



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Guilherme de Lima Fernandes

**Estudo das Propriedades Ópticas, Morfológicas e Magnéticas de
Pontos Quânticos de CdTe e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ em Matriz Vítreas**

Uberlândia – MG

2013

Guilherme de Lima Fernandes

**Estudo das Propriedades Ópticas, Morfológicas e Magnéticas de
Pontos Quânticos de CdTe e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ em Matriz Vítreas**

Dissertação submetida ao
Programa de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de Uberlândia, como
requisito parcial para a obtenção do título de
mestre em Física, orientada pelo Prof. Dr.
Noelio Oliveira Dantas.

Uberlândia – MG

2013

-
- F363e
2013 Fernandes, Guilherme de Lima, 1980-
Estudo das propriedades ópticas, morfológicas e magnéticas de pontos quânticos de CdTe e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ em matriz vítrea / Guilherme de Lima Fernandes. - 2013.
87 f. : il.
Orientador: Noelio Oliveira Dantas.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.
1. Física - Teses. 2. Pontos quânticos - Teses. 3. Ótica - Teses.
4. Fotoluminescência - Teses. I. Dantas, Noelio Oliveira. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física.
III. Título.

CDU: 53

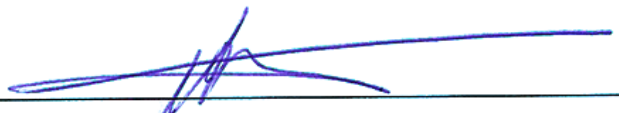
Guilherme de Lima Fernandes

“Estudo das propriedades Ópticas, Morfológicas e Magnéticas de Pontos Quânticos de CdTe e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ em Matriz Vítrea”

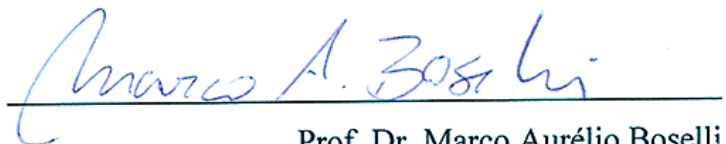
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

Uberlândia, 31 de julho de 2013.

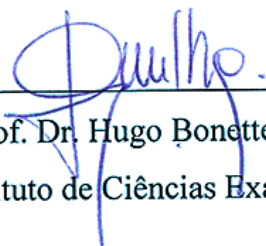
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas – Orientador
Instituto de Física/UFU



Prof. Dr. Marco Aurélio Boselli
Instituto de Física/UFU



Prof. Dr. Hugo Bonette de Carvalho
Instituto de Ciências Exatas/UNIFAL

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela oportunidade de conhecer e sentir a cada dia mais sua criação.

Ao Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas pela oportunidade a mim oferecida de adquirir novos conhecimentos, pela excelente orientação, dedicação, competência, paciência e amizade durante a realização deste trabalho.

A Anielle Christine de Almeida Silva pela relevante contribuição científica, quanto aquisições e análises de espectros de fotoluminescência, no âmbito do LNMIS.

Ao Prof. Dr. Oswaldo Baffa e ao Prof. Jorge Antônio Gomes do Departamento de Física da USP em Ribeirão Preto, pela realização de medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica e colaborações nas análises dos dados.

Aos meus pais, Ney e Artemisia, aos meus irmãos, Bruno e Leonardo, a minha esposa Daniela, aos meus filhos, Gabriel e Rafael, aos meus sogros, sogras, cunhados, concunhados, cunhadas, concunhadas e toda minha família pelo carinho, paciência, compreensão, apoio e companheirismo.

Aos meus amigos Valério, Melissa, Aguismar, Shirlei, Hugo, Rita, Renato, Vanessa, pela amizade, companheirismo e incentivo.

Ao professor Francisco, pela amizade, pelas aulas de Inglês e ensinamentos de vida.

Aos queridos amigos conquistados no Instituto de Física da UFU: Deives, Édson, Ernesto, Hélio, Marcelino, Vanderley, Victor, Alessandra, Anielle, Elias, Ricardo, Valdeir, Marlon, Elisson, Luismar e tantos outros.

Aos Professores que tive no Instituto de Física da UFU, pela oportunidade de aprender ainda mais sobre conceitos físicos.

Aos amigos conquistados no Instituto de Física da UnB em Brasília: Prof. Dr. Sebastião William da Silva e ao Doutorando Fábio Nakagomi.

Aos funcionários do Instituto de Física da UFU: Camila, Tassiana, Fernanda, Rosália, Flávia, Dilza, Lúcia, Jussara, Euzébio, Rui, Edmar, André, Alessandro e Agrenor.

Ao CNPq, a CAPES e a FAPEMIG quanto às colaborações oferecidas a pós-graduação do Instituto de Física e às pesquisas do LNMIS.

“Acumule todo conhecimento útil para a amplitude que você deve conseguir de sua capacidade mental e da potência de sua inteligência. Isso o fará experimentar muitos momentos de felicidade e júbilo, e lhe permitirá fazer uso de suas forças criadoras, as quais, convertidas em ideias fecundas, o porão em condições de bastar-se a si mesmo e fazer o bem aos demais.” (Pecotche, 2006)

RESUMO

Pontos quânticos (PQs) de CdTe e Cd_{1-x}Mn_xTe foram crescidos, com sucesso, no Sistema Vítreo SiO₂ - Na₂CO₃ - Al₂O₃ - B₂O₃, dopado com os precursores CdTe e Mn, ao submetê-lo a tratamentos térmicos apropriados. Esta Matriz Vítreá SNAB, tanto não dopada como dopada com os precursores dos PQs de CdTe e Cd_{1-x}Mn_xTe, foi sintetizada pelo método de fusão. Determinou-se a temperatura de transição vítrea (T_g) da Matriz Vítreá SNAB, por Análise Térmica Diferencial (DTA), para definir a temperatura de 555°C utilizada nos tratamentos térmicos, em que favoreceu o crescimento dos PQs de CdTe e Cd_{1-x}Mn_xTe. A formação e a cinética de crescimento dos PQs de CdTe e Cd_{1-x}Mn_xTe foram investigadas por Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL), Microscopia de Força Atômica (AFM), Microscopia de Força Magnética (MFM) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Os espectros de AO deram indícios da formação de PQs de CdTe e Cd_{1-x}Mn_xTe. Com base nestes espectros e utilizando o modelo da aproximação da massa efetiva, verificou-se que o raio médio dos PQs está em torno de 2 nm. Nos espectros de PL dos PQs de CdTe observou-se que o aumento no tempo de tratamento térmico favorece a difusão das vacâncias, diminuindo a emissão dos níveis de defeitos (vacâncias de cádmio). Nas amostras contendo PQs de Cd_{1-x}Mn_xTe, verificou-se que o aumento na concentração de manganês intensifica a emissão característica dos íons Mn²⁺ ($^4T_1 \rightarrow ^6A_1$), além de provocar um aumento na densidade de níveis de defeitos rasos de superfície. Contudo, o aumento na concentração de manganês causa uma diminuição na emissão dos níveis de defeitos associados a vacâncias. Observou-se também, que o aumento no tempo de tratamento térmico aumenta a emissão dos níveis de defeitos rasos de superfície e diminui as emissões a partir dos íons Mn²⁺ e dos níveis de defeitos (vacâncias de cádmio). Os espectros de RPE confirmaram a incorporação de íons de Mn²⁺ em PQs de CdTe, bem como a diminuição relativa do número de íons de Mn²⁺ com o aumento no tempo de tratamento térmico. As imagens de AFM/MFM reforçaram a formação dos PQs de CdTe e Cd_{1-x}Mn_xTe. Diante dos resultados obtidos, concluiu-se que foram crescidos PQs de CdTe e Cd_{1-x}Mn_xTe no sistema vítreo SNAB, e confirmou que incorporação de íons de Mn²⁺ nesses PQs pode ser controlada em função da concentração de manganês e do tempo de tratamento térmico.

PALAVRAS CHAVES

Pontos Quânticos, CdTe, Cd_{1-x}Mn_xTe, Absorção Óptica, Fotoluminescência, Microscopia de Força Atômica, Microscopia de Força Magnética, Ressonância Paramagnética Eletrônica.

ABSTRACT

CdTe and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ quantum dots (QDs) were successfully grown in the Glass System $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$, doped with CdTe and Mn precursors, when subjected to appropriate thermal annealing. SNAB Glass Matrix, both doped and not doped with CdTe and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ quantum dots precursors was synthesized by melting method. The glass transition temperature (T_g) of SNAB Glass Matrix was determined by Differential Thermal Analysis (DTA), in order to decide the temperature of thermal annealing at 555°C that favored the kinetics growth of CdTe and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ QDs. Formation and kinetics growth of CdTe and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ quantum dots were investigated by Optical Absorption (OA), Photoluminescence (PL), Atomic Force Microscopy (AFM), Magnetic Force Microscopy (MFM) and Electron Paramagnetic Resonance (EPR). OA spectra of samples provided evidence that CdTe and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ QDs were formed. Based on these spectra and using the effective mass approximation model, it was verified the average radius of quantum dots around 2.0 nm. It was observed that PL spectra of CdTe QDs by increasing time intervals of the thermal annealing helps the diffusion of vacancies (Cadmium vacancies) and decreases the defect level emissions (Cadmium vacancies). Increasing manganese concentration on samples with $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ QDs intensifies the characteristic emission of Mn^{2+} ions (${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$) besides inducing an increase in the density of shallow surface defect levels. However, the increase of manganese concentration induces a decrease of defect level emissions associated with vacancies. It was also observed that increasing time intervals of thermal annealing intensifies shallow surface defect levels emissions and decreases emissions from Mn^{2+} ions and defect level (Cadmium vacancies). From the EPR spectra it was possible to confirm the Mn^{2+} ions incorporated into the CdTe QDs, as well as the relative decrease of Mn^{2+} ions concentration by increasing time intervals of the thermal annealing. AFM/MFM images reinforced the CdTe and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ QDs formation. It was concluded from the obtained results that CdTe and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ QDs were formed in the Glass System SNAB, and confirmed that Mn^{2+} ions incorporated into CdTe QDs can be controlled by manganese concentration function and by time intervals of the thermal annealing.

KEYWORDS

Quantum Dots, CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, Optical Absorption, Photoluminescence, Atomic Force Microscopy, Magnetic Force Microscopy, Electronic Paramagnetic Resonance.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1.** Região de controle do *gap* de energia de vários semicondutores em função do tamanho do ponto quântico. Em $\bigcirc$ o *gap* do *bulk*, em Δ o *gap* de pontos quânticos com raio de 10 nm e em ∇ o *gap* de pontos quânticos com raio de 3 nm. As retas tracejadas horizontais compreendem a região de comunicação óptica (Harrison *et al.*, 2000). 17
- Figura 2.1.** Definição de temperatura de transição vítrea T_g . (a) Variação do volume específico com a temperatura (*l*: líquido; *ls*: líquido superesfriado; *c*: cristal; *v*: vidro). (b) Variação do calor específico ΔC_p (Zarzycki, 1991). 22
- Figura 2.2.** Difractograma característico de cristais de CdTe com estrutura Blenda de Zinco, com base na ICSD 165086 fornecido pela FIZ Karlsruhe (CdTe – [F4-3M] Olekseyuk, I.D.; Piskach, L.V.; Sysa, LV [1996]) 24
- Figura 2.3.** Estrutura cristalina do tipo blenda de Zinco, onde o átomo metal (A) está na posição (0, 0, 0) e átomo ametal (B) está na posição $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})a$ (esferas vermelhas: átomo A $\equiv$ Cádmio; esferas verdes: átomo B $\equiv$ Telúrio; AB $\equiv$ CdTe) (Grundmann, 2010). 25
- Figura 2.4.** Empilhamento de planos da estrutura fcc na direção [111], diagonal do cubo. Cada plano com elementos da base é formado por dois planos de átomos ligados entre si pela direção [111]. Para a estrutura fcc o empilhamento é ABCABC..., e representado por átomos é $aAbBcCaAbBcC...$, onde as letras minúsculas representam Cd e as maiúsculas representam Te em um cristal de CdTe (Grundmann, 2010). 26
- Figura 2.5.** (a) Célula primitiva de Wigner-Seitz para a rede de Bravais cúbica de face centrada (fcc) (Ashcroft; Mermin, 1976) e (b) a respectiva representação para a primeira Zona de Brillouin (Grundmann, 2010). 27
- Figura 2.6.** Potencial periódico unidimensional quadrado (Modelo de Kronig-Penney) (Grundmann, 2010). 28
- Figura 2.7.** Representação de $F(E)$, correspondente ao lado direito da expressão (2.10), parte hiperbólica da solução para o Modelo de Kronig-Penney, onde mostra as bandas de energias permitidas e proibidas (Hanson, 2008). 30
- Figura 2.8.** (a) Representação das bandas de energia do Modelo de Kronig-Penney em função do número de onda k de Bloch em um esquema de zona expandida e (b) em um esquema de zona reduzida (Hanson, 2008). 31
- Figura 2.9.** Estrutura de bandas do CdTe com estrutura cristalina blenda de Zinco obtida por cálculo de pseudopotencial, realizado por Chelikowsky e Cohen (Chelikowsky; Cohen, 1976), onde Γ corresponde ao centro da primeira Zona de Brillouin (Martienssen; Warlimont, 2005). 32
- Figura 2.10.** Potencial periódico unidimensional. Ao se deslocar da posição x para $x + a$, um elétron perceberá exatamente a mesma vizinhança, e consequentemente o mesmo potencial (Oliveira, 2010). 34
- Figura 2.11.** Representação do diagrama de energia para os diferentes regimes de confinamento devido ao efeito de tamanho (Medeiros Neto, 1992). 38

Figura 2.12. Esquema do espectro de energia de um semicondutor *bulk* (esquerda). As energias de elétrons e buracos em um ponto quântico (PQ) estão representadas no lado direito da Figura (Tsuda, 1994). 41

Figura 2.13. Um semicondutor *bulk* possui bandas de energia contínuas, banda de condução e banda de valência, separadas por um *gap* de energia fixo, enquanto que os PQ são caracterizados por estados discretos similares a átomos, com *gap* de energia determinado pelo raio do PQ (Klimov, 2010). A diferença de energia entre o fóton absorvido e o fóton emitido, o deslocamento Stokes (Δ_{Stokes}), se manifesta tanto em nanocristais semicondutores *bulk* (Wang, 2004) quanto em PQ semicondutores, apresentando aumento com a redução do tamanho destes PQs devido ao aparecimento de níveis de defeitos dentro do *gap* de energia (Naves P., 2006). 43

Figura 2.14. Movimento de precessão de um dipolo magnético em um campo magnético oscilando no plano xy com uma frequência angular ω , onde $\vec{B}_1 \ll \vec{B}_0$ (Freitas Neto, 2009). 44

Figura 2.15. Níveis de energia de um *spin* eletrônico $S = \frac{1}{2}$ submetido a um campo magnético $\vec{B}_0$, com $g_e \geq 0$ e condição de ressonância (Gerson; Huber, 2003). 45

Figura 2.16. Desdobramentos finos e hiperfinos de níveis eletrônicos Zeeman para *spin* nuclear $I = \frac{1}{2}$ (esquerda) e $I = 1$ (direita), onde abaixo de cada esquema são apresentadas as condições de ressonância na RPE (Gerson; Huber, 2003). 46

Figura 3.1. (a) Forno de alta temperatura com resistências de carvão de silício durante o processo de retirada do cadinho e (b) *melt* resultante da fusão sendo entornado na placa de latão à temperatura próxima de 0°C. 50

Figura 3.2. (a) Almofariz utilizado no processo de pulverização, (b) modelo da peneira granulométrica utilizada para a separação dos grãos e (c) recipientes onde foram reservadas as diferentes faixas granulométricas da Matriz Vítreá SNAB para refusão e análises em DTA e DRX... 50

Figura 3.3. (a) Cadinhos com os dopantes (CdTe), (b) cadinhos com dopantes e Matriz Vítreá SNAB em processo de homogeneização e (c) cadinhos com compostos homogeneizados e devidamente lacrados em um recipiente fechado, aguardando a etapa de fusão. 51

Figura 3.4. (a) Equipamento utilizado para análise térmica diferencial (DTA-50 – Shimadzu) e (b) um exemplo representando as transições endotérmicas e exotérmicas, onde T_g , T_x e T_c representam a transição vítreá, início de cristalização e pico de cristalização, respectivamente (Ayta *et al.*, 2011)... 54

Figura 3.5. Representação dos processos de excitação e relaxação dos portadores na Fotoluminescência (PL) de semicondutores (Rogach, 2008). 57

Figura 3.6. Os diferentes processos de recombinação radiativa. B-B representa a emissão banda-banda entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). (Triboulet; Siffert, 2009). 58

Figura 3.7. (a) Representação esquemática do princípio de operação do Microscópio de Força Atômica (b) SPM 9600 apresentados no catálogo da empresa Shimadzu (Dantas *et al.*, 2012). 59

Figura 3.8. Curva esquemática da força/deflexão de interação sonda-amostra em função da separação entre elas (Eaton; West, 2010) 60

Figura 3.9. Representação esquemática para a varredura MFM no modo *lifting-type* (elevado) onde primeiro adquire a imagens topográfica e posteriormente a imagem MFM (Eaton; West, 2010) 62

Figura 3.10. (a) Foto do espectrômetro JEOL FA-200 Banda-X (Catálogo da JEOL) e (b) um diagrama simplificado do equipamento (Martin *et al.*, 2000). 63

Figura 4.1. Termograma de DTA da Matriz Vítreá SNAB, aquecida a taxa de 20°C/min. A curva da DTA da Matriz Vítreá SNAB, em linha sólida, mostra o fenômeno de transição vítrea (T_g) em destaque no retângulo tracejado, juntamente com a curva de base da DTA em linha pontilhada. 65

Figura 4.2. Fotografias das amostras vítreas: (a) SNAB sem tratamento térmico e SNAB + 4,0CdTe (%wt) (b) sem tratamento e tratadas a 555°C por (c) 2 h, (d) 4 h, (e) 8 h e (f) 14 h. 66

Figura 4.3. Fotografias das amostras vítreas sem tratamentos térmicos: (a) SNAB e (b) SNAB + 4,0CdTe (%wt) dopadas com diferentes concentrações de Manganês (%wt de Cd), (b) 0,0Mn, (c) 0,5Mn, (d) 1,0Mn, (e) 5,0Mn e (f) 10,0Mn, sem tratamento térmico. 66

Figura 4.4. Espectros de AO referente à Matriz Vítreá SNAB tratada termicamente a 555°C. 67

Figura 4.5. Espectros de Absorção Óptica referentes às amostras SNAB (mol%) + 4,0CdTe (%wt) submetidas ao tratamento térmico em 555°C por 2, 8 e 14 h, além da amostra sem tratamento (0h). O espectro de Absorção Óptica da Matriz Vítreá SNAB é também mostrado na parte inferior do painel para comparação. 68

Figura 4.6. Espectros de Absorção Óptica referentes às amostras contendo PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 0,000; 0,005; 0,010, 0,050$ e $0,100$. O espectro de Absorção Óptica da Matriz Vítreá SNAB é também mostrado na parte inferior do painel para comparação. 69

Figura 4.7. Imagens de AFM (a) da Matriz Vítreá SNAB não tratada termicamente e de PQs de CdTe crescidos na Matriz Vítreá SNAB (b) sem tratamento térmico (0h) e quando submetida a tratamento térmico a 555°C por (c) 14h. Acima das ilustrações morfológicas dos PQs de CdTe são mostrados histogramas com a distribuição média de tamanho desses PQs. 72

Figura 4.8. Imagens de AFM (à esquerda) e MFM (à direita) de PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crescidos na Matriz Vítreá SNAB, com concentrações x de Mn iguais a (a) 0,010 e (b) 0,050. Abaixo das ilustrações morfológicas dos PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ são mostrados histogramas com a distribuição média de tamanho desses PQs. 73

Figura 4.9. Espectros de PL referentes às amostras SNAB (mol%) + 4,0CdTe (%wt) submetidas ao tratamento térmico em 555°C por 2 e 10 h, além da amostra não tratada. O espectro de PL da Matriz Vítreá SNAB é também mostrado na parte inferior do painel para comparação. As emissões apresentadas no espectro, E_{exc} (2,34 eV), E_{SDL} (2,19 eV), E_1 (1,65 eV) e E_2 (1,39 eV) referem-se à emissão excitônica e emissões de níveis de defeitos presentes nos PQs de CdTe. 74

Figura 4.10. Diagrama de energia referente ao espectro de PL das amostras contendo PQs de CdTe. As emissões apresentadas no diagrama, E_{exc} (2,34 eV), E_{SDL} (2,19 eV), E_1 (1,65 eV) e E_2 (1,39 eV) referem-se à emissão excitônica e emissões de níveis de defeitos presentes nos PQs. 75

Figura 4.11. Espectros de PL referentes às amostras não tratadas contendo PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 0,000; 0,005; 0,010, 0,050$ e $0,100$. As emissões apresentadas no espectro, E_{exc} (2,34 eV), E_{SDL} (2,19 eV), E_1 (1,65 eV) e E_2 (1,39 eV) referem-se à emissão excitônica e emissões de níveis de defeitos presentes nos PQs. A emissão $E_{\text{Mn}^{2+}}$ (2,01 eV) corresponde à emissão dos íons de Mn^{2+} 76

Figura 4.12. Diagrama de energia referente ao espectro de PL das amostras contendo PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. As emissões apresentadas no diagrama, E_{exc} (2,34 eV), E_{SDL} (2,19 eV), E_1 (1,65 eV) e E_2 (1,39 eV) referem-se à emissão excitônica e emissões de níveis de defeitos presentes nos PQs. A emissão $E_{\text{Mn}^{2+}}$ (2,01 eV) corresponde à emissão ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ dos íons de Mn^{2+} 77

Figura 4.13. Espectros de PL referentes às amostras contendo PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com (a) $x = 0,010$ e (b) $x = 0,050$, submetidas a tratamentos térmicos de 555°C por intervalos de tempos crescentes. 78

Figura 4.14. Espectros de RPE (a) do marcador de Mn^{2+} , do tubo de quartzo utilizado nas medições e (b) das amostras não tratadas contendo PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 0,000; 0,005; 0,010, 0,050$ e $0,100$. O *inset* mostra as transições que satisfazem a regra de seleção de dipolo $\Delta M_S = \pm 1$ e estados hiperfinos $\Delta M_I = 0$ 79

Figura 4.15. Estimativa das concentrações relativas de íons de Mn^{2+} em função do tempo de tratamento térmico para as amostras contendo PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 0,010, 0,050$ e $0,100$ 80

