença de uma interação de troca entre o subsistema eletrônico e elétrons provenientes das camadas parcialmente preenchidas *d*- ou *f*- dos íons magnéticos que constituem os DMS. Esta interação de troca possibilita o controle das propriedades elétricas e ópticas através de campos magnéticos externos em regimes dificilmente alcançados em outro tipo de materiais. As nanoestruturas baseadas em compostos semimagnéticos do tipo $Cd_{1-x}Mn_xTe$ são de particular interesse, em que uma análise das propriedades magnéticas e magneto-ópticas dos materiais base *CdTe* e *MnTe* é indispensável para um estudo mais rigoroso do sistema $Cd_{1-x}Mn_xTe$. O *CdTe* é um sistema binário semicondutor não-magnético cujas propriedades tem sido bastante analisadas e discutidas na literatura [11, 12] . Por outro lado, estudos sobre as propriedades do composto semicondutor magnético *MnTe* e suas nanoestruturas são escassos ou pouco detalhados. A falta de informação é particularmente crítica no caso de nanocristais ou pontos quânticos baseados em *MnTe*, devido, principalmente, as dificuldades na aplicação de técnicas e processos de crescimento [13].

Dentre as técnicas de crescimento empregadas na síntese de nanoestruturas de *MnTe*, tais como poços e pontos quânticos, a que tem obtido maior sucesso é o crescimento epitaxial por feixes moleculares “*Molecular Beam Epitaxy – (MBE)*” [14]. Este é um processo de crescimento que envolve a reação de um ou mais feixes térmicos de átomos ou moléculas com uma superfície monocristalina, sob condição de ultra-alto-vácuo. Em linhas gerais, o crescimento de materiais por *MBE* ocorre da seguinte maneira [15]: elementos ultra puros que originarão o material desejado, são colocados em cadinhos, que por sua vez estão em fornos (células de efusão) e são aquecidos a determinadas temperaturas. A temperatura de cada forno é escolhida de tal forma que as pressões de vapor dos materiais sejam suficientemente altas para a geração de feixes moleculares térmicos por evaporação livre. Os fornos são arranados de modo que a porção central da distribuição dos fluxos do feixe de cada forno intercepte o substrato. O substrato por sua vez é mantido a uma determinada temperatura chamada de temperatura de crescimento. Escolhendo-se temperaturas apropriadas dos fornos e do substrato, compostos epitaxiais com a composição química desejada podem ser obtidos. Um controle adicional sobre o processo de crescimento é obtido através de obturadores individuais interpostos entre cada forno e o substrato. A operação destes obturadores pode ser executada por um computador, permitindo interrupções abruptas ou liberações de cada fluxo de feixes para o substrato. Este processo todo ocorre na câmara de crescimento, que está a uma pressão menor que 10^{-7} torr. Esta pressão equivale a um livre caminho médio de aproximadamente 50 metros, ou seja, o comportamento das moléculas e átomos nesta situação é completamente determinado pelas colisões superficiais, podendo-se desprezar interações partícula-partícula na câmara de crescimento. Embora a qualidade das amostras crescidas por *MBE* seja geralmente melhor do que as obtidas por outras técnicas convencionais, o elevado custo operacional deste procedimento de síntese foi uma das motivações para a busca de processos de crescimento alternativos pouco explorados em materiais magnéticos e semimagnéticos. A Figura 1.3 mostra a foto de uma máquina de *MBE*, através da qual pode se ter uma idéia da complexidade e custo de operação exigida no crescimento de materiais por meio desta técnica.



Figura 1.3- Foto de uma máquina de Molecular Beam Epitaxy –(MBE).

Dentre os processos alternativos pouco explorados na síntese de nanomateriais semimagnéticos, diversos métodos apresentados na literatura disputam entre si: Coloidal; Sol Gel; RF-Sputtering e o Método de Fusão. Neste trabalho, para a formação de nanocristais de *MnTe* foi escolhido o método de fusão. Pois, dentro da realidade tecnológica e econômica em que se insere o Brasil, a nanofabricação de novos materiais semicondutores magnéticos pelo método de fusão oferece grandes vantagens em comparação às técnicas de maior nível de sofisticação, por se tratar de um processo relativamente simples e acessível a diversos grupos. Basicamente, a síntese de nanocristais pelo método de fusão pode ser descrito do seguinte modo: em primeiro lugar escolhe-se uma matriz vítrea como hospedeira; a qual é então dopada com os compostos precursores do nanocristal desejado. A dissolução dos respectivos componentes se dá através da fusão, após a qual se verte o “melt”¹ sobre uma superfície à baixa temperatura, proporcionando-se um resfriamento rápido. Esse processo de resfriamento rápido de um material inicialmente fundido, conhecido como “*splat cooling*”, previne a cristalização do vidro e evita, ou reduz significativamente, a formação descontrolado de agregados durante a fase de resfriamento. Como resultado obtém-se uma amostra vítrea dopada com íons. O crescimento de nanocristais ocorre por tratamentos térmicos, posteriores,

¹ Líquido constituído pelos componentes da matriz vítrea e os constituintes dos nanocristais

que visam fornecer energia aos íons precursores dos compostos desejados, para que se difundam e formem nanocristais. Dois parâmetros são de extrema importância, nessa etapa: o tempo e a temperatura de tratamento, pois através deles pode-se ter um controle do tamanho de nanocristais. A Figura 1.4 ilustra o esquema representativo das etapas do método de fusão descritas acima.

Método de Fusão



Figura 1.4 - Esquema representativo do Método de Fusão.

Mais especificamente, esta dissertação de mestrado dedicou-se a síntese e caracterização de nanocristais semicondutores e magnéticos de telureto de manganês - (*MnTe*) em vidros óxidos pelo método de fusão. Pelo menos até onde se conhece na literatura, esta foi a primeira vez que nanocristais de *MnTe* foram crescidos em matrizes vítreas pelo método de fusão. O estudo das propriedades de tais sistemas é importante não apenas do ponto de vista básico, mas também aplicado, sobretudo para o direcionamento e otimização dos processos e procedimentos de preparação desses nanomateriais.

A síntese desse sistema foi realizada no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS). O LNMIS possui uma relevante experiência em síntese e caracterização de nanocristais semicondutores em matrizes vítreas, dando, particular ênfase a materiais dos grupos II-VI. A pesquisa com novos materiais nanoestruturados sintetizados através do método de fusão neste laboratório iniciou-se no ano de 2000, publicando-se os primeiros trabalhos sobre pontos quânticos de *PbS*, *PbSe* e *CdS_xSe_{1-x}* em vidros óxidos [16-20]. Por outro lado, a síntese de nanoestruturas de *MnTe* pelo método de fusão uma vez que ainda não tinha sido realizada por nenhum grupo representou um desafio. Sendo deste ponto de vista um problema físico de grande relevância e interesse, bem como sob a óptica da possibilidade de analisar diversas propriedades magneto-ópticas, atualmente, pouco exploradas nesses sistemas de dimensão reduzida.

Baseado nos objetivos propostos nesse trabalho, a estrutura dessa dissertação foi organizada da seguinte forma: na introdução é discutido o contexto particular em que esta pesquisa se enquadra a partir do qual se justifica a importância e motivação, tanto do ponto de vista tecnológico quanto do ponto de vista de física básica, em sintetizar novos materiais nanoestruturados. Bem como o pioneirismo na formação dos nanocristais de *MnTe* por meio do método de fusão que consiste em uma técnica alternativa de crescimento de nanomateriais relativamente barata. No capítulo 2, são apresentados os fundamentos teóricos utilizados para estudar e compreender as propriedades físicas dos sistemas sintetizados. Nele são discutidas as possíveis estruturas cristalinas em que os sais de manganês podem se cristalizar; as tentativas da literatura em entender a complexa estrutura de bandas do *MnTe*; os fundamentos do método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ e os mecanismos de formação de nanocristais em matrizes vítreas. No capítulo 3, denominado Procedimentos Experimentais e Técnicas de Caracterização, são apresentados os processos de preparação e escolha da matriz vítrea utilizada na formação dos nanocristais de *MnTe* além de descrever em detalhes o experimento que viabilizou sua síntese e os fundamentos das principais técnicas experimentais utilizadas para caracterizá-los. O

capítulo 4, é dedicado a discussão dos resultados obtidos dos sistemas em estudo no qual 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 o desenvolvimento dos nanocristais de *MnTe*. Discute-se os resultados de espectroscopia de absorção óptica e fotoluminescência que sugerem a presença dos nanocristais de *MnTe* na matriz *SNAB* e sua estrutura cristalográfica hexagonal do tipo *NiAs*. É importante salientar que nessa fase cristalina o *MnTe* é antiferromagnético com Temperatura de Néel² relativamente alta (310 K) [21]. E sabe-se que as propriedades antiferromagnéticas são agora bastantes bem vindas, em vista da possibilidade do seu uso em dispositivos spintrônicos de seleção, como por exemplo, “*spin valves*” [22]. Faz-se a estimativa do raio médio dos nanocristais de *MnTe* calculando o coeficiente de absorção óptica utilizando-se do método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ para obter a função envelope do elétron e buraco. Mostram-se as imagens de microscopia de força atômica que possibilitaram verificar que a superfície da matriz *SNAB* dopada possui uma densidade de nanocristais que aumenta significativamente com o aumento do tempo de tratamento térmico. Relata-se resultados de espectroscopia micro-Raman mostrando o modo vibracional do composto *MnTe* além dos modos característicos dos demais constituintes do material. Apresentam-se espectros de ressonância paramagnética eletrônica que fornecem informações a cerca das propriedades magnéticas do sistema em estudo. E na parte final desse 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 a caracterização estrutural local desses átomos na matriz vítrea *SNAB*. Finalmente, no capítulo 5, apresentam-se as conclusões gerais e perspectivas para futuros trabalhos desta dissertação de mestrado.

² A **Temperatura de Néel** corresponde à temperatura a partir da qual um material transita da fase antiferromagnética para a fase paramagnética.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

Neste capítulo são apresentadas as possíveis estruturas cristalinas em que os sais de manganês podem se cristalizar. No item 2.2 relata-se os esforços da literatura em entender a complexa estrutura de bandas do *MnTe*. Em seguida são apresentados os fundamentos do método $\vec{K} \cdot \vec{p}$ e a cinética de crescimento de nanocristais em matrizes vítreas.

2.1 – Estrutura Cristalina dos Sais de Manganês

Os compostos binários calcogenetos de manganês MnB^{VI} ($\text{B}^{\text{VI}}=\text{O}$, S, Se e Te), também conhecidos como sais de manganês fazem parte do grupo VI B-VI A. O *MnO*, *MnS* e *MnSe* possuem estrutura cristalina mais estável do tipo *NaCl*, ou seja, duas redes do tipo cúbica de face centrada (fcc) deslocadas de meio parâmetro de rede ao longo da aresta. Entretanto, quando sintetizados a alta temperatura, o *MnS* e *MnSe* podem também cristalizar-se na estrutura wurtzita [23], a qual consiste em duas redes hexagonal compacta interpenetrantes, uma contendo o cátion e a outra o ânion. Diferentemente desses três calcogenetos, a fase cristalina mais estável do *MnTe* é a hexagonal do tipo *NiAs* [24]. Contudo este também pode apresentar-se na estrutura do tipo *NaCl* para $T > 1040^\circ\text{C}$ [25, 26] ou ainda na estrutura blenda de zinco. O *MnTe* na estrutura blenda de zinco era considerado um composto hipotético até 1989, quando Durbin *et al* [27] o cresceu pela primeira vez em

forma de filmes e poços quânticos por meio de *MBE*. A Figura 2.1 ilustra as possíveis estruturas cristalográficas que os referidos materiais podem assumir.

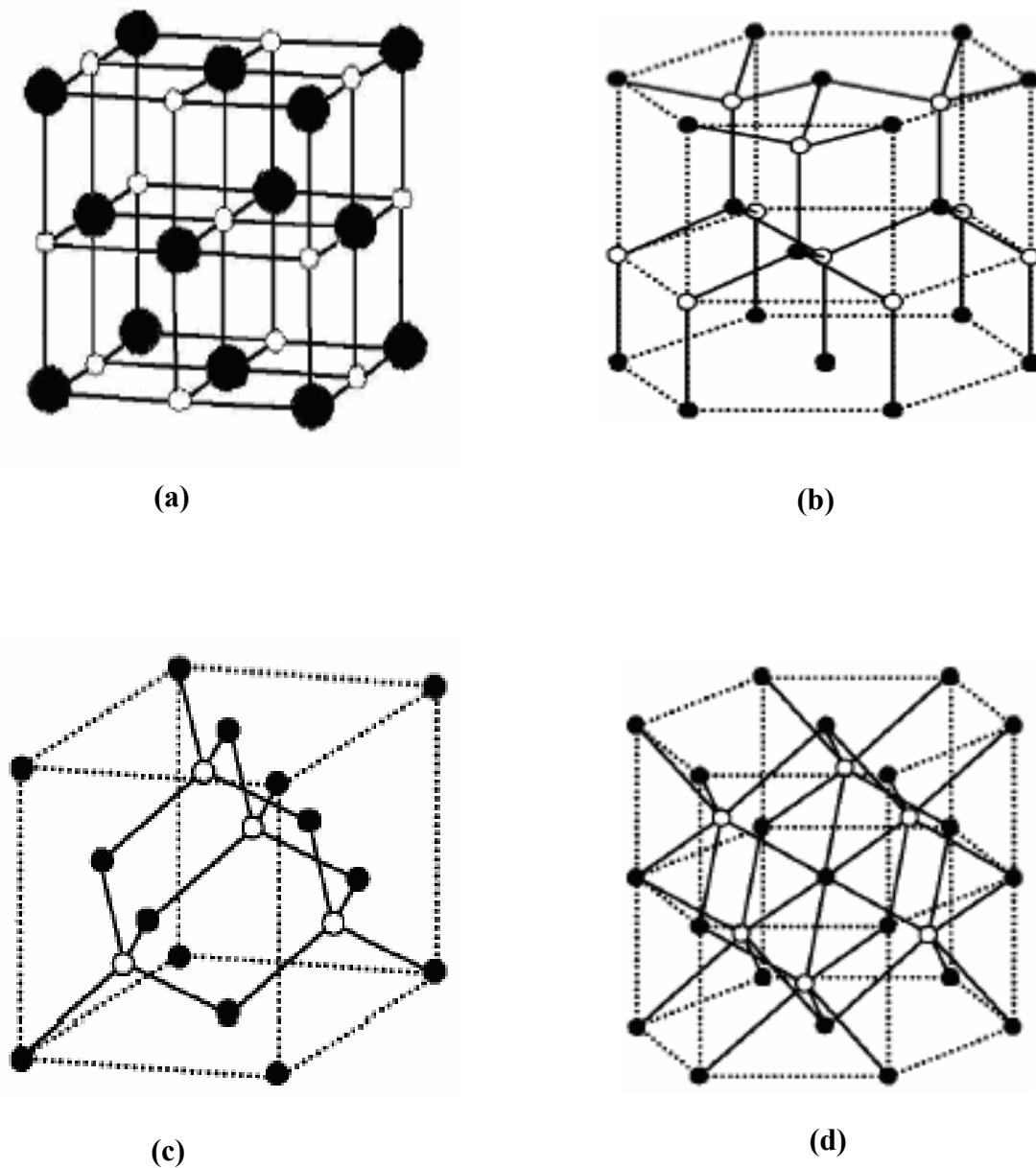


Figura 2.1- Representação esquemática da estrutura cristalina do tipo NaCl (a) e células unitárias para as estruturas cristalinas do tipo wurtzita (b), blenda de zinco (c) e NiAs (d).

O conhecimento da estrutura cristalina assumida pelo material é extremamente importante, já que esta influência em certas propriedades do material. Como exemplo, pode-se

citar que o MnO , MnS e o $MnSe$ que geralmente se cristalizam na estrutura do tipo $NaCl$ possuem alta resistividade (da ordem de 10^3 - $10^6 \Omega cm$) sendo, portanto, compostos isolantes; enquanto que o $MnTe$ que possui estrutura cristalina mais estável do tipo $NiAs$ possui baixa resistividade entre 0,1 a 1,0 Ωcm o que faz dele um composto semiconductor [28].

2.2 – Estrutura de Bandas dos Sais de Manganês

A estrutura de bandas contém a maioria das informações relevantes sobre o sistema e define uma série de parâmetros, tais como: energia do “gap”; massas efetivas; fator giromagnético, resistividade e etc, essenciais para caracterizar o material e para a fabricação de possíveis dispositivos obtidos a partir deste. Poucos cálculos de estrutura eletrônica têm sido realizados nos sais de manganês. *Allen et al* [23] descreveu o primeiro modelo qualitativo de estrutura de bandas deste grupo. A Figura 2.2 ilustra o esquema qualitativo de estrutura de bandas para: (a) MnO , MnS e $MnSe$; (b) $MnSb$ e (c) $MnTe$ criado por *Allen et al*. Neste modelo considerando primeiramente os isolantes MnO , MnS e $MnSe$ Figura 2.2 (a) o estado de oxidação do cátion é 2+. O Mn da banda $3d$ contendo $5e^-$ estão energeticamente isolados e com spin polarizado de forma que cada sítio de Mn possui um momento magnético igual a $5\mu_B$. O “splitting” e o momento persistem acima da Temperatura de Néel. A absorção óptica neste grupo foi interpretada como sendo a transição entre a banda p e a banda vazia $3d$ acima. O “gap” de energia diminui do MnO para $MnSe$ e é maior do que 2,1 eV nestes materiais. Por outro lado, a Figura 2.2 (b) mostra o modelo de níveis de energia para o composto metálico $MnSb$. O mais importante neste caso é o forte “overlap” das bandas e a posição do Nível de Fermi, que fazem dele um metal. Já a Figura 2.2 (c) que representa o modelo de níveis de energia do $MnTe$ deve ser analisado tanto do ponto de vista de transição entre bandas, como no primeiro caso, como do ponto de vista do “overlap” entre as bandas $p-d$. Segundo *Allen et al* a banda de valência do $MnTe$ é constituída pelo $Te-5p + Mn-3d (\uparrow)$ com estado de “spin-up” ($\uparrow$) (spin para cima) e a banda de condução por $Mn-3d (\downarrow)$ com estado de “spin-down” ($\downarrow$) (spin para baixo) + $Mn-4s$. Sendo o “gap” direto medido por ele igual 1,3 eV.