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Coordenadas dos pontos de simetria da primeira zona de Brillouin para estrutura fcc (Grahm, 1999), onde a constante da rede direta vale a e para rede recíproca vale $4\pi/a$. Nesta condição o ponto X está a uma distância de $2\pi/a$ do ponto Γ (Grundmann, 2010).....	27
Tabela 2.2. Distribuição eletrônica do Cd (Cádmio) e Te (Telúrio).	32
Tabela 2.3. Alguns parâmetros para os semicondutores II–VI, massa efetiva dos elétrons (m_e^*), massa efetiva dos buracos pesados (m_{hh}^*) ambas em unidades da massa do elétron livre m_0 , constante dielétrica (ϵ), energia de ligação do éxciton (E_{ex}) e raio de Bohr efetivo (a^*) (Grahm, 1999).	38
Tabela 2.4. Raízes das funções de Bessel (χ_{nl}) (Gaponenko, 1998).	41
Tabela 3.1. Cálculo da massa resultante referente à composição química da Matriz Vítrea SNAB [$40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 29\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%)] e parâmetros de cada composto como: peso molecular (M.W.) e ponto de fusão (P.F.) (“Alfa Aesar Research Chemicals, Metals and Materials,” [S.d.]).	48
Tabela 3.2. Cálculo das massas referente à composição química das amostras: SNAB + 4,0CdTe (%wt) + xMn (%wt de Cd), onde os números em negrito representam as massas utilizadas de cada composto. Foram utilizados os seguintes parâmetros do Telureto de Cadmio para os cálculos: [CdTe (240,00 g/mol) = Cd (112,40 g/mol) + Te (127,60 g/mol)); Mn (54,94 g/mol)] (“Alfa Aesar Research Chemicals, Metals and Materials,” [S.d.]).	51
Tabela 4.1. Estimativa de raios médios dos pontos quânticos de CdTe sintetizados pelo método de fusão/nucleação e submetidas a tratamentos térmicos de 555°C por intervalos de tempos crescentes.	71

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	15
1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Nanocristais e Pontos Quânticos	16
1.2. Aplicações de Pontos Quânticos de Calcogenetos de Cádmio.....	17
1.3. Objetivos desta Pesquisa	19
CAPÍTULO 2	21
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	21
2.1. Formação e cinética de crescimento de Pontos Quânticos em sistemas vítreos.....	21
2.2. Estrutura Cristalina do CdTe	24
2.3. Estrutura de Bandas	27
2.4. Teoria de Confinamento Quântico	32
2.4.1. Modelo da Aproximação da Massa Efetiva.....	33
2.5. Deslocamento Stokes.....	42
2.6. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	43
CAPÍTULO 3	47
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	47
3.1. Materiais e Métodos	47
3.1.1. Composição Química da Matriz Vítreas	47
3.1.2. Método de Fusão	48
3.2. Preparo das Amostras	49
3.2.1. Pesagem e Sintetização da Matriz Vítreas	49
3.2.2. Pulverização da Matriz Vítreas	50
3.2.3. Pesagem e Dopagem.....	51
3.2.4. Fusão da Matriz Vítreas Dopada.....	52
3.2.5. Polimento Óptico.....	52

3.2.6. Tratamentos Térmicos	52
3.3. Caracterização Térmica	53
3.3.1. Análise Térmica Diferencial (DTA).....	53
3.4. Caracterizações Ópticas.....	55
3.4.1. Espectroscopia de Absorção Óptica (AO).....	55
3.4.2. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL).....	56
3.5. Caracterização Morfológica	59
3.5.1. Microscopia de Força Atômica (AFM)	59
3.6. Caracterizações Magnéticas	61
3.6.1. Microscopia de Força Magnética (MFM)	61
3.6.2. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	62
CAPÍTULO 4	65
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	65
4.1. Análise Térmica Diferencial (DTA).....	65
4.2. Tratamentos Térmicos	66
4.3. Espectros de Absorção Óptica (AO)	67
4.4. Estimativa do Raio Médio	70
4.5. Microscopia de Força Atômica (AFM)	71
4.6. Microscopia de Força Magnética (MFM)	72
4.7. Espectros de Fotoluminescência (PL)	74
4.8. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	79
CAPÍTULO 5	81
5. CONCLUSÕES FINAIS E FUTUROS TRABALHOS	81
5.1 - Conclusões Finais.....	81
5.2 – Futuros Trabalhos.....	82
REFERÊNCIAS	83

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

A ciência dos materiais, associada à geração de conhecimentos básicos sobre estrutura interna, propriedades e processamento de materiais, de macro a microescalas, tem despertado a atenção às escalas ainda menores, as nanoescalas. Assim, novas áreas do conhecimento fizeram-se necessárias, como a nanociência e a nanotecnologia. Nos últimos anos a comunidade científica tem então direcionado consideráveis pesquisas à nanociência e nanotecnologia, investigando materiais e fenômenos associados às dimensões em escala nanométrica (10^{-9} m). Neste contexto, o Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) vêm, também, desenvolvendo pesquisas nesta área, contribuindo efetivamente com a comunidade científica (Dantas; Freitas Neto, 2012; Pilla *et al.*, 2012; Silva; Freitas Neto; Dantas, 2012).

Em contínua expansão, a era da nanociência e nanotecnologia foi viabilizada pela invenção de instrumentos que permitem manipular e obter imagens de materiais na escala nanométrica: os chamados microscópios de varredura por sonda (SPM - *Scanning Probe Microscopy*). Em outra variação do SPM, o microscópio de força atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*), é possível obter imagens topográficas de uma superfície que contém nanoestruturas como, por exemplo, nanocristais semicondutores (Tomczak; Goh, 2011). Em adição, fatos de importância fundamental que tornaram a nanociência e a nanotecnologia possíveis, foram os recentes avanços das técnicas de síntese de novos materiais, as quais permitem a fabricação de nanoestruturas com grande potencial para aplicações tecnológicas. Entretanto, existe ainda um grande desafio na obtenção de nanoestruturas com tamanhos e formas padronizados que possam ser reproduzidas de forma confiável.

Estudar nanoestruturas tem como principal motivação o fato que, na escala de tamanho nanométrico, os materiais apresentam propriedades únicas causadas por efeitos previstos pela mecânica quântica (Klimov, 2010). As possíveis aplicações de materiais com estas propriedades incluem: fabricar diodos emissores de luz e lasers com linhas de emissões variadas, contemplando qualquer linha do espectro eletromagnético visível; aumentar a eficiência de células solares; aumentar significativamente a capacidade de armazenamento e processamento de dados dos computadores; criar novos mecanismos para entrega de medicamentos, mais seguros e menos prejudiciais ao paciente do que os disponíveis

atualmente; e muito mais inovações em desenvolvimento ou a serem desenvolvidas (Triboulet; Siffert, 2009). Assim, a nanociência e a nanotecnologia possuem um caráter fortemente interdisciplinar, envolvendo várias áreas do conhecimento como a física, a química, a medicina, a biologia, ciência dos materiais, dentre outras (KNOSS, 2009).

Por fim, a nanotecnologia abrange diversas áreas da ciência e possibilita infinitos tipos de nanoestruturas a serem desenvolvidas pelo homem na busca pelo controle da matéria, átomo por átomo e molécula por molécula.

1.1. NANOCRISTAIS E PONTOS QUÂNTICOS

Um sólido cristalino ou cristal é um material sólido cujos, átomos, moléculas ou íons, são dispostos num padrão ordenado que se estende nas três dimensões espaciais. Um cristal em escala nanométrica, também chamado nanocristal, a depender de sua forma e tamanho pode apresentar propriedades diferentes das de um cristal em escalas maiores. Para os materiais semicondutores, em especial, um parâmetro importante é o intervalo de energia que separa a banda de condução da banda de valência, conhecido como *gap* de energia. Em semicondutores, de dimensões macroscópicas, o *gap* de energia é um parâmetro fixo que identifica o material. No entanto, em nanopartículas semicondutoras, a depender do tamanho conforme ilustra a Figura 1.1, os portadores de carga podem estar em um regime de confinamento quântico, em que as excitações eletrônicas sofrem influência das limitações da partícula e respondem a estas alterações de tamanho modificando seus espectros de energia. Este fenômeno é conhecido como efeito de confinamento quântico, enquanto que as partículas em nanoescala que exibem este efeito são denominadas de pontos quânticos (PQs) (Klimov, 2010).

Nanocristais com propriedades de confinamento quântico, os pontos quânticos semicondutores são um dos materiais mais promissores da era da nanociência e nanotecnologia. Estes são compostos por apenas algumas centenas a algumas centenas de milhares de átomos, muitas vezes são chamados de “Átomos Artificiais” por apresentarem uma estrutura discreta de estados de energia. Suas dimensões reduzidas (escala nanométrica) estabelecem aos seus portadores (elétrons, buracos ou éxcitons) confinamento quântico em todas as direções, formando assim um sistema quase-Zero Dimensional confinado, alterando fortemente as propriedades dos materiais. Neste contexto, encontram-se os pontos quânticos de Calcogenetos de Cádmio, os quais possuem propriedades ópticas muito interessantes.

A depender do tamanho e da forma, estes pontos quânticos podem absorver e emitir luz em toda a região do espectro eletromagnético visível (Trindade; O'Brien; Pickett, 2001).

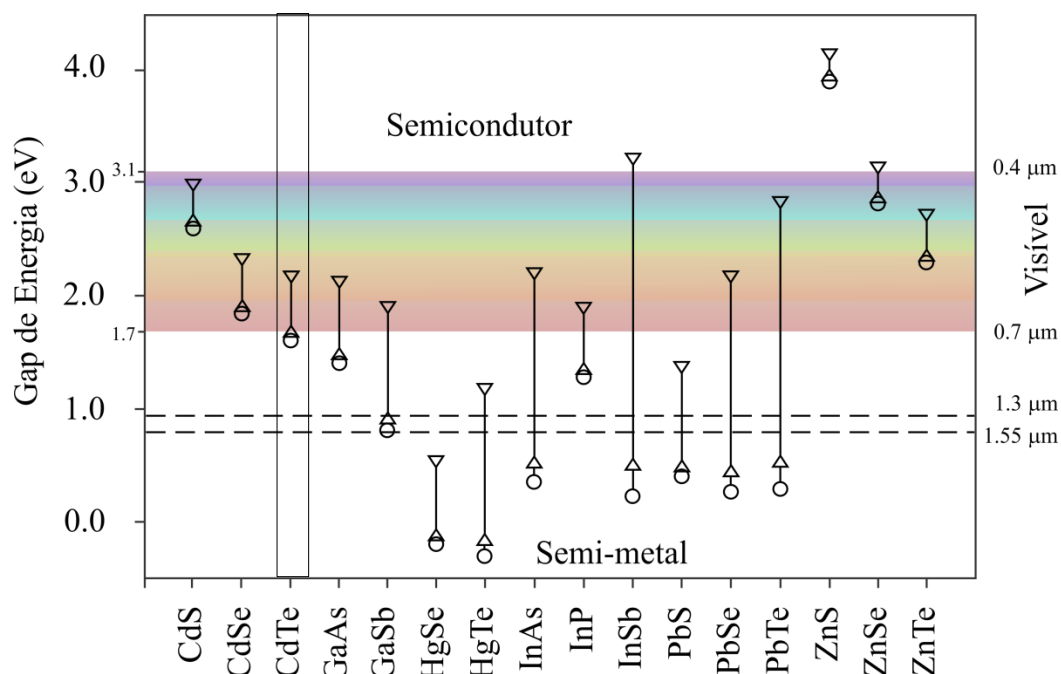


Figura 1.1. Região de controle do *gap* de energia de vários semicondutores em função do tamanho do ponto quântico. Em $\bigcirc$ o *gap* do *bulk*, em $\triangle$ o *gap* de pontos quânticos com raio de 10 nm e em ∇ o *gap* de pontos quânticos com raio de 3 nm. As retas tracejadas horizontais compreendem a região de comunicação óptica (Harrison *et al.*, 2000).

A existência de um espectro discreto de energia é que motiva estudos e trabalhos sobre nanocristais com propriedades de confinamento, pois assim torna-se possível obter absorção e/ou emissão de energia em comprimentos de onda específicos.

1.2. APLICAÇÕES DE PONTOS QUÂNTICOS DE CALCÓGENETOS DE CÁDMIO

A evolução da pesquisa científica, que motiva ainda mais novas pesquisas, é confirmada a partir dos resultados, que no decorrer dos últimos anos vem se apresentando em algumas aplicações interessantes, em especial para pontos quânticos calcogenetos de Cádmio. Entretanto, ainda existe uma infinidade de possibilidades a se explorar quanto às aplicações tecnológicas.

Pesquisadores do Laboratório Nacional Los Alamos, nos Estados Unidos, produziram pontos quânticos em que o núcleo é formado por CdS revestido por uma camada externa de ZnSe (Klimov *et al.*, 2007). Eles mostraram que estes pontos quânticos podem ser utilizados

como elementos ativos para a construção de novos lasers mais eficientes e com emissões em diversos comprimentos de ondas do espectro eletromagnético visível.

Trabalhos publicados na literatura (Yong *et al.*, 2011) também mostram a marcação orientada de células com pontos quânticos de CdTe funcionalizados como uma maneira atrativa e eficaz de investigar a interação entre biomoléculas e componentes celulares. Esta funcionalização permite, por exemplo, a marcação de células cancerosas para aquisição de imagens. Além disso, pontos quânticos funcionalizados possibilitam a entrega direcionada de drogas, resultando em tratamentos mais eficientes (Hu *et al.*, 2006).

Novas aplicações, além das aplicações biológicas, podem ser apresentadas para os pontos quânticos. Recentes estudos mostraram também o uso de pontos quânticos semicondutores na detecção de impressões digitais. Soluções com pontos quânticos de CdTe são utilizadas para revelar impressões digitais coletadas por meio de superfícies adesivas. Comparada a reagentes tradicionais atualmente usados, a solução com pontos quânticos de CdTe mostram impressões mais limpas, alta intensidade fluorescente e perfeito contraste com o fundo adesivo (Yang *et al.*, 2011).

Essencialmente, a pesquisa sobre nanoestruturas preocupa-se em produzir os sistemas nanoestruturados com propriedades físicas desejadas para as aplicações tecnológicas, mas visa também um baixo custo na produção. Entre os materiais que satisfazem essas necessidades estão os vidros dopados com pontos quânticos (Silva *et al.*, 2006). Os vidros dopados com nanocristais semicondutores prometem aumentar consideravelmente a qualidade de transmissão de sinais em sistemas de comunicações baseados em fibras ópticas, que antes possuíam todo o processo de amplificação e processamento de sinais ópticos realizados eletronicamente. Os novos dispositivos passam a amplificar e processar os sinais ópticos por meios totalmente ópticos sem a necessidade de conversão óptico-eletrônica de sinais, utilizada atualmente na comunicação.

Semicondutores dopados com pequenas quantidades de impurezas magnéticas, como íons Mn^{2+} , denominados de semicondutores magnéticos diluídos (DMS), também têm sido bastante estudados devido às suas significantes propriedades magneto-ópticas (Dantas *et al.*, 2008, 2012; Silva *et al.*, 2006). Diante dessas interessantes propriedades, Telureto de Cádmio (CdTe) dopado com íons de Mn^{2+} têm sido investigado por várias rotas de síntese (Venugopalan *et al.*, 1982). Em DMS com semicondutores do grupo II-VI, os elétrons do orbital *d* de íons de Mn^{2+} (usualmente localizados na região do *gap* de energia do semicondutor hospedeiro) são importantes para promoverem interações de troca com os elétrons das bandas *sp* do semicondutor hospedeiro. Uma vez que o íon Mn^{2+} está incorporado

neste material, a interação de troca permite o controle das propriedades ópticas e magnéticas, usando campos externos a níveis raramente atingidos com outras classes de materiais (Freitas Neto, 2009).

Em virtude da ampla possibilidade de aplicações em dispositivos diretamente relacionados à nanociência e à nanotecnologia, fica evidenciada a importância dos pontos quânticos de calcogenetos de Cádmio, motivando o desenvolvimento desta pesquisa.

1.3. OBJETIVOS DESTA PESQUISA

Esta pesquisa tem como meta básica ampliar e consolidar a pesquisa científica no âmbito do LNMIS e a formação de recursos humanos na área de nanociências e nanotecnologias. Dessa forma, contribuir para o fortalecimento e a consolidação do Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da UFU.

Os objetivos gerais desta pesquisa são: formar e crescer pontos quânticos (PQs) semicondutores de CdTe e PQs semicondutores magnéticos diluídos (semimagnéticos diluídos – DMS) de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, com alta qualidade em um sistema vítreo óxido, sintetizado pelo Método de Fusão seguido por tratamentos térmicos; estudar as propriedades básicas desses nanocristais (NCs) visando aperfeiçoar os procedimentos de síntese.

Com o intuito de concretizar esses objetivos gerais, os objetivos específicos, quanto a sínteses, caracterizações e estudos de novos materiais nanoestruturados, são apresentados a seguir:

- Sintetizar amostras vítreas pelo método de fusão, adotando a Matriz Vítreá SNAB: com composição nominal $40\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{O}.1\text{Al}_2\text{O}_3.29\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) e os precursores, como por exemplo CdTe e Mn, para a formação e crescimento de NCs (pontos quânticos) semicondutores de CdTe e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, visando aplicações optoeletrônicas e spintrônicas;
- Caracterizar termicamente o sistema vítreo por Análise Térmica Diferencial (DTA) para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), que é de fundamental importância para a escolha de uma temperatura adequada no tratamento térmico;
- Realizar tratamentos térmicos em temperaturas apropriadas para formação e crescimentos dos PQs de CdTe e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

- Caracterizar opticamente esses novos materiais por: Absorção Óptica (AO); Fotoluminescência (PL);
- Analisar os espectros de AO e estimar o raio médio dos NCs com auxílio de um modelo teórico, baseado na aproximação da massa efetiva;
- Caracterizar morfologicamente esses novos materiais por Microscopia de Força Atômica (AFM);
- Caracterizar magneticamente os NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Microscopia de Força Magnética (MFM), a fim de confirmar a incorporação dos íons Mn^{2+} nos NCs.

CAPÍTULO 2

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos que servirão de base para o entendimento dos processos físicos presentes na formação e crescimento de pontos quânticos de CdTe e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ em vidros. Esta revisão apresenta, de forma resumida, fundamentos teóricos sobre a formação dos nanocristais em vidro, confinamento quântico, dispersão de tamanhos dos pontos quânticos, deslocamento Stokes e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

2.1. FORMAÇÃO E CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE PONTOS QUÂNTICOS EM SISTEMAS VÍTREOS

No presente trabalho foram sintetizadas amostras vítreas contendo nanocristais de Telureto de Cádmio dopados e não dopados com íons de Mn^{2+} . Assim, é necessário apresentar uma breve introdução sobre vidros para compreender a formação e a cinética de crescimento destas nanopartículas.

Os vidros tradicionais (à base de óxidos, como a sílica) são caracterizados não só pela ausência de cristalinidade, mas, sobretudo por passarem progressiva e reversivelmente para um estado cada vez mais fluido à medida que a temperatura aumenta. No decorrer deste processo ocorre a modificação de suas propriedades físicas (como calor específico, índice de refração, volume específico, etc.), em uma determinada temperatura que é denominada como temperatura de transição vítrea. Assim, em 1991, Zarzycki definiu o vidro como: “*Um vidro é um sólido não cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea*”. O estado físico correspondente é o estado vítreo (Zarzycki, 1991).

A temperatura de transição vítrea pode ser melhor compreendida acompanhando a evolução de uma variável termodinâmica, como o volume específico V em função da temperatura T , ilustrado pela Figura 2.1. Para um líquido a uma temperatura relativamente elevada, a diminuição de sua temperatura provoca em primeiro lugar a contração no seu volume específico. No instante que o ponto de fusão (T_m - *melt temperature*) é atingido podem ocorrer dois fenômenos. No primeiro caso, o líquido cristaliza-se e há uma

descontinuidade no volume, e logo após a completa cristalização o sólido resultante continua a contrair-se com uma inclinação da curva menor que a do estado líquido. No segundo caso, o material ignora a existência do ponto de solidificação e segue a extensão da curva l do líquido, além do ponto T_m , sem descontinuidade. A diminuição da temperatura continua provocando a contração do líquido superesfriado, e a certa temperatura T_g o material solidifica-se rapidamente e o coeficiente angular da curva decresce para se aproximar ou se igualar ao do sólido cristalizado. A temperatura que marca a mudança na curva de esfriamento de um líquido superesfriado ao vidro é denominada temperatura de transição vítrea ou temperatura de transformação vítrea (T_g).

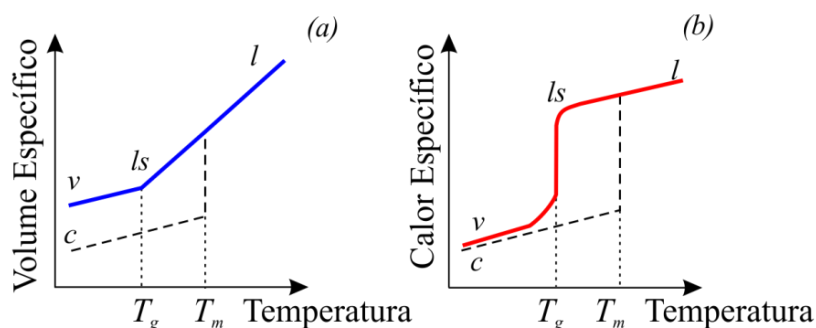


Figura 2.1. Definição de temperatura de transição vítrea T_g . (a) Variação do volume específico com a temperatura (l : líquido; ls : líquido superesfriado; c : cristal; v : vidro). (b) Variação do calor específico ΔC_p (Zarzycki, 1991).

Uma importante ressalva a ser mencionada é que a uma pressão constante, a posição da temperatura de transição T_g não é fixa como é T_m , mas varia com a taxa de resfriamento submetida ao líquido. O resfriamento rápido tem o efeito de deslocar T_g para temperaturas altas (Zarzycki, 1991).

A formação de um vidro tradicionalmente se dá através de um rápido resfriamento de um líquido abaixo da temperatura de fusão T_m . No entanto, se a taxa de resfriamento for suficientemente pequena, ocorrerá a cristalização do material e, portanto é de extrema importância para este trabalho utilizar uma taxa de resfriamento relativamente alta, garantindo a não cristalização do vidro.

No processo de síntese de vidros com nanocristais, a taxa de resfriamento relativamente rápida favorece além da formação do sistema vítreo, certa estabilidade dos precursores responsáveis pela formação e crescimento dos nanocristais. Durante o resfriamento os precursores podem se difundir no vidro em temperaturas acima do T_g , onde

certa mobilidade é permitida. A seguir são descritos resumidamente os modelos sobre a formação e crescimento de nanocristais.