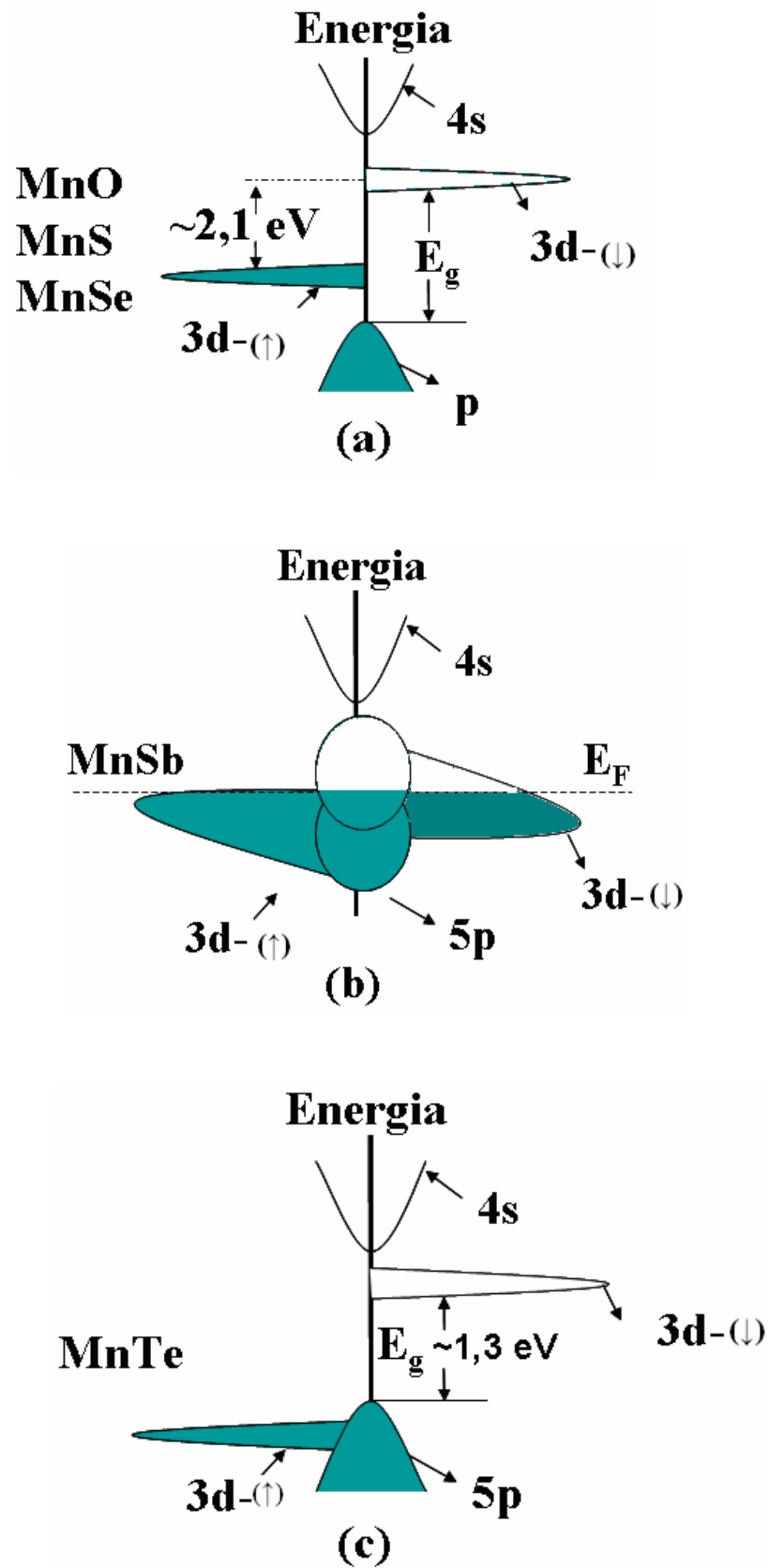
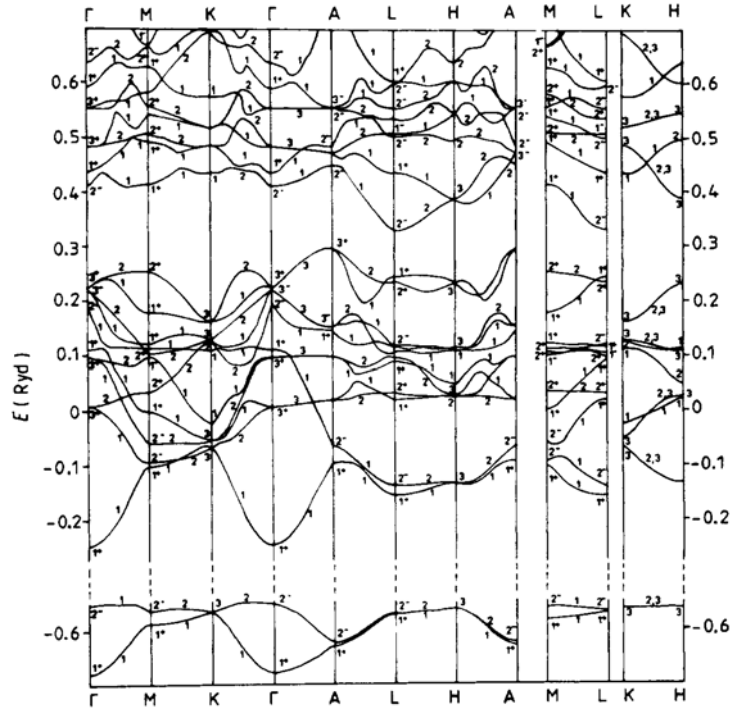
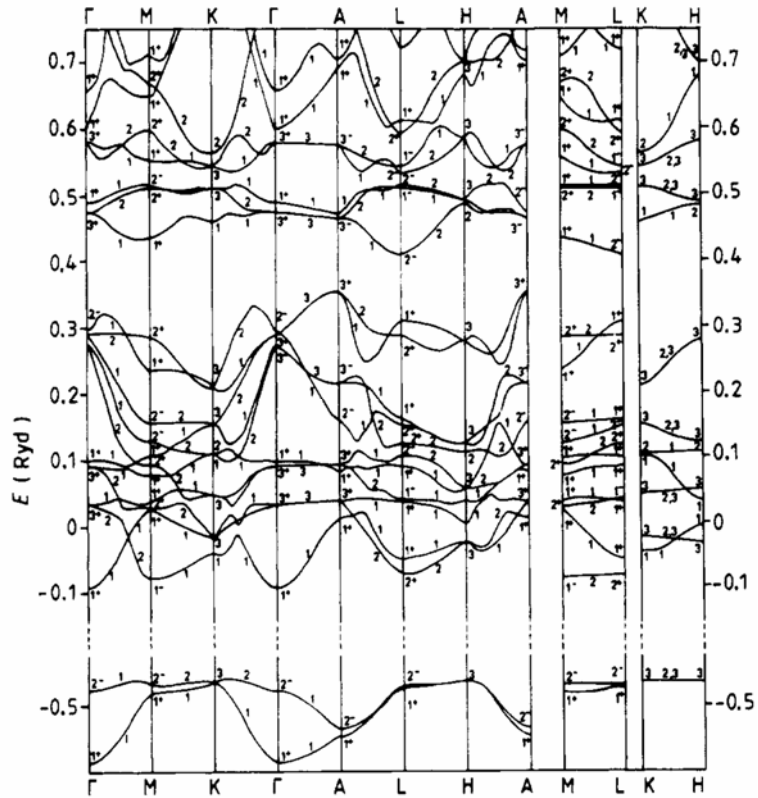


Figura 2.2- Modelos qualitativos de bandas de energia para: (a) MnO, MnS e MnSe; (b) MnSb e (c) MnTe.

O valor do “gap” determinado por Allen *et al* foi utilizado em dois cálculos de estruturas de bandas, desenvolvidos por Sandratskii *et al* [29] e Podògorny e Oleszkiewicz [30]. Ambos fornecem resultados análogos e confirmam a validade do modelo qualitativo de estruturas de bandas do *MnTe* descrito anteriormente. De acordo com eles, o máximo da banda de valência (MBV) está localizado no ponto *A* na primeira zona de Brillouin e o mínimo da banda de condução (MBC) nas proximidades do ponto *L* (ver Figura 2.3). Ademais ambos verificaram um gap indireto no ponto *L*, com uma energia de 0,8 eV (Sandratskii *et al*), 0,35 (Podògorny e Oleszkiewicz) com correção “warping” e sem correção “warping” 0,8 eV. Para Sandratskii *et al* a banda de valência possui um forte caráter de hibridização *p-d* e uma interação de troca de aproximadamente igual a 4 eV. Diferentemente, Podògorny e Oleszkiewicz encontraram uma forte hibridização *s-p* na banda de condução e uma alta energia de separação no *Mn* de 6 eV. Atribui-se essa discrepância ao alto momento magnético adotado para o *Mn* ($5\mu_B$ ao invés de $4,75\mu_B$ adotado por Sandratskii). A estrutura de bandas do *MnTe* na fase antiferromagnética traçada por Podògorny e Oleszkiewicz está representada na Figura 2.3. A Figura 2.3 (a) apresenta a banda de energia calculada com correção “warping” e a Figura 2.3 (b) sem correção “warping”. O diagrama mostra as complicadas 13 faixas na banda de valência e diversas faixas na banda de condução. As duas faixas inferiores da banda de valência provêm do $Te^{2-}5s$. Estas estão separadas das 11 faixas correspondentes da banda *p-d*, constituídas por seis $Te^{2-}5p$ e cinco $Mn^{2+}3d$ com spin para cima. Conforme citado anteriormente o esquema mostra que o MBC está situado na vizinhança do ponto *L* e separado da banda de valência por um gap direto de aproximadamente 1,3 eV e que o MBV localiza-se no ponto *A*. O gap indireto vale 0,8 eV e 0,35 eV, respectivamente, com e sem correção “warping”. A banda de condução é uma mistura de estados *4s* e *3d* do Mn^{2+} com spin para baixo, em concordância com o modelo qualitativo para a estrutura de banda do *MnTe* proposto por Allen *et al*.



(a)



(b)

Figura 2.3- Diagrama de Estrutura de Bandas de Energia do MnTe na fase antiferromagnética, calculada utilizando-se o método APW: (a) com correção “warping” e (b) sem correção “warping” [30].

O primeiro cálculo *ab initio* auto-consistente desenvolvido para obter a energia total e a estrutura de bandas do *MnTe* foi realizado por Wei and Zunger [31]. A Figura 2.4 mostra um esquema para estrutura de bandas em alguns pontos de interesse. Nela pode-se observar o “gap” indireto de -0,19 eV, o início do MBV localizado no ponto *A* e o MBC situado no ponto *L*, o que concorda com os cálculos anteriores. Por outro lado, um “gap” de energia de 0,21 eV foi encontrado no ponto *A*. A energia de separação entre os estados ocupados *Mn-3d* e os estados desocupados *Mn-3d* no fundo da banda de condução é de 4 eV. A separação das bandas do *Mn* bem como o gap de energia foi encontrado introduzindo um momento magnético de $4,07\mu_B$ no cálculo. Uma ligeira diminuição no gap de energia foi encontrada ao assumir um momento magnético maior. Para $\mu=5,5$ a energia do “gap” indireto e direto vale 0,3 e 0,7 eV, respectivamente. No ponto *A*, os estados *p* com simetria 3^+ (simetria 3^-) são elevados (abaixados) pela banda de condução vazia com estados *Mn-3^-* e a banda de valência é ocupada com estados *Mn-3^+*. Segundo este autor, isso explica porque o MBV ocorre no ponto *A* e porque o gap direto do *MnTe* na estrutura hexagonal do tipo *NiAs* é menor do que na estrutura blenda de zinco.

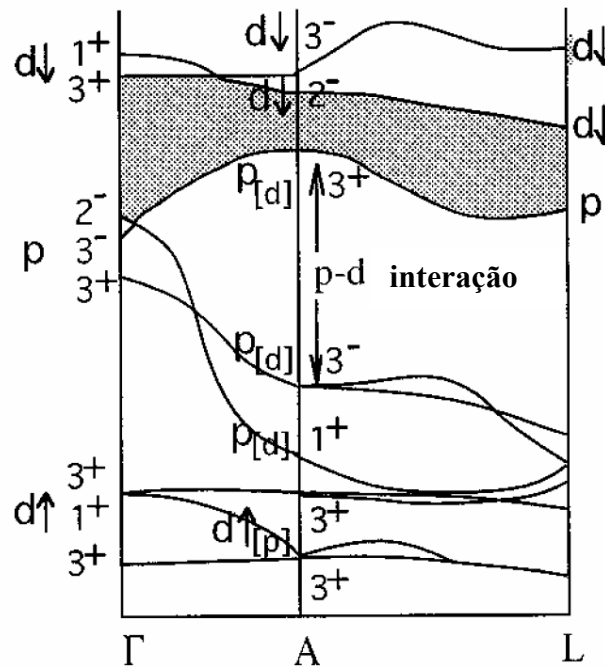


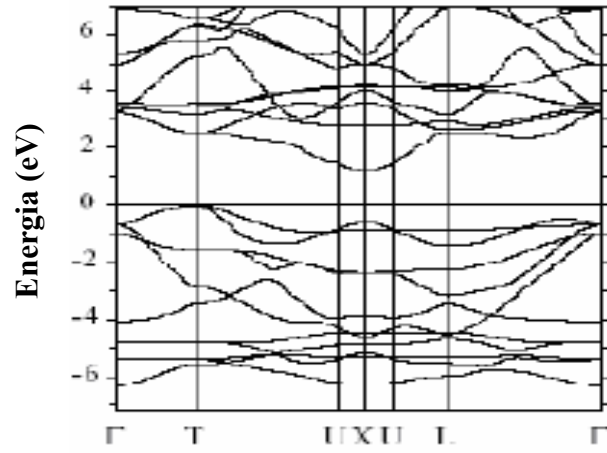
Figura 2.4- Esquema da Estrutura de Bandas do *MnTe* na estrutura hexagonal do tipo *NiAs* em alguns pontos de interesse, calculada utilizando-se o método LAPW. O ponto *A* corresponde ao ponto de mais alta hibridização. O caráter orbital dominante é representado pela primeira letra e o não dominante pela letra entre parênteses [31].

A fim de salientar a diferença entre o gap de energia do *MnTe* na estrutura cristalina hexagonal do tipo *NiAs* e na estrutura “blenda de zinco” reúne-se na Tabela 2.1, segundo diversos autores, a estrutura cristalográfica e sua correspondente energia do “gap” (E_g).

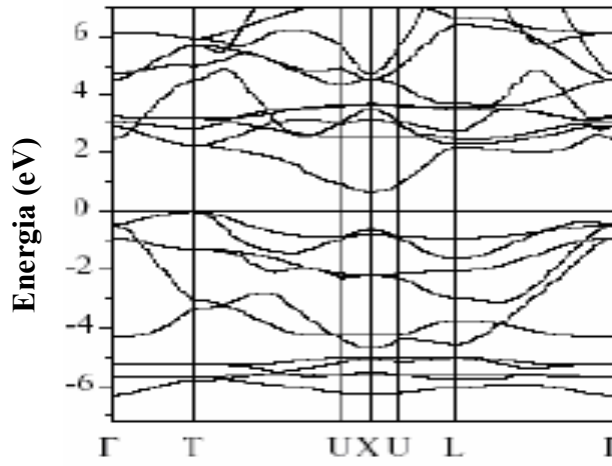
TABELA 2.1 – Relação entre Estrutura Cristalográfica e Gap de Energia do *MnTe*.

Composto	Estrutura Cristalográfica	E_g (eV)	λ (nm)	Referências
<i>MnTe</i>	Hexagonal Tipo <i>NiAs</i>	1,30	953,84	<i>J. W. Allen et al [23]</i>
<i>MnTe</i>	Hexagonal Tipo <i>NiAs</i>	1,25	992,00	<i>G.Zanmarchi et al [32]</i>
<i>MnTe</i>	Hexagonal Tipo <i>NiAs</i>	1,27	976,37	<i>Ch. Ferrer-Roca et al [25]</i>
<i>MnTe</i>	Hexagonal Tipo <i>NiAs</i>	1,70	729,41	<i>E.Przedziecka et al [33]</i>
<i>MnTe</i>	Blenda de Zinco	3,10	400,00	<i>H. Anno et al [34]</i>
<i>MnTe</i>	Blenda de Zinco	3,30	375	<i>K.Ando et al[35]</i>
<i>MnTe</i>	Blenda de Zinco	3,20	387,5	<i>H.Sato et al [36]</i>

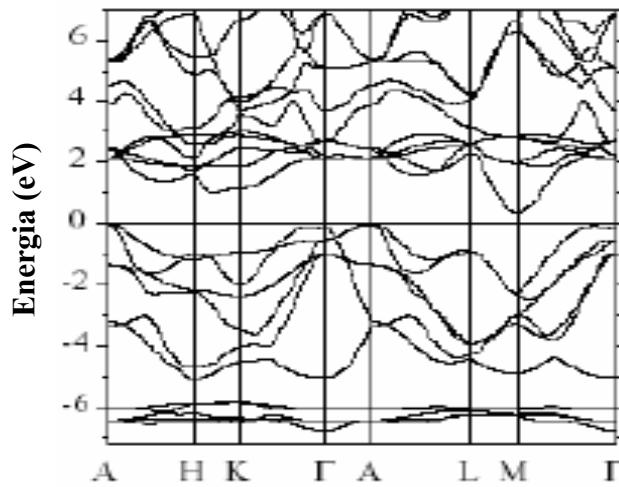
Mais, recentemente, foi investigada utilizando-se o método *LDA + U* [37] a estrutura eletrônica do $\mathbf{MnB}^{\text{VI}}$ ($\mathbf{B}^{\text{VI}} = \text{S, Se e Te}$). A Figura 2.5 mostra a estrutura eletrônica destes sais de manganês na fase antiferromagnética. A estrutura eletrônica do *MnS* será descrita como exemplo. Na Figura 2.5 (a) a banda *s* do anion com uma largura de ~1,5 eV não foi plotada já que se encontra muito abaixo (~12 eV) do MBV. As estreitas bandas próximas à -5 eV são principalmente oriundas dos elétrons do Mn-*d*. A vasta banda entre -4 eV e o MBV representa a hibridização entre o anion-*p* e Mn-*s* e os elétrons de ligação *d*. O estado Mn-*d* situa-se 3 eV acima do MBV. No intervalo entre os pontos *T* e *X* foi observado um gap indireto igual a 1,24 eV. Para o *MnTe*, Figura 2.5 (c), o “gap” de energia indireto calculado (0,40 eV) está compreendido entre os pontos *A* e *M* e é menor do que o determinado experimentalmente por *Allen et al* através de espectroscopia de fotoemissão. O gap de energia desses sais de manganês é formado pelo anion-*p* e a banda Mn-*s* como geralmente ocorre nos semicondutores II-VI. No caso do *MnS* o MBV consiste de 71% *S-p* e 21% Mn-*d* enquanto que o MBC é constituído por 56% de Mn-*s* e 32% *S-3d*.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.5 – Estrutura de Bandas de Energia do : MnS (a) , MnSe (b) e MnTe (c) na fase antiferromagnética. Calculadas utilizando-se do método LDA + U [37].

2.3 - Confinamento Quântico

Microcristais semicondutores de dimensões numa escala de 1 a 100 nm são partículas designadas por nanocristais e apresentam propriedades físicas dependentes do tamanho. Estes cristais apresentam dimensões intermédias entre as moléculas e os macro-cristais e as suas propriedades ópticas, físicas e químicas são distintas das apresentadas pelo material na forma “*bulk*”. Um cristal de um semicondutor com as dimensões comparáveis ao raio de Bohr do éxciton apresenta confinamento segundo as três direções e pertence ao tipo de estruturas chamadas ponto quântico de dimensionalidade reduzida à zero. O raio de Bohr do éxciton (a_B), para um semicondutor, é calculado supondo-se uma estrutura do tipo átomo de hidrogênio formado pelo par elétron-buraco, inseridos em um meio com constante dielétrica ϵ , que blinda a interação coulombiana entre o par, de forma que $e^2_{blinda} \rightarrow \frac{e^2}{\epsilon_{sem}}$. Considerando

a massa efetiva reduzida do par elétron-buraco como $\mu_{eb} = \frac{m_e^* m_b^*}{m_e^* + m_b^*}$, onde m_e^* e m_b^* são as massas efetivas do elétron e buraco, respectivamente define-se o raio de Bohr do éxciton da seguinte maneira:

$$a_B = \frac{\epsilon \hbar^2}{\mu_{eb} e^2}. \quad (2.1)$$

Sistemas que possuem estrutura igual a ponto quântico podem ser modelados por uma caixa quântica tri-dimensional para o éxciton, sendo as dimensões da caixa determinadas pelo tamanho do nanocristal. As funções de onda dos portadores de carga anulam-se na superfície do nanocristal e este atua como uma barreira de potencial infinita, sendo a equação de Schrödinger resolvida de forma semelhante ao problema de uma partícula numa caixa de paredes infinitas. Neste regime a energia cinética dos portadores de carga torna-se quantizada e as bandas de valência e de condução desdobram-se num conjunto de níveis de energia discretos semelhantes aos níveis de energia atômicos. Este fenómeno físico é conhecido como efeito de confinamento quântico ou efeito quântico devido ao tamanho [38,39].

Em 1982, Efros e Efros [40,41] apresentaram o primeiro modelo de confinamento quântico tridimensional, assumindo um modelo de bandas parabólicas com massas efetivas para

elétrons e buracos e uma simetria esférica, para um ponto quântico de raio R , utilizando a aproximação de função envelope. Este modelo apresenta três casos de confinamento quântico, comparando-se o raio de Bohr dos éxitons¹ (a_{exc}) com raio do ponto quântico, sendo:

- i. **Confinamento fraco**, quando o raio R do ponto quântico é maior que o raio de Bohr dos éxitons:

$$(R \gg a_{exc});$$

- ii. **Confinamento médio**, quando o raio R do ponto quântico é próximo ao raio de Bohr dos éxitons:

$$(R \approx a_{exc});$$

- iii. **Confinamento forte**, quando o raio R do ponto quântico é menor que o raio de Bohr dos éxitons:

$$(R \ll a_{exc}).$$

Nesse último caso, considera-se que as respectivas energias de confinamento dos elétrons e buracos $\left(\approx \frac{\hbar^2}{m_{e,b} R^2} \right)$ sejam dominantes em relação à interação coulombiana $\left(\approx \frac{e^2}{\epsilon R} \right)$ a qual pode ser desprezada. Já que para nanocristais muito pequenos a energia devido à quantização, que depende de $1/R^2$, é muito maior que à interação elétron-buraco que depende de $1/R$ [42].