Os nanocristais iniciam sua formação, basicamente, pela nucleação no volume do vidro, considerando elementos de composição diferente desta. A força motriz para a formação de um cristal (c) no interior de um líquido super-resfriado (ls), de composição idêntica e em condições de pressão e temperatura constantes, é a diferença de energia livre de Gibbs entre as duas fases. Essa diferença é dada por: $\Delta G = G_c - G_{ls}$. A energia livre varia de acordo com o tamanho do embrião formado e com sua área de interface com a fase da matriz, determinando assim a estabilidade ou não desse embrião no interior da matriz (raio crítico). Os embriões formados com raios menores que o raio crítico não possuem estabilidade sendo então redissolvidos, enquanto que aqueles com raios maiores que o raio crítico possuem estabilidade, formando assim os núcleos, que tendem a crescer e formar os nanocristais no interior da matriz (Gutzow; Schmelzer, 2011).

O crescimento dos nanocristais pode ser descrito por modelos gerais baseados no tipo de interface líquido-cristal. Dentre estes modelos podemos citar o crescimento normal (ou contínuo) e o crescimento competitivo. No modelo de crescimento normal supõe-se que a interface seja rugosa em escala atômica, onde a probabilidade de um átomo (ou molécula) ser adicionado ou removido de um determinado sítio é a mesma para todos os outros na interface, além de considerar que a fração desses sítios disponíveis por unidade de área não varia apreciavelmente com a temperatura. Nesse modelo, considerada a interface líquido superesfriado/cristal, os átomos precisam vencer uma barreira de energia cinética (que dependendo da fase, e também da barreira de energia termodinâmica entre as fases, no caso de cristal para líquido superesfriado). A taxa de crescimento de cristais é proporcional à diferença das frequências de saltos que ocorrem entre as duas fases. A etapa denominada Coalescência ou Crescimento Competitivo inicia-se quando o grau de supersaturação da matriz diminui bastante, ou seja, quase todo o material semiconductor já está incorporado a um núcleo. Ocorre então uma competição em que os nanocristais de tamanhos maiores crescem a partir dos menores. (Zarzycki, 1991). Na prática, no processo de crescimento real, estes diferentes estágios ocorrem simultaneamente, no entanto, para fins teóricos pode-se analisar cada estágio separadamente.

2.2. ESTRUTURA CRISTALINA DO CdTe

As típicas distâncias interatômicas em um sólido são da ordem de um angstrom (10^{-10} m), e para que se possa explorar por meio de onda eletromagnética uma estrutura desta ordem é necessário ter um comprimento de onda no mínimo com a mesma ordem de grandeza. Satisfazendo esta condição, os raios X possibilitam analisar a periodicidade da estrutura a partir de seu espalhamento sobre planos cristalinos do material, descobertos por W. L. Bragg em 1913. Segundo a formulação de Bragg, os raios X refletidos por quaisquer dois planos paralelos do material cristalino separados por uma distância d sofreriam interferência construtiva dada como satisfeita a seguinte condição: $n\lambda = 2d \sin\theta$ (n = número inteiro de comprimentos de onda; λ = comprimento de onda do raio X; θ = ângulo de incidência do raio X sobre a superfície) (Ashcroft; Mermin, 1976). Assim, por meio da técnica de Difração de Raio-X (DRX) é possível identificar os picos de interferência no difractograma obtido e então mensurar a distância entre os planos da rede, além de identificar a estrutura cristalina deste material.

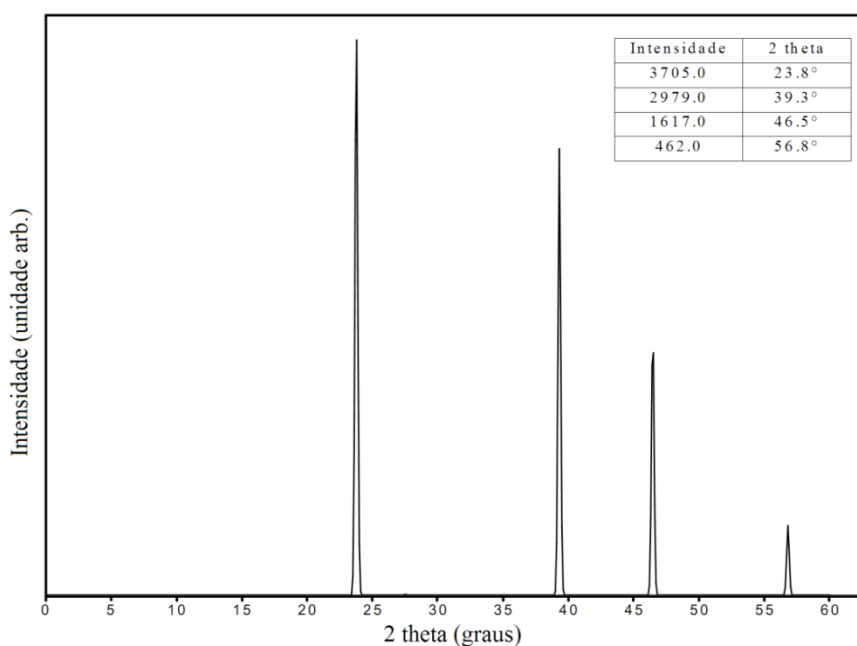


Figura 2.2. Difractograma característico de cristais de CdTe com estrutura Blenda de Zinco, com base na ICSD 165086 fornecido pela FIZ Karlsruhe (CdTe – [F4-3M] Olekseyuk, I.D.; Piskach, L.V.; Sysa, LV [1996])

A identificação da estrutura cristalina dos nanocristais semicondutores pode ser realizada comparando os difractogramas obtidos com dados de ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) fornecidos pela FIZ Karlsruhe – *Leibniz Institute for Information*

Infrastructure, entretanto, esta técnica não foi utilizada para identificar a fase cristalina dos NCs deste trabalho devido à sua baixa densidade nas amostras vítreas. O difractograma da Figura 2.2 foi obtido a partir dos dados da Tabela ICSD 165086, característico de uma estrutura Blenda de Zinco para cristais de CdTe.

O Telureto de Cádmio (CdTe) é um semiconductor do grupo II-VI que, em condições normais, apresenta-se na estrutura cúbica do tipo Blenda de Zinco (*zincblende*), também conhecida como rede do diamante. Essa estrutura consiste em duas redes cúbicas de faces centradas (fcc – *face-centered cubic*) interpenetrantes, deslocadas ao longo do corpo diagonal da célula cúbica por um quarto do comprimento desta diagonal. A estrutura blenda de zinco pode ser considerada como uma rede fcc com parâmetro de rede a e base formada por dois átomos, um átomo no ponto $(0, 0, 0)$ e outro no ponto $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})a$. Para cada átomo existem quatro outros átomos ligados, formando um arranjo tetraedral que pode ser visualizado na Figura 2.3 (Grundmann, 2010). O parâmetro de rede a para o CdTe disponível na ICSD é de $6.483 \text{ \AA}$.

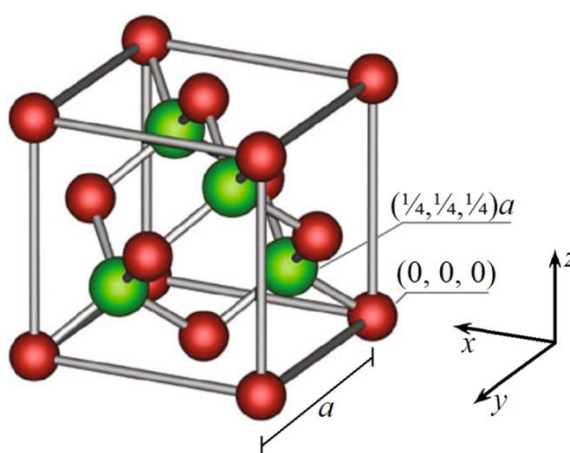


Figura 2.3. Estrutura cristalina do tipo blenda de Zinco, onde o átomo metal (A) está na posição $(0, 0, 0)$ e átomo ametal (B) está na posição $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})a$ (esferas vermelhas: átomo A $\equiv$ Cádmio; esferas verdes: átomo B $\equiv$ Telúrio; AB $\equiv$ CdTe) (Grundmann, 2010).

Um item de grande importância para a descrição e investigação de estruturas periódicas, em particular para difração de raios-X e estrutura de bandas, é a rede recíproca. A rede recíproca é praticamente a transformação de Fourier da rede do cristal (também chamada rede direta). Considere os pontos $\mathbf{R}$ ($\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$; onde n_1, n_2 e n_3 são números inteiros e $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ e $\mathbf{a}_3$ são vetores da rede direta) constituindo uma rede de Bravais e uma onda plana $\exp[i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}]$. Para um dado valor geral de $k = 2\pi/\lambda$, arbitrário, a onda plana não terá, em geral, a periodicidade da rede, mas poderá tê-la para certos valores. De fato, todas as ondas planas com comprimentos de onda iguais ao parâmetro de rede, $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ ou $\mathbf{a}_3$, dividido por um número inteiro, têm a periodicidade da rede. Assim as ondas planas com a

periodicidade da rede e que se propagam nestas direções, têm vetores de onda da forma $\mathbf{k} = (2\pi/a_1)h\hat{\mathbf{a}}_1$, $\mathbf{k} = (2\pi/a_2)k\hat{\mathbf{a}}_2$, $\mathbf{k} = (2\pi/a_3)l\hat{\mathbf{a}}_3$. Esses vetores base e suas translações ($\mathbf{K} = h\mathbf{k}_1 + k\mathbf{k}_2 + l\mathbf{k}_3$; onde h , k e l são números inteiros e $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2$ e $\mathbf{k}_3$ são vetores da rede recíproca) geram uma nova rede de Bravais, conhecida como rede recíproca. Podemos então descrever a rede recíproca como uma rede formada por todos os vetores $\mathbf{K}$ que satisfazem a condição: $\exp[i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}] = 1$ (Ashcroft; Mermin, 1976).

Os índices h , k e l mencionados são também conhecidos como índices de Miller, muito utilizados para representar planos e direções na descrição de estruturas cristalinas. Na rede cristalina Blenda de Zinco, $\{111\}$ representa um conjunto de planos diatômicos (base formada por dois átomos, por exemplo: Cd e Te) empilhados na direção $[111]$ (diagonal da estrutura fcc mostrada na Figura 2.3). O empilhamento destes planos de base diatômica pode ser visualizado na Figura 2.4.

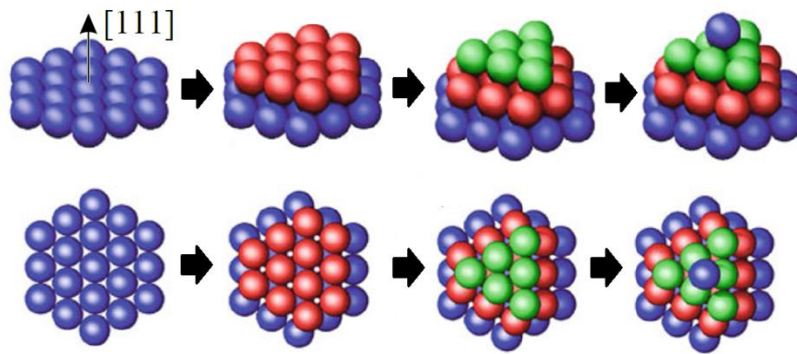


Figura 2.4. Empilhamento de planos da estrutura fcc na direção $[111]$, diagonal do cubo. Cada plano com elementos da base é formado por dois planos de átomos ligados entre si pela direção $[111]$. Para a estrutura fcc o empilhamento é ABCABC..., e representado por átomos é $aAbBcCaAbBcC...$, onde as letras minúsculas representam Cd e as maiúsculas representam Te em um cristal de CdTe (Grundmann, 2010).

Em geral, uma estrutura cristalina é representada por pontos que formam uma rede de Bravais. Essa rede é montada através da translação de um ponto da rede por meio de vetores primitivos da rede, realizando-se uma combinação inteira de tais vetores. O volume em torno de um ponto da rede forma a célula primitiva, de modo que o volume do cristal é totalmente preenchido ao se transladar a célula primitiva. Em adição, a célula primitiva de Wigner-Seitz é o volume construído ao redor de um ponto da rede, formado através da junção de planos que passam perpendicularmente sobre o ponto médio dos seguimentos que ligam um ponto da rede aos seus vizinhos mais próximos, como representado na Figura 2.5(a).

A primeira Zona de Brillouin, utilizada nas representações de estrutura de bandas, é equivalente a célula primitiva de Wigner-Seitz, porém no espaço recíproco. A Figura 2.5(b)

representa a primeira Zona de Brillouin para a estrutura fcc, equivalente a Blenda de Zinco com dois átomos na base. Nesta representação observamos os pontos de simetria dentro da primeira Zona de Brillouin referenciados a um sistema ortogonal k_x , k_y e k_z com a origem no centro da rede recíproca (Γ), descritos também pela Tabela 2.1.

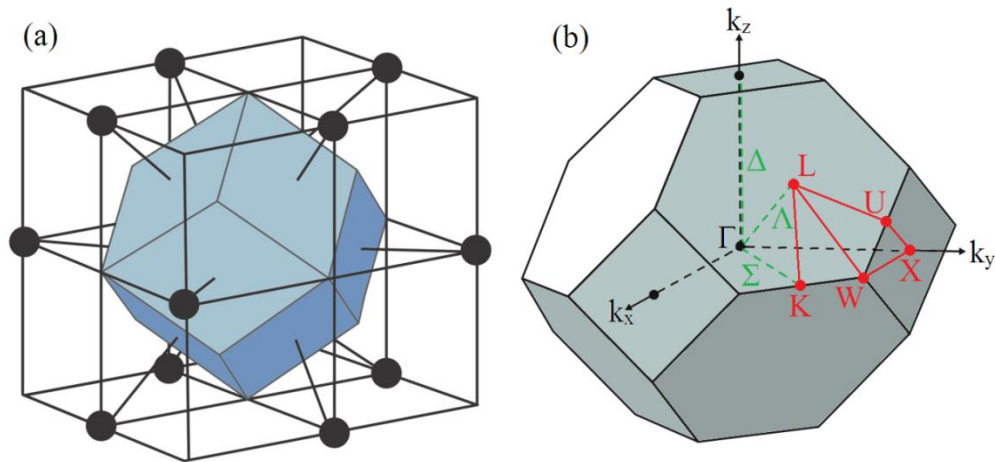


Figura 2.5. (a) Célula primitiva de Wigner-Seitz para a rede de Bravais cúbica de face centrada (fcc) (Ashcroft; Mermin, 1976) e (b) a respectiva representação para a primeira Zona de Brillouin (Grundmann, 2010).

Tabela 2.1. Coordenadas dos pontos de simetria da primeira zona de Brillouin para estrutura fcc (Grahm, 1999), onde a constante da rede direta vale a e para rede recíproca vale $4\pi/a$. Nesta condição o ponto X está a uma distância de $2\pi/a$ do ponto Γ (Grundmann, 2010).

Pontos	Coordenadas	Descrição
Γ	0, 0, 0	Centro da Zona de Brillouin.
Δ	0, 0, k_z	Pontos sobre o eixo k_x , k_y ou k_z , ou seja, direções da família $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$.
Λ	k_x, k_y, k_z	Pontos sobre seguimentos nas direções $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$, que passam por Γ .
Σ	$k_x, k_y, 0$	Pontos sobre seguimentos nas direções $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$, que passam por Γ .
K	$\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, 0$	Ponto médio das arestas que unem duas faces hexagonais
L	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	Centro das faces hexagonais, ou seja, nos extremos do segmento Λ .
U	$\frac{1}{8}, \frac{1}{2}, \frac{1}{8}$	Ponto médio das arestas que unem faces quadrada às faces hexagonais.
W	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 0$	Vértices das faces.
X	0, $\frac{1}{2}, 0$	Centro das faces quadradas, ou seja, nos extremos do segmento Δ .

2.3. ESTRUTURA DE BANDAS

A estrutura de bandas eletrônica de um semiconductor contém informações importantes sobre uma série de parâmetros essenciais para a caracterização do material e para a fabricação e aplicação de dispositivos feitos a partir deste. O conhecimento dos extremos de energia da

banda de condução e da banda de valência, assim como os valores das massas efetivas de elétrons e dos buracos, são grandezas fundamentais, por exemplo, para o estudo de transições ópticas. O conhecimento da estrutura de bandas e, principalmente, da banda proibida (*gap*) de cada material, é indispensável.

Elétrons de valência que se movem nos cristais interagem com o potencial periódico gerado pela rede, conforme a expressão (2.1), para todos os vetores $\mathbf{R}$ da rede direta.

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.1)$$

O potencial periódico é devido ao efeito dos núcleos de íons e aos outros elétrons. Assim, um problema complexo de muitos corpos está presente. Entretanto, utilizando um modelo unidimensional simples e analiticamente solucionável, o modelo de Kronig-Penney, pode-se visualizar o efeito do potencial periódico na formação de uma estrutura de banda (Grundmann, 2010).

Primeiro, vamos assumir um potencial periódico unidimensional quadrado com altura finita, representado na Figura 2.6.

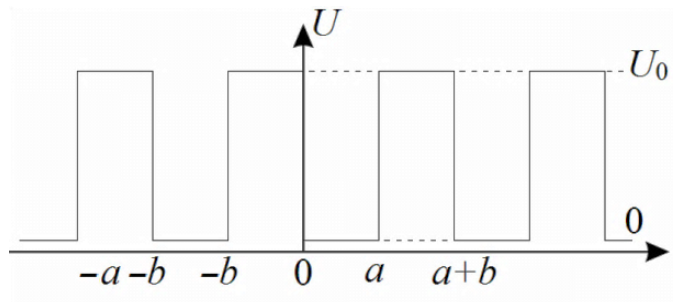


Figura 2.6. Potencial periódico unidimensional quadrado (Modelo de Kronig-Penney) (Grundmann, 2010).

Neste potencial periódico a largura do poço é a e a largura da barreira é b , possuindo assim um período $P = a + b$. O potencial é zero nas regiões de poço $((0, a) + nP)$ e $+U_0$ nas regiões de barreira. A equação de Schrödinger independente do tempo deve ser resolvida.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.2)$$

As soluções para um poço de potencial quadrado são bem conhecidas. No poço elas tem um caráter oscilatório proporcional a $\exp(iKx)$ com K real, e na barreira elas tem um caráter exponencial proporcional a $\exp(\kappa x)$ com κ real, como mostrado a seguir.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi \quad 0 < x < a$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi & K^2 &= \frac{2mE}{\hbar^2} & \psi'' &= -K^2 \psi \\ \psi_1 &= Ae^{iKx} + Be^{-iKx} \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + U_0 \psi &= E\psi & -b < x < 0 & & U_0 > E \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} \psi & \kappa^2 &= \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} & \psi'' &= \kappa^2 \psi \\ \psi_2 &= Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} \end{aligned} \quad (2.4)$$

A função de onda (2.3) corresponde ao poço entre 0 e a com $E = \hbar^2 K^2 / 2m$, e a função de onda (2.4) corresponde à barreira entre a e $a+b$ com $U_0 - E = \hbar^2 \kappa^2 / 2m$. A partir da periodicidade e do teorema de Bloch, que assume $\psi(x+r) = \exp(ikr)\psi(x)$, a função de onda para o ponto $x = -b$ deve ter a forma $\psi(a - P) = \exp(-ikP)\psi(a)$, ou seja, $\psi(-b) = \exp(-ikP)\psi(a)$. O vetor de onda k da função de Bloch é uma nova quantidade e será cuidadosamente expresso a partir de K e κ . A seguir obtemos as primeiras equações para determinar as relações entre os vetores de onda, onde foram aplicadas as condições de contorno e a continuidade de ψ e ψ' nos pontos $x = 0$ e $x = a$, utilizando também o teorema de Bloch sobre a função ψ_2 em relação aos pontos a e $-b$.

$$\psi_1(0) = \psi_2(0) \quad A + B = C + D \quad (2.5)$$

$$\psi'_1(0) = \psi'_2(0) \quad iKA - iKB = \kappa C - \kappa D \quad (2.6)$$

$$\psi_1(a) = \psi_2(a) \quad Ae^{iKa} + Be^{-iKa} = e^{ikP} (Ce^{-\kappa b} + De^{\kappa b}) \quad (2.7)$$

$$\psi'_1(a) = \psi'_2(a) \quad iKAe^{iKa} - iKBe^{-iKa} = e^{ikP} (\kappa Ce^{-\kappa b} - \kappa De^{\kappa b}) \quad (2.8)$$

O sistema de equações formado por (2.5), (2.6), (2.7) e (2.8) pode ser representado em forma de matriz (2.9) e então resolvido, onde a solução representada pela expressão (2.10) é obtida para condição de determinante nulo.

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ iK & -iK & -\kappa & \kappa \\ e^{iKa} & e^{-iKa} & -e^{-\kappa b + ikP} & -e^{\kappa b + ikP} \\ iKe^{iKa} & -iKe^{-iKa} & -\kappa e^{-\kappa b + ikP} & \kappa e^{\kappa b + ikP} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} \cos(kP) = & \cos\left(a\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\right) \cosh\left(b\sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}}\right) + \\ & - \frac{(2E - U_0)}{2\sqrt{E(U_0 - E)}} \sin\left(a\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\right) \sinh\left(b\sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}}\right) \end{aligned} \quad (2.10)$$

A solução (2.10) possui comportamentos distintos em cada lado da igualdade. Observe que o lado esquerdo da expressão está limitado ao intervalo $[-1,1]$, pois se trata de uma função cosseno, onde k assume valores reais. Entretanto, o lado direito da expressão não se limita ao intervalo $[-1,1]$, pois contém funções hiperbólicas que ultrapassam os valores deste intervalo. Dessa forma, para certos valores de Energia não haverá valor real possível para k , formando assim uma região de energias proibidas, ou seja, os *gaps* de energias na relação $E(k)$, que pode ser visualizado na Figura 2.7. Cada *gap* apresentado possui largura correspondente à diferença de energia, como por exemplo: $E_g^{1-2} = E_2 - E_1$.

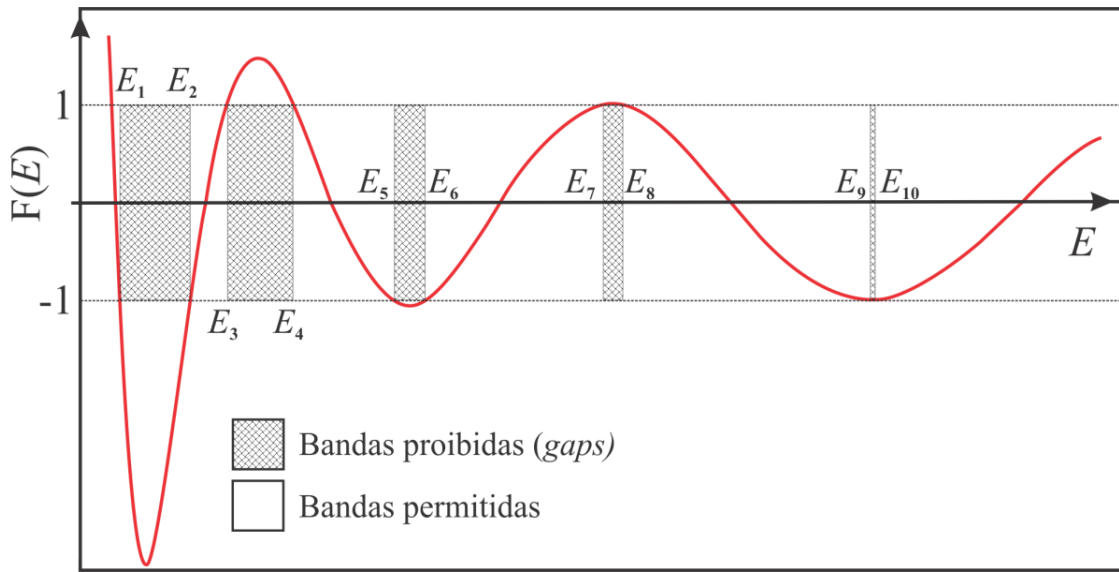


Figura 2.7. Representação de $F(E)$, correspondente ao lado direito da expressão (2.10), parte hiperbólica da solução para o Modelo de Kronig-Penney, onde mostra as bandas de energias permitidas e proibidas (Hanson, 2008).

A representação da estrutura de bandas pode ser apresentada, em correspondência as energias da Figura 2.7, em função do número de onda de Bloch (k). Assim, na Figura 2.8 observamos as bandas de energias e os *gaps* de energia em um esquema de zona expandida [Figura 2.8(a)] e em um esquema de zona reduzida [Figura 2.8(b)], onde esta relação k e $E(k)$ é denominada estrutura de bandas.

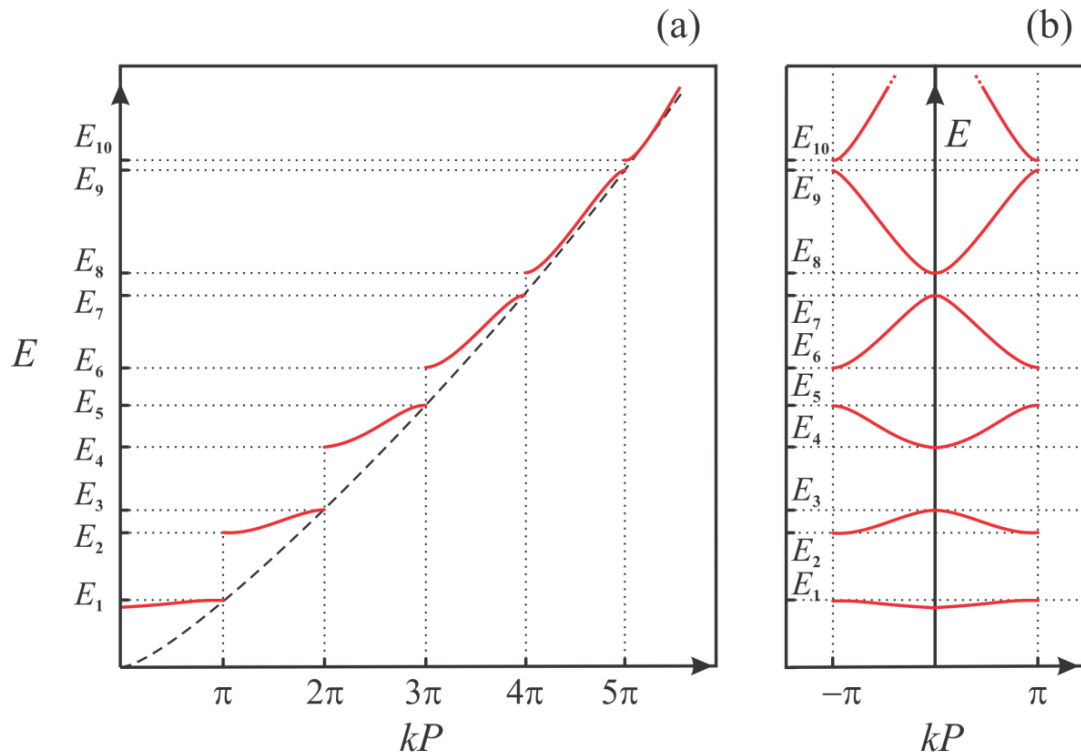


Figura 2.8. (a) Representação das bandas de energia do Modelo de Kronig-Penney em função do número de onda k de Bloch em um esquema de zona expandida e (b) em um esquema de zona reduzida (Hanson, 2008).

O modelo unidimensional de Kronig-Penney permite a visualização da estrutura de bandas para a primeira zona de Brillouin [Figura 2.8(b)], compreendida entre $-\pi/P$ e π/P , e para todas as zonas de Brillouin superiores por meio da translação da primeira zona de Brillouin de $n(2\pi/P)$.

Em geral a estrutura de bandas de modelos tridimensionais é determinada por modelos mais complexos. A Figura 2.9 apresenta a estrutura de bandas do CdTe em uma estrutura cristalina Blenda de Zinco calculada por Chelikowsky e Cohen (Chelikowsky; Cohen, 1976) em trabalho científico. O CdTe é um semiconductor que apresenta *gap* direto no ponto Γ , centro da primeira Zona de Brillouin, com largura de 1,475 eV a temperatura ambiente (300K). Esta largura do *gap* corresponde à diferença de energia entre o topo da banda de valência (Γ_8) e o vale da banda de condução (Γ_6), apresentados na Figura 2.9.

Quanto à distribuição eletrônica, no composto CdTe os dois elétrons do orbital 5s do Cádmiio preenchem o orbital 5p do Telúrio, completando a última banda, banda de valência (orbitais p) e deixando a primeira banda vazia, de condução (orbitais s). Assim, a banda de valência apresenta simetria p e a banda de condução apresenta simetria s, o que é verificado na Tabela 2.2.

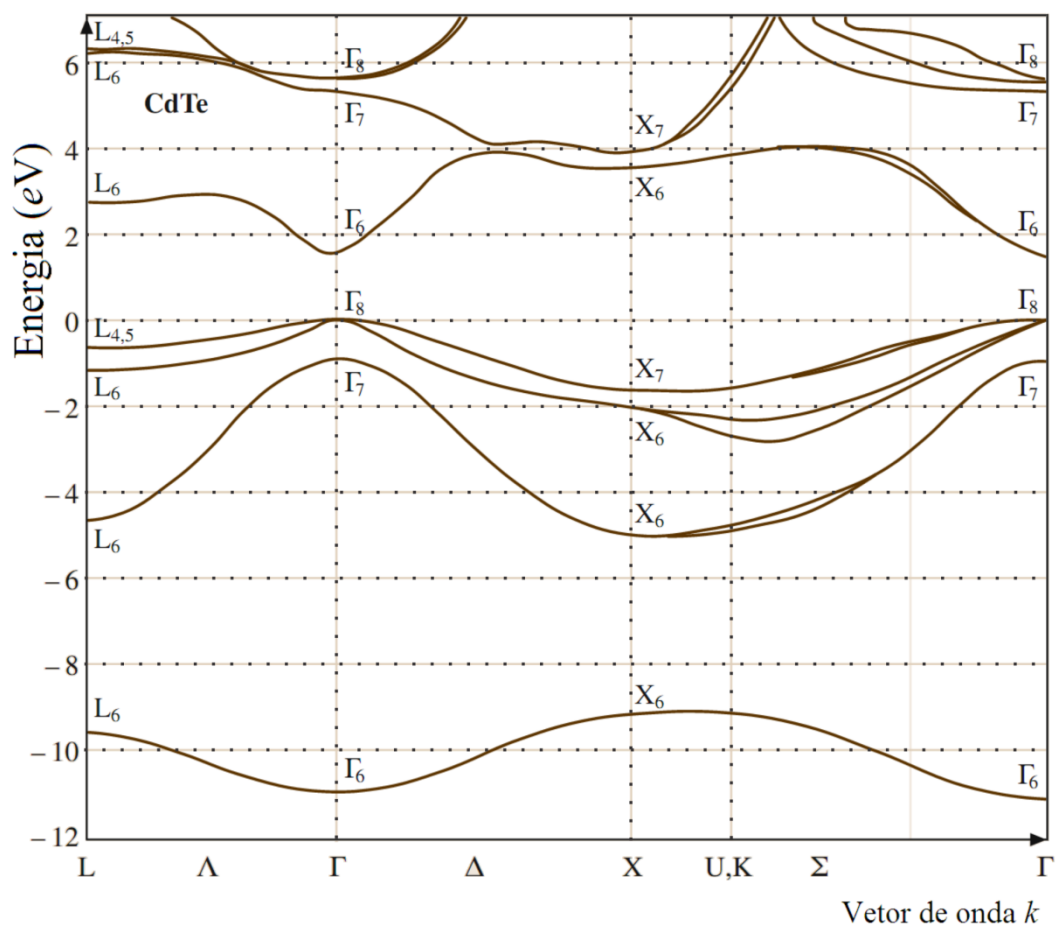


Figura 2.9. Estrutura de bandas do CdTe com estrutura cristalina blenda de Zinco obtida por cálculo de pseudopotencial, realizado por Chelikowsky e Cohen (Chelikowsky; Cohen, 1976), onde Γ corresponde ao centro da primeira Zona de Brillouin (Martienssen; Warlimont, 2005).

Tabela 2.2. Distribuição eletrônica do Cd (Cádmio) e Te (Telúrio).

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

2.4. TEORIA DE CONFINAMENTO QUÂNTICO

O confinamento quântico altera de forma significativa as propriedades ópticas dos materiais, pois os leva a ter uma estrutura eletrônica que consiste em estados discretos, assemelhando-se aos estados eletrônicos de átomos e moléculas, diferente dos “quase

contínuos” de energia presentes em semicondutores tipo *bulk* (Efros, 1982). Os portadores confinados por terem seu movimento limitado ao interior de uma região reduzida geram um aumento da própria energia cinética. Isso faz com que os estados permitidos de energia sofram deslocamentos entre si, o que determina o deslocamento do *gap* de absorção para o azul (energias maiores) (Priero, 1998). Quanto menor o tamanho do material, maior é o afastamento entre os níveis de energia, tornando-os discretos.

Quando o tamanho da estrutura cristalina é reduzido para a escala nanométrica em uma das direções e esta é envolvida por um segundo material que atua como barreira de potencial, então a liberdade de movimento dos portadores naquela direção torna-se restrita (Silva, 1999). Estes confinamentos resultam na quantização da energia e em vários tipos de densidade de estados para elétrons e buracos que são as características de maior interesse para a tecnologia de semicondutores de baixa dimensionalidade.

A análise de confinamento quântico em um NC requer conhecimento prévio de alguns conceitos como: Éxciton, Raio de Bohr e Massa Efetiva.

Quando o material é excitado, por exemplo, absorvendo luz, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. Este elétron pode permanecer ligado ao buraco através de uma atração eletrostática existente entre eles, do mesmo modo que um elétron permanece ligado a um próton. O sistema ligado elétron-buraco denomina-se éxciton, o qual modifica os espectros de absorção óptica, a baixas temperaturas, criando uma estrutura para energias abaixo do *gap* do material, onde se esperaria não haver absorção.

Adotando-se o modelo de Bohr para o éxciton, enquanto o elétron se desloca de maneira orbital em torno do buraco, os dois transladam na estrutura cristalina da rede semicondutora, formando assim um átomo hidrogenóide. O éxciton é análogo a um átomo de hidrogênio e pode ser comparado ao estado eletrônico menos excitado de um sólido (Wise, 2000). A distância média entre os dois portadores, durante o movimento dos mesmos na rede cristalina, é denominada raio de Bohr do éxciton (a_{Bexc}) (Priero, 1998).

2.4.1. MODELO DA APROXIMAÇÃO DA MASSA EFETIVA

Um elétron deslocando-se entre os íons positivos que formam a rede cristalina estará sob a influência de um potencial cristalino. Este potencial cristalino refere-se, basicamente, à interação coulombiana entre o elétron e os íons positivos da rede cristalina. Se só houvesse

um único íon, a interação seria dada pela lei de Coulomb, proporcional ao produto das cargas e inversamente à distância. Mas o que se tem é um arranjo periódico de íons, cuja periodicidade se reflete no potencial cristalino, tornando-o uma função periódica da posição dos íons (Oliveira, 2010).

Considere uma rede cristalina unidimensional ao longo do eixo x , com os íons separados por uma distância a (Figura 2.10). A posição de qualquer íon nesta rede será dada por $\vec{R} = na \cdot \hat{i}$ com n inteiro. Atribuímos então a posição x para um elétron, medida a partir da origem. Um elétron na posição $x = a/3$, por exemplo, interage com todos os íons da rede por meio do potencial cristalino. Admita então que o elétron se desloque da posição x para a posição $x + a = 4a/3$. O potencial cristalino submetido ao elétron em x será idêntico ao submetido em $x + a$, devido à sua periodicidade ser exatamente igual ao espaçamento entre os íons, a qual pode ser dada por:

$$V(x) = V(x + a) \quad (2.11)$$

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

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.12)$$

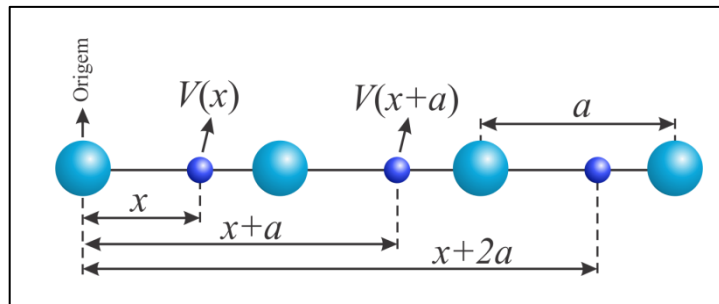


Figura 2.10. Potencial periódico unidimensional. Ao se deslocar da posição x para $x + a$, um elétron perceberá exatamente a mesma vizinhança, e consequentemente o mesmo potencial (Oliveira, 2010).

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

periodicidade, o espectro das energias permitidas para o elétron é desdobrado em regiões permitidas e proibidas energeticamente.

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

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2.13)$$

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

$$\omega = \frac{2\pi}{T} \quad (2.14)$$

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

$$\omega^2 = \frac{K}{m} \quad (2.15)$$

A partir das Equações (2.14) e (2.15), obtém-se:

$$m = K \left(\frac{T}{2\pi} \right)^2 \quad (2.16)$$

O que aconteceria se a experiência fosse repetida dentro de um líquido, como por exemplo, um tanque com água? Obviamente o período de oscilação mudaria e consequentemente o valor medido da massa. Qual o significado desse novo valor de massa? De certa forma esse novo valor refletirá as propriedades do líquido, ou seja, o valor da massa medido embute as interações do objeto em movimento com o meio no qual ele está inserido. Diz-se então que se mediu uma massa efetiva. A massa efetiva é a massa real do objeto, revestida das interações entre ele e o meio. O mesmo ocorre com o elétron no metal, como não se conhecem os detalhes das interações entre o elétron e os íons da rede, inclui-se tudo isso dentro da massa do elétron, que passa então a ser chamada de massa efetiva.

A massa efetiva é uma característica intrínseca de cada banda de energia, ou seja, cada uma possui o seu próprio valor de massa efetiva. Ela está associada à curvatura da banda e pode ser definida pela equação (2.17), onde k_0 corresponde a um máximo ou a um mínimo de uma banda. As curvaturas de cada banda variam com a direção de $\vec{k}$, obtendo-se, desta forma, vários valores de massas efetivas para elétrons e buracos.

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)_{\vec{k}=\vec{k}_0}} \quad (2.17)$$

Um NC semiconductor esférico de raio R é considerado um ponto quântico se

$$I_c \ll R \approx a \quad (2.18)$$

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

$$\psi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r})u(\vec{r}) \quad (2.19)$$

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

De outra forma, essa aproximação significa que a dimensão de alguns parâmetros de rede é suficiente para que sua estrutura seja suposta como cristalina e semelhante àquela de um semiconductor *bulk*, ou seja, mesmo que os estados eletrônicos acabem sendo perturbados pelo confinamento, a extensão do nanocristal é suficiente para que os núcleos atômicos se mantenham essencialmente nas mesmas posições da rede cristalina de um semiconductor *bulk* (Efros, 1982). Dessa maneira, a aproximação da massa efetiva se torna válida e o problema é simplificado.

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b^*} \nabla_b^2 + V(\vec{r}_e) + V(\vec{r}_b) - \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_b|} \quad (2.20)$$

onde os dois primeiros termos representam a energia cinética do elétron (e) e do buraco (b), os dois termos seguintes representam o potencial (V) experimentado pelo elétron e pelo buraco e o último termo representa a interação coulombiana entre o elétron e o buraco, sendo ϵ a constante dielétrica do semiconductor.

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

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

2.4.1.1. REGIME DE CONFINAMENTO QUÂNTICO FRACO

Neste caso os estados dos portadores são os mesmos do semiconductor *bulk*, não ocorrendo o confinamento dos portadores individualmente, no entanto, o movimento global pode ser afetado pela superfície e isso resulta, para o estado de menor energia, na formação de um éxciton confinado. A função de onda do éxciton é representada por:

$$\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_b) = \phi(\vec{r}) \psi_{nlm}(\vec{R}) \quad (2.21)$$

Na expressão (2.21) $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_b$, $\vec{R} = \left(\frac{m_e^* \vec{r}_e + m_b^* \vec{r}_b}{m_e^* + m_b^*} \right)$ e $\phi(\vec{r})$ é a função de onda do

movimento relativo correspondente ao estado fundamental ou excitado do éxciton.

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

Assim a energia da transição será dada pela equação (2.22) onde $M = m_e^* + m_b^*$ e E_{ex} é a energia de ligação do éxciton no material *bulk*.

$$E_{conf} = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2} \quad (2.22)$$

Esse tipo de confinamento é observado em materiais como CuCl e o CuBr, onde o éxciton possui uma energia de ligação razoável. Já no caso de semicondutores tais como o CdS, CdSe e o CdTe, onde o éxciton é fracamente ligado (28 meV para o CdS, 15 meV para o CdSe e 10,5 meV para o CdTe), é mais provável que a superfície provoque a dissociação do que a ocorrência de um confinamento notável do seu movimento de translação.

Na Figura 2.11 tem-se uma representação simplificada das modificações introduzidas nos diagramas de níveis de energia devido ao efeito do tamanho.

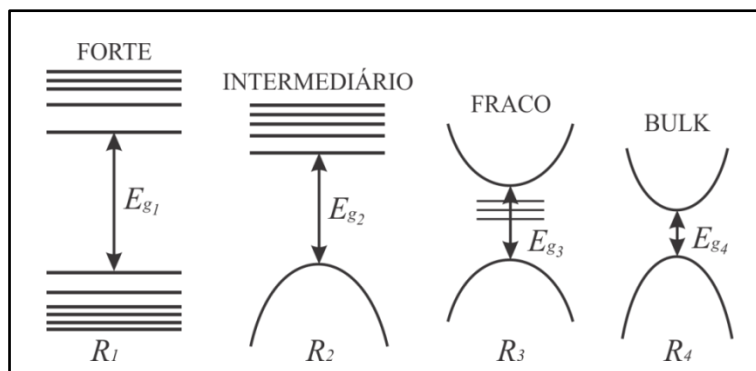


Figura 2.11. Representação do diagrama de energia para os diferentes regimes de confinamento devido ao efeito de tamanho (Medeiros Neto, 1992).

Verifica-se que a redução de tamanho do material semiconductor provoca uma progressiva passagem de estados contínuos a discretos nos níveis de energia, com um aumento da energia do *gap* para as transições óticas permitidas (Medeiros Neto, 1992).

Na Tabela 2.3 são listadas mais algumas propriedades para os semicondutores II-VI, conforme os parâmetros: massa efetiva para buracos e elétrons, constante dielétrica, entre outros.

Tabela 2.3. Alguns parâmetros para os semicondutores II-VI, massa efetiva dos elétrons (m_e^*), massa efetiva dos buracos pesados (m_{hh}^*) ambas em unidades da massa do elétron livre m_0 , constante dielétrica (ϵ), energia de ligação do éxciton (E_{ex}) e raio de Bohr efetivo (a^*) (Grah, 1999).

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

Outra característica, a ser ressaltada, é a presença dos níveis de éxciton logo abaixo da banda de condução para o regime de confinamento fraco. Estes níveis não ocorrem para os

regimes de confinamento forte e intermediário, devido à alta energia cinética dos portadores, impedindo que os mesmos fiquem em um estado ligado.

2.4.1.2. REGIME DE CONFINAMENTO QUÂNTICO INTERMEDIÁRIO

Este caso apresenta maior complexidade, pois o potencial de interação coulombiana já não pode ser desprezado em comparação com a energia de confinamento (Reynoso, 1996).

O confinamento do movimento eletrônico pode ser descrito do mesmo modo que o caso de confinamento forte da seção 2.4.1.3, porém, para os buracos a situação se altera. Efros e Efros (Efros, 1982) e Brus (Brus, 1984) estudaram este caso considerando que o elétron é mais leve que o buraco, tendo assim uma energia cinética maior, cujo potencial que age sobre o buraco pode ser visto como uma média sobre o movimento do elétron. Brus avaliou a energia de interação coulombiana utilizando as funções de onda para o caso de confinamento forte como uma primeira aproximação e obteve para o caso de confinamento intermediário a energia da primeira transição igual a:

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1.8 \frac{e^2}{\epsilon R} \quad (2.23)$$

2.4.1.3. REGIME DE CONFINAMENTO QUÂNTICO FORTE

Com a condição $R \ll a_{exc}$, tem-se o confinamento dos elétrons e buracos. Nesse caso, considera-se que as respectivas energias de confinamento dos buracos e dos elétrons $\left(\approx \frac{\hbar^2}{m_i^* R^2} \right)$ sejam dominantes em relação à energia de interação coulombiana $\left(\approx \frac{e^2}{\epsilon R} \right)$.