¹ Denomina-se éxiton ao sistema ligado elétron-buraco.

2.4 - Cálculos de Estruturas de Bandas pelo Método $\vec{K} \cdot \vec{p}$

Grande parte dos problemas em física no estudo de semicondutores objetiva analisar detalhadamente as bandas de energia ao longo de toda zona de Brillouin. Diferentes métodos teóricos foram desenvolvidos para se estudar a estrutura de bandas na vizinhança de um dado ponto crítico. Dentre estes, o método $\vec{K} \cdot \vec{p}$ desenvolvido por Luttinger [41] e Kane [43] se destaca, uma vez que tem se apresentado como um bom modelo para determinar a estrutura eletrônica (autovalores) e funções de ondas (autoestados) próximas a um ponto de alta simetria no espaço recíproco.

2.4.1 - Método $\vec{K} \cdot \vec{p}$

O método $\vec{K} \cdot \vec{p}$ é utilizado para calcular a estrutura de bandas de materiais semicondutores através de análises obtidas experimentalmente por caracterização(ões) óptica e/ou microscópica(s). A princípio o cálculo do estado eletrônico e bandas de energia de um sólido consistem em resolver a equação de Schrödinger próximo a $\vec{k} = \vec{k}_0$:

$$\left\{ \frac{p^2}{2m_o} + U(\vec{r}) \right\} \psi = E \psi, \quad (2.2)$$

onde $\vec{p}$ representa o operador momento linear $(-i\hbar \vec{\nabla})$, m_o é a massa do elétron livre, $U(\vec{r})$ é o potencial periódico ou cristalino, ψ é a função de onda e E é a energia do estado eletrônico. A equação (2.2) pode ser resolvida para um cristal perfeito, onde os íons estão dispostos regularmente numa rede periódica.

Num cristal perfeito, a energia potencial possui a mesma periodicidade da rede cristalina, isto é, $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$, para todo $\vec{R}$ pertencente a rede de Bravais. Este potencial

altera o movimento do elétron no cristal. O comportamento do elétron neste sistema é descrito pelo teorema de Bloch [44], onde os autoestados $\psi(\vec{r})$ do elétron, dados pela equação de Schrödinger num sistema em que o potencial segue a regularidade da rede, são descritos pelo produto de uma onda plana com uma função periódica da rede de Bravais:

$$\psi_{n,k}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,k}(\vec{r}), \quad (2.3)$$

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

Os possíveis estados de um elétron de massa m_o , movendo-se num potencial periódico $U(\vec{r})$ são dados pela equação de Schrödinger (2.2) cuja solução é representada pelo teorema de Bloch (2.3), que descreve um elétron se propagando através da rede cristalina com vetor de onda $\vec{k}$. Quando o elétron está restrito a primeira zona de Brillouin a energia associada ao vetor de onda $\psi_{n,k}(\vec{r})$ é da forma $E_n(\vec{k})$, em que n é o índice que classifica a banda de energia. O desenvolvimento do modelo de Luttinger e Kane é feito substituindo-se a função de onda (2.3) na equação de Schrödinger (2.2), obtendo-se uma equação para a função periódica de Bloch $u_{n,k}(\vec{r})$, dada por:

$$\left\{ \frac{p^2}{2m_o} + \frac{\hbar}{m_o} \vec{k} \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_o} + U(\vec{r}) \right\} u_{n,k}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{n,k}(\vec{r}). \quad (2.4)$$

Na equação (2.4), o termo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ da origem ao nome do método desenvolvido por Luttinger e Kane, em que para um ponto de simetria, $\vec{k} = \vec{k}_0$, tem-se a solução:

$$H_{k_0} u_{n0}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}_0) u_{n0}(\vec{r}), \quad (2.5)$$

com H_{k_0} dado por:

$$H_{k_0} = \frac{p^2}{2m_o} + \frac{\hbar}{m_o} \vec{k}_o \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2 k_o^2}{2m_o} + U(\vec{r}). \quad (2.6)$$

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

$$\left(H_{k_0} + \frac{\hbar}{m_o} (\vec{k} - \vec{k}_o) \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2 (k^2 - k_o^2)}{2m_o} \right) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.7)$$

O método $\vec{K} \cdot \vec{p}$ usa os valores de $E_n(\vec{k}_0)$ determinados tanto experimentalmente, através de espectros de absorção óptica, como teoricamente (*APW*, *OPW*, *LAPW*). Dessa forma, pode-se obter n valores de energia, para $k \neq 0$, em que a equação (2.7) pode ser representada matricialmente, utilizando uma expansão das funções periódicas $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ em termos das autofunções $u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r})$ do Hamiltoniano H_{k_0} .

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_m c_m (\vec{k} - \vec{k}_o) u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r}). \quad (2.8)$$

Substituindo a equação (2.8) na equação (2.7) e multiplicando por $u_{n,\vec{k}_0}^*$, integrando sobre uma célula unitária de volume Ω_o , obtém-se:

$$\sum_m \left\{ \left(E_n(\vec{k}_o) - E_n(\vec{k}) + \frac{\hbar^2 (\vec{k} - \vec{k}_o)^2}{2m_o} \right) \delta_{nm} + \frac{\hbar}{m_o} (\vec{k} - \vec{k}_o) \cdot \vec{p}_{nm} \right\} c_m(\vec{k} - \vec{k}_o) = 0, \quad (2.9)$$

onde os elementos de matriz do operador momento linear,

$$p_{nm} = \int_{\Omega_o} u_{nk_0}^* \vec{p} u_{mk_0} d\vec{r}, \quad (2.10)$$

medem os acoplamentos entre os estados nas várias bandas de energia, m e n , com momento linear $\hbar \vec{k}_0$. As equações (2.8) e (2.10) definem uma representação $\vec{K} \cdot \vec{p}$. Elas permitem, além da exploração dos estados vizinhos de pontos de referência $\vec{k} = \vec{k}_0$, calcular as bandas de energia através da primeira zona de Brillouin.

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

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_o) + \frac{\hbar^2 (\vec{k} - \vec{k}_o)^2}{2m_o} + \xi_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|\xi_{nm}|^2}{E_n(0) - E_m(0)}, \quad (2.11)$$

onde:

$$\hat{\xi} = \frac{\hbar}{m_0} \left(\vec{k} - \vec{k}_0 \right) \cdot \vec{p}. \quad (2.12)$$

Devido à simetria do cristal, $u_{n0}(-\vec{r}) = \pm u_{n0}(\vec{r})$, o termo $\xi_{nn} = 0$, pois os estados têm paridade definida. Dessa forma, a equação (2.11) pode ser reescrita como:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_o) + \frac{\hbar^2(\vec{k} - \vec{k}_o)^2}{2m_o} + \sum_{m \neq n} \frac{|\xi_{nm}|^2}{E_n(0) - E_m(0)}, \quad (2.13)$$

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

2.4.2 - Método $\vec{K} \cdot \vec{p}$ para Bandas Degeneradas

Na secção anterior não foi considerada a antisimetria total da função de onda associada ao “*spin*” do elétron o qual é necessário para um sistema de férmions. A fim de estudar o caso de bandas degeneradas é preciso incluir a interação spin-órbita, uma vez que os níveis, inicialmente degenerados, podem ser desdobrados com a presença desta interação. Ela é proveniente da interação do “*spin*” do portador com o campo magnético sentido pelo elétron ao mover-se com altas velocidades [45]. O hamiltoniano para a interação spin-órbita pode ser escrito na forma:

$$H_{so} = \frac{\hbar}{4m_o^2 c^2} \left(\vec{\nabla} U \times \vec{p} \right) \cdot \vec{\sigma}, \quad (2.14)$$

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

$$\vec{\sigma} = \sigma_x \hat{x} + \sigma_y \hat{y} + \sigma_z \hat{z}. \quad (2.15)$$

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

$$\begin{array}{ccc} \sigma_x \uparrow = \downarrow & ; & \sigma_y \uparrow = -i \downarrow \\ \sigma_x \downarrow = \uparrow & & \sigma_y \downarrow = i \uparrow \end{array} \quad \text{e} \quad \begin{array}{ccc} \sigma_z \uparrow = \uparrow & & \\ \sigma_z \downarrow = -\downarrow & & \end{array} \quad (2.16)$$

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

$$\left\{ \frac{p^2}{2m_o} + U(\vec{r}) + \frac{\hbar}{4m_o^2 c^2} \left(\vec{\nabla} U \times \vec{p} \right) \cdot \vec{\sigma} \right\} \psi = E \psi. \quad (2.17)$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{p^2}{2m_o} + U(\vec{r}) + \frac{\hbar^2 (k - k_o)^2}{2m_o} + \frac{\hbar}{m_o} \left(\vec{k} - \vec{k}_0 \right) \cdot \vec{p} \\ + \overbrace{\frac{\hbar}{4m_o^2 c^2} \left(\vec{\nabla} U \times \vec{p} \right) \cdot \vec{\sigma}}^{H_1} \\ + \overbrace{\frac{\hbar^2}{4m_o^2 c^2} \left(\vec{\nabla} U \times \left(\vec{k} - \vec{k}_0 \right) \right) \cdot \vec{\sigma}}^{H_2} \end{array} \right\} u_{n,k} = E u_{n,k}. \quad (2.18)$$

Observe que o termo H_2 é proporcional a $\vec{k}$ e fornece uma energia adicional muito pequena, uma vez que o momento do cristal é muito pequeno comparado ao do elétron [46]. Portanto, dentro desta aproximação, pode-se desprezar este termo. Lembrando ainda que:

$$E(\vec{k}_0) = \frac{p^2}{2m_o} + U(\vec{r}), \quad (2.19)$$

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

$$\left\{ \begin{aligned} & E(\vec{k}_0) + \frac{\hbar}{4m_o^2 c^2} (\vec{\nabla} U \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma} \\ & + \frac{\hbar}{m_o} \left(\vec{k} - \vec{k}_0 \right) \vec{p} + \frac{\hbar^2 (k - k_o)^2}{2m_o} \end{aligned} \right\} u_{n,\vec{k}} = E_n(\vec{k}) u_{n,\vec{k}}. \quad (2.20)$$

Por outro lado, lembrando que se expandindo as funções de Bloch $u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_m c_m(\vec{k} - \vec{k}_0) u_{n\vec{k}_0}(\vec{r})$, observa-se que ao multiplicar a equação (2.20) por $u_{m\vec{k}_0}^*$ e integrando sobre o volume da célula unitária Ω_0 , obtém-se:

$$\sum_m \left\{ \begin{aligned} & \left(E_n(\vec{k}_0) - E_n(\vec{k}) + \frac{\hbar^2 \left(\vec{k} - \vec{k}_0 \right)^2}{2m_o} \right) \delta_{nm} \\ & + \frac{\hbar}{m_o} \left(\vec{k} - \vec{k}_0 \right) A_{nm} \left(\vec{p} + \frac{\hbar}{4m_o^2 c^2} \left(\vec{\sigma} \times \vec{\nabla} U \right) \right) \end{aligned} \right\} c_m(\vec{k} - \vec{k}_0) = 0, \quad (2.21)$$

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

$$A_{nm} = \int_{\Omega_0} u_{n0}^* A u_{m0} d\vec{r}. \quad (2.22)$$

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

$$c_m(\vec{k}) = \frac{\hbar \vec{k}}{m_o} \cdot \vec{\pi}_{nm} \frac{1}{E_{n0} - E_{m0}}, \quad (2.23)$$

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

$$\vec{\pi} = \vec{p} + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\vec{\sigma} \times \vec{\nabla} U). \quad (2.24)$$

Substituindo-se a equação (2.24) na equação (2.22), obtém-se a correção de segunda ordem para $E_n(\vec{k})$:

$$E_n(\vec{k}) = E_{n,0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_o} + \frac{\hbar^2 k}{m_o^2} \sum_{m \neq n} \frac{|\pi_{nm} k|^2}{E_{n0} - E_{m0}}. \quad (2.25)$$

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

$$E_n(\vec{k}) - E_{n,0} = \sum_{\alpha, \beta} \left[\frac{\hbar^2 \delta_{\alpha\beta}}{2m_o} + \left(\frac{\hbar}{m_o} \right)^2 \sum_{m \neq n} \frac{p_{nm}^\alpha p_{mn}^\beta}{E_{n0} - E_{m0}} \right] k_\alpha k_\beta, \quad (2.26)$$

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

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E / \partial k_\alpha \partial k_\beta}{\hbar^2} = \frac{1}{m_o} \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{m_o^2} \sum_{m \neq n} \frac{\pi_{nm}^\alpha \pi_{nm}^\beta}{E_{n0} - E_{m0}}. \quad (2.27)$$

Este tensor descreve a cinemática dos portadores próximos do ponto $k_0 = 0$ dentro da primeira zona de Brillouin. Observa-se que o tensor depende da direção do vetor de onda $\vec{k}$.

2.4.3 - Formalismo da Função Envelope

Em nanoestruturas semicondutoras pode-se utilizar como base, para descrever um estado do elétron (ou outro portador), uma combinação linear das funções de Bloch periódicas (u_{n0}) , para $\vec{k} = 0$ na banda de condução, sendo escrita como [44]:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_l c_l(\vec{r}) u_{l0}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \Rightarrow \sum_l c_l(\vec{r}) u_{l0}(\vec{r}) f_l(\vec{r}). \quad (2.28)$$

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

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{l=1}^N c_l u_{l0}(\vec{r}) f_l(\vec{K}, \vec{r}) \Rightarrow \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{l=1}^N c_l u_{l0}(\vec{r}) f_l(\vec{K}, \vec{R}), \quad (2.29)$$

ou seja

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} f(\vec{R}) u(\vec{r}) d^3 r &= \sum_{\text{Células}} \int_{\Omega_0} f(\vec{r}) u(\vec{r}) d^3 r \cong \sum f(\vec{R}) \int_{\Omega_0} u(\vec{r}) d^3 r \\ &= \left\{ \sum f(\vec{R}) \right\} \left\{ \int_{\Omega_0} u(\vec{r}) d^3 r \right\}. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Conforme as separações entre os dois espaços, é possível aproximar uma dada integral de volume para:

$$\int_{\Omega} f(\vec{r})u(\vec{r})d^3r \cong \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega} f(\vec{R})d^3R \int_{\Omega_0} u(\vec{r})d^3r. \quad (2.31)$$

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

$$f(\vec{r}) = \int f(\vec{K}) \exp(i\vec{K}\vec{r}) d^3K. \quad (2.32)$$

Aplicando o operador $\hat{p}$ em $f_l(\vec{r})$, vem:

$$\hat{p}f(\vec{r}) = \int f(\vec{K}) \hbar \vec{K} \exp(i\vec{K}\vec{r}) d^3K; \quad (2.33)$$

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

Analisando o espectro de energia do Hamiltoniano $\left(\hat{H}_0 \approx \frac{p^2}{2m^*} \right)$ somado a um potencial

$\hat{\phi}(\vec{r})$ cuja variação é lenta numa escala (célula primitiva) definida pelas funções de Bloch periódicas u , obtêm-se:

$$\left[\hat{H}_0 + \hat{\phi}(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}). \quad (2.34)$$

que descreve o movimento de um elétron neste potencial. Tomando o Hamiltoniano

$\left(\hat{H}_0 \approx \frac{p^2}{2m^*} \right)$, onde todo o efeito do potencial efetivo foi passado para massa efetiva m^* ,

chega-se a expressão [47]:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m^*} + \hat{\phi}(\vec{r}) \right] f(\vec{r}) = (E - E_g) f(\vec{r}), \quad (2.35)$$

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

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

$$\hat{\phi}(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & \text{se } |r| < R \\ \infty, & \text{se } |r| \geq R \end{cases} \quad (2.36)$$

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

$$\left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_{e^-}^*} + \phi \right] f_e = (E - E_g) f_e, \quad \text{para } e^-; \quad (2.37)$$

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

As massas efetivas de portadores entram no termo de energia cinética normalizada, onde se pode encontrar as soluções destas equações de Schrödinger [48], para as partículas confinadas dentro de uma esfera de raio R .

As soluções destas equações em coordenadas esféricas têm formas analíticas [49] em termos das funções de Bessel esféricas de ordem l $j_l(x)$ e harmônicos esféricos $Y_l^m(\theta, \varphi)$:

$$\phi_{e,b}(R, \theta) = j_l(KR)Y_l^m(\theta, \varphi), \quad R \leq a. \quad (2.38)$$

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

$$E_{n,l} = \frac{\chi_{n,l}^2 \hbar^2}{2m^* a^2}, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (2.39)$$

A Figura 2.6 mostra a localização das três primeiras raízes das funções de Bessel esféricas. A função j_0 tem raízes sempre que $x = n\pi$ e fornece o estado fundamental para:

$$E_{1,0} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* R^2} = \frac{h^2}{8m^* R^2}. \quad (2.40)$$

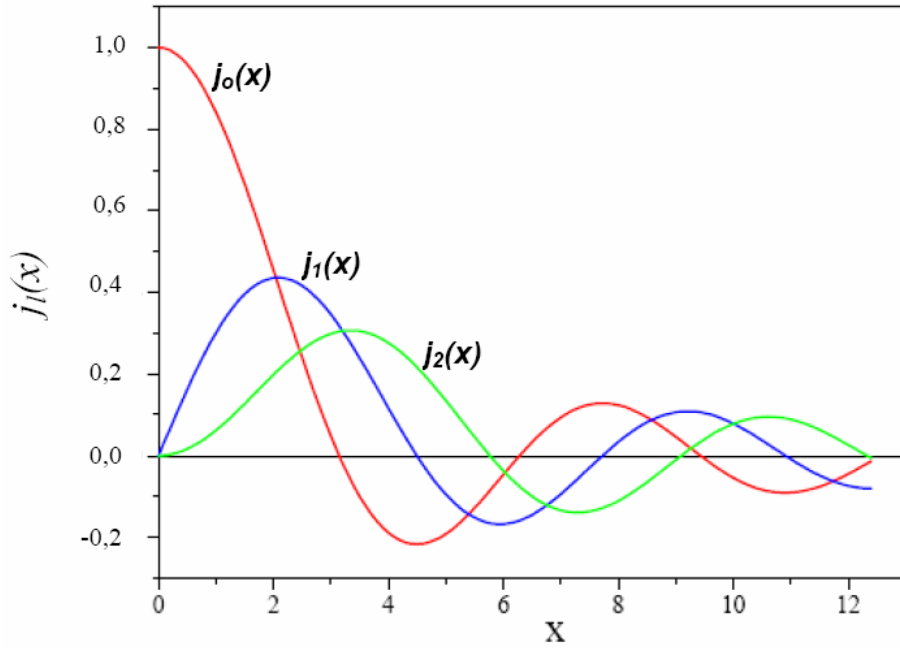


Figura 2.6 - Funções de Bessel $j_l(x)$ para $l=0, 1$ e 2 . Os três primeiros zeros, em ordem crescente, determinam os três primeiros estados, que corresponderão às funções com $l=0$ ($1s$), $l=1$ ($2p$) e $l=2$ ($3d$).

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

$$\langle u_v \varphi_{n,l} | \vec{e} \cdot \vec{p} | u_c \varphi_{n,l} \rangle = \langle \varphi_{n,l} | \varphi_{n,l} \rangle \langle u_v | \vec{e} \cdot \vec{p} | u_c \rangle + \langle u_v | u_c \rangle \langle \varphi_{n,l} | \vec{e} \cdot \vec{p} | \varphi_{n,l} \rangle, \quad (2.41)$$

onde $\vec{e}$ representa a polarização da luz e $\vec{p}$ o operador momento. Como o termo $\langle u_v | u_c \rangle$ é nulo, devido à simetria das funções de Bloch periódica na banda de valência (estado p) e na condução (estado s), somente sobreviverá o primeiro termo da equação 2.41, por ortonormalidade e paridade das funções $\varphi_{n,l}$, só se terá transições entre dois estados na banda de valência e na banda de condução, que satisfaçam a regra $\Delta l = 0$. Dessa forma, as energias dos picos de absorção observados experimentalmente serão dadas por:

$$E_{n,l} = E_g + E_b + E_e = E_g + \frac{\chi_{n,l}^2 \hbar^2}{2\mu R^2}. \quad (2.42)$$

Mesmo considerando que $m_e^* = m_b^*$, a massa efetiva reduzida pode ser escrita como $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*}$. Perceba que neste modelo a energia de transição é inversamente proporcional a quadrado do raio do nanocristal.