Observa-se que a energia devida à quantização depende de $1/R^2$ e a energia devida à interação elétron-buraco depende de $1/R$. Com isso para nanocristais muito pequenos, a energia devida à quantização é muito maior do que à de interação elétron-buraco, assim pode-se desprezar o termo que carrega $1/R$ (Efros, 1982) e o Hamiltoniano do sistema pode ser representada como na equação (2.24).

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b^*} \nabla_b^2 + V(\vec{r}_e) + V(\vec{r}_b) \quad (2.24)$$

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

$$\begin{aligned} V_r &= 0, \quad r_{eb} < R \\ V_r &= \infty, \quad r_{eb} > R \end{aligned} \quad (2.25)$$

Assim, as autofunções e os autovalores do elétron são determinados pela equação (2.26), onde E_g é a energia do *gap* do material semiconductor *bulk*. De mesma maneira, obtém-se a equação de autovalores para um buraco, dada pela equação (2.27).

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla^2 \varphi_e(\vec{r}) = (E_e - E_g) \varphi_e(\vec{r}) \quad (2.26)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_b^*} \nabla^2 \varphi_b(\vec{r}) = E_b \varphi_b(\vec{r}) \quad (2.27)$$

O problema fica satisfatoriamente definido quando consideradas as condições de contorno para $\varphi_e(\vec{r})$ e $\varphi_b(\vec{r})$, apresentadas na expressão (2.28).

$$\varphi_e(\vec{r}) = \varphi_b(\vec{r}) = 0 \rightarrow \text{para } |\vec{r}| \geq R \quad (2.28)$$

Resultando em uma autofunção dada pela equação (2.29) onde $Y_{l,m}(\Theta, \Phi)$ são os harmônicos esféricos, l é numero quântico associado ao momento angular orbital do estado, m é a projeção de l em uma determinada direção e $J_l(k_{nl}r)$ é a função de Bessel esférica de ordem l .

$$\varphi_{nlm}(\vec{r}) = \frac{1}{R} \left(\frac{2}{r} \right)^{1/2} \frac{J_{l+1/2}(k_{nl}r)}{J_{l+3/2}(k_{nl}R)} Y_{l,m}(\Theta, \Phi) \quad (2.29)$$

A condição de contorno (2.28) é satisfeita quando $J_l(k_{nl}r) = 0$. Se χ_{nl} é a enésima raiz de J_l então k_{nl} é representado na forma da expressão (2.30).

$$k_{nl}R = \chi_{nl} \rightarrow k_{nl} = \frac{\chi_{nl}}{R} \quad (2.30)$$

Assim a energia de confinamento para os portadores é dada pela equação (2.34), onde μ representa a massa reduzida $\left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_b} \right)$.

$$E_{nl}^e = E_g + \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_e} \quad (2.31)$$

$$E_{nl}^b = -\frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_b} \quad (2.32)$$

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_b} \quad (2.33)$$

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2\mu R^2} \quad (2.34)$$

Algumas raízes das funções de Bessel são mostradas na Tabela (2.4).

Tabela 2.4. Raízes das funções de Bessel (χ_{nl}) (Gaponenko, 1998).

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

Os autoestados nl são normalmente identificados com a seguinte notação: $1S_i$, $1P_i$, $1D_i$, $1F_i$, etc. onde n é o número principal de quantização orbital, l dá a simetria angular da função envelope e i identifica se o estado é de condução ou de valência. Na Figura 2.12 dois níveis de menor energia obtidos através das equações (2.31) e (2.32) são mostrados esquematicamente.

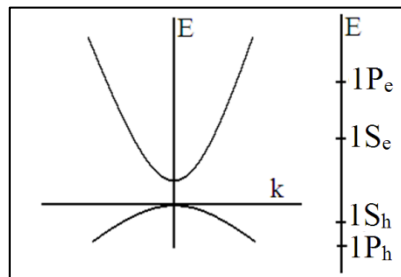


Figura 2.12. Esquema do espectro de energia de um semicondutor *bulk* (esquerda). As energias de elétrons e buracos em um ponto quântico (PQ) estão representadas no lado direito da Figura (Tsuda, 1994).

Observa-se, na Figura 2.12, que o efeito do confinamento quântico de elétrons e buracos faz com que a energia da transição entre os seus primeiros estados confinados

($1S_h$, $1S_e$) seja maior do que a energia do *gap* do semicondutor *bulk* (transição em $k = 0$). Isto significa que o espectro de absorção de um PQ, apresenta um limiar em um valor de energia que é maior do que aquele apresentado pelo semicondutor *bulk*, sofrendo um *blueshift* (deslocamento para menores comprimentos de onda).

2.5. DESLOCAMENTO STOKES

Antes de apresentar a definição de deslocamento Stokes, é importante mencionar alguns conceitos sobre dinâmica dos portadores de carga dentro do vidro. As propriedades ópticas no espectro de absorção estão determinadas pela transição que um elétron faz desde um estado discreto da banda de valência para outro da banda de condução do semicondutor *bulk*. As propriedades de emissão da transição são influenciadas pelas interações as quais os portadores de carga estão submetidos no processo de excitação óptica e na evolução posterior que esses portadores tenham. Provavelmente eles seguirão um caminho ou farão transições entre diferentes estados até retornar à configuração inicial.

O elétron ao voltar para seu estado inicial emite seu excesso de energia através de um fóton. A energia $\hbar\omega_{emit}$ desse fóton não é necessariamente a mesma que a do fóton absorvido. É usual que o pico da luminescência tenha certo deslocamento, chamado de deslocamento Stokes, com respeito ao pico menos energético da absorção (Wang, 2004). Em geral, pontos quânticos semicondutores possuem níveis de defeitos dentro do *gap*, então o elétron ao se deslocar do fundo da banda de condução para o topo da banda de valência, durante o processo de emissão, sofre interferência de fônons da rede, emitindo energia de forma não radiativa, o que torna a luminescência menor do que a absorção recebida. Portanto, O deslocamento Stokes diminui à medida que aumenta o Raio do ponto quântico (Espinoza, 1996). O estado fundamental de onde parte o elétron é o estado de repouso, diferente do estado eletrônico excitado, pois antes de partir o elétron relaxa indo para um novo estado estável de vibração fundamental. Comparando a diferença de energia entre o fóton incidente e o emitido, teríamos basicamente o deslocamento Stokes:

$$\Delta_{Stokes} = \hbar\omega_{abs} - \hbar\omega_{emit} \quad (2.35)$$

A Figura 2.13 ilustra o comportamento do deslocamento Stokes em função da diminuição do raio do ponto quântico.

Os níveis doadores e aceitadores representados dentro do *gap* dos pontos quânticos tornam-se visíveis à medida que estes diminuem de tamanho, sendo responsáveis pela

diminuição da luminescência e o consequente aumento do deslocamento Stokes (Δ_{Stokes}). A eficiência de dispositivos baseados em pontos quânticos depende, em grande parte, da relaxação eficiente do portador ao estado fundamental. Portanto, apresentados os processos dinâmicos que acontecem após a excitação do par elétron-buraco, pode-se então justificar a presença do deslocamento Stokes.

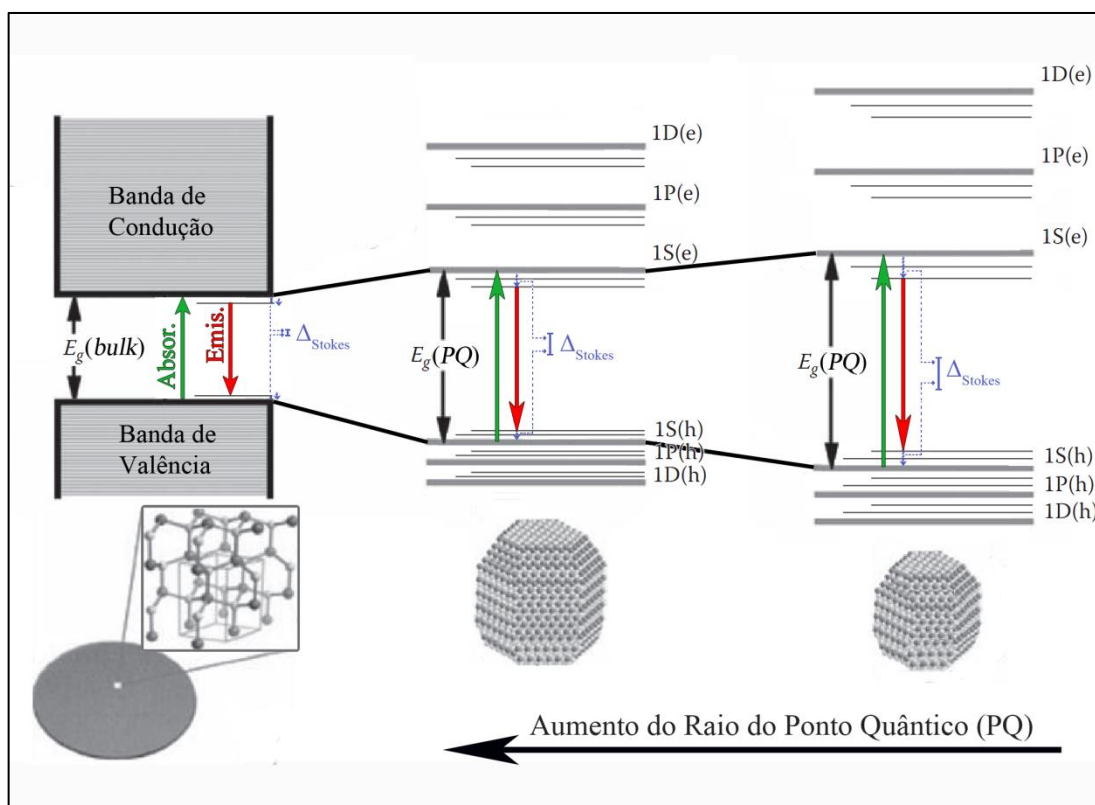


Figura 2.13. Um semicondutor *bulk* possui bandas de energia contínuas, banda de condução e banda de valência, separadas por um *gap* de energia fixo, enquanto que os PQ são caracterizados por estados discretos similares a átomos, com *gap* de energia determinado pelo raio do PQ (Klimov, 2010). A diferença de energia entre o fóton absorvido e o fóton emitido, o deslocamento Stokes (Δ_{Stokes}), se manifesta tanto em nanocristais semicondutores *bulk* (Wang, 2004) quanto em PQ semicondutores, apresentando aumento com a redução do tamanho destes PQs devido ao aparecimento de níveis de defeitos dentro do *gap* de energia (Naves P., 2006).

2.6. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

A primeira observação de um pico de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) ocorreu em 1945 quando Zavoisky detectou uma linha de absorção de radiofrequência a partir de uma amostra de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A RPE consiste basicamente da absorção de radiação eletromagnética, geralmente na região de frequências de micro-ondas, por uma amostra paramagnética colocada na presença de campo magnético (Weil; Bolton, 2007). Usualmente, o experimento de RPE é realizado em sistemas paramagnéticos que se encontram no estado

fundamental, no qual existe degenerescência dos níveis de energia eletrônicos, na ausência de um campo magnético externo (J.N.Junk, 2012).

A existência de elétrons não pareados em um material implica em *spins* alinhados aleatoriamente na ausência de um campo magnético. Entretanto quando se aplica um campo magnético estático sobre este material cada *spin* orienta-se em uma direção preferencial descrevendo um movimento de precessão, “girando” no sentido horário ou anti-horário em torno da direção do campo aplicado (número quântico de *spin* de um elétron igual a 1/2). Assim, a espectroscopia de RPE mede, essencialmente, a energia necessária para reverter o *spin* de um elétron não pareado. Os Espectrômetros mais utilizados no mercado operam na banda X (~9.5 GHz), na banda Q (~36 GHz), ou na banda W (~95 GHz) (J.N.Junk, 2012).

A absorção ressonante em RPE ocorre quando há equivalência entre a frequência natural de precessão dos momentos magnéticos ($\vec{\mu}$), na presença de um campo magnético estático $\vec{B}_0$, e a frequência de excitação gerada pela aplicação de um campo magnético oscilante $\vec{B}_1$ (componente da onda eletromagnética, por exemplo, a micro-onda) perpendicular a $\vec{B}_0$, conforme ilustrado na Figura 2.14.

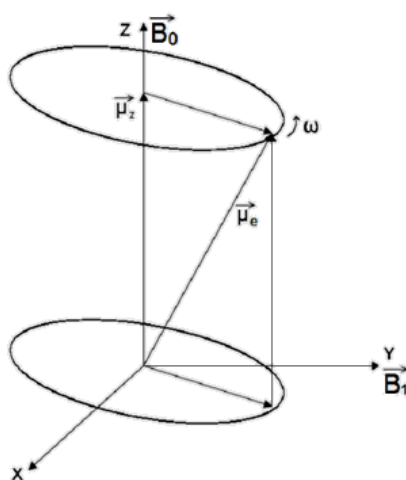


Figura 2.14. Movimento de precessão de um dipolo magnético em um campo magnético oscilando no plano xy com uma frequência angular ω , onde $\vec{B}_1 \ll \vec{B}_0$ (Freitas Neto, 2009).

Os princípios fundamentais da RPE podem ser descritos classicamente da seguinte forma: qualquer carga girando comporta-se como um ímã, com seus polos na direção do eixo de rotação. Um elétron possui um momento magnético angular intrínseco rotacional $\vec{S}$, chamado *spin* e conseqüentemente um momento magnético $\vec{\mu}_e$ que é proporcional e colinear com $\vec{S}$. Quanto à quantização, o vetor *spin* $\vec{S}$ ($1/2$) pode assumir os valores $\pm 1/2$ em unidades

múltiplas de $\hbar$. Se um sistema que contém elétrons desemparelhados, ou seja, com $spin \neq 0$, é colocado em um campo magnético externo $\vec{B}_0$, a energia do sistema será dada por:

$$E = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{B}_0 = -g_e \beta \vec{S} \cdot \vec{B}_0 = \pm \frac{1}{2} g_e \beta B_0, \quad (2.36)$$

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

Todo $spin$ eletrônico ($S = 1/2$) é então orientado na mesma direção (paralela) ou direção oposta (antiparalela) em relação à $\vec{B}_0$. Na ausência de um campo magnético, os elétrons ficam orientados aleatoriamente. Sob a ação de um campo magnético aplicado, $\vec{B}_0$ existem duas populações de $spins$ e uma diferença de energia, ΔE igual a:

$$\Delta E = g_e \beta B_0 \quad (2.37)$$

Um sistema de $spins$ eletrônicos submetido a um campo magnético $\vec{B}_0$ e a uma luz incidente de frequência ν , com componente $\vec{B}_1$ perpendicular ao campo magnético $\vec{B}_0$, pode mudar a direção do $spin$ do elétron de antiparalela para a direção paralela (ou de paralela para antiparalela). Isso ocorre quando o fator de energia $h\nu$ é tal que a condição $\Delta E = g_e \beta B_0 = h\nu$ é atingida, ou seja, a condição de ressonância para que haja absorção de energia, conforme está ilustrado na Figura 2.15.

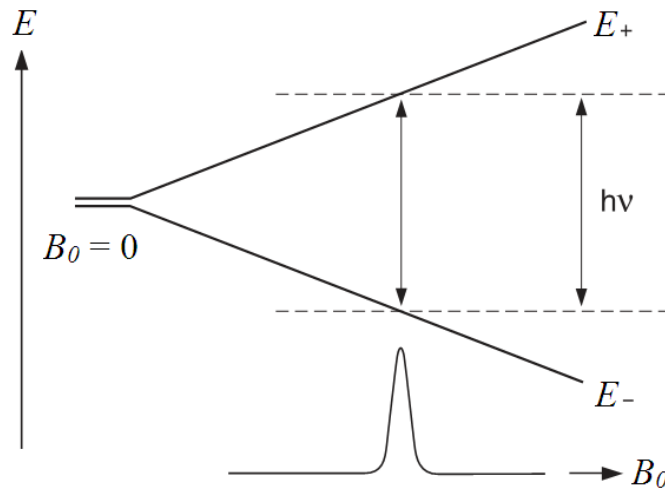


Figura 2.15. Níveis de energia de um $spin$ eletrônico $S = 1/2$ submetido a um campo magnético $\vec{B}_0$, com $g_e \geq 0$ e condição de ressonância (Gerson; Huber, 2003).

A divisão do nível de energia do $spin$ eletrônico em dois níveis, na presença de um campo magnético, é chamada de efeito Zeeman. A autorrotação de um núcleo carregado

positivamente é denominada *spin* nuclear, o qual produz uma corrente elétrica circular e um campo magnético na vizinhança, como para o caso de um *spin* eletrônico (Ikeya, 1993). O campo magnético induzido pelo *spin* nuclear também pode contribuir para as transições Zeeman entre os níveis de energia do *spin* eletrônico. Este fenômeno é chamado de interação hiperfina e pode ser observado nos espectros de RPE.

Existe uma grande variedade de elementos com *spin* nuclear, como, por exemplo, o íon Mn^{2+} pertencente ao grupo $3d$, que possui *spin* nuclear $I = 5/2$ e *spin* eletrônico $S = 5/2$. Os íons livres desse grupo apresentam, em sua configuração fundamental, a camada $3d$ incompleta, sendo essa responsável pelo paramagnetismo. Na presença de uma rede cristalina os íons Mn^{2+} passam a ter os níveis eletrônicos desdobrados pelo campo cristalino. Este desdobramento faz diminuir a contribuição do movimento orbital do momento magnético, sendo o magnetismo destes íons atribuído fundamentalmente ao *spin* do elétron (Freitas Neto, 2009).

As interações decorrentes do *spin* do elétron ($S = 5/2$) com o *spin* nuclear ($I = 5/2$), para íons Mn^{2+} , geram os desdobramentos hiperfinos, onde cada subnível eletrônico M_S é desdobrado em $(2I + 1)$ subníveis nucleares (M_I). A Figura 2.16 exemplifica os desdobramentos finos e hiperfinos das linhas de absorção ressonante para $S = 1/2$ e $I = 1/2$, e para $S = 1/2$ e $I = 1$. Para o espectro RPE do Mn^{2+} , cada uma das linhas da estrutura fina desdobra-se em seis linhas adicionais hiperfinas. O número total de níveis de energia será $(2S + 1) \cdot (2I + 1)$, resultando em 36 níveis com 30 transições permitidas, sendo $\Delta M_S = \pm 1$ e $\Delta M_I = 0$.

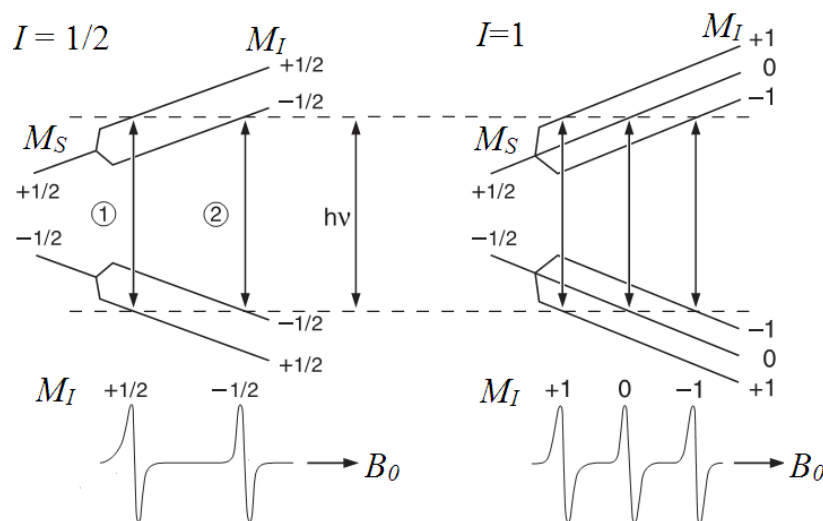


Figura 2.16. Desdobramentos finos e hiperfinos de níveis eletrônicos Zeeman para *spin* nuclear $I = 1/2$ (esquerda) e $I = 1$ (direita), onde abaixo de cada esquema são apresentadas as condições de ressonância na RPE (Gerson; Huber, 2003).

CAPÍTULO 3

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, são descritos os detalhes experimentais quanto à fabricação do Sistema Vítreo SiO_2 - Na_2CO_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 dopado com os correspondentes precursores para a formação de NCs de CdTe e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Em seguida são descritas as técnicas de caracterização térmica, ópticas, morfológica e magnéticas aplicadas nas amostras vítreas sintetizadas. Essas técnicas consistem em: Análise Térmica Diferencial (DTA), Absorção óptica (AO), Fotoluminescência (PL), Espectroscopia Raman (Raman), Microscopia de Força Atômica (AFM), Microscopia de Força Magnética (MFM) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATRIZ VÍTREA

A escolha da composição química da Matriz Vítreá SNAB foi realizada após estudos a respeito das características e funções de cada composto. Seleccionados os compostos de interesse e suas respectivas quantidades, a Matriz Vítreá foi então sintetizada. Em seguida, observou-se a qualidade da mesma, em que apresentou livre de higroscopicidade, totalmente transparente e sem a presença de bolhas. Estas propriedades da Matriz Vítreá são indispensáveis para o crescimento de pontos quânticos. A utilização de reagentes químicos de purezas relativamente altas, entre 97 e 99,7%, e precisão na pesagem desses elementos foram fatores determinantes quanto às características das matrizes vítreas. Para isto foi utilizada uma balança Gehaka BG200 de três casas decimais, de forma a garantir a estequiometria.

A Matriz Vítreá SNAB apresenta a seguinte composição nominal: $40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 29\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%). Para a síntese dessa Matriz Vítreá foram utilizados reagentes de alta pureza de acordo com especificações da *American Chemical Society* (ACS): SiO_2 99,7% (Fluka); Al_2O_3 Puríssimo (Vetec); Na_2CO_3 P.A 99,5% (Vetec); e B_2O_3 97% (Sigma-Aldrich). Na Tabela 3.1 a seguir são mostrados os cálculos efetuados e resultados para obtenção das quantidades necessárias de cada composto químico presente na Matriz Vítreá

SNAB. Observa-se na Tabela a massa total parcial, correspondente a um mol da Matriz Vítea SNAB, e a massa total resultante, correspondente à massa total sintetizada.

Tabela 3.1. Cálculo da massa resultante referente à composição química da Matriz Vítea SNAB [40SiO₂·30Na₂O·1Al₂O₃·29B₂O₃ (mol%)] e parâmetros de cada composto como: peso molecular (M.W.) e ponto de fusão (P.F.) (“Alfa Aesar Research Chemicals, Metals and Materials,” [S.d.]).