2.5 - Definição de Vidros

Do ponto de vista científico é muito difícil definir, com precisão, vidros. Existem dois tipos de definição, uma operacional: ***um vidro é um sólido obtido congelando um líquido sem cristalização***. Outra estrutural: ***um vidro é um sólido não-cristalino***. A definição operacional restringe o termo vidro a produtos obtidos pelo resfriamento de um líquido. Já na definição estrutural os termos sólidos não-cristalinos, sólidos amorfos e vidros são sinônimos. Entretanto nenhuma destas definições é complemente satisfatória. A definição estrutural, aparentemente simples é geral demais. Embora o vidro seja, de fato, um sólido não-cristalino, nem todos os sólidos não-cristalinos são vidros. Um exemplo a citar é o gel, que às vezes pode ser transformado em vidro por um tratamento térmico. Por outro lado, a definição operacional não ajuda muito quando a origem e o modo de preparação de um espécime forem desconhecidos. Além disso, certos materiais não-cristalinos não podem ser produzidos por resfriamento a partir do estado líquido, necessitando de métodos especiais de preparação. É importante notar que os vidros convencionais são caracterizados não só pela ausência de cristalinidade, mas acima de tudo por passar progressivamente e reversivelmente a um estado cada vez mais fluido à medida que a temperatura aumenta. No decorrer desta mudança há uma modificação de propriedades a qual é chamada de transição vítrea.

A partir dessas condições pode-se adotar a seguinte definição de um vidro: um vidro é um sólido não-cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea. O estado físico correspondente é o estado vítreo. Em primeiro lugar, essa definição não impõe nenhuma restrição à maneira como o vidro é obtido. Em segundo lugar, essa definição dá ênfase à transição vítrea a qual corresponde a: ***ausência de estabilidade interna do material não-cristalino***. Assim, por exemplo, embora certos filmes finos (Si, Ge) que sempre se cristalizam a temperaturas altas e se precipitam em um material não-cristalino instável, não são considerados vidros. Esses materiais são chamados simplesmente de amorfos [50, 51].

2.6 - Condições para Vitrificação

A formação ou não de sólidos não-cristalinos pode ser classificadas de duas maneiras: uma é baseada em considerações estruturais, isto é, referente à constituição geométrica das entidades constituintes dos vidros como, por exemplo, forças de ligações. Outra referente a considerações gerais da cinética de crescimento, que em primeiro plano renegam a estrutural.

1-Teoria Estrutural

De acordo com Zachariasen (1932) [52], sua análise se baseou nas seguintes considerações:

- i. As forças de ligações interatômica em vidros e cristais devem ser similares, dadas às propriedades mecânicas similares dos dois tipos de sólidos.
- ii. Assim como os cristais, os vidros consistem em uma “estrutura” tridimensional estendida, porém a característica difusa da difração do espectro de raios-X mostra que a estrutura não é simétrica e periódica como nos cristais (ou seja, não existe ordem de longo alcance).

A estrutura do vidro pode ser comparada como a de uma única molécula ou a um sistema de uma célula gigante. A desordem na estrutura introduz uma distribuição das forças de ligações; sua progressiva ruptura pelo calor explica o gradual decréscimo da viscosidade. A desordem pode também explicar o fato de que a energia contida é maior do que a do cristal correspondente. A Figura 2.7 é uma ilustração esquemática de uma estrutura de um óxido hipotético A_2O_3 constituído a partir de unidades A_2O_3 . Tal estrutura bidimensional permite a

introdução de alguma desordem com cátions tão próximos entre si que causa um grande aumento na energia interna da estrutura desordenada do vidro.

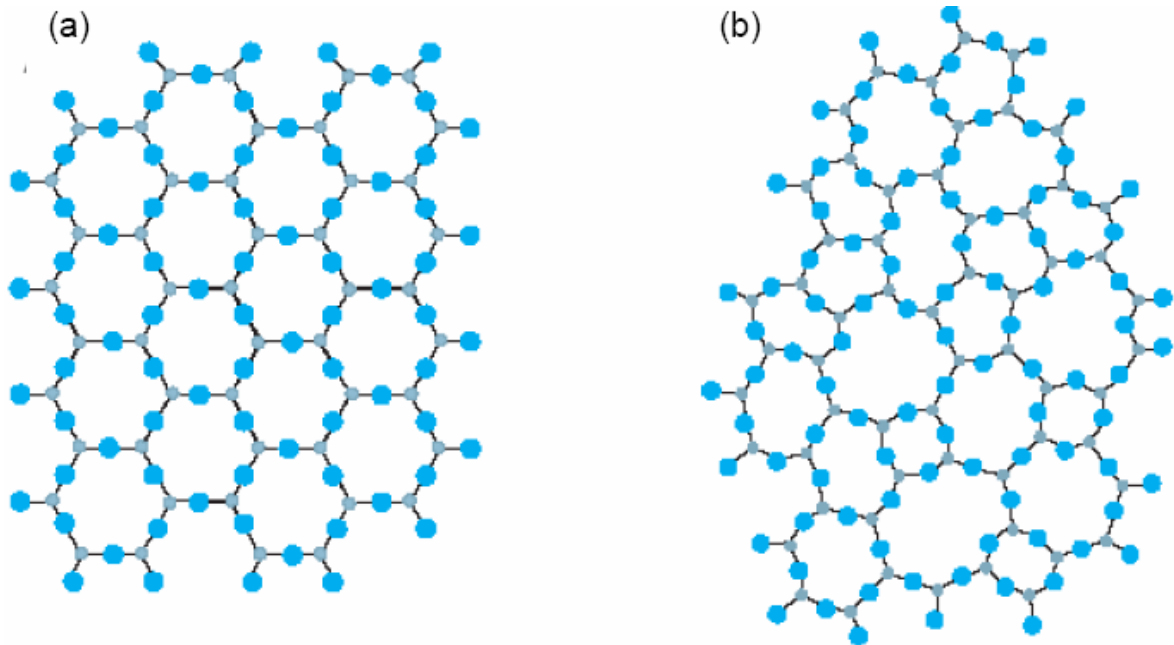


Figura 2.7 - Representação bidimensional esquemática da estrutura de: (a) um composto cristalino hipotético A_2O_3 ; (b) a forma vítrea do mesmo composto.

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

- i. O número de oxigênios ao redor de um átomo A deve ser pequeno, em torno de três ou quatro.
- ii. Nenhum dos oxigênios devem se unir a mais do que dois cátions A .
- iii. O poliedro deve se unir pelos vértices e não pelas arestas e faces.
- iv. Ao menos três vértices de cada poliedro deve se unir com outros poliedros.

Aplicando o mesmo princípio a fluoretos descobriu-se que apenas BeF_2 é suscetível à formação de vidros, com sua estrutura baseada em tetraedros. Já, para vidros óxidos, devem conter proporções apreciáveis de cátions capazes de formar vidros óxidos por eles mesmos com os outros cátions sendo capazes de relocá-los de uma maneira isomórfica. Zachariasen deu o nome de cátions formadores estruturais aos íons precedentes, que, em associação com o oxigênio, formam a “estrutura vítrea” de um vidro.

Devido aos processos de rearranjos atômicos no curso da cristalização envolver as rupturas das ligações, Sun tentou estabelecer uma correlação entre a força nestas ligações e a habilidade do óxido de vitrificar. A “força” da ligação $M-O$ em um óxido MO_x foi calculada dividindo a energia de dissociação (E_d) do óxido cristalino em seus elementos no estado gasoso pelo número de oxigênio ao redor do átomo M no cristal (ou em seu vidro). Desta forma, os óxidos “formadores” possuem “forças” maiores do que $90 \text{ kcal mole}^{-1}$ e as forças dos “modificadores” são menores do que $60 \text{ kcal mole}^{-1}$. Os “intermediários” possuem forças entre 60 e $73 \text{ kcal mole}^{-1}$. Rawson aperfeiçoou a teoria de Sun ao notar que relacionando a facilidade de vitrificar com a quebra de ligações à temperatura de fusão deve-se incluir não somente considerações com respeito à força da ligação, mas também a energia térmica disponível para a quebra da ligação. A temperatura de fusão indica a quantidade de energia disponível. Rawson sugeriu que o parâmetro obtido dividindo a energia da ligação pela temperatura de fusão, expressa na Escala Kelvin, como um critério para formação de vidros. A Tabela 2.2 mostra essa nova classificação que fornece uma melhor separação para formadores de vidros. Para um estudo mais aprofundado das teorias de Sun e Rawson sugerem-se as seguintes referências [53, 54].

TABELA 2.2 - Propriedades dos Formadores de Vidros.

Óxido	Sun (kcal/mole)	Temperatura de Fusão (K)	Rawson (kcal/mole.K)
B_2O_3	119 ou 89	723	0,164 ou 0,122
SiO_2	106	1993	0,053
GeO_2	108	1388	0,078
P_2O_5	88-111	843	0,104-0,131
V_2O_5	90-112	943	0,095-0,119

2 - Teorias Cinéticas

Foi descrito nas seções precedentes que um líquido superesfriado pode formar um vidro se a cristalização for evitada. As buscas para as condições de vitrificação tornam-se então aquelas de não-cristalização, e teorias cinéticas de transformação de fases podem ser aplicadas. A cristalização de uma fase homogênea seja líquida ou vítrea, não é uma transformação produzida pelo volume da amostra como um todo. Ela começa e se estende progressivamente a partir de centros discretos distribuídos por todo o material. Os estágios podem ser distinguidos como:

a) Nucleação

As aglomerações que servem como ponto de partida para o desenvolvimento de regiões ordenadas são formadas. Estas aglomerações ou embriões devem atingir certos tamanhos crítico de forma a servir como ponto de partida para o desenvolvimento de uma (nova) fase cristalina – ou seja, construir um núcleo;

b) Crescimento de Cristais

Um embrião que forma um núcleo resulta de um crescimento por adições sucessivas de átomos a partir da fase líquida. Isto leva à formação de uma partícula cristalina que cresce a certa taxa na dependência da fase que a circunvizinha.

Em linhas gerais as condições cinéticas para a vitrificação podem ser descritas da seguinte forma: o número de núcleos $[I]$ produzidos em uma unidade de volume por unidade de tempo é chamado de taxa de nucleação I , e a velocidade u com que estas partículas crescem chama-se taxa de crescimento. Ambas dependem da temperatura como mostrado na Figura 2.8. Para um líquido formar um vidro, deve ser resfriado rapidamente para se evitar a cristalização. Acima da temperatura de fusão T_f , o líquido está numa fase estável. Quando o líquido é superesfriado abaixo da T_f , o crescimento do cristal é teoricamente possível entre T_f e T_3 . Entretanto, a formação inicial dos núcleos, necessários antes do crescimento ser possível, ocorre entre T_2 e T_4 . Sendo assim, a região crítica está entre T_2 e T_3 , e a possibilidade para a cristalização dependera da maneira com que as curvas sobrepõem-se e também dependera dos

valores absolutos das taxas nesta mesma região de sobreposição. Se, no intervalo comum $T_2 - T_3$, I ou u , ou ambas, forem muito pequenas, nenhuma cristalização perceptível irá ocorrer e o sistema passará para o estado vítreo. Se ambas as taxas I e u forem altas (e houver uma sobreposição substancial das curvas), a cristalização total não será evitada. Se no intervalo $T_2 - T_3$ I for baixa e u for alta, a cristalização irá levar a um pequeno número de cristais distribuídos em uma fase vítrea. Entretanto, se I for alta e u for baixa, o resultado será um material parcialmente cristalino com grãos muito finos.

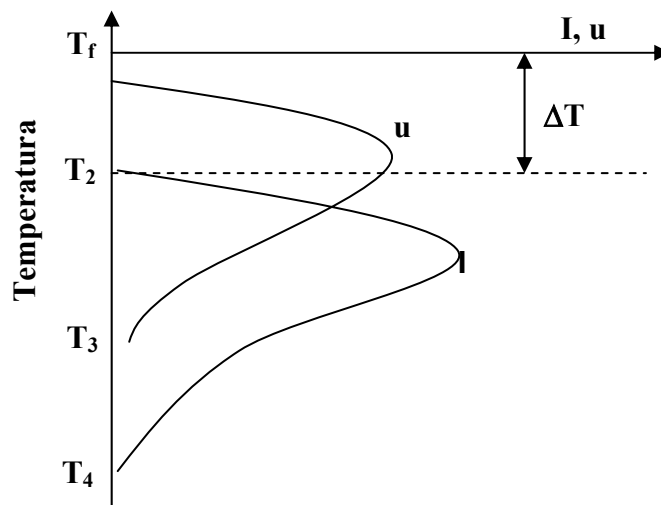


Figura 2.8 – Variação na taxa de nucleação I e da taxa de crescimento u como função da temperatura.

2.7 - Aspectos Fenomenológicos da Transição Vítreo

a) Definição de Temperatura de Transição Vítreo T_g .

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

precisão é conveniente estudar a evolução de uma variável termodinâmica, como o volume específico V em função da temperatura T , Figura. 2.9(a).

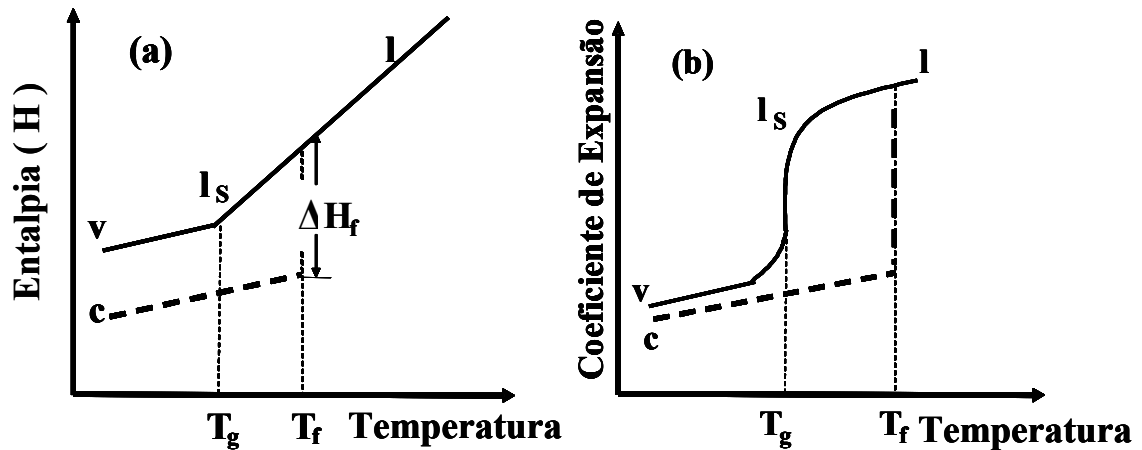


Figura 2.9 - Definição de temperatura de transição vítrea T_g . **(a)** Variação do volume específico V (ou Entalpia H) com a temperatura (l : líquido; l_s : líquido superesfriado; c : cristal; v : vidro). **(b)** Variação de quantidades derivadas: coeficiente de expansão α (ou calor específico C_p) [50].

Começando com um líquido a uma temperatura elevada, a diminuição da temperatura causa primeiro uma contração. Quando o ponto de solidificação T_f é atingido dois fenômenos podem ocorrer:

- i. O líquido se cristaliza e a descontinuidade ΔV_f surge;
- ii. O líquido passa para um estado superesfriado, se for evitada a cristalização.

Observa-se na Figura 2.9 (a) que, o ponto representativo segue a extensão da curva l do líquido, além do ponto T_f , sem descontinuidade, como se o material ignorasse a existência do ponto de solidificação. Observa-se também que, ao se completar a cristalização, à medida que o calor é retirado do material, o sólido resultante contrai de novo, a inclinação da curva sendo agora cerca de 1/3 menor do que no estado líquido [55]. Nota-se na Figura 2.9 (b) que, a diminuição da temperatura continua provocando a contração do líquido superesfriado, com uma certa temperatura T_g , o líquido superesfriado solidifica-se rapidamente e o coeficiente angular da curva decresce, para se aproximar ou se igualar ao do sólido cristalizado. Esta

quebra na curva de esfriamento marca a passagem de um líquido superesfriado ao vidro. A temperatura T_g é chamada de temperatura de transição vítrea ou temperatura de transformação vítrea. A viscosidade do líquido aumenta continuamente, à medida que a temperatura diminui, e a passagem por T_g corresponde a uma viscosidade de aproximadamente 10^{13} dPa.s. Note que, em contraste com V , o coeficiente de expansão α mostra uma rápida mudança na passagem por T_g , Figura 2.9 (b). A temperatura de transição vítrea é considerada a menor temperatura onde ainda se observa movimento molecular [56].

(b) O Intervalo de Transição Vítrea

A uma pressão constante, a posição da temperatura de transição vítrea T_g não é mais fixa como é T_f , variando com a taxa com que o líquido é resfriado, Figura 2.10. O resfriamento rápido tem o efeito de deslocar T_g para temperaturas altas, o contrário acontece quando se resfria lentamente. Por esta razão é preferível substituir a temperatura T_g por um intervalo de transição vítrea ou um intervalo de transformação vítrea (T_g), onde os limites inferiores e superiores são definidos, respectivamente, pelas taxas mais baixas e mais altas de resfriamento usado.

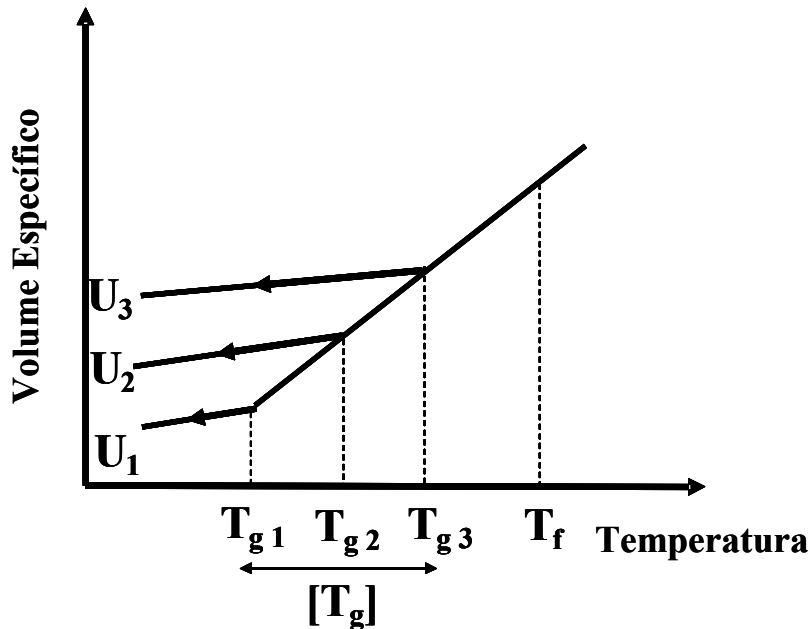


Figura 2.10 - Influência da taxa de resfriamento U sobre a posição do ponto de transição vítrea T_g , considerando $U_1 < U_2 < U_3$ [50].

Se, ao invés do volume específico V , caracterizando o sistema, outras variáveis forem consideradas, há uma continuidade nos seus valores e nas derivadas entre o líquido normal e o líquido superesfriado na passagem por T_f ; em contraste, terão uma singularidade nas derivadas, quando T_g é cruzada. Os valores de T_g obtidos dependem do tipo de experimento dos quais são extraídos, isto é, pode haver pequenas variações [57]. Portanto, quando se fala no valor de T_g , para ser rigoroso, é necessário indicar o método usado e condições em que foi obtido. Como T_g varia com a taxa de resfriamento, seu valor só tem significado operacional.

c) Temperatura de Amolecimento T_m

A temperatura de amolecimento (T_m), também conhecida como “*softening point*”, é o ponto no qual se dá o início da transição do vidro para líquido e depende da taxa de aquecimento (m) no qual o vidro é submetido. Quando o vidro sofre diferentes taxas de aquecimento as propriedades térmicas que caracterizam o material são alteradas. Experiências mostram que quando a razão da taxa de aquecimento é maior do que a razão da taxa de resfriamento ($m > q$), a temperatura de transição vítrea é menor que a temperatura de amolecimento do vidro, Figura 2.11 (a). Já quando a razão da taxa de aquecimento é menor do que a razão da taxa de resfriamento ($m < q$), a temperatura de transição vítrea é maior do que a temperatura de amolecimento, Figura 2.11 (b) [58].

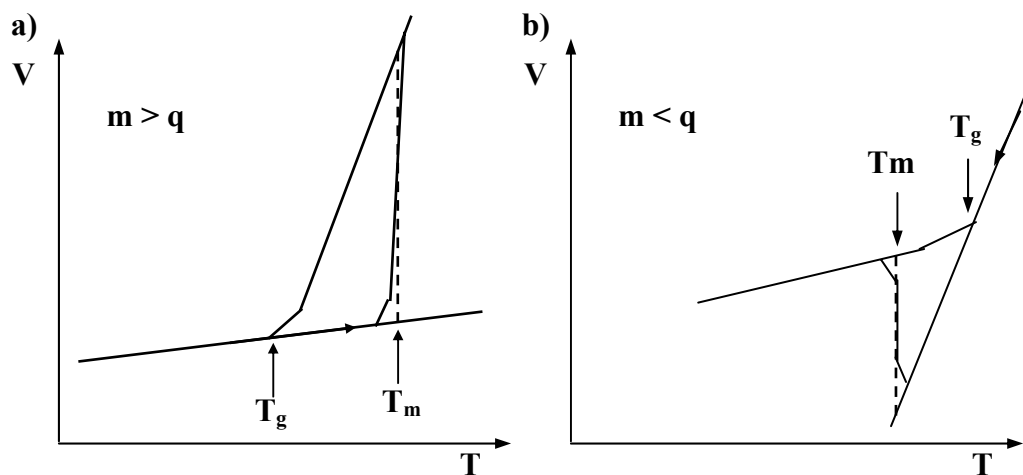


Figura 2.11 – Mudança do volume específica do vidro durante o aquecimento: (a) taxa de aquecimento maior que a taxa de resfriamento ($T_m > T_g$), e (b) a taxa de aquecimento é menor que a taxa de resfriamento ($T_m < T_g$).

2.8 - Cinética de Crescimento de Nanocristais

A cinética de crescimento de nanocristais semicondutores em matrizes vítreas dopadas depende, fundamentalmente, dos tratamentos térmicos adotados. Os tratamentos térmicos, para crescimento de nanocristais em vidros, devem ser realizados na faixa entre as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de amolecimento (T_m). Portanto, pode-se adotar um dos seguintes tratamentos térmicos: submeter o material à determinada temperatura por tempos crescentes ou por um determinado tempo a temperaturas dentro da faixa $T_g - T_m$. Pode-se considerar o vidro dopado com elementos semicondutores, como uma solução supersaturada e que ao realizarem-se os tratamentos térmicos essa solução decompõe-se em duas fases: uma amorfa (matriz vítrea) e outra cristalina (nanocristais).

As dimensões e a distribuição de tamanhos dos nanocristais dependem da metodologia adotada, quanto os tratamentos térmicos no quais os vidros dopados foram submetidos. O domínio da cinética de crescimento de nanocristais é imprescindível do ponto de vista experimental, para o controle das dimensões dessas estruturas.

Estes processos cinéticos de crescimento são separados em geral em três diferentes etapas: nucleação, crescimento normal e coalescência ou crescimento competitivo [50].

1-Nucleação

A análise física do processo de nucleação mostra que na temperatura na qual existe uma apreciável mobilidade atômica, há um rearranjo contínuo dos átomos em agitação térmica. Se a fase for termodinamicamente instável, estes domínios de rearranjo têm uma existência temporária e são destruídos e repostos por outros. Quando a fase é metaestável, tais flutuações são fontes potenciais de uma fase estável e não se tornam permanentes. As flutuações podem diferir em tamanho, forma, estrutura ou composição.

No modelo clássico mais simples, proposto por Volmer e Weber [59], e Becker e Döring [60], assume-se que os embriões possuem estrutura uniforme, composição e propriedades idênticas àquelas da futura fase e diferem somente na forma e no tamanho. A forma em questão é aquela que resulta numa formação mínima de energia que está

intimamente conectada com a natureza da interface. Assumindo em primeira aproximação que a energia interfacial é independente da orientação cristalográfica e que a energia devida à deformação elástica seja negligível, os embriões terão uma forma esférica. O tamanho dos embriões é uma função das condições de estabilidade termodinâmica. Quando duas fases coexistem em regiões homogêneas distintas pode acontecer uma transição de fase ou formação de uma fase dentro de outra. Nucleação é o processo de formação de uma nova fase dentro de uma fase já existente, separada desta por uma superfície bem definida.

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

$$\Delta G = \Delta G' = \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) \left(\frac{g^c - g^m}{V} \right) + 4\pi R^2 \gamma. \quad (2.43)$$

O termo $(g^c - g^m/V)$ da equação (2.43) representa a variação de energia livre por unidade de volume, R é o raio do núcleo dos nanocristais, V o volume por partícula nos nanocristais e γ a energia superficial por unidade de área.

Quando a matriz é supersaturada pelos dopantes que formam a fase cristalina semicondutora, o primeiro termo desta equação é negativo, enquanto que, o segundo é positivo e devido a que esses termos são proporcionais a R^3 e R^2 , respectivamente, conclui-se que a influência do segundo termo é menor quando R aumenta e a curva ΔG versus R aumentará até um máximo e depois diminuirá. A posição desse máximo é dada por:

$$\frac{\partial \Delta G'}{\partial R} = 0. \quad (2.44)$$

O que conduz ao raio crítico R_c dos núcleos dos nanocristais que é dado por:

$$R_c = \frac{2\gamma V}{(g^c - g^m)}. \quad (2.45)$$

Uma partícula de raio R_c estará em equilíbrio instável. Se o raio for menor que R_c , a partícula tende a redissolver, já que um aumento no raio leva a um aumento de ΔG . Se o raio for maior que R_c , a partícula tende a crescer, já que um aumento do raio leva a um decréscimo de ΔG . As partículas com $R < R_c$ são chamadas de embriões e as com $R > R_c$ são chamadas de núcleos, Figura 2.12.

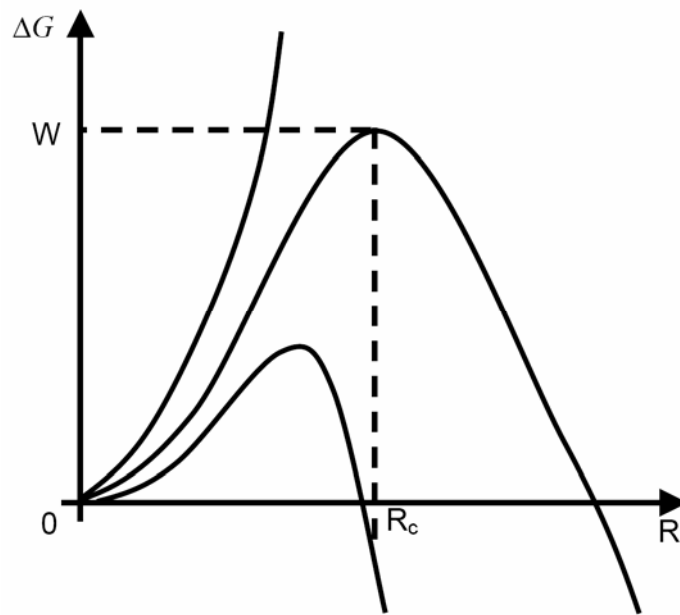


Figura 2.12 – Variação da energia livre ΔG em função do raio (R) dos nanocristais.

A variação da energia livre em uma transformação depende, também, do tamanho dos nanocristais que se formam na fase semicondutora, sendo que o raio desses depende das partículas que estão dispersas na matriz vítrea e também da concentração de equilíbrio para a fase semicondutora. Por conseguinte, a partir da equação de Gibbs-Thomson pode-se relacionar os potenciais químicos com a concentração do semiconductor na matriz vítrea, dado por [59]:

$$(g^m - g^c) = KTLn[N(R)/N(\infty)], \quad (2.46)$$

onde $N(R)$ é a concentração em equilíbrio para as partículas semicondutoras nos nanocristais de raio R , $N(\infty)$ é a concentração em equilíbrio das partículas semicondutoras dispersas na matriz vítrea à temperatura T e K é a constante de Boltzmann .

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

$$R_c = \frac{2\gamma V}{KT \ln[N(R)/N(\infty)]}, \quad (2.47)$$

donde resulta:

$$N(R) = N(\infty) \exp\left(\frac{2\gamma V}{KTR}\right). \quad (2.48)$$

De acordo com a equação (2.48), pode-se saber qual é a concentração em equilíbrio dos nanocristais de raio R .

No equilíbrio os nanocristais não devem crescer nem diminuir, logo a taxa de partículas absorvidas deve ser igual à taxa de partículas emitidas. Na Figura 2.13 é apresentada uma curva típica destas concentrações.

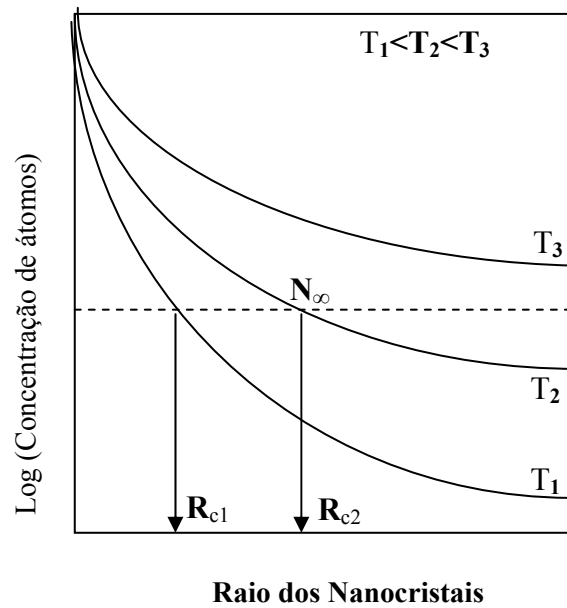


Figura 2.13 – Concentração de partículas em função do desenvolvimento do raio dos nanocristais.

Observa-se, na Figura 2.13, que o ponto onde a curva intercepta a reta da concentração dos dopantes existentes na matriz define o raio crítico a partir do qual os núcleos dos nanocristais crescerão.

Nota-se que se o volume dos nanocristais estava crescendo na temperatura T_2 e quando a temperatura é subitamente elevada para T_3 , todos os nanocristais vão se redissolver, sendo a taxa de dissolução proporcional à diferença entre a concentração de equilíbrio e a concentração existente na matriz, de modo que os nanocristais de raios menores vão se redissolver muito mais rápido do que os de raios maiores, o que conduziria a uma dispersão do tamanho de nanocristais. É claro que quando $N(R)$ ficar abaixo de $N(\infty)$ não pode crescer nenhum núcleo de nanocristal. A razão entre $N(R)$ e $N(\infty)$ é utilizada como uma medida da supersaturação, dado por :

$$\Delta = \frac{N(R)}{N(\infty)}, \quad (2.49)$$

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

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

$$R_c = \frac{2\gamma V}{KT \ln(\Delta)}, \quad (2.50)$$

Também se define o grau de supersaturação como:

$$\Delta_m = \frac{[N(R) - N(\infty)]}{N(\infty)} \quad (2.51)$$

ou

$$\Delta_m = \Delta - 1. \quad (2.52)$$

2-Crescimento Normal

Com o decréscimo da supersaturação da solução durante os estágios iniciais da nucleação, tem início o chamado processo de crescimento normal. Durante este processo os núcleos que atingiram um raio crítico aumentam de tamanho e os outros são redissolvidos na matriz [50].

3 - Coalescência

Quando o grau de supersaturação da matriz diminuiu bastante, ou seja, quase todo o material semiconductor já está incorporado em um núcleo, se inicia a etapa denominada Coalescência ou “*coarsening*” (e também “*Ostwald ripening*” ou Crescimento Competitivo). Neste caso dá-se uma competição em que os nanocristais de tamanhos maiores crescem a partir dos menores. O estudo deste processo é conhecido como Teoria de Coarsening de *Lifshitz-Slyozov*, e leva a uma distribuição de tamanhos de mesmo nome [50]. Esta tem a peculiaridade de ser assimétrica em torno dos seus valores médios, com um corte abrupto para o tamanho maior e uma dispersão muito grande para os menores. A Figura 2.14 (a) ilustra a distribuição gaussiana de tamanhos característica da etapa de nucleação enquanto que a Figura 2.14 (b) mostra a distribuição *Lifshitz-Slyozov* de tamanhos característica da fase de coarsening.

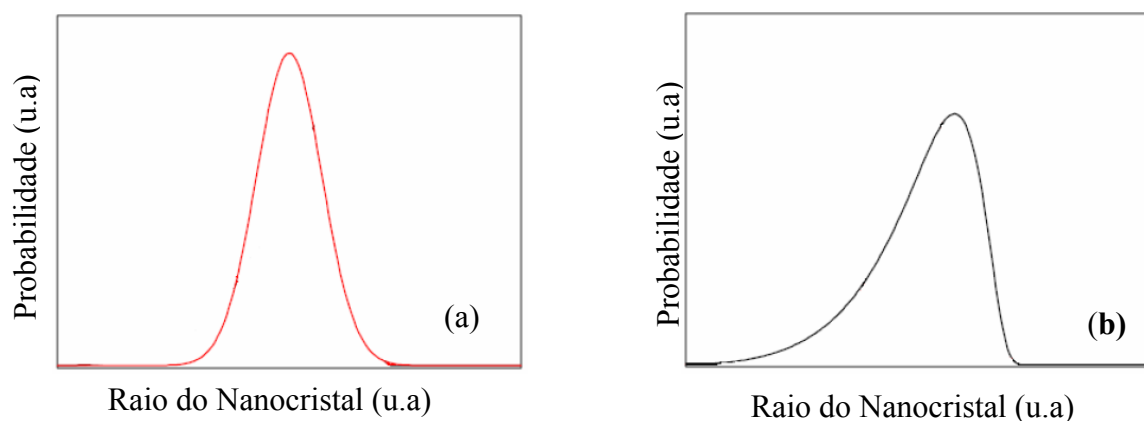


Figura 2.14 – Distribuição gaussiana de tamanhos, característica da fase de nucleação (a); distribuição de *Lifshitz-Slyozov*, característica da fase de coarsening [38].

Na prática, no processo de crescimento real esses diferentes estágios ocorrem simultaneamente. Entretanto, para fins teóricos pode-se analisar cada estágio separadamente. Alguns autores [61, 62] propõem que através da realização de tratamentos duplos é possível separar os processos de nucleação, crescimento normal e coalescência. Esse método consiste em: inicialmente submete-se a matriz a um tratamento a baixa temperatura próxima de T_g , em um tempo muito longo, formando núcleos que praticamente não crescem. Posteriormente, submete-se a matriz a uma alta temperatura e a um tempo extremamente curto, assim os núcleos que haviam se formado crescem e a depender do tempo e da temperatura pode-se evitar o fenômeno da coalescência. Cuidados desse tipo podem garantir a nanofabricação de amostras com baixa dispersão de tamanhos o que é de extrema importância, por exemplo, para que se obtenha não linearidades suficientemente altas para aplicação em dispositivos ópticos não-lineares [62]. Adicionando isso ao fato do baixo custo de produção oferecida pelo método de fusão em comparação com as demais técnicas de crescimento de nanocristais, escolheu-se esse método para a síntese dos nanocristais de $MnTe$.

Capítulo 3

Procedimentos Experimentais e Técnicas de Caracterização

Neste capítulo descreve-se os procedimentos experimentais adotados para a formação dos nanocristais de $MnTe$ em matrizes vítreas pelo método de fusão e os fundamentos das principais técnicas experimentais utilizadas para caracterizá-los.

3.1 - Preparação de Matrizes Vítreas pelo Método de Fusão

Este método consiste basicamente na fusão de determinada mistura química em fornos de alta temperatura que têm como elementos de aquecimento resistências elétricas ou barras de carbeto de silício, utilizando cadinhos de platina, alumina ou porcelana. Imediatamente após a fusão da mistura química, o “*melt*” resultante (líquido constituído dos componentes da matriz vítrea) é entornado sobre uma chapa metálica a temperaturas pré-determinadas para atingir taxas de resfriamentos que favoreçam a solidificação deste “*melt*” tornando-o um vidro (sólido não cristalino que apresenta a propriedade de transição vítrea). A dopagem da matriz vítrea pelo método de fusão é efetuada com a adição de dopantes. Seguindo o mesmo procedimento, o “*melt*” dopado é entornado entre duas chapas metálicas para proporcionar um resfriamento homogêneo (a uma temperatura apropriada); produzindo desta forma um vidro dopado com elementos/compostos químico pré-determinados.

A temperatura requerida para a fusão da matriz torna a obtenção dos vidros dopados um problema, uma vez que o ponto de fusão dos materiais dopantes pode ser mais baixo ou mais alto do que o ponto de fusão da matriz, tornando a composição final de dopantes nela significativamente diferente da composição original. Outro fator importante é o controle da atmosfera de fusão. Para a formação dos nanocristais na matriz vítrea é necessário um ambiente onde o oxigênio possa ser controlado, não permitindo a oxidação dos íons que originarão a sua formação. Para isso, um dos procedimentos tomados é a utilização de tijolos de grafite, que ao serem queimados formam uma atmosfera rica em carbono.

3.2 - Escolha da Matriz Vítrea

No processo de obtenção dos vidros dopados com nanocristais de qualquer tipo uma das etapas mais importante consiste na escolha da matriz vítrea. A Tabela 3.1 contém as matrizes vítrea estudadas para o crescimento dos nanocristais de *MnTe*. Para obtenção de um vidro homogêneo, as matrizes vítreas foram fundidas durante uma hora em cadinho de porcelana utilizando-se fornos de resistência elétrica.

TABELA 3.1- Matrizes Vítreas sintetizadas para o crescimento de nanocristais de *MnTe*.

<i>Matriz</i>	<i>Composição</i>
I	$40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{MnO}_2 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%)
II	$40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 29\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%)

Um meio desejável para o desenvolvimento de nanocristais deve se apresentar opticamente transparente e higroscópico. Ambas as matrizes mostradas na Tabela 3.1 apresentam tais propriedades, entretanto escolhendo a matriz vítrea I, para o desenvolvimento dos nanocristais de *MnTe*, ter-se-ia que dopá-la com átomos de *Te* em proporções adequadas

e fornecer energia suficiente para romper as ligações do composto MnO_2 afim de obter o segundo átomo dopante (Mn). Em seguida, esses átomos precursores adquiririam através de tratamentos térmicos apropriados mobilidade nesta matriz hospedeira para formar os nanocristais de $MnTe$. Por outro lado, escolhendo a matriz vítrea II, tanto os átomos de Te quanto os de Mn seriam adicionados como dopantes, diminuindo a etapa de decomposição no processo e assim tornando-o mais simplificado. Além disso, escolhendo a matriz vítrea II pode-se controlar mais adequadamente as proporções dos dopantes nela, gerando um ambiente rico em Te o que é essencial na síntese do $MnTe$.

A matriz II é o resultado de pesquisas efetuadas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) e já se mostrou boa hospedeira para o crescimento de nanocristais de PbS , $PbSe$, CdS , $CdSe$, $CdTe$ e CdS_xSe_{1-x} [63,64]. A Tabela 3.2 apresenta algumas propriedades dos compostos constituintes da matriz vítrea II utilizada nesta dissertação, a qual doravante passará a ser denominada *SNAB*.

TABELA 3.2- Propriedades dos compostos constituintes da matriz.

<i>Composto</i>	<i>Ponto de Fusão (°C)</i>	<i>Massa Molecular(g)</i>	<i>Função</i>
SiO_2	1710	60,08	Formador de vidro por excelência; reduz o coeficiente de expansão e aumenta a temperatura de trabalho de óxidos vítreos.
Na_2CO_3	270	105,99	Modificador de rede; é utilizado em matrizes vítreas à base de óxidos para reduzir o ponto de fusão.
Al_2O_3	2072	101,96	Formador ou modificador de vidro, é utilizado para reduzir a higroscopicidade (absorção de água).
B_2O_3	450	69,62	Formador de rede; é adicionado a matrizes vítreas contendo SiO_2 para abaixar sua temperatura de fusão.