Fórmula Química (mol%)	M.W. (g/mol)	P.F. (°C)	Massa Parcial (g)	Massa Resultante (g)
40 SiO ₂	60,08	1710	0,40 x 60,08 = 24,0320	15 x 24,0320 = 360,480
30 Na ₂ CO ₃	105,99	851	0,30 x 105,99 = 31,7970	15 x 31,7970 = 476,955
1 Al ₂ O ₃	101,96	2072	0,01 x 101,96 = 1,0196	15 x 1,0196 = 15,294
29 B ₂ O ₃	69,62	450	0,29 x 69,62 = 20,1898	15 x 20,1898 = 302,847
Massa Total Parcial (g)			77,0384 g	Fator = 15
Massa Total Resultante (g)				1155,576 g

3.1.2. MÉTODO DE FUSÃO

Inicialmente, os compostos na forma de pó são adequadamente pesados, seguindo a estequiometria descrita na seção 3.1.1, misturados e homogeneizados. Em seguida, são fundidos em fornos de alta temperatura, utilizando cadinhos de platina, de alumina ou de porcelana. A fusão pode ser efetuada em diferentes condições atmosféricas apropriadas aos objetivos da pesquisa. Pode-se, por exemplo, fundir a composição química sem dopantes intencionais (Matriz Vítea), utilizando fornos de alta temperatura que têm como elementos de aquecimento, resistências elétricas ou barras de carbeto de silício e sem vácuo. Logo após a fusão da composição química, o *melt* resultante é entornado sobre uma chapa metálica à temperatura ambiente ou previamente aquecida ou resfriada a temperaturas pré-determinadas, para atingir taxas de resfriamentos apropriados. O esfriamento relativamente rápido (*quenching*) é feito para se evitar a precipitação dos íons Cd²⁺, Te²⁻ e Mn²⁺ e também o crescimento descontrolado das nanoestruturas. O esfriamento lento favorece a rápida nucleação dos cristais e torna impossível o controle do crescimento dos nanocristais. Assim entornado o *melt* sobre uma chapa metálica grossa a zero grau Celsius, pode-se garantir uma taxa de resfriamento relativamente alta para as amostras víteas.

Após a fusão, o *melt* é entornado e solidifica-se, tornando-se um vidro (sólido não cristalino que apresenta a propriedade de transição vítea). A dopagem da Matriz Vítea sintetizada, pelo método de fusão, é efetuada refundindo-a, já triturada, com a adição dos dopantes. Adotando-se o mesmo procedimento de resfriamento, o *melt* da Matriz Vítea

dopada é entornado sobre uma chapa metálica a uma temperatura apropriada aos objetivos da pesquisa. Obtendo-se, desta forma, um vidro dopado com compostos químicos pré-determinados.

Uma segunda alternativa também pode ser utilizada durante a síntese das amostras, pesando-se a Matriz Vítreá dopada partindo da composição química da matriz sem refundi-la, apenas acrescentado o dopante na composição básica. Este procedimento adotado para sintetizar vidros dopados pode desfavorecer alguns dopantes com baixo ponto de fusão. A metodologia adotada na síntese de materiais vítreos depende, basicamente, dos objetivos da pesquisa. A seguir será explicado de forma detalhada o método de fusão aplicado e a preparação das amostras estudadas neste trabalho.

3.2. PREPARO DAS AMOSTRAS

A massa da Matriz Vítreá SNAB foi utilizada como parâmetro de referência para quantizar os dopantes acrescentados a composição das amostras, objetivando a formação dos PQs de CdTe e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ nesta Matriz Vítreá. O dopante acrescentado, com percentual em peso relativo à Matriz Vítreá SNAB, foi o Telureto de Cadmio (CdTe) em pó, permitindo sintetizar PQs de CdTe. Para os PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ acrescentou-se manganês metálico (Mn) além do mesmo dopante já citado (CdTe), onde a quantidade de Mn foi relativa ao peso de Cadmio (Cd) presente na composição. Esta metodologia, para formar PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, objetiva estudar as propriedades destes PQs DMS e a influência do Mn na Matriz Vítreá SNAB.

As seções a seguir descrevem as etapas das metodologias, em que serão apresentados também os tipos de dopantes utilizados, a concentração dos mesmos em cada amostra vítreá e o respectivo tratamento térmico ao qual cada amostra foi submetida.

3.2.1. PESAGEM E SINTETIZAÇÃO DA MATRIZ VÍTREA

A composição da Matriz Vítreá foi pesada em ambiente seguro e limpo (capela). Primeiramente os compostos com baixa ou nenhuma higroscopicidade (Al_2O_3 , B_2O_3 e SiO_2), misturando-os em um Becker limpo e seco, e posteriormente o composto com características higroscópicas (Na_2CO_3), pesando-o com mais agilidade e adicionando-o à mistura.

Fundiu-se o material previamente homogeneizado a 1350°C por 60 minutos em um forno de carbetto de silício, utilizando cadinhos de porcelana [Figura 3.1(a)]. Durante a fusão,

decorridos 30 minutos do processo, o forno é aberto para homogeneização da amostra. Após os 60 minutos o cadinho foi retirado do forno, entornando o *melt* sobre uma placa de latão à temperatura em torno de 0°C [Figura 3.(b)], obtendo desta forma placas de vidro com espessura de 2,5 mm aproximadamente.



Figura 3.1. (a) Forno de alta temperatura com resistências de carbeto de silício durante o processo de retirada do cadinho e (b) *melt* resultante da fusão sendo entornado na placa de latão à temperatura próxima de 0°C.

3.2.2. PULVERIZAÇÃO DA MATRIZ VÍTREA

Pulverizou-se a Matriz Vítrea sintetizada em ambiente limpo, utilizando um almofariz e um pistilo de porcelana [Figura 3.2(a)]. Na pulverização reservaram-se grãos de diferentes faixas de tamanho através de peneiras granulométricas [Figura 3.2(b)] para posteriores análises, sendo: diâmetros inferiores a 212 μm reservados para refundir; diâmetros entre 75 μm e 53 μm reservados para análise térmica diferencial (DTA) e diâmetros inferiores a 53 μm para difração de raio X (DRX) em trabalhos futuros. Na Figura 3.2(c) são apresentados os recipientes onde foram reservadas as diferentes faixas granulométricas.



Figura 3.2. (a) Almofariz utilizado no processo de pulverização, (b) modelo da peneira granulométrica utilizada para a separação dos grãos e (c) recipientes onde foram reservadas as diferentes faixas granulométricas da Matriz Vítrea SNAB para refusão e análises em DTA e DRX.

3.2.3. PESAGEM E DOPAGEM

Inicialmente foram separados os cadinhos de porcelana devidamente limpos para a pesagem das amostras, onde após a pesagem dos dopantes, foram adicionados 20g da Matriz Vítreo SNAB a cada um dos cadinhos. Para os dopantes, pesou-se 800 mg de CdTe [Figura 3.3(a)], correspondente a 4,0% em peso da Matriz Vítreo, que foram utilizados nas sínteses de PQs de CdTe e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. As concentrações de Mn utilizadas, percentualmente em relação o peso de Cd citado, foram: 0,000; 0,005; 0,010; 0,050 e 0,100. A Tabela 3.2 a seguir mostra os cálculos realizados nesta etapa. Os compostos foram homogeneizados [Figura 3.3(b)] e em seguida armazenados em recipientes fechados, permanecendo livres de contaminação para posterior etapa de fusão [Figura 3.3(c)].

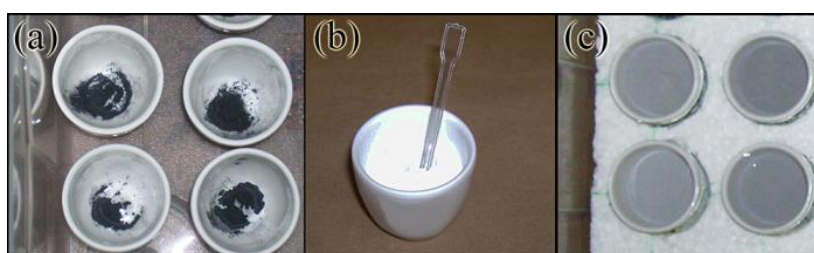


Figura 3.3. (a) Cadinhos com os dopantes (CdTe), (b) cadinhos com dopantes e Matriz Vítreo SNAB em processo de homogeneização e (c) cadinhos com compostos homogeneizados e devidamente lacrados em um recipiente fechado, aguardando a etapa de fusão.

Tabela 3.2. Cálculo das massas referente à composição química das amostras: SNAB + 4,0CdTe (%wt) + xMn (%wt de Cd), onde os números em negrito representam as massas utilizadas de cada composto. Foram utilizados os seguintes parâmetros do Telureto de Cadmio para os cálculos: [CdTe (240,00 g/mol) = Cd (112,40 g/mol) + Te (127,60 g/mol); Mn (54,94 g/mol)] (“Alfa Aesar Research Chemicals, Metals and Materials,” [S.d.]).

SNAB (mg)	CdTe			Mn			
	CdTe (mg)	Cd (mg)	Te (mg)	x (%)	x	Mn (mg)	Mn (mol% de Cd)
20000	800	374,66	425,33	0,0	0,000	0,00	0,00
				0,5	0,005	1,87	1,02
				1,0	0,010	3,75	2,05
				5,0	0,050	18,73	10,23
				10,0	0,100	37,46	20,45
25,96 (mol%)	1,28 (mol% da SNAB)	1,28 (mol% da SNAB)	-----	-----	-----	-----	-----

3.2.4. FUSÃO DA MATRIZ VÍTREA DOPADA

A fusão da Matriz Vítrea dopada ocorreu a uma temperatura inferior a utilizada inicialmente na síntese da Matriz Vítrea SNAB (1350°C), a fim de minimizar a perda dos dopantes (CdTe) durante o processo de fusão. Várias tentativas foram realizadas, com tempos e temperaturas diferentes, mostrando que temperaturas entre 1000°C e 1230°C permitem formar novamente o *melt*. Entretanto, com um tempo de 10 minutos não foi possível a total eliminação das bolhas durante a fusão, sendo necessário um tempo maior. Assim, fundiu-se o sistema vítreo pulverizado e dopado à 1250°C por 15 min em um forno com atmosfera rica em carbono, realizando a homogeneização do *melt* em 10 min de fusão. Após os 15 min, o *melt* foi entornado sobre uma chapa de latão à 0°C e então prensado com outra placa semelhante, à mesma temperatura. Nessa etapa, a atmosfera rica em carbono é de fundamental importância, uma vez que possibilita a diminuição na oxidação dos precursores na Matriz Vítrea. Isso favorece o aumento na concentração de íons disponíveis de Cd^{2+} e Te^{2-} necessários para a formação e o crescimento dos PQs de CdTe. Vale ressaltar, que se realizaram várias tentativas até obter-se a atmosfera suficientemente redutora que favorecesse a disponibilidade dos íons de Cd^{2+} e Te^{2-} na Matriz Vítrea SNAB.

3.2.5. POLIMENTO ÓPTICO

Para diminuir a rugosidade das superfícies de todas as amostras vítreas, deixando-as paralelas, foram utilizadas lixas d'água com as seguintes especificações do fabricante: 180, 400, 800, 1200, 2000 e 2500.

3.2.6. TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os vidros dopados foram submetidos a tratamentos térmicos apropriados para o crescimento de pontos quânticos. Esses tratamentos térmicos ocorreram a uma temperatura constante de 555°C, que se encontra acima da faixa de temperatura de transição vítrea (T_g) da Matriz Vítrea SNAB, $525 \pm 5^\circ\text{C}$, determinada por Análise Térmica Diferencial (DTA). Os detalhes sobre esta técnica serão apresentados na seção 3.3.1. A temperatura de 555°C foi adotada, após a realização de diversos testes com temperaturas entre 525°C e 565°C, devido apresentar os melhores resultados. Realizou-se o tratamento térmico por intervalos de tempos

crescentes, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12 e 14 h para as amostras dopadas com CdTe e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, além da Matriz Vítreá SNAB sem dopantes. Procurou-se produzir estruturas nanocristalinas de CdTe e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com tamanhos pequenos e estreita distribuição de tamanho na Matriz Vítreá SNAB.

Os tratamentos térmicos foram realizados em um Forno Linn Elektro Therm (que opera até 1200°C). As amostras foram posicionadas no centro da base do forno próxima a posição da ponta do termopar, para melhor controle da temperatura das amostras durante os tratamentos térmicos. Durante os tratamentos térmicos ocorrem oscilações na temperatura do forno que varia aproximadamente $\pm 2^\circ\text{C}$ em relação à temperatura média, após a estabilização. Assim foram necessários testes iniciais para adequar a temperatura média de acordo com a temperatura desejada de tratamento térmico em 555°C.

3.3. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

3.3.1. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

Um experimento de análise térmica, de maneira geral, consiste em observar algum efeito sobre as propriedades do material estudado enquanto é submetido a uma variação controlada de temperatura (Haines, 2002).

A técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA) pode ser entendida como uma técnica em que se analisam as mudanças térmicas entre a amostra e uma referência inerte por meio de aquecimento ou resfriamento. Amostra e referência são submetidas a regimes de temperaturas idênticas, a uma taxa controlada, registrando-se durante o processo a diferença de temperatura entre os cadinhos que os contém (Haines, 2002). Em adição, toda transformação física se baseia na liberação ou absorção de calor, causando dessa forma uma mudança no comportamento da temperatura da amostra. A técnica de DTA é capaz de determinar essas mudanças de temperatura, registrando todas as variações de entalpia (processos exotérmicos ou endotérmicos) causadas por qualquer mudança estrutural, magnética ou eletrônica. Considerando-se que a temperatura de transição resultante é característica da substância investigada, submetida a determinadas condições experimentais, pode-se utilizar esse fato como parâmetro de identificação (Juraitis *et al.*, 1989).

A Figura 3.4(a) apresenta o equipamento DTA-50 Shimadzu onde foram realizadas as análises térmicas. A DTA foi empregada a fim de encontrar as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de início da cristalização (T_x) (caso o processo de cristalização ocorra) das

amostras vítreas sintetizadas nesse trabalho. Durante a análise, as temperaturas da amostra (T_A) e da referência (T_R) são detectadas. No instante em que a amostra sofre uma transição de fase, sua temperatura não se altera, enquanto que a temperatura da referência continua seguindo a taxa de aquecimento programada. Como resultado, ocorre uma variação $\Delta T = T_A - T_R$ registrada em relação à linha de base. Ao se 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, onde ΔT volta a ter um valor constante.

Adquirido o termograma de DTA podemos identificar as temperaturas de interesse para amostras vítreas. T_g está relacionada a um evento termodinâmico endotérmico representado no termograma por uma alteração para baixo na linearidade da curva, enquanto que T_x está relacionada um evento termodinâmico exotérmico, a cristalização, representado no termograma pelo início de um pico para cima. A máxima temperatura desse pico de cristalização corresponde à T_c , que pode ser visualizado no exemplo apresentado na Figura 3.4(b), assim como T_g e T_x . A determinação da temperatura de transição vítrea é de fundamental importância para escolher a temperatura adequada de tratamento térmico da amostra vítrea dopada com os precursores que formarão os NCs. A temperatura utilizada nesse tratamento térmico deve ser pouco maior ou igual à T_g , favorecendo assim o crescimento de nanocristais na matriz.

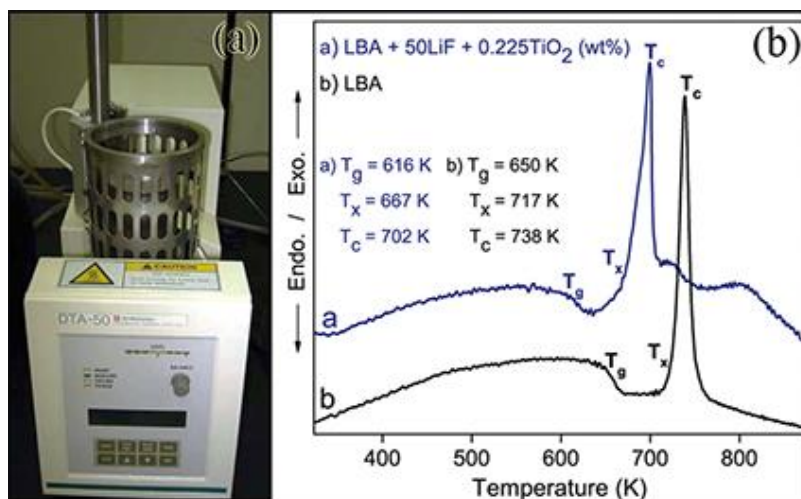


Figura 3.4. (a) Equipamento utilizado para análise térmica diferencial (DTA-50 – Shimadzu) e (b) um exemplo representando as transições endotérmicas e exotérmicas, onde T_g , T_x e T_c representam a transição vítrea, início de cristalização e pico de cristalização, respectivamente (Ayta *et al.*, 2011).

3.4. CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS

3.4.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA (AO)

Os espectros de Absorção Óptica (AO) foram obtidos por um espectrofotômetro ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV-VI-NIR – 3600 SHIMADZU), ajustado para região espectral de interesse, a fim de investigar adequadamente cada amostra. A maioria dos espectrofotômetros registra diretamente a grandeza absorbância ou densidade óptica em função do número de onda dos fótons incidentes na amostra. A absorbância ou densidade óptica representa o decréscimo de intensidade dos fótons ao atravessar a matéria. Este decréscimo de intensidade, segundo a Lei de Beer, é diretamente proporcional à espessura da matéria atravessada (Lakowicz, 2006), como mostra a seguir, onde I é a intensidade da luz incidente e α é definido como sendo o coeficiente de absorção óptica {dimensão: [distância]⁻¹}.

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I \quad (3.1)$$

Ao integrar esta expressão encontramos a equação a seguir, que após aplicar os limites de integração temos I representando a intensidade da luz que atravessa a amostra, I_0 a intensidade da luz incidente na amostra e x a variação de posição, ou seja, a espessura da amostra.

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

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

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

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

$$E(\text{eV}) = \frac{1239,8}{\lambda(\text{nm})} \quad (3.4)$$

A partir de espectros de AO, por exemplo, é possível acompanhar a cinética de crescimento de nanocristais em matrizes vítreas. Nos vidros dopados com semicondutores, o tamanho dos nanocristais não é único. Os níveis eletrônicos em um ponto quântico são dependentes do seu tamanho e por isso é de se esperar que a distribuição de tamanhos também exerça uma forte influência na determinação das propriedades ópticas dos vidros dopados com semicondutores (Freitas Neto, 2009).

As propriedades ópticas da matéria podem ser modificadas através de inclusões ou exclusões de agentes modificadores, como: dopantes e/ou íons modificadores e, também 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 (Dantas, 1993). Assim, nos espectros de AO podemos observar a evolução das bandas de absorção, quanto à posição, forma e largura de banda, em função de tratamentos térmicos prévios os quais as amostras dopadas e codopadas serão submetidas. A posição de uma banda AO em regiões de maiores energias, comparada a banda de AO do semicondutor *bulk*, está associada ao tamanho dos NCs nas amostras, de modo que o deslocamento se dá para energias maiores nos NCs menores e para energias menores nos NCs maiores (Medeiros Neto *et al.*, 1991). Além da cinética de crescimento, pode-se determinar a dispersão de tamanho e o tamanho médio desses NCs, bem como o seu *gap* de energia. O raio médio desses NCs é estimado pela análise dos espectros de AO auxiliada por um modelo teórico baseado na aproximação da massa efetiva (Brus, 1984).

O espectro de absorção óptica na região da luz infravermelha 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 H-O-H (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 de alguns constituintes intrínsecos e extrínsecos da matéria, são detectados através do espectro de absorção óptica (Dantas, 1993).

3.4.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos a partir do espectrômetro Ocean Optics Jaz, que opera na faixa do visível, utilizando-se a linha de excitação 409 nm do laser de diodo, além de várias lentes, espelhos e filtros para adequar o caminho óptico. A técnica de

fotoluminescência consiste essencialmente na criação do par elétron-buraco através da absorção da luz incidente em um cristal. O feixe incidente deve possuir fótons com energia ($\hbar\omega_0$) maior que o *gap* (E_g) do cristal, suficiente para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução. Ao ocorrer esse processo, o cristal se torna excitado, uma vez que o elétron, na banda de condução, e o buraco, na banda de valência, possuem excesso de energia em relação ao estado fundamental do sistema.

Inicialmente, o comportamento dos portadores de carga recém-criados é essencialmente não radiativo denominado como processo de termalização. Neste processo, ocorre a relaxação do elétron, para o fundo da banda de condução, e do buraco, para o topo da banda de valência, através da emissão de fônons (recombinação não radiativa). Posteriormente, esses elétrons e buracos se recombinam por emissão espontânea de luz, emitindo fótons, característicos do material, com energia correspondente ou não ao valor do *gap* (Gfroerer, 2006). Essa luz emitida é coletada e analisada espectralmente. A Figura 3.5 a seguir ilustra o processo aqui descrito.

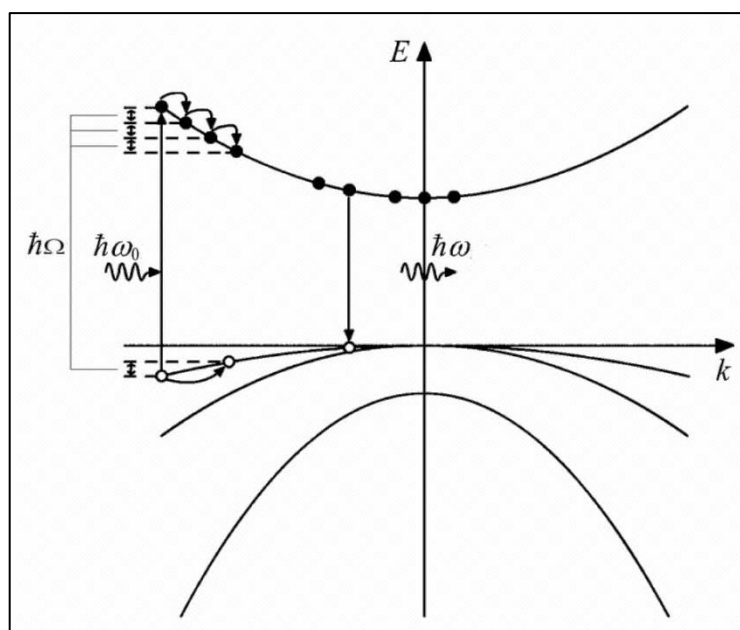


Figura 3.5. Representação dos processos de excitação e relaxação dos portadores na Fotoluminescência (PL) de semicondutores (Rogach, 2008)

Através de Espectros de Fotoluminescência, também, é possível acompanhar a cinética de crescimento de PQs em matrizes vítreas, por meio da evolução da(s) banda(s) de emissão quanto à posição, forma e largura de banda em função de tratamentos térmicos prévios aos quais as amostras dopadas foram submetidas.