3.3 - O Experimento

Detalha-se aqui o procedimento experimental adotado neste trabalho para obtenção dos vidros óxidos dopados com nanocristais semicondutores magnéticos de *MnTe*. Estes foram crescidos na 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%), quando submetidos a tratamentos térmicos apropriados, sintetizados pelo método de fusão em cadinhos de porcelana num forno de resistência elétrica. A matriz vítrea usada foi preparada utilizando SiO_2 como formador de vidro e o Na_2CO_3 e B_2O_3 como redutores do ponto de fusão (ver Tabela 3.2). A composição química (matriz vítrea *SNAB*) adicionou-se primeiramente apenas uma razão de 0,5% de *Mn* do peso total da matriz *SNAB*, ou seja, $40\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.29\text{B}_2\text{O}_3.1\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%) + 0,5*Mn* (%wt). Para obtenção de um vidro homogêneo, o material foi mantido a 1300°C durante uma hora. Após a fusão da composição química, este “*melt*” resultante foi submetido a um processo de esfriamento rápido à temperatura ambiente, formando assim um líquido super-resfriado (vidro). Em seguida este vidro foi, então, triturado e refundido, com a adição do segundo dopante a uma concentração de 2% de *Te* em peso total da matriz *SNAB*, isto é, $40\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.29\text{B}_2\text{O}_3.1\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%) + 2*Te* (%wt). Sendo que agora o mesmo grau de homogeneização do vidro foi atingindo mantendo o material a 1000°C por apenas meia hora. Uma vez que as temperaturas de fusão do *Mn* e *Te* são, respectivamente, 1245°C e 449,5°C somente adotando este procedimento de fusão e refusão que se conseguiu reter e fundir eficientemente tais dopantes. Além de adotar o procedimento de fusão e refusão outra medida, adotada para se evitar a evaporação do *Te*, foi a adição em excesso deste em relação ao *Mn* conforme descrito acima. Garantir um ambiente rico em *Te* na matriz hospedeira é imprescindível para a 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. A fim de se evitar a oxidação dos íons dopantes a refusão foi realizada em atmosfera rica em carbono. Em seguida, o “*melt*” resultante foi rapidamente resfriado à temperatura próxima de 0°C, reduzindo fortemente a formação indesejada de agregados durante a esta fase. Finalmente, a matriz vítrea dopada com átomos de *Mn* e *Te* foi submetida a um tratamento térmico à temperatura de 550°C por intervalos de tempo de 3, 6, 9 e 12 horas. Como resultado desse tratamento térmico formou-se os nanocristais de *MnTe* na matriz vítrea *SNAB*.

3.4 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Quando um material passa de um estado para outro, por exemplo, do sólido para o líquido, é necessário que receba energia (este processo é chamado de endotérmico) [65]. Ao contrário, para a cristalização de um líquido é necessário que o material ceda energia (sendo este um processo exotérmico). Nas medidas de *DSC*, obtém-se a energia absorvida ou liberada por um material durante a transição de fase.

Para uma melhor compreensão da técnica de *DSC* é interessante obter algumas informações a respeito do funcionamento do equipamento. O *DSC* emprega um forno (Figura 3.1a) para o aquecimento da amostra a ser investigada (que será chamada, simplesmente de amostra) e para o aquecimento de uma amostra de referência (sendo esta chamada de referência), ambas colocadas em cadinhos (a uma quantidade de 5 a 10 mg) e inseridas no interior do forno.

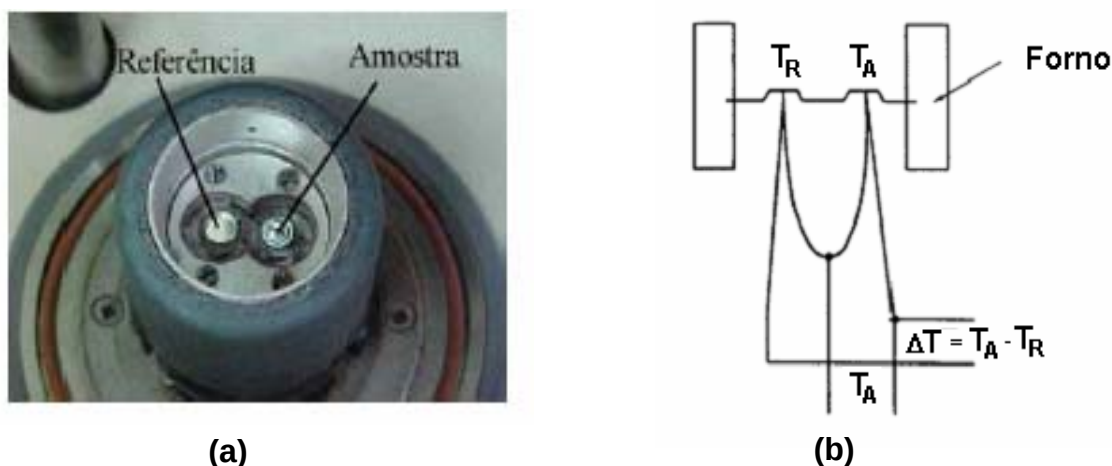


Figura 3.1 - (a) Forno do DSC com a amostra e a referência. (b) Esquema de funcionamento do DSC [65].

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

Quando uma amostra sofre uma transição de fase, a temperatura desta permanece constante enquanto que a temperatura da referência continua aumentando. Como resultado,

ocorre um aumento de ΔT registrado pelo calorímetro como um pico sobre uma linha de base. Ao completar a transição de fase, ocorre um fluxo de calor entre a base metálica e a amostra tal que o estado de equilíbrio é reassumido e ΔT volta a um valor constante. Este valor de ΔT é então convertido (através de calibração) para uma diferença de potência ΔP .

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

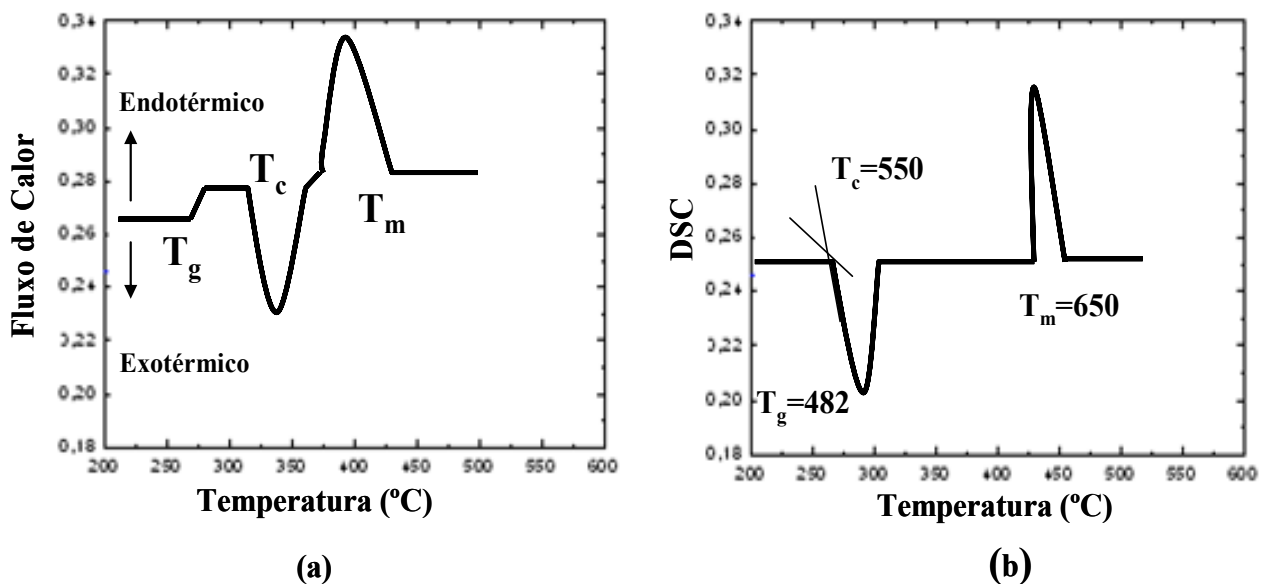


Figura 3.2 – Curva esquemática de DSC (a) e curva de DSC para um vidro qualquer (b).

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

3.5 - Absorção Óptica (AO)

As propriedades ópticas da matéria podem ser modificadas através de inclusões ou exclusões de agentes modificadores, como dopantes e/ou íons modificadores ou como no caso de cristais, imperfeições na rede cristalina. Esse fenômeno pode ser observado em materiais e substâncias orgânicas e inorgânicas, como também em sólidos cristalinos e amorfos. O espectro de absorção óptica de um determinado material, nas regiões do infravermelho, visível e ultravioleta, pode identificar os agentes modificadores (dopantes e/ou íons modificadores, impurezas e imperfeições) da matéria responsável pelas bandas de absorção como também responsáveis pela coloração da matéria.

Sólidos cristalinos e amorfos têm sido estudados particularmente no que se refere à absorção da luz por dopantes ou impurezas de íons modificadores e defeitos que existam naturalmente na matéria ou que possam ser intencionalmente introduzidos nos sólidos. O espectro de absorção óptica na região do infravermelho é capaz de identificar grupos moleculares constituintes da matéria ou a presença de elementos estranhos, via modos vibracionais. Esse é um dos métodos de identificar a presença da molécula de água e sua quantidade. Já na região do visível e ultravioleta os fótons incidentes são capazes de provocar excitações eletrônicas dos constituintes intrínsecos e extrínsecos da matéria. Essas excitações eletrônicas, como também as vibrações e torções nas ligações interatômicas dos constituintes intrínsecos e extrínsecos da matéria, são detectadas através do espectro de absorção óptica.

Os espectros de absorção óptica de uma determinada amostra são obtidos através de espectrofotômetros apropriados para cada região espectral de interesse. A maioria dos espectrofotômetros registra diretamente a grandeza absorvância A ou densidade óptica em função do número de onda dos fótons incidentes na amostra. A absorvância ou densidade óptica representa o decréscimo de intensidade de fótons ao atravessar a matéria e obedece a Lei de Beer, segundo a qual o decréscimo da intensidade dos fótons ao atravessar uma amostra de espessura x é diretamente proporcional à intensidade dos fótons incidentes, dada por:

$$dI/dx = -\alpha I_0, \quad (3.1)$$

Onde I_0 é a intensidade da luz incidente.

Então,

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

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

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

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I} = \frac{2,303}{x} \log \frac{I_0}{I} = \frac{2,303}{x} A. \quad (3.3)$$

Na absorção óptica, pode-se ter a absorbância ou densidade óptica A em função da energia dos fótons incidentes expressa em elétron volt (eV) ($1\text{eV}=1,6022 \times 10^{-19} \text{ J}$), mas para uma definição mais exata da posição das bandas de absorção óptica é mais conveniente utilizar o comprimento de onda λ da luz incidente (geralmente expresso em nm= 10^{-9} m) ou ainda em função do número de onda $\bar{\nu}$ da mesma (geralmente expressa em cm^{-1}). Estas unidades de grandezas utilizadas em espectroscopia óptica relacionam-se pelas seguintes fórmulas:

$$E(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \quad e \quad \bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\text{nm})}. \quad (3.4)$$

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

- i. Quando a Banda de Absorção Óptica (BAO) desloca-se para comprimentos de ondas crescentes, mantendo a mesma intensidade e largura de banda constante, infere-se que houve um crescimento do tamanho médio dos nanocristais iniciais na matriz vítrea em função dos tratamentos térmicos sucessivos;

- ii. Quando a BAO desloca-se para comprimentos de ondas crescentes, mudando a intensidade e mantendo a largura de banda constante, infere-se que houve um crescimento do tamanho médio dos nanocristais iniciais como também aumento da densidade deles na matriz vítrea em função dos tratamentos térmicos sucessivos;
- iii. Quando a largura de banda aumenta, infere-se que houve a formação de diferentes tamanhos de nanocristais em torno de um raio médio, que absorvem energia bem próxima, formando uma banda de absorção relativamente larga. Isto, também, em função de tratamentos térmicos;
- iv. Quando aparece uma nova banda de absorção vizinha à anterior, infere-se ou que houve o crescimento de outro grupo de nanocristais com raios médios, relativamente maiores ou menores do que os responsáveis pelo aparecimento da primeira banda no Espectro de Absorção Óptica; ou que ocorreu a excitação de níveis de maior energia de um mesmo ponto quântico.

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

3.6 - Fotoluminescência (PL)

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

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

- i. Excitação (absorção de um fóton incidente);
- ii. Termalização (relaxação para o estado de equilíbrio térmico);
- iii. Recombinação radiativa.

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

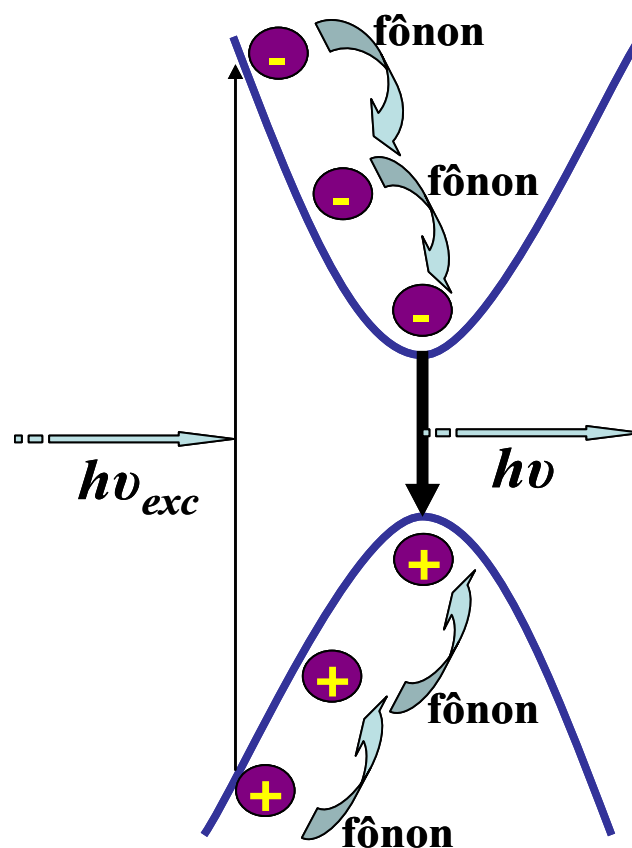


Figura 3.3 - Representação gráfica dos aspectos fundamentais relacionados ao processo da fotoluminescência [66].

A absorção se dá pela geração de um par elétron-buraco ($e-b$). Uma vez que se exige a conservação de $\vec{K}$, esta transição se dá verticalmente no espaço de momentos. Por este processo o semiconductor é levado a um estado excitado [66,67]. Tanto o elétron gerado na banda de condução (BC) quanto o buraco gerado na banda de valência (BV) estão excitados em relação ao estado fundamental das respectivas bandas.

O primeiro passo em busca do equilíbrio é a relaxação intra-banda por emissão de fônons ópticos e acústicos que se dá até o momento em que o elétron atinge o fundo da BC e o buraco o topo da BV . O passo final corresponde à perda do excesso de energia correspondente ao “gap” do semiconductor que se dá pela recombinação radiativa do par e - b , ou por processos não radiativos [68].

A recombinação se dará verticalmente em $\vec{K}$, e poderá ocorrer diretamente entre portadores ocupando o mínimo de energia das respectivas bandas ou precedida da captura do portador por estados que, eventualmente, estejam presentes, por influência de impurezas e/ou defeitos, no gap proibido do material. No primeiro caso, obtém-se uma medida do “gap” fundamental (ver Figura 3.4) e no segundo caso, pode-se obter informação da energia de ligação dos estados gerados por impurezas e/ou defeitos.

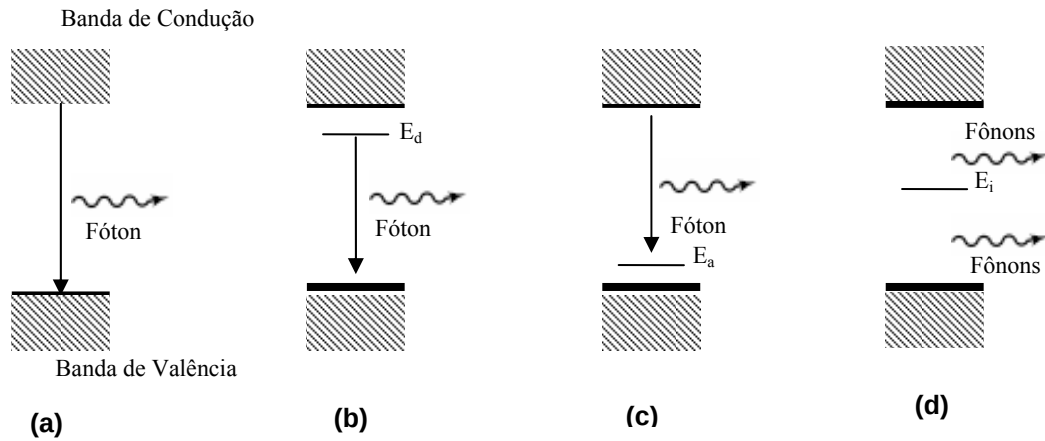


Figura 3.4 - (a-d) Possíveis maneiras para a recombinação radiativa de portadores. **(a)** Recombinação banda a banda; **(b)** Recombinação através de um nível doador (E_d) **(c)** Recombinação através de um nível aceitador (E_a); **(d)** Recombinação não-radiativa através de um nível intermediário(E_i) [66].

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

Na discussão, feita acima, desprezou-se completamente a interação Colombiana existente entre os portadores gerados. Esta interação é fundamental e se manifesta de forma bastante acentuada, principalmente a baixa temperatura. A atração Colombiana entre o par e - b age no sentido de formar uma estrutura semelhante a um átomo hidrogenóide, o qual se denomina éxciton e que corresponde ao verdadeiro estado excitado do semiconductor. Caso tivesse sido

considerada a formação de éxcitons, a Figura 3.4 se modificaria um pouco e assim se teria uma nova rota de recombinação radiativa, ficando a mesma da seguinte forma:

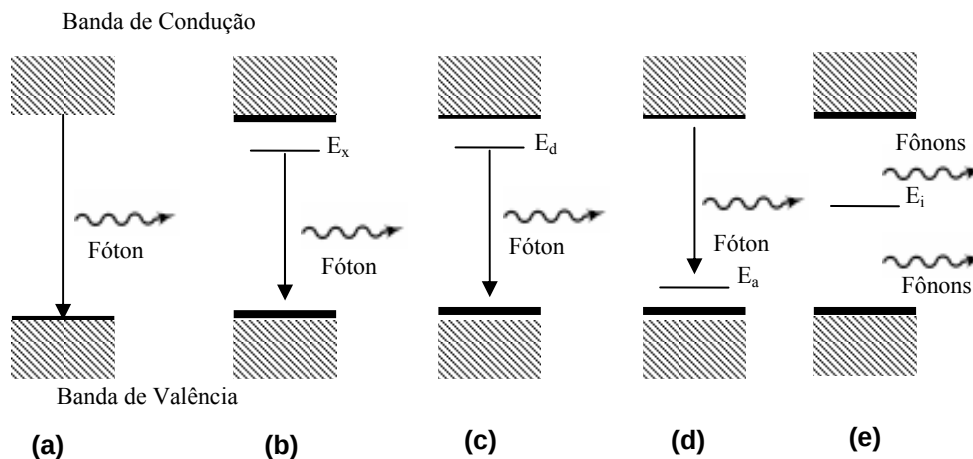


Figura 3.5 - (a-d) Possíveis maneiras para a recombinação radiativa de portadores. **(a)** Recombinação banda a banda; **(b)** Recombinação excitônica (E_x); **(c)** Recombinação através de um nível doador (E_d); **(d)** Recombinação através de um nível aceitador (E_a); **(e)** Recombinação não-radiativa através de um nível intermediário (E_i) [66].

O mesmo comportamento esperado para as bandas de AO deve acontecer para as bandas de PL, ou seja, espera-se que à medida que o tempo de tratamento térmico aumenta, as bandas de PL se desloquem para maiores comprimentos de onda. Isso se deve à diminuição dos efeitos de confinamento quântico com o conseqüente aumento de tamanho do nanocristal. Normalmente, ao realizar medidas de PL em função da temperatura, observa-se que à medida que esta aumenta os picos ficam com menor resolução, pois ocorre uma diminuição na emissão radiativa com um aumento dos fônons (vibração da rede).

3.7 - Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica é uma medida utilizada para obter informações sobre a superfície de uma amostra em escala micrométrica no nível atômico. A topografia da superfície é traçada à medida que uma agulha muito fina a percorre. Quanto mais fina a agulha mais alta é a resolução da informação tri-dimensional. A Figura 3.6 mostra um esquema representativo do *AFM*, o qual possui os seguintes componentes básicos: Laser; Espelho refletor e focalizador; Detector; Cantilever (braço com uma extremidade livre na qual

é colocada a agulha); agulha “*probe tip*” e sua ampliação mostrando a interação entre ela e a superfície da amostra estudada bem como “*scanner* e *line scanner*” (um dispositivo que sofre deslocamentos micrométricos quando uma tensão é aplicada entre seus elétrodos).

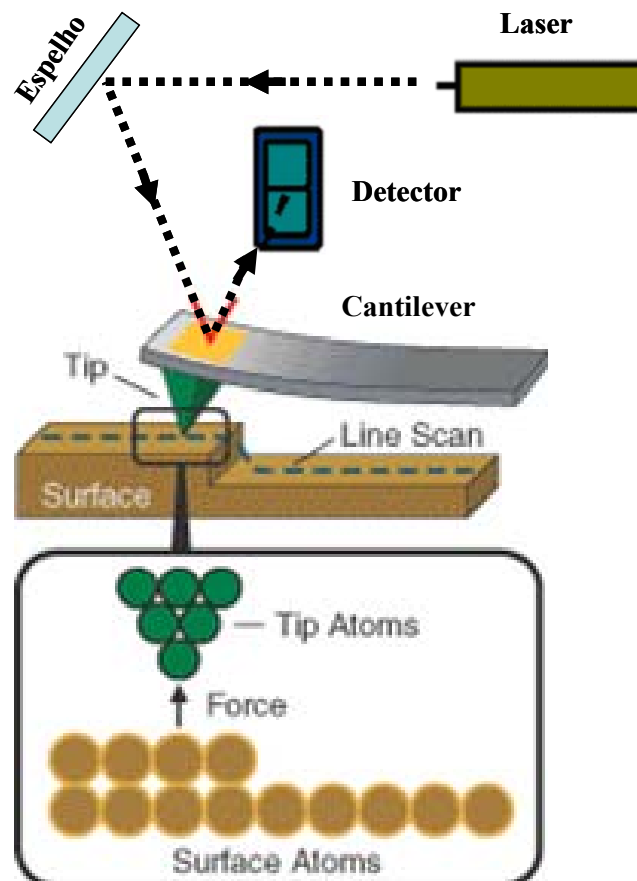


Figura 3.6 - Representação esquemática do AFM.

Para obter uma imagem por *AFM*, inicialmente, a amostra é colocada sobre o “*scanner*”. Uma determinada área desta amostra é varrida pela agulha (a varredura pode ser feita tanto com a agulha se movendo sobre a amostra, como o contrário). A contínua interação desta agulha com a superfície é usada como medida indireta da morfologia da área. Esta morfologia é representada por uma imagem chamada de micrografia, obtida através de um programa computacional. A micrografia é, portanto, um mapa da superfície, originado de uma matriz de dados. A resolução da medida é dada pelo número de linhas e colunas desta matriz. A interação entre a superfície e a agulha é geralmente tratada como força de van der Waals e pode ser atrativa ou repulsiva [69]. A Figura 3.7 mostra um gráfico esquematizando o comportamento desta força em função da distância entre a agulha e a superfície da amostra.

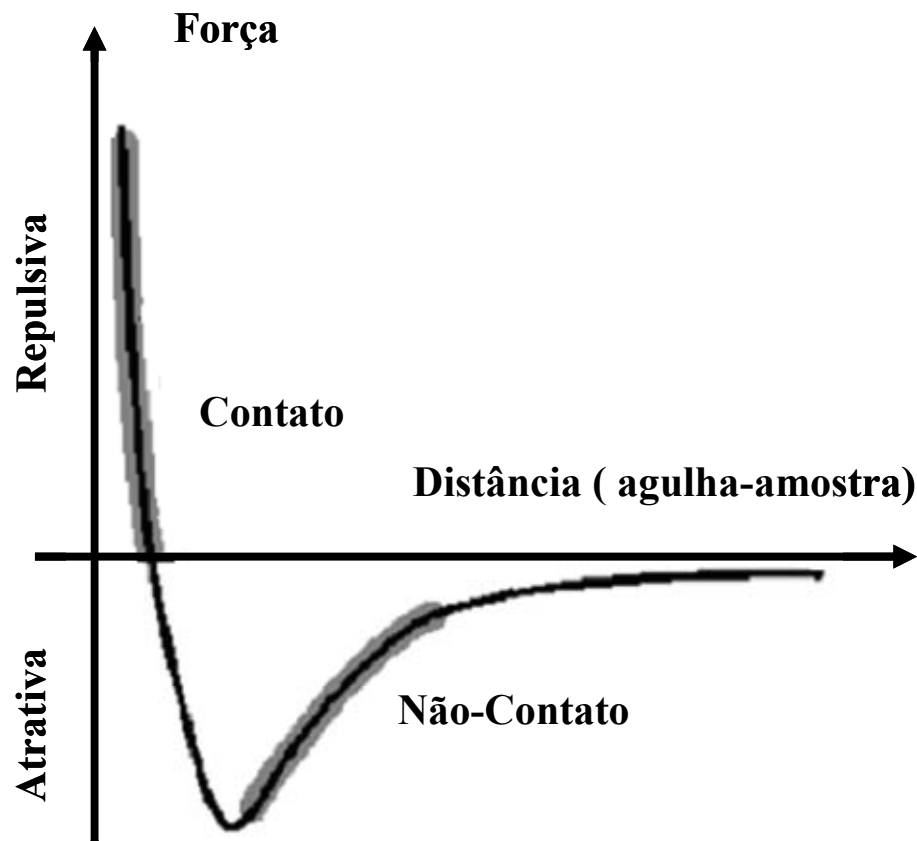


Figura 3.7 - Força interatômica versus distância agulha amostra.

Os regimes de medida são determinados basicamente pelo valor desta distância. É possível distinguir dois tipos de regimes: o regime de contato no qual há um leve “contato físico” entre a agulha e a superfície da amostra. A interação, neste caso, é de repulsão (da ordem de $10^{-6} - 10^{-8}$ N). Esta força faz com que o cantilever sofra um envergamento para se acomodar às mudanças da topografia. Essa flexão é através de um feixe de laser que incide na parte de trás do cantilever e é refletido para o fotodetector de posição. A partir daí, a aquisição do sinal pela parte computacional pode ser feita por meio de modo de força constante, na qual a força total aplicada na amostra é sempre constante e a flexão do cantilever é usada como entrada num circuito de retro-alimentação que movimenta o “scanner” para cima e para baixo, a fim de responder às variações de topografia, este mesmo sinal é usado para o sistema computacional construir a micrografia ou, modo de altura constante, na qual a altura do “scanner” na direção vertical é mantida constante, de forma que, o próprio sinal produzido pelo fotodetector devido à variação espacial do feixe de laser, é usado para gerar os dados da topografia. Por outro lado, no regime de não-contato, o cantilever vibra próximo da superfície

sem tocá-la. A distância de separação predeterminada pode ser da ordem de dezenas a centenas de Å, enquanto que a frequência de vibração é tipicamente da ordem de 100 a 400 KHz. A interação é do tipo atrativa e da ordem de 10^{-12} N, bem menor do que no caso do regime de contato.

As informações a respeito da topografia da superfície podem ser obtidas por meio da variação da frequência de ressonância do cantilever. Esta frequência depende do gradiente da força aplicada pela agulha na superfície, o qual por sua vez depende da distância de separação entre a agulha e a amostra. Ou seja, mudanças na topografia ocasionam mudanças nesta separação, que modificam a frequência (ou amplitude) de vibração de modo a mantê-la constante através do circuito de retro-alimentação. Para responder às mudanças de topografia, este circuito move o “*scanner*” (e a amostra) para cima e para baixo. Da mesma forma que no modo de força constante (regime de contato), este sinal do circuito é usado para gerar os dados da topografia.

As propriedades estruturais dos nanocristais crescidos em matrizes vítreas, quanto à homogeneidade de tamanhos e de distribuição espacial já foram observadas através de imagens de *AFM* [70]. Essa técnica permite, também, determinar a forma dos nanocristais em uma determinada área nanométrica da superfície do material em estudo.

3.8 - Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS)

A interação da radiação com a matéria pode se efetuar por meio de vários processos, entre eles: o efeito Compton, efeito Thomson, efeito Fotoelétrico ou a geração de pares elétron-pósitron. Nos dois últimos, um fóton cede toda sua energia a um ou mais elétrons do átomo. No efeito Compton o fóton resultante tem energia menor do que o fóton incidente, portanto trata-se de espalhamento inelástico. Por outro lado, no efeito Thomson, entre os produtos do processo de interação existe um fóton com energia igual à do fóton incidente, tratando-se nesse caso de um espalhamento elástico. Cada um desses processos possui uma probabilidade de ocorrer (dada pela seção de choque) a qual depende do átomo absorvedor e da energia do fóton incidente [71], conforme ilustrado na Figura 3.8.

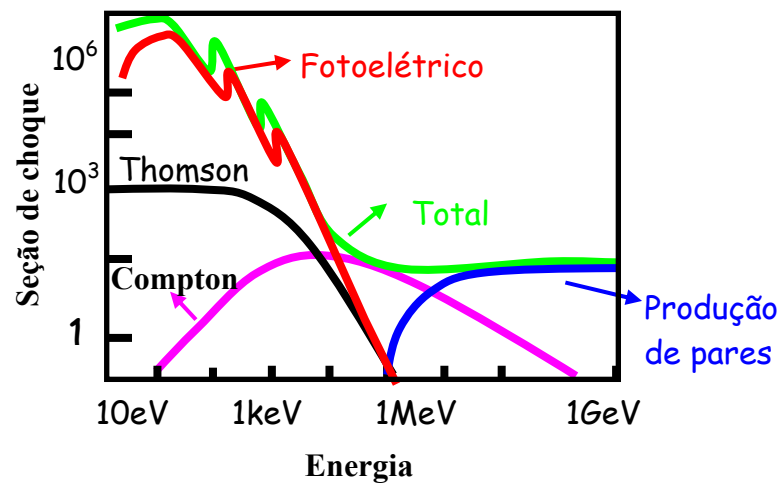


Figura 3.8 - Seção de choque por um átomo hipotético em função da energia do fóton incidente.

Como se pode notar na Figura 3.8, o efeito fotoelétrico é o efeito dominante para energias até 1MeV. Sendo assim, é uma boa aproximação considerar que esse efeito é o mais provável de ocorrer na região de raios-X. No efeito fotoelétrico um átomo absorve um fóton quando este possui energia suficiente para promover elétrons do átomo para níveis energéticos superiores desocupados ou para o contínuo de energia (Figura 3.9).

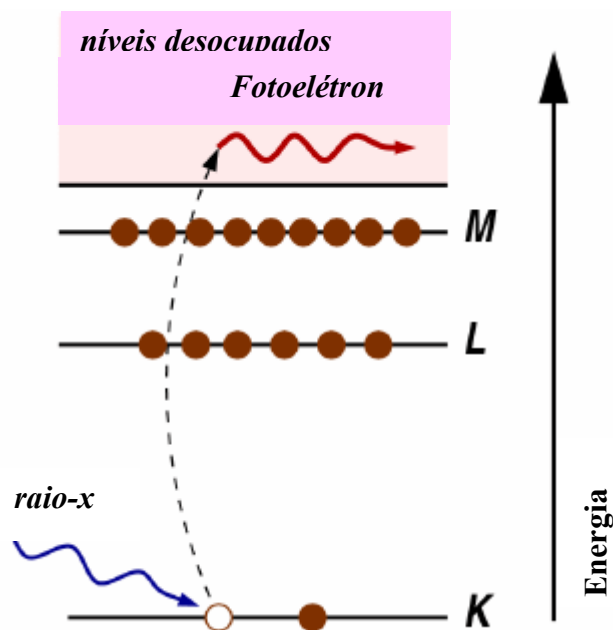


Figura 3.9 - Efeito Fotoelétrico, os raios-X são absorvidos pelo átomo e o elétron é promovido.

No caso em que o elétron é arrancado do átomo vale observar que sua energia cinética é determinada pela diferença entre a energia do fóton absorvido e a energia de ligação desse elétron ao átomo.

Quando os fótons dos raios-X atravessam um determinado material, de espessura t a intensidade dessa radiação incidente sofre um decréscimo devido à absorção do material. Tal decréscimo pode ser representado matematicamente por:

$$dI = -\mu(E)Idt, \quad (3.5)$$

onde $\mu(E)$ é o coeficiente de absorção de raios-X. Integrando a equação 3.5 se chega novamente, a Lei de Lambert-Beer, de forma análoga à secção 3.5:

$$I = I_0 e^{-\mu t}. \quad (3.6)$$

onde I é a intensidade do feixe de fótons que atravessa um material de espessura t quando a intensidade do feixe incidente é I_0 (Figura 3.10).

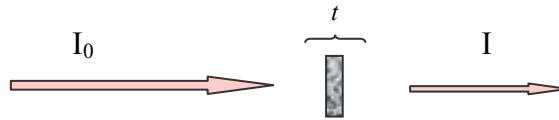


Figura 3.10 - Medidas de absorção de raios-x.

O coeficiente de absorção depende da densidade ρ , da massa atômica A e do número atômico Z do material estudado além da energia E , tal dependência é regida pela seguinte equação :

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3}. \quad (3.9)$$

A forte dependência de μ com Z e E , é uma propriedade fundamental das técnicas de espectroscopia de absorção de raios-X. O produto μt é chamado de absorbância e é uma grandeza adimensional. O gráfico que relaciona a absorbância de uma amostra com a energia é chamado de espectro de absorção.

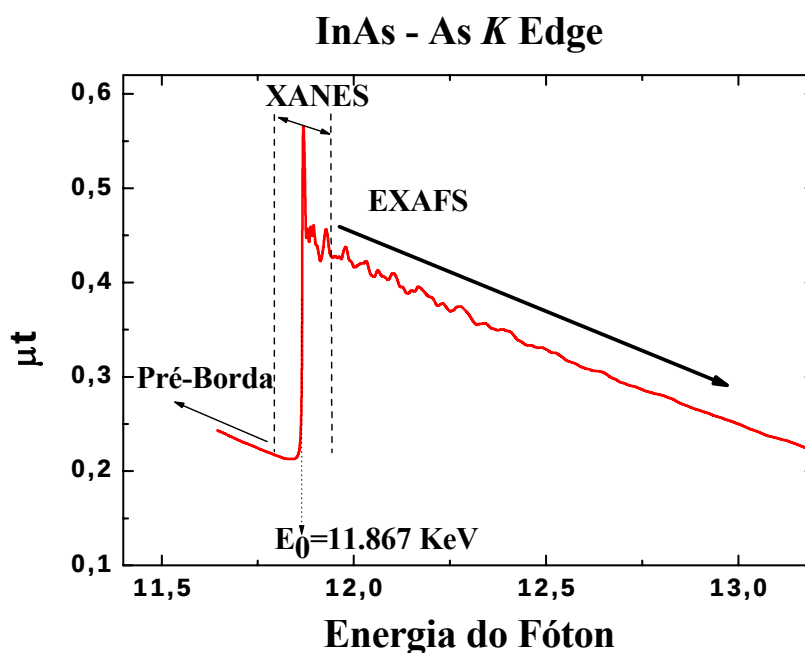


Figura 3.11 - Espectro de absorção de raios-x em torno da borda K do As.

O espectro de absorção de um material decresce monotonamente até que o fóton incidente tenha energia suficiente para excitar um elétron do nível profundo do átomo, nesse instante a absorção aumenta drasticamente e observa-se (veja Figura 3.11) um salto no espectro de absorção. Esse salto denomina-se borda de absorção, e a energia na qual ocorre depende da energia de ligação dos elétrons ao átomo sendo assim própria de cada elemento químico.

3.8.1 Absorção de raios-X em meios condensados

Representa-se na Figura 3.12 o processo de absorção de raios-X para um átomo isolado. De maneira simplificada o fenômeno pode ser descrito do seguinte modo: quando um fóton é absorvido pelo átomo, um fotoelétron é emitido na forma de onda propagante a partir do átomo central, e observa-se o decaimento contínuo da absorção após a borda.

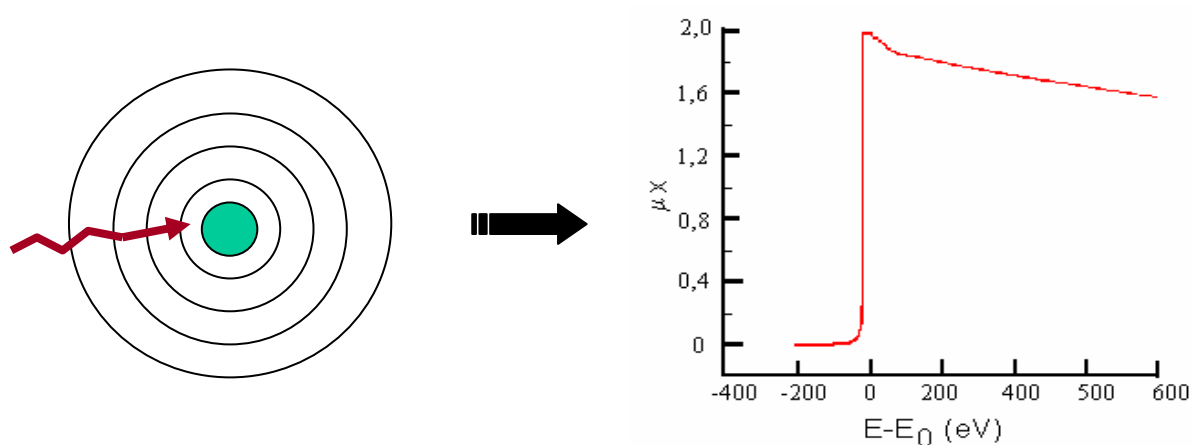


Figura 3.12 - Espectro de Absorção por um átomo isolado. A absorção decresce monotonicamente após a borda de absorção.

Entretanto, quando a absorção se dá na matéria condensada após a borda de absorção ocorre o aparecimento de oscilações que se superpõem ao decaimento monotônico do coeficiente de absorção, Figura 3.13:

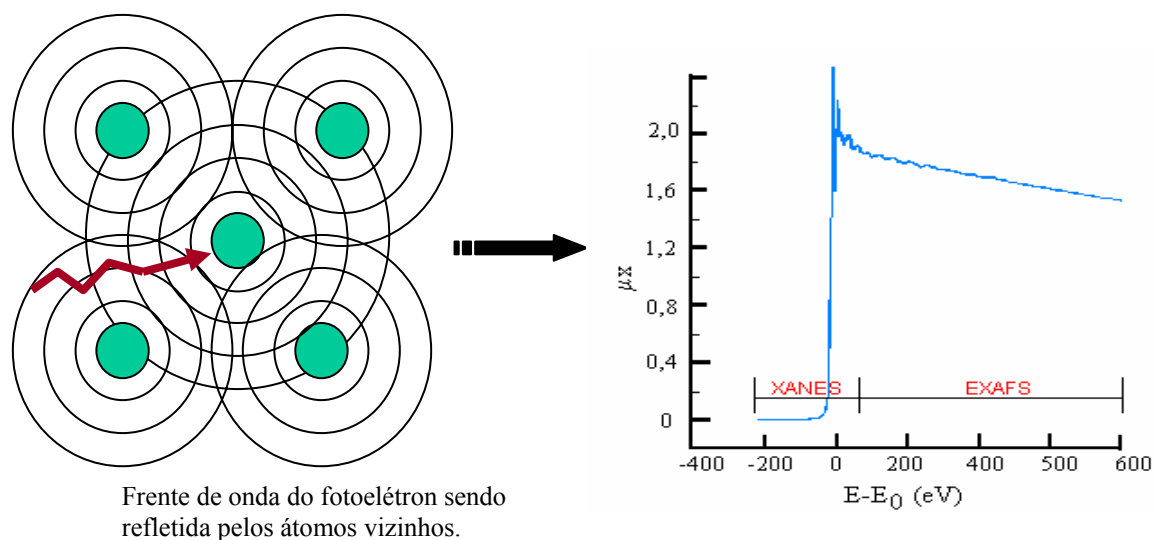


Figura 3.13 - Espectro de Absorção por um átomo com vizinhos. Devido aos efeitos de interferência da função de onda do fotoelétron criado, com o retroespalhamento dessa função de onda pelos vizinhos, logo após a borda surgem oscilações no espectro de absorção.