A um espectro de luminescência normalmente se reúne uma infinidade de processos de recombinação radiativa. Os níveis de energia estão diretamente relacionados com a presença de pontos de defeitos nativos, dopantes (impurezas), ou até mesmo defeitos estendidos no CdTe. Assim, os processos de recombinação na PL podem 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 das impurezas e/ou defeitos, no *gap* do material.

A região próxima à borda da banda de emissão, correspondente a um espectro de luminescência do CdTe, pode ser dividido em duas partes principais: uma banda de emissão excitônica, representada pelas transições radiativas X e (I^0 , X), e uma banda de emissão rasa com energias mais baixas, representada pelas recombinações radiativas DAP, (D^0 , h) e (e , A^0) de elétrons e buracos livres. Os níveis D (doador) e A (aceitador), presentes no *gap*, ilustram a possibilidade da existência de defeitos ou impurezas no cristal, como apresentado na Figura 3.6 (Triboulet; Siffert, 2009).

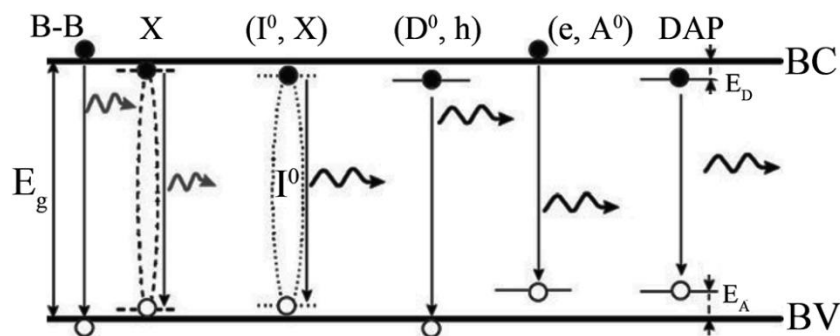


Figura 3.6. Os diferentes processos de recombinação radiativa. B-B representa a emissão banda-banda entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). (Triboulet; Siffert, 2009).

A banda de emissão excitônica relaciona-se a quase partícula nomeada éxciton. Um éxciton consiste de um elétron livre na banda de condução (BC) ligado a um buraco livre na banda de valência (BV) por interação coulombiano. Éxcitons eletricamente neutros formam um par móvel de portadores de cargas opostas, que é capaz de mover-se livremente em CdTe. Normalmente, os éxcitons são susceptíveis de estar em dois estados diferentes. Por um lado, podem ser éxcitons livres e levar ao tipo X de transições radiativas. Por outro lado, éxcitons também podem estar ligados a centros de impurezas que atuam como doadores ou aceitadores (I^0 , X), como representado na Figura 3.6.

3.5. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

3.5.1. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A Microscopia de força atômica é uma técnica fundamental, que permite analisar a estrutura de superfícies com resolução e precisão sem precedentes. A partir desta técnica é possível determinar, por exemplo, o tamanho médio dos nanocristais em uma determinada área nanométrica das amostras vítreas em estudo. O princípio fundamental da microscopia de força atômica (AFM) é a medida das deflexões de um braço (*cantilever*: de 100 a 200 μm de comprimento) em cuja extremidade livre está montada uma sonda extremamente fina (~ 100 Å de diâmetro) que varre a superfície da amostra em inspeção. Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre sonda e amostra. Os modos de aquisições das imagens, também chamados modos de varredura ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda e a amostra no momento da varredura, e às formas de movimentar a sonda sobre a superfície a ser analisada (Zanette, 2010).

Nas proximidades da superfície da amostra surgem forças de interação sonda-amostra que são responsáveis pela deflexão do *cantilever* [ver Figura 3.7(a)]. Essa deflexão é monitorada por um fotodetector à medida que a sonda varre a superfície. O sinal de deflexão do *cantilever* é utilizado pelo computador para gerar um mapa de topografia da superfície analisada (Eaton; West, 2010). Assim, durante a varredura o computador ajusta a posição vertical da amostra, através do *scanner* piezoelétrico, a fim de manter a força, ou o sinal, no valor previamente determinado. A variação de altura no *scanner* corresponde exatamente à variação topográfica na amostra, e assim a morfologia da amostra é revelada. A Figura 3.7 (a) mostra uma ilustração esquemática do Microscópio de Força Atômica SPM-9600 Shimadzu [Figura 3.7 (b)].

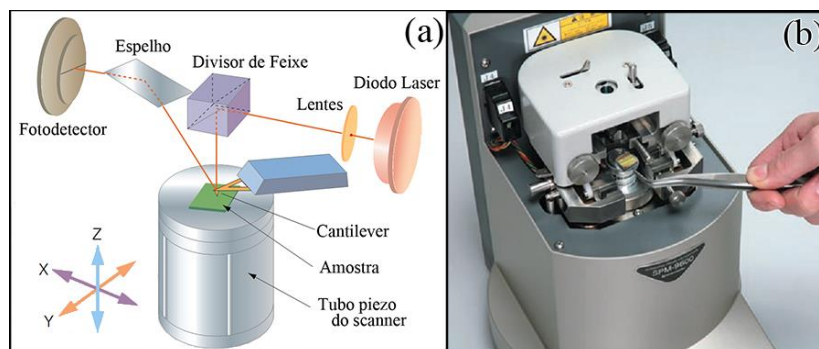


Figura 3.7. (a) Representação esquemática do princípio de operação do Microscópio de Força Atômica (b) SPM 9600 apresentados no catálogo da empresa Shimadzu (Dantas *et al.*, 2012).

O caráter da interação sonda-amostra, atrativo ou repulsivo, define alguns modos de operação na técnica de AFM. São estes: Contato, onde a interação sonda-amostra é repulsiva; Não-Contato, com interação atrativa; e Contato Intermitente, onde o regime ora é atrativo, ora é repulsivo. A escolha da utilização de cada modo depende das características da superfície da amostra e das propriedades que se está interessado em analisar. O modo Contato geralmente é mais utilizado que os outros modos por oferecer melhor resolução. Entretanto, neste modo a força normal aplicada conduz a uma força lateral também elevada sobre a amostra, o que evita que ele seja mais amplamente utilizado. A aplicação da força lateral em amostras moles, facilmente deformáveis, pode conduzir a problemas de distorção da amostra, danos ou mesmo a remoção a partir do substrato, sendo então recomendado o modo Contato Intermitente. Assim, para amostras rígidas, a melhor resolução pode ser obtida pelo modo Contato (Eaton; West, 2010). A Figura 3.8 mostra uma curva esquemática da dependência da força de interação (ou deflexão) sonda-amostra em função da separação entre elas, destacando a região de operação para o modo Contato.

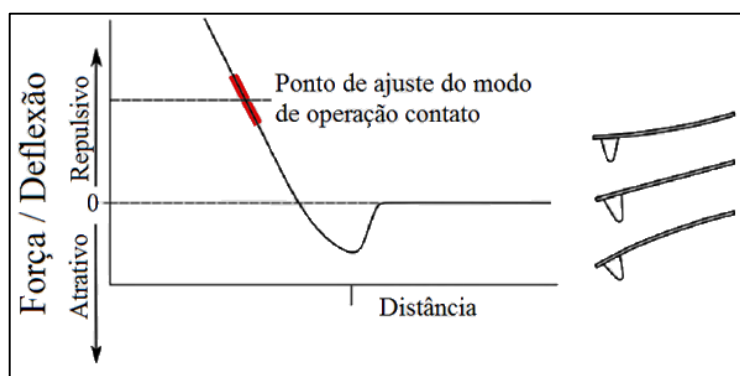


Figura 3.8. Curva esquemática da força/deflexão de interação sonda-amostra em função da separação entre elas (Eaton; West, 2010)

A microscopia de força atômica é uma técnica bastante utilizada para determinar tamanho e distribuição de tamanho de NCs, tanto inseridos em sistemas vítreos quanto em diferentes soluções (Dantas *et al.*, 2012). A partir das imagens de AFM é gerado um histograma que relaciona a altura média por ponto adquirido. Esta altura média está relacionada com a direção z em relação ao plano de varredura, não sendo influenciada pelos efeitos de convolução da ponta. Assim, a altura média pode ser associada ao raio médio dos PQs. Portanto, a AFM possibilita calcular com precisão o raio médio dos PQs inseridos no sistema vítreo.

3.6. CARACTERIZAÇÕES MAGNÉTICAS

3.6.1. MICROSCOPIA DE FORÇA MAGNÉTICA (MFM)

A microscopia de força atômica possui muitas variantes para análise da superfície de amostras, dentre estas a microscopia de força magnética (MFM) permite a detecção de força magnética seguindo praticamente o mesmo princípio de operação. A microscopia de força magnética estuda a topografia de amostras magnetizadas, em que é possível obter uma imagem topográfica e, simultaneamente, a sua distribuição de magnetização na superfície, com resolução vertical de sub-angstroms (Zanette, 2010). Esta técnica é muito interessante para estudar a presença de momentos magnéticos em nanocristais semicondutores magnéticos diluídos (DMS).

Os campos magnéticos gerados pelos materiais decaem rapidamente com a distância, por isso, para medir as propriedades locais a sonda deve estar muito próxima à superfície, justificando assim a aplicabilidade do AFM. O experimento de MFM detecta a presença e distribuição dos campos magnéticos usando uma sonda magnética, normalmente *cantilevers* de silício padrão com um revestimento magnético fino. Quando a sonda aproxima-se da superfície da amostra a uma distância de 5 a 50 nm, é possível perceber a interação magnética da sonda com amostra. Esta interação com a sonda MFM provocada pelo momento magnético de cada nanopartícula resulta em desvios adicionais no *cantilever*. Consequentemente, a fase e amplitude de oscilação do *cantilever* são alteradas, permitindo a formação de imagens com base na informação magnética obtida (Dantas *et al.*, 2012). Existem várias metodologias de varredura utilizadas pelos microscópios de força atômica durante a técnica de MFM. No modo *lifting-type* (modo levantado) primeiro o *cantilever* oscila em modo dinâmico sobre a superfície da amostra para obter uma imagem topográfica. Em seguida, o *cantilever* é levantado (*lifting-type*) a uma altura dz da superfície da amostra, seguindo exatamente o mesmo contorno topográfico, permitindo a formação de imagens baseada na interação magnética sonda-amostra. Devido à altura dz , o *cantilever* é influenciado apenas por forças de longas distâncias (Eaton; West, 2010). Este processo é ilustrado na Figura 3.9.

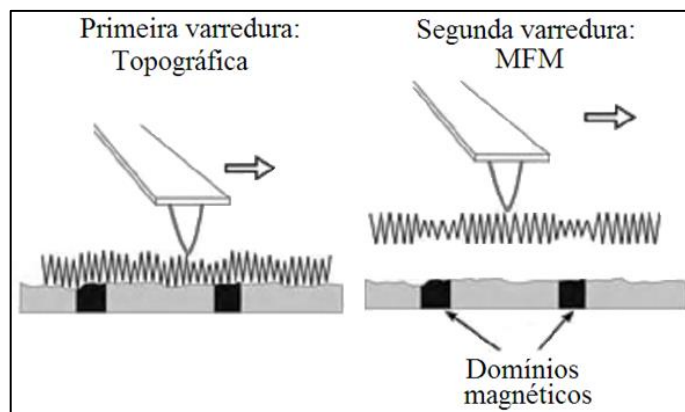


Figura 3.9. Representação esquemática para a varredura MFM no modo *lifting-type* (elevado) onde primeiro adquire a imagens topográfica e posteriormente a imagem MFM (Eaton; West, 2010)

No presente trabalho, as análises de microscopia de força atômica/magnética (AFM/MFM), das amostras vítreas contendo NCs de CdTe e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, foram realizadas utilizando um *Scanning Probe Microscope* (SPM-9600) Shimadzu. Para as amostras com CdTe utilizou-se o modo Contato, permitindo melhor resolução no registro da topografia das mostras. Na MFM das amostras com $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ utilizou-se primeiro o modo dinâmico (*tapping mode*), obtendo a topografia da superfície da amostra e em seguida, o modo dinâmico levantado (*lifting-type mode*), obtendo a fase magnética. No modo levantado, a distância entre sonda-amostra está em torno de dezenas de nanômetros, onde ajustes são necessários para melhorar a intensidade do sinal detectado. Estas imagens foram registradas a fim de confirmar a formação de nanopartículas magnéticas na Matriz Vítreas SNAB. As medidas de AFM/MFM foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

3.6.2. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

A Ressonância Magnética tem contribuído de forma significativa como um método de investigação científica em diversas áreas da Física. Isto se deve a sua capacidade em separar as diversas componentes da suscetibilidade magnética do sistema em estudo, mesmo aquelas mais fracas. Um exemplo típico é a observação do fraco paramagnetismo nuclear do ferro em contraste com o forte ferromagnetismo eletrônico (Freitas Neto, 2009; Romanowski; Neves; Mangrich, 2000).

Os espectros de RPE foram registrados em um espectrômetro JEOL FA-200 Banda-X (~9 GHz) [Figura 3.10(a)]. O espectrômetro de RPE consiste basicamente de quatro unidades:

unidade de campo magnético, unidade de micro-ondas, a cavidade ressonante e a unidade de detecção (Leonor, 2012). Um diagrama simplificado do equipamento é mostrado na Figura 3.10(b).

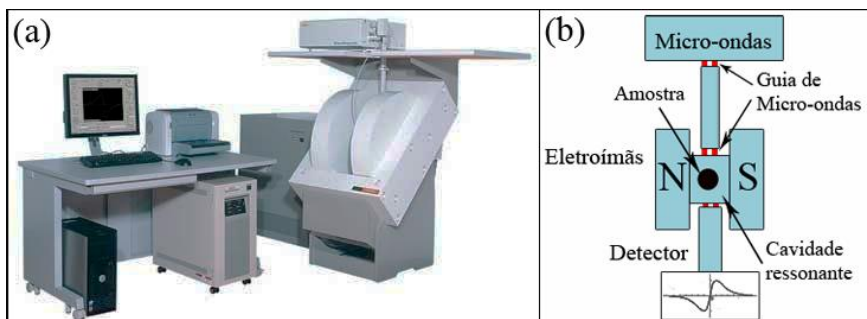


Figura 3.10. (a) Foto do espectrômetro JEOL FA-200 Banda-X (Catálogo da JEOL) e (b) um diagrama simplificado do equipamento (Martin *et al.*, 2000).

As micro-ondas são geradas em válvulas eletrônicas especiais, denominada “Klystron”, em sistemas mais antigos ou por dispositivos de estado sólido como o “diodo Gunn”. A radiação de micro-ondas emitida pelo gerador é dividida por um sistema próprio em duas partes, ficando uma como referência e a outra é conduzida até a cavidade ressonante, onde está centrada a amostra. Os espectrômetros de RPE são construídos para operarem com frequências fixas e campo magnético variável. Assim, a transmissão das micro-ondas a partir do gerador até a cavidade ressonante é feita por meio de um guia de onda dimensionada para a frequência da radiação. A guia de onda é formada por um tubo oco e de seção transversal retangular com paredes internas metálicas e polidas, que para a frequência de micro-ondas ($\sim 9,5$ GHz – banda X) possui laterais em torno de 3 cm.

Os eletroímãs produzem o campo magnético com intensidade uniforme na região entre os polos, onde um sistema de varredura conectado à fonte possibilita a variação linear deste campo magnético entre os polos do eletroímã.

Na cavidade ressonante, a energia das micro-ondas é armazenada a partir das ondas estacionárias produzidas no seu interior, resultando na amplificação do sinal por um fator que varia de 10^2 a 10^4 . O posicionamento da amostra na cavidade deve contemplar a região com máximo campo magnético e mínimo campo elétrico. As cavidades de espectrômetros que operam com frequência superior aos espectrômetros de banda X apresentam variações importantes de sensibilidade com a posição e quantidade de amostra, por isso a dificuldade de sua utilização em medidas quantitativas.

A detecção em fase do sinal de RPE é obtida com a modulação do campo magnético por meio de bobinas adicionais localizadas nas laterais da cavidade. O sinal de ressonância é modulado com frequência que vai de 10 a 100 kHz e baixa amplitude. O valor da amplitude de modulação deve ser em torno de 50% da largura de linha de absorção, pois uma modulação pequena reduz a sensibilidade e caso contrário, uma modulação excessiva distorce a linha de ressonância (Leonor, 2012).

As análises de Ressonância Paramagnética Eletrônica das amostras vítreas contendo NCs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ permitirão a confirmação da presença de íons Mn^{2+} incorporados aos nanocristais crescidos neste sistema vítreo. Os íons Mn^{2+} passam a ter os níveis eletrônicos desdobrados pelo campo magnético aplicado, conhecido como efeito Zeeman, apresentando seis transições características destes íons.

As medidas de RPE foram realizadas no FFCLRP (Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto) - Departamento de Física da Universidade de São Paulo.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo são mostrados os resultados e discussões obtidos a partir das técnicas de caracterizações ópticas (AO, PL e Espalhamento Raman), morfológica (AFM) e magnéticas (MFM e EPR) dos NCs de CdTe e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, crescidos no Sistema Vítreo SiO_2 - Na_2CO_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 , adotando as metodologias já descritas no capítulo 3.

4.1. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

A temperatura de transição vítrea, essencial para o desenvolvimento deste trabalho, foi determinada por meio dos termogramas de DTA obtidos no LNMIS (Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores) do Instituto de Física da UFU (Universidade Federal de Uberlândia). A temperatura de transição vítrea (T_g) da Matriz Vítreá SNAB é apresentada na Figura 4.1, com incerteza de $\pm 5^\circ\text{C}$, como mostra a curva da DTA.

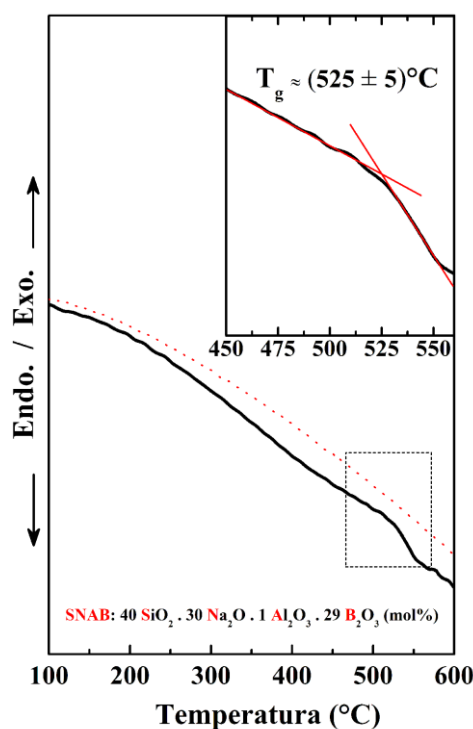


Figura 4.1. Termograma de DTA da Matriz Vítreá SNAB, aquecida a taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. A curva da DTA da Matriz Vítreá SNAB, em linha sólida, mostra o fenômeno de transição vítrea (T_g) em destaque no retângulo tracejado, juntamente com a curva de base da DTA em linha pontilhada.

A determinação do valor da T_g da Matriz Vítreo é fundamental, pois em torno desta temperatura serão efetuados os tratamentos térmicos das amostras vítreas dopadas, que permitirão a formação e o crescimento dos NCs de CdTe e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Assim, a partir do termograma de DTA da Figura 4.1, obteve-se a temperatura de transição vítreo em torno de 525°C para a Matriz Vítreo SNAB. Este valor pode ser considerado, também, para a referida Matriz quando dopada. Isto devido às concentrações destes dopantes serem relativamente pequenas para que ocorram mudanças significativas nos valor da T_g .

4.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS

A obtenção de um sistema com características típicas de confinamento quântico é possível por meio do controle das dimensões das nanoestruturas a partir dos tratamentos térmicos. Estes permitem a difusão controlada dos íons de Cd^{2+} , Mn^{2+} e Te^{2-} na Matriz Vítreo. Dessa forma, adotou-se a temperatura de 555°C para a Matriz Vítreo SNAB, como sendo a temperatura de tratamento térmico, baseando-se no valor da T_g encontrado no termograma de DTA da Figura 4.1.

As amostras vítreas foram submetidas a tratamentos térmicos por intervalos de tempos crescentes, com o intuito de favorecer a formação e o crescimento de pontos quânticos de CdTe e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. As Figuras 4.2 e 4.3 mostram as fotografias de algumas amostras vítreas dopadas e não dopadas, submetidas ou não a tratamentos térmicos.

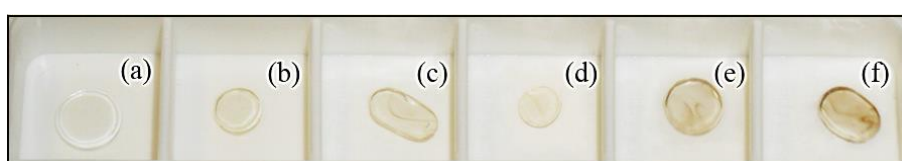


Figura 4.2. Fotografias das amostras vítreas: (a) SNAB sem tratamento térmico e SNAB + 4,0CdTe (%wt) (b) sem tratamento e tratadas a 555°C por (c) 2 h, (d) 4 h, (e) 8 h e (f) 14 h.

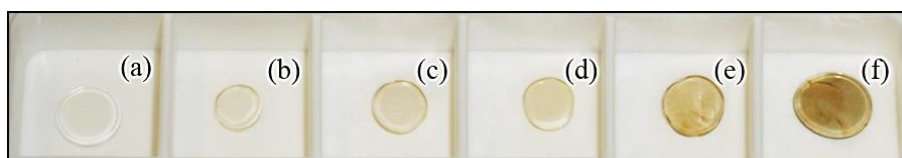


Figura 4.3. Fotografias das amostras vítreas sem tratamentos térmicos: (a) SNAB e (b) SNAB + 4,0CdTe (%wt) dopadas com diferentes concentrações de Manganês (%wt de Cd), (b) 0,0Mn, (c) 0,5Mn, (d) 1,0Mn, (e) 5,0Mn e (f) 10,0Mn, sem tratamento térmico.

Observa-se nas Figuras 4.2 e 4.3, que a Matriz Vítreo SNAB mostrou-se totalmente transparente. A amostra SNAB dopada com CdTe, sem tratamento térmico, Figura 4.2(b),

apresentou coloração amarelada. A mudança de coloração para tons mais escuros de todas as amostras com dopantes, quando submetidas ao tratamento térmico de 555°C por tempos prolongados, dá indícios da formação de pontos quânticos de CdTe e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Esses nanocristais, a depender do tamanho, podem absorver em toda a região visível do espectro eletromagnético.