Essas oscilações são chamadas de estrutura fina do espectro de absorção **EXAFS** (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), e são explicadas como sendo o resultado da interferência entre a parte propagante da função de onda do fotoelétron e a porção dessa mesma função de onda espalhada pelos átomos vizinhos de volta ao átomo absorvedor. Essa interferência modula a probabilidade de se encontrar o fotoelétron no material, que se reflete numa modulação também no coeficiente de absorção. Essa estrutura fina do coeficiente de absorção carrega informações estruturais do sistema, uma vez que depende da distância e do número de átomos espalhadores entorno do átomo absorvedor.

A espectroscopia de absorção de raios-X pode ser vista como uma técnica de espalhamento de elétrons, em que a fonte é o átomo central ou absorvedor, e os elétrons são espalhados pelas primeiras esferas de vizinhos em torno do átomo central. Isso possibilita à técnica fornecer informações de curto alcance em torno do elemento em estudo.

3.8.2 - Regiões no Espectro de Absorção

Embora o espectro de absorção seja devido principalmente ao efeito fotoelétrico, é conveniente dividir o espectro em duas regiões de energia. A região de **XANES** (*X-ray Absorption Near Edge Structure*), que corresponde ao intervalo de ± 50 eV em torno da borda de absorção e a região de EXAFS, para energias maiores que 50 eV acima da borda.

Na Figura 3.14 estão ilustradas a comparação entre a região próxima a borda (**XANES**) e a região que se estende além da borda de absorção (**EXAFS**) em relação as funções de onda do estado final para excitação dos níveis profundos de uma molécula diatômica. O critério adotado de separação das regiões de **XANES** e **EXAFS** é o comprimento de onda do fotoelétron [72]. Na medida que aumenta a energia dos fótons dos raios incidentes o comprimento de onda dos fotoelétrons diminui. Para uma energia E_c na qual o comprimento de onda do fotoeletron é igual à menor distância interatômica d ocorreria a transição, isto é, a região do espectro abaixo de E_c corresponderia a região de **XANES** enquanto que acima dessa energia ter-se-ia a região de **EXAFS**. Normalmente E_c é da ordem de 50 eV acima da energia de ligação.

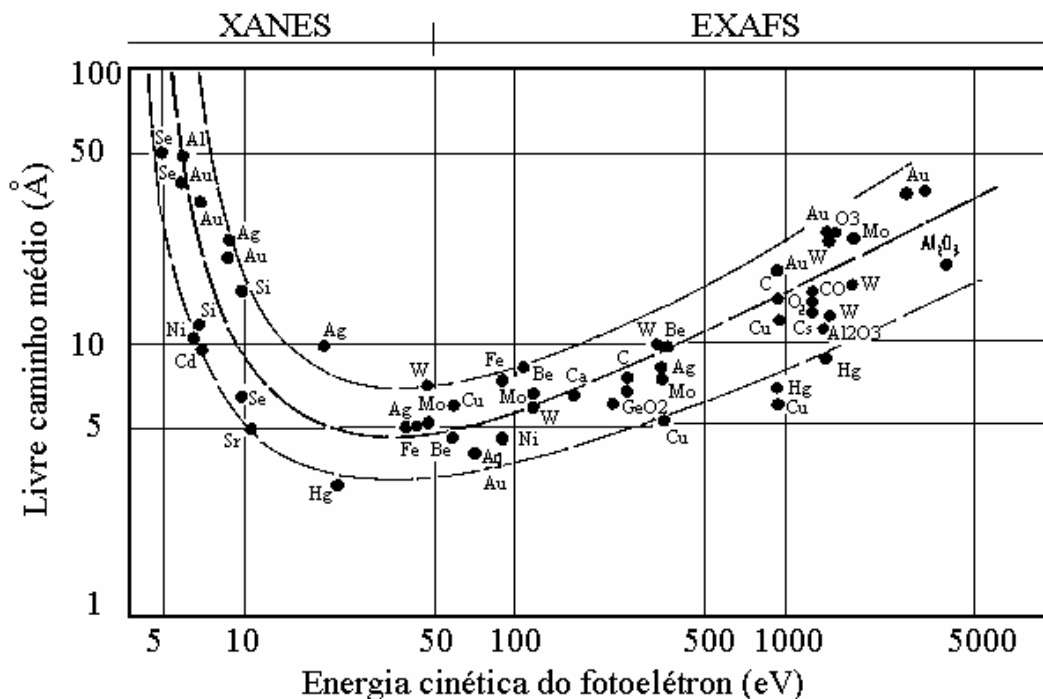


Figura 3.15 - O livre caminho médio dos elétrons em um meio condensado depende da energia e praticamente independe do material, seguindo uma “curva universal”. Na região de EXAFS (50 a 1000 eV) o livre caminho médio do fotoelétron é de apenas alguns Å, o que confere à técnica sua característica de sonda local.

3.8.3 - Região de XANES

A região de *XANES* (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) está compreendida entre ± 50 eV em torno da borda de absorção e é caracterizada com fotoelétrons dotados de livres caminhos médios longos comparados às distâncias interatômica. Assim, a probabilidade do fotoelétron sofrer um espalhamento elástico diversas vezes aumenta consideravelmente dando origem ao processo de espalhamento múltiplo.

Portanto, o instrumento de prova em espectroscopia de absorção de raios-X (o fotoelétron), acaba sendo influenciado pela disposição espacial dos vizinhos em torno do átomo absorvedor. Tanto as distâncias entre átomos e números de vizinhos, quanto os ângulos de ligação influenciam os processos de espalhamento o qual determina o fenômeno de

interferência entre a função de onda do fotoelétron emitido e retroespalhado determinando também a forma do espectro de absorção próximo a borda. A região de *XANES* é sensível às pequenas variações na estrutura eletrônica devido ao estado de oxidação do átomo absorvedor que modula a energia da borda de absorção. Por conseguinte, é possível obter quatro importantes informações analisando os espectros de *XANES*, a saber:

- i. Simetria de coordenação;
- ii. Distâncias interatômicas (R);
- iii. Ângulo de ligação;
- iv. Estado de oxidação.

As informações de estado de oxidação e estruturais são obtidas, pelo menos de uma maneira qualitativa, fazendo-se comparações com padrões conhecidos. Entretanto, para conseguir informações quantitativas geralmente se emprega simulação utilizando teorias *ab-initio* como, por exemplo, o programa *FEFF* [73].

3.8.4 - Região de EXAFS

A região de *EXAFS* (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) começa para energias de ordem de 50 eV acima da borda de absorção e se estende até mais de 1000 eV, sendo assim a energia cinética do fotoelétron é alta. Por esta razão, a região de *EXAFS* é sensível apenas à estrutura geométrica local em torno do átomo absorvedor. Devido à alta energia dos fotoelétrons, na maioria dos casos, é suficiente levar em consideração apenas espalhamentos simples dos mesmos, ou seja, espalhamentos envolvendo somente o átomo absorvedor e uma determinada esfera de vizinhos. No entanto, em algumas circunstâncias, a descrição correta dos dados experimentais demanda a inclusão de espalhamentos múltiplos na descrição da região de *EXAFS*.

A técnica de *EXAFS* permite identificar, para cada esfera de coordenação o elemento vizinho, a distância média entre o átomo central e este elemento, o número médio de vizinhos (ou número de coordenação) e o fator de Debye-Waller que fornece informações a respeito da desordem local.

Uma análise quantitativa de *EXAFS* consistiu na utilização da equação de *EXAFS* para se ajustar numericamente os dados experimentais e dessa forma obter os parâmetros estruturais desejados.

3.8.5 - Equação de *EXAFS*

A função que descreve o sinal de *EXAFS* $\chi(k)$ é definida como a parte oscilatória do coeficiente de absorção (μ) normalizado pela absorção atômica μ_0 . Baseado em uma teoria de espalhamento simples do fotoelétron pelos átomos vizinhos, $\chi(k)$ é dado por [73, 74]:

$$\begin{aligned} \chi(k) &= \frac{\mu - \mu_0}{\mu_\alpha - \mu_0} \\ &= \sum_i S_0^2 \cdot \left(\frac{N_i}{k \cdot R_i^2} \right) e^{(-2\sigma_i^2 k^2)} e^{(-2R_i/\lambda)} f_i(k) \sin[2kR_i + \psi_i(k)] \end{aligned} \quad (3.10)$$

onde

$$\psi_i(k) = 2\delta(k) + \phi_i. \quad (3.10a)$$

Sendo que os parâmetros dessa equação significam:

μ_0 : Coeficiente de absorção atômico devido a absorção dos elétrons que estão em camadas diferentes da camada estudada. Representa o decréscimo monotônico da absorção com a energia;

μ_α : Coeficiente de absorção atômico do elemento devido aos elétrons que estão na camadas que se deseja estudar;

μ : Coeficiente de absorção total da amostra. É o resultado dos coeficientes de absorção atômicos (μ_0 e μ_a) e dos efeitos devido aos átomos do material em questão estar em um estado condensado. É a grandeza obtida na experiência de *EXAFS*;

k : módulo do vetor de onda do fotoelétron criado no processo de fotoabsorção;

$\chi(k)$: Coeficiente de absorção normalizado. É a parte oscilatória do espectro de absorção;

i : índice referente a cada esfera de vizinhos do átomo estudado;

S_0 : Fator de redução da amplitude devido a efeitos de excitações multieletrônicas ou que não resultam na ejeção de um fotoelétron;

N_i : Número de átomos na i -ésima esfera de coordenação;

R_i : Distância entre os átomos na i -ésima esfera de vizinhos e o átomo absorvedor;

σ_i : desordem da esfera de vizinhos (Fator de Debye Waller);

λ : Livre caminho médio do fotoelétron;

$f_i(k)$: Amplitude de retro-espalhamento do fotoelétron pelos átomos vizinhos;

$\delta(k)$: Defasagem devido ao átomo absorvedor;

ϕ_i : Defasagem devido ao átomo na i -ésima esfera de vizinhos.

Na equação de *EXAFS* é comum separar os parâmetros em dois grupos:

- i. Parâmetros estruturais: N_i, R_i e σ_i ;
- ii. Parâmetros atômicos: $\lambda, f_i(k), \delta(k)$ e ϕ_i .

Existem dois procedimentos para se obter as informações desejadas ao se utilizar a técnica de *EXAFS*. O primeiro consiste em obter o espectro de absorção para um composto padrão, cujos parâmetros estruturais sejam conhecidos e desse padrão extrair os parâmetros atômicos que serão utilizados na determinação dos parâmetros estruturais dos sistemas desconhecidos. Estes sistemas devem ser semelhantes ao padrão para que se possam aplicar os parâmetros

atômicos obtidos a partir do mesmo. O segundo procedimento é obter os parâmetros atômicos (funções de fase e amplitude) a partir de cálculos teóricos “*ab-initio*”. Caso os pares de átomos do composto padrão e da amostra real têm as vizinhanças químicas parecidas, o padrão experimental em geral funciona muito bem. Porém, nem sempre se encontram padrões experimentais com estas características principalmente quando se trabalha com novos materiais nanoestruturados. Devido ao avanço nos cálculos teóricos nos últimos 25 anos o uso dos espectros de referência teóricos nos últimos anos tem se tornado mais freqüentes.

Análise dos dados de EXAFS

Metodologia de análise do sinal de *EXAFS*:

i) O coeficiente de absorção possui termos devido a fenômenos que não se tem o interesse de estudar, como espalhamento Compton e fotoexcitação de elétrons menos ligados. Para eliminar estes termos é feito um ajuste na região da pré-borda e então se estende essa curva de ajuste para todo o intervalo medido. A Figura 3.16 ilustra um exemplo de ajuste de μ_0 em que foi utilizado como curva de ajuste a função de Victoreen ($CE^3 - DE^4$), onde C e D são constantes e E a energia.

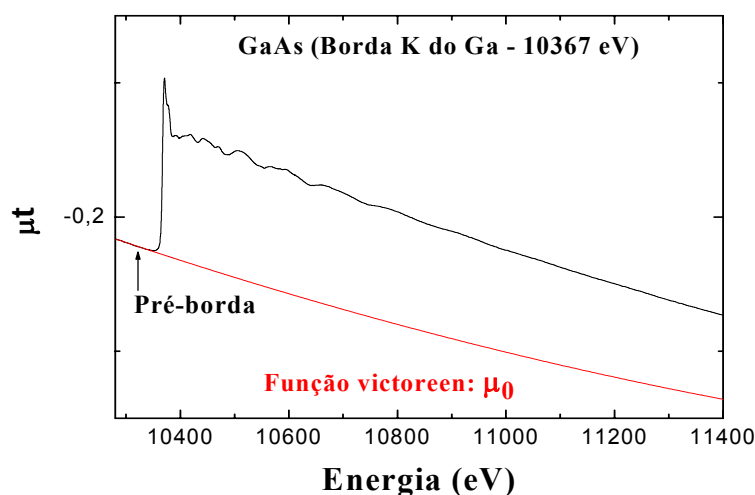


Figura 3.16 - Exemplo de ajuste de μ_0 na região de pré-borda utilizando como curva de ajuste a função de Victoreene estendida para todo o intervalo medido. μ_0 dado pela curva ajustada, é então subtraída do sinal total.

O espectro de absorção é agora normalizado, conforme mostra a Figura 3.17:

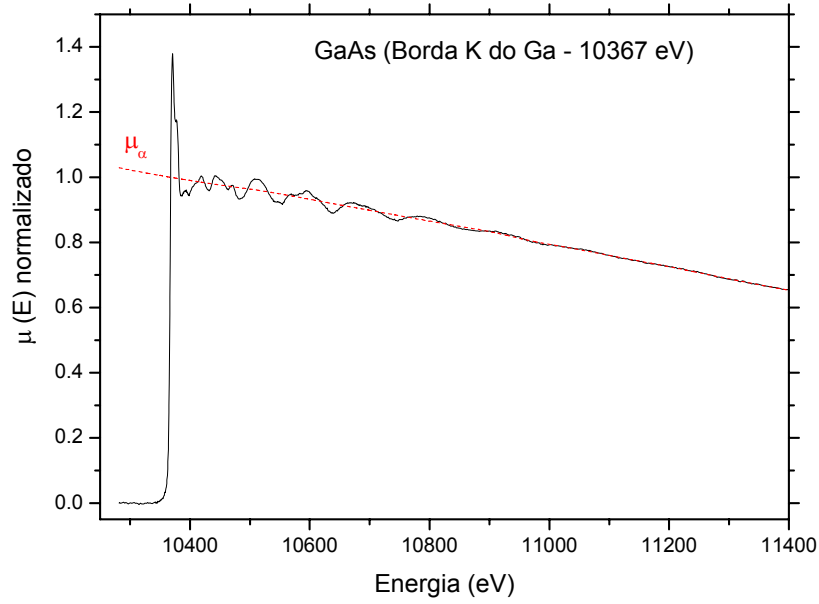


Figura 3.17 - Espectro de absorção normalizado do GaAs (borda K do Ga-10367eV). μ_α absorção devido unicamente à excitação de elétrons da borda K do gálio. A curva indicada por μ é o espectro medido.

A partir da determinação de μ se define a função de interferência $\chi(k)$:

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_\alpha - \mu_0}. \quad (3.11)$$

ii) O segundo passo é mudar a dependência do espectro de função da energia do fóton para função do módulo do vetor de onda do fotoelétron, pois como o sinal de EXAFS tem origem em um fenômeno de interferência, sua expressão teórica (equação 3.10) é uma função de k (que é proporcional ao comprimento de onda) e não proporcional a E . Isso é feito utilizando-se a relação:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)}, \quad \text{onde:} \quad (3.12)$$

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.

As Figuras 3.18 (a) e 3.18 (b) ilustram esse procedimento.

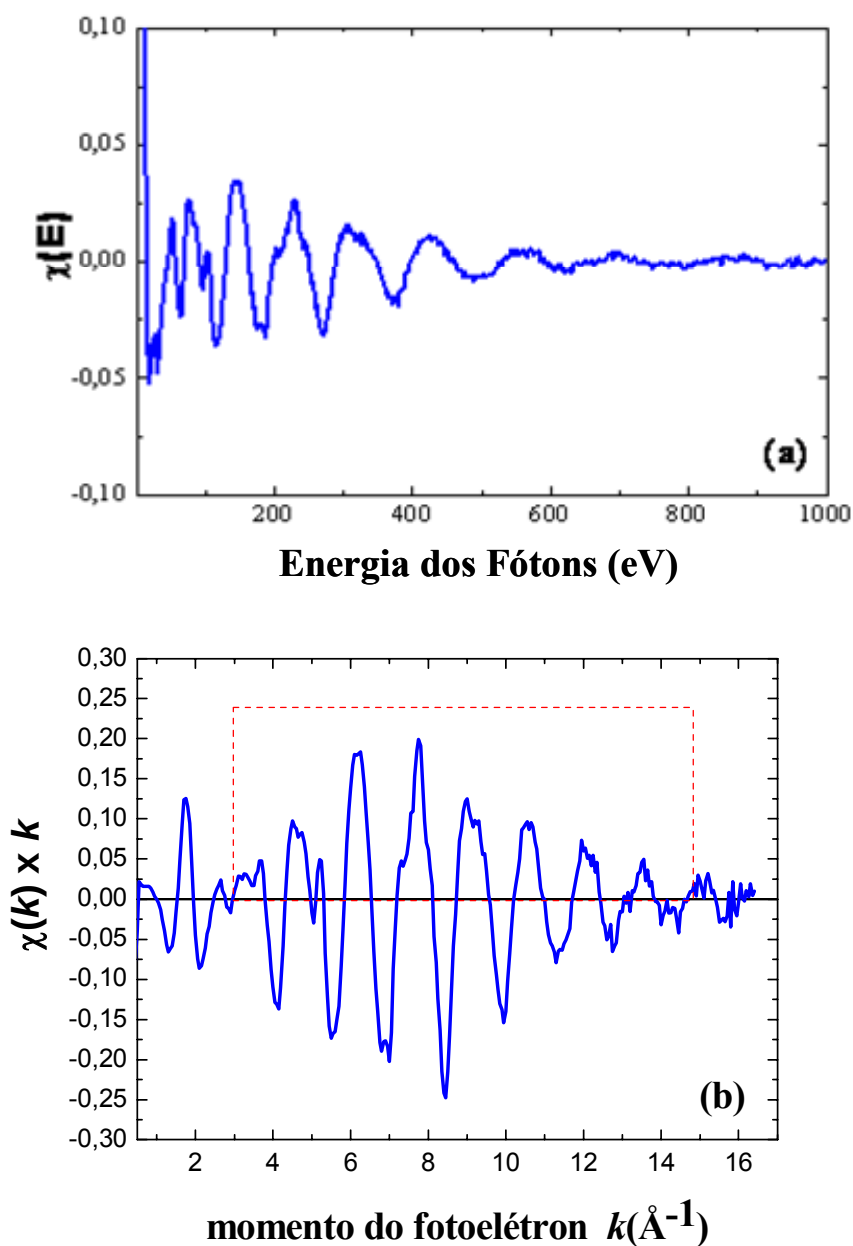


Figura 3.18 - Espectros de absorção das oscilações de EXAFS ilustrando a mudança da dependência do espectro de função da energia do fóton **(a)** para função do módulo do vetor de onda do fotoelétron **(b)**.

iii) O sinal de EXAFS pode ser escrito como um somatório de funções senoidais (equação 4), onde cada função está associada com uma esfera de vizinhos em torno do átomo pesquisado. A amplitude de cada função está relacionada com o número de átomos que compõem essa esfera de vizinhos enquanto sua frequência está associada à distância dessa esfera de vizinhos até o átomo absorvedor. Para isolar a contribuição de cada esfera de vizinhos para o sinal de