4.3. ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓPTICA (AO)

A caracterização por absorção óptica (AO) é uma ferramenta fundamental no estudo de NCs, pois a partir desta análise é possível acompanhar a cinética de crescimento destes NCs, observando a evolução de uma banda do espectro de AO. A formação e crescimento de NCs são fortemente evidenciados quando uma banda do espectro de AO desloca-se para regiões de maiores comprimentos de ondas com o aumento do tempo de tratamento térmico. Isto ocorre devido à energia de confinamento quântico diminuir com o aumento do NC, passando este a absorver em regiões de menores energias, ou seja, maiores comprimentos de ondas.

Os espectros de Absorção Óptica da Matriz Vítreá SANB são mostrados na Figura 4.4. Todas as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos de 555°C por intervalos de tempos crescentes.

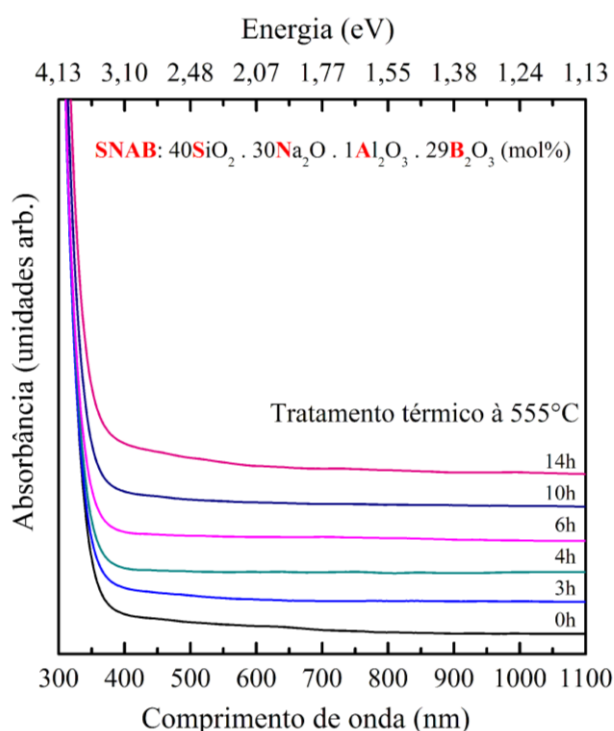


Figura 4.4. Espectros de AO referente à Matriz Vítreá SANB tratada termicamente a 555°C.

Observar-se que nos espectros da Matriz Vítreá SNAB não há presença de nenhuma banda de AO na região do espectro eletromagnético visível. Dessa forma, pode-se garantir que o surgimento de qualquer banda de AO nesta região, quando a Matriz Vítreá SNAB estiver dopada e for submetida a tratamentos térmicos, será devida a formação de NCs provenientes dos dopantes. A absorção observada na região de comprimento de onda menor que 300 nm é característica da Matriz Vítreá.

Na Figura 4.5 são apresentados os espectros de AO referentes às amostras SNAB (mol%) + 4,0CdTe (%wt), submetidas a tratamentos térmicos de 555°C por intervalos de tempos crescentes. Os picos das bandas de AO da amostra sem tratamento (0h) e das amostras tratadas por 2, 8 e 14 h foram obtidos com base em ajustes com funções gaussianas.

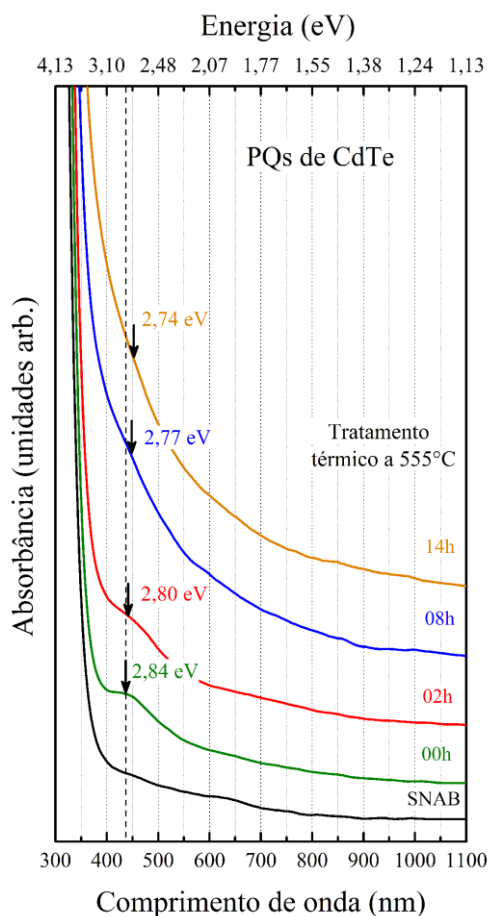


Figura 4.5. Espectros de Absorção Óptica referentes às amostras SNAB (mol%) + 4,0CdTe (%wt) submetidas ao tratamento térmico em 555°C por 2, 8 e 14 h, além da amostra sem tratamento (0h). O espectro de Absorção Óptica da Matriz Vítreá SNAB é também mostrado na parte inferior do painel para comparação.

Observa-se na Figura 4.5 o aparecimento de uma banda de absorção, em torno de 436 nm (2,84 eV), mesmo antes de iniciar o tratamento térmico (0 h). Isto mostra, claramente, que a taxa de resfriamento em que o *melt* foi submetido não foi suficientemente alta, para

impedir a difusão de íons de Cd^{2+} e Te^{2-} e o crescimento de PQs de CdTe antes da realização de tratamentos térmicos. Uma vez que o CdTe *bulk* absorve em torno de 840 nm (1,475 eV), esta banda em 436 nm indica a formação de PQs de CdTe na Matriz Vítreá SNAB. O deslocamento desta banda de AO para maiores comprimentos de ondas, de 436 nm (2,84 eV) a 452 nm (2,74 eV), é observado para as amostras tratadas, indicando o enfraquecimento do confinamento quântico e o aumento do tamanho médio dos PQs de CdTe (Liu *et al.*, 1995).

Por outro lado, verifica-se que as bandas de AO não estão bem definidas para as amostras tratadas por tempos maiores (8 e 14 h), dificultando a obtenção dos picos das bandas de AO por ajustes com funções gaussianas. Este comportamento indica que possivelmente houve um aumento na dispersão de tamanho dos PQs de CdTe que pode ser atribuído a um crescimento competitivo entre nanocristais de diferentes tamanhos inseridos na Matriz Vítreá SNAB (Yükselici; Allahverdi, 2008).

A Figura 4.6 apresenta os espectros de AO referentes às amostras vítreas SNAB (mol%) + 4,0CdTe (%wt) + xMn (%wt de Cd) com $x = 0,000$; 0,005; 0,010; 0,050 e 0,100.

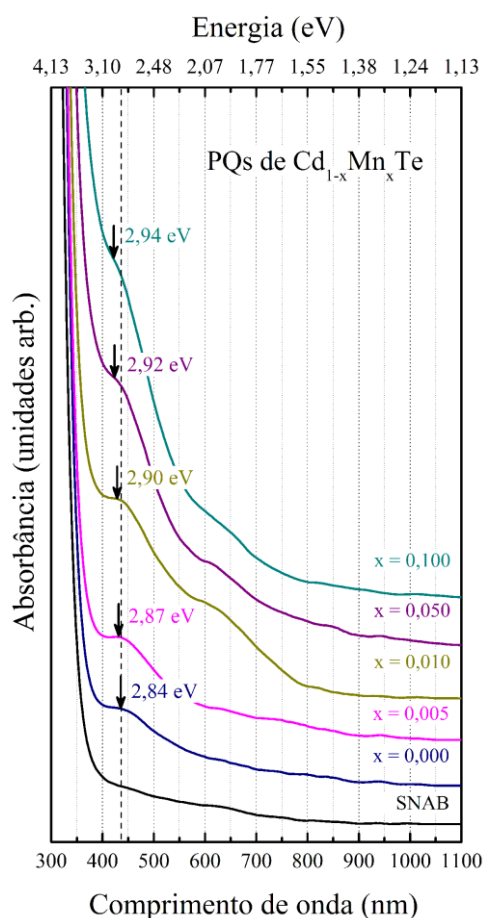


Figura 4.6. Espectros de Absorção Óptica referentes às amostras contendo PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 0,000$; 0,005; 0,010; 0,050 e 0,100. O espectro de Absorção Óptica da Matriz Vítreá SNAB é também mostrado na parte inferior do painel para comparação.

Os picos das bandas de AO das amostras foram obtidos ao realizar ajustes com funções gaussianas. Observa-se na Figura 4.6 a presença de uma banda em torno de 436 nm (2,84 eV) para a amostra sem dopagem magnética, indicando a formação de PQs de CdTe na Matriz Vítreá SNAB. Em adição, verifica-se que esta banda sofre um deslocamento para maiores energias (*blueshift*) com o aumento na dopagem magnética, como indicado pelas setas: 2,87 eV ($x = 0,005$); 2,90 eV ($x = 0,010$); 2,92 eV ($x = 0,050$) e 2,94 eV ($x = 0,100$) (Dantas *et al.*, 2008). O *blueshift* mencionado fornece forte evidência de que realmente houve a incorporação de íons de Mn^{2+} nos PQs de CdTe, que será confirmado pelos espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) apresentados na seção 4.8.

Uma vez que os PQs de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ foram crescidos sobre as mesmas condições dos PQs de CdTe, espera-se que os PQs formados tenham praticamente os mesmos tamanhos médios, garantindo que o *blueshift* da banda de AO mostrado evidencie a real incorporação de íons de Mn^{2+} nas nanopartículas. A introdução de impurezas magnéticas em semicondutores modifica as propriedades ópticas dos PQs como resultado das interações de troca *sp-d* entre os elétrons confinados em estados do ponto quântico (*sp*) e os localizados em estados de Mn^{2+} (*d*) parcialmente cheios. Assim, o aumento da concentração x causa um *blueshift* no *gap* de energia dos PQs de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (Archer; Santangelo; Gamelin, 2007). A confirmação da formação dos PQs e da distribuição de tamanho encontrada pelos dados de AO são apresentados pelas imagens obtidas por Microscopia de Força Atômica (AFM) para as amostras vítreas com PQs de CdTe e $Cd_{1-x}Mn_xTe$, a seguir nas seções 4.5 e 4.6.

Os espectros de AO foram obtidos no LNMIS do Instituto de Física da UFU, utilizando um Espectrofotômetro ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV-VIS-NIR – 3600 Shimadzu).

4.4. ESTIMATIVA DO RAIOS MÉDIO

A partir dos espectros de AO e utilizando o modelo da aproximação da massa efetiva realizou-se uma estimativa dos raios médios dos PQs de CdTe. Assumiu-se um regime de confinamento intermediário, em que a equação que governa a energia de confinamento para a primeira transição é dada pela equação (4.1) (Brus, 1984).

$$E_{Conf} = E_{gap} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - 1.8 \frac{e^2}{\epsilon R} \quad (4.1)$$

onde E_g é o *gap* do material *bulk*, μ é a massa efetiva reduzida, ε é a constante dielétrica do meio onde se encontra o elétron e o buraco e E_{Conf} é a energia do pico da banda de AO apresentada nos espectros. Foram utilizados os seguintes parâmetros para o CdTe: $\varepsilon = 10,4$; $E_g = 1,475$ eV; (Martienssen; Warlimont, 2005) e $\mu = 0,068$ (Furdyna, 1988).

A Tabela 4.1 apresenta a estimativa para os raios médios dos PQs de CdTe ao substituir na equação (4.1) os parâmetros e dados apresentados pelos espectros de AO da Figura 4.5.

Tabela 4.1. Estimativa de raios médios dos pontos quânticos de CdTe sintetizados pelo método de fusão/nucleação e submetidas a tratamentos térmicos de 555°C por intervalos de tempos crescentes.

Tempo de tratamento térmico	Pico de AO (eV)	Raio Médio (nm)
00 h	2,84	2,01
02 h	2,80	2,04
08 h	2,77	2,06
14 h	2,74	2,09

Observa-se na Tabela 4.1 que o raio médio de cada PQ cresce à medida que o tempo de tratamento térmico aumenta, indicando um enfraquecimento do confinamento quântico. No entanto, é necessário utilizar alguma técnica de caracterização estrutural, como, por exemplo, Microscopia de Força Atômica (AFM), para determinar os raios médios, possibilitando uma comparação com estas estimativas. Além disso, a aquisição de imagens de MFM pode comprovar, além da incorporação dos íons de Mn^{2+} nos PQs, a mesma distribuição de tamanhos para os PQs de CdTe e $Cd_{1-x}Mn_xTe$, pois foram submetidos às mesmas condições de síntese e tratamentos térmicos.

4.5. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A Figura 4.7 mostra a morfologia dos PQs de CdTe crescidos na Matriz Vítreá SNAB sem tratamento térmico (0h) [Figura 4.7(b)] e quando submetida a tratamento térmico de 555°C por 14h [Figura 4.7(c)], bem como a morfologia da Matriz Vítreá SNAB sem adição de dopantes, para comparação [Figura 4.7(a)]. Observa-se que após a síntese das amostras dopadas com CdTe ocorreu a formação dos PQs [Figura 4.7(b)]. Observa-se, também, que o aumento no tempo de tratamento térmico favorece o crescimento dos PQs [veja os histogramas das Figuras 4.7(b) e (c)], corroborando com o *redshift* das bandas de AO observadas nos espectros da Figura 4.5. Os valores dos raios médios dos PQs de CdTe

estimados com base nos histogramas obtidos pelas imagens de AFM estão em excelente acordo com aqueles calculados teoricamente pela aproximação da massa efetiva (veja a Tabela 4.1).

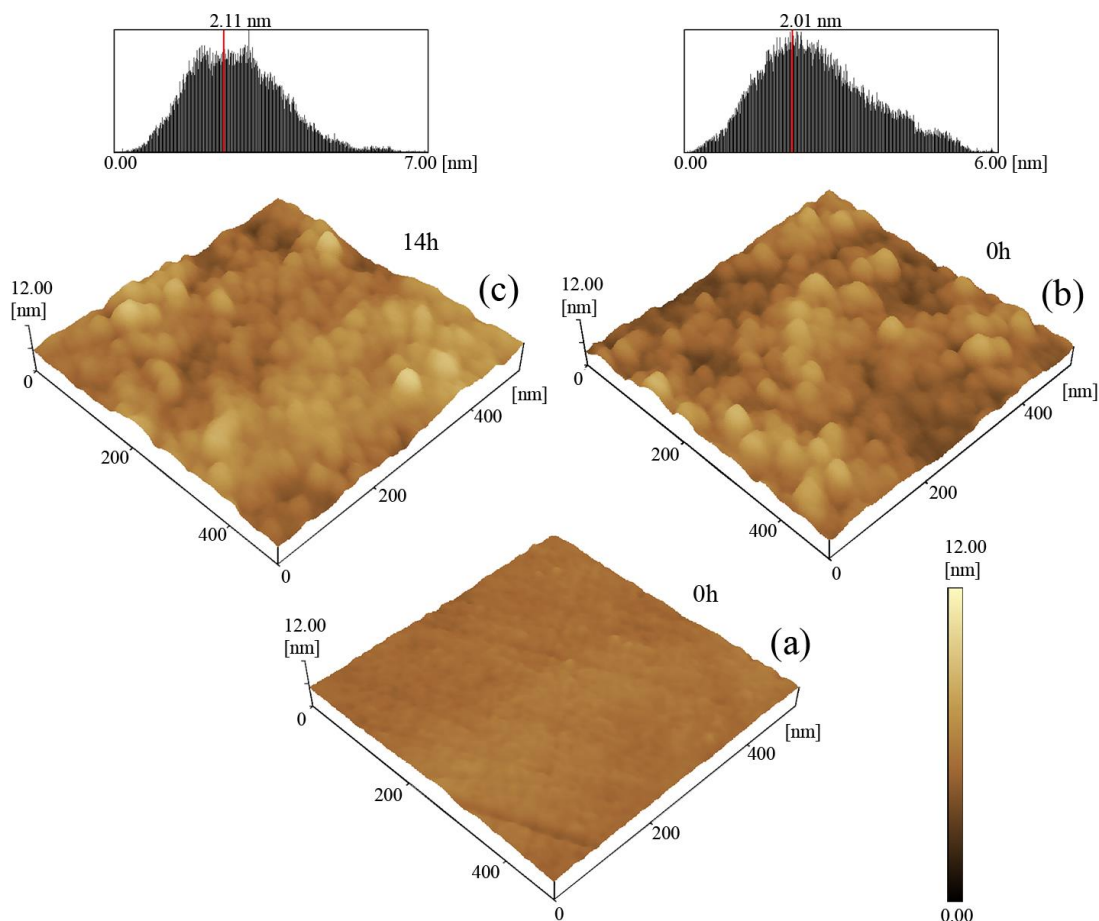


Figura 4.7. Imagens de AFM (a) da Matriz Vítreá SNAB não tratada termicamente e de PQs de CdTe crescidos na Matriz Vítreá SNAB (b) sem tratamento térmico (0h) e quando submetida a tratamento térmico a 555°C por (c) 14h. Acima das ilustrações morfológicas dos PQs de CdTe são mostrados histogramas com a distribuição média de tamanho desses PQs.

4.6. MICROSCOPIA DE FORÇA MAGNÉTICA (MFM)

A Figura 4.8 mostra as imagens de AFM/MFM para a Matriz Vítreá SNAB contendo PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ para concentrações x de manganês iguais a 0,010 [Figura 4.8(a)] e 0,050 [Figura 4.8(b)]. Observa-se nos histogramas das imagens topográficas, que não houve uma alteração relativa do raio médio dos PQs com o aumento da concentração de manganês. Este resultado, confirma que os PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ possuem o mesmo tamanho médio dos PQs de CdTe. Portanto, o *blueshift* das bandas de AO (Figura 4.6) está relacionado com a incorporação dos íons de Mn^{2+} nos PQs.

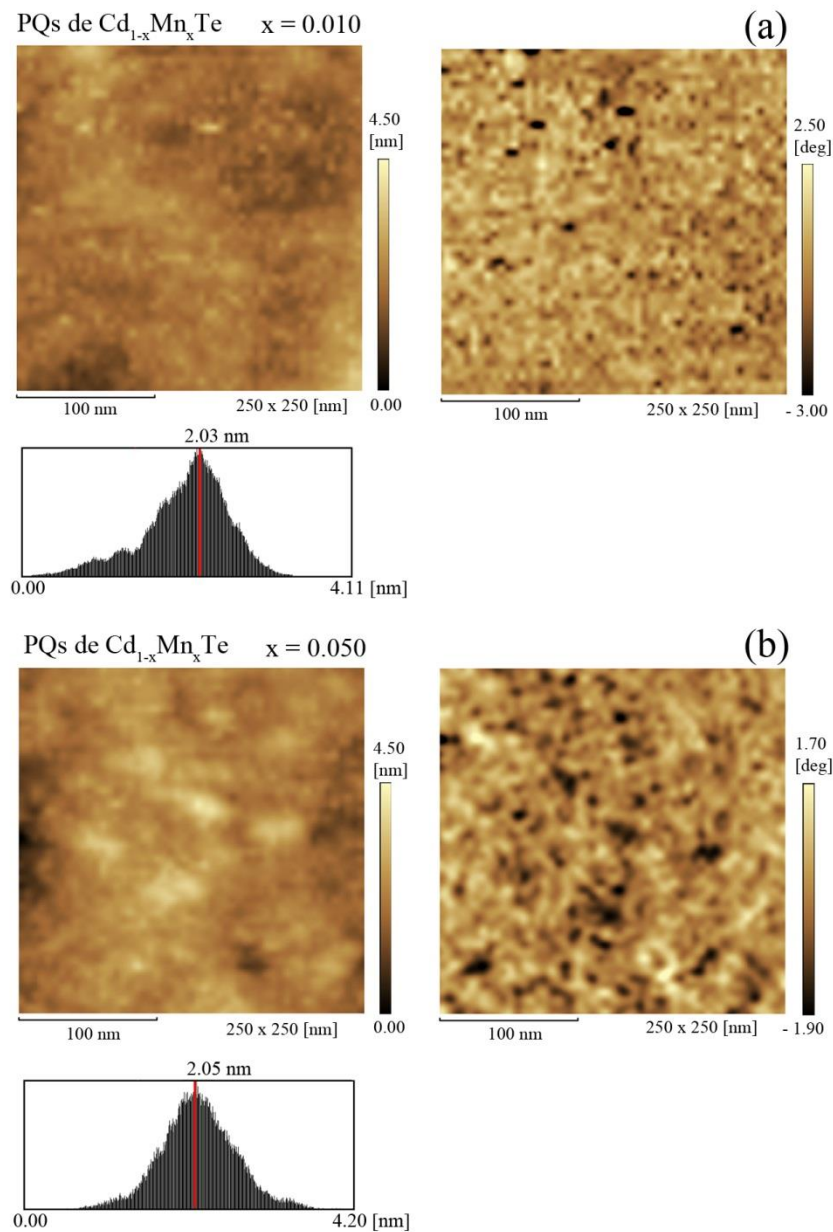


Figura 4.8. Imagens de AFM (à esquerda) e MFM (à direita) de PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crescidos na Matriz Vítea SNAB, com concentrações x de Mn iguais a (a) 0,010 e (b) 0,050. Abaixo das ilustrações morfológicas dos PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ são mostrados histogramas com a distribuição média de tamanho desses PQs.

Observa-se nas imagens de fase magnética (imagens à direita na Figura 4.8), a presença de um contraste magnético. Este contraste pode ser atribuído ao fato das amostras apresentarem respostas magnéticas quando são induzidas pela magnetização da ponta. Os contrastes escuros (claros), mostrados nas imagens de MFM indicam que os PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ apresentam magnetização em uma direção paralela (antiparalela) à magnetização da ponta (Dantas *et al.*, 2012). Além disso, verifica-se também, que o aumento na densidade de contraste magnético está associado com o aumento na concentração de manganês. Isto dá

indícios de que o aumento na concentração de manganês favorece o aumento na quantidade de íons magnéticos (Mn^{2+}) incorporados nos PQs de CdTe.

4.7. ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

Os espectros de Fotoluminescência (PL) para os PQs de CdTe e $Cd_{1-x}Mn_xTe$ foram obtidos a temperatura ambiente (300K), utilizando como fonte de excitação uma laser de diodo com comprimento de onda 409 nm. Como não é possível medir toda a luminescência proveniente dos PQs, as intensidades destes espectros de PL foram normalizadas pela intensidade da emissão excitônica (E_{exc}). A Figura 4.9 apresenta os espectros de PL referentes às amostras SNAB (mol%) + 4,0CdTe (%wt), correspondentes aos espectros de AO apresentados na Figura 4.5, submetidas a tratamentos térmicos de 555°C por intervalos de tempos crescentes.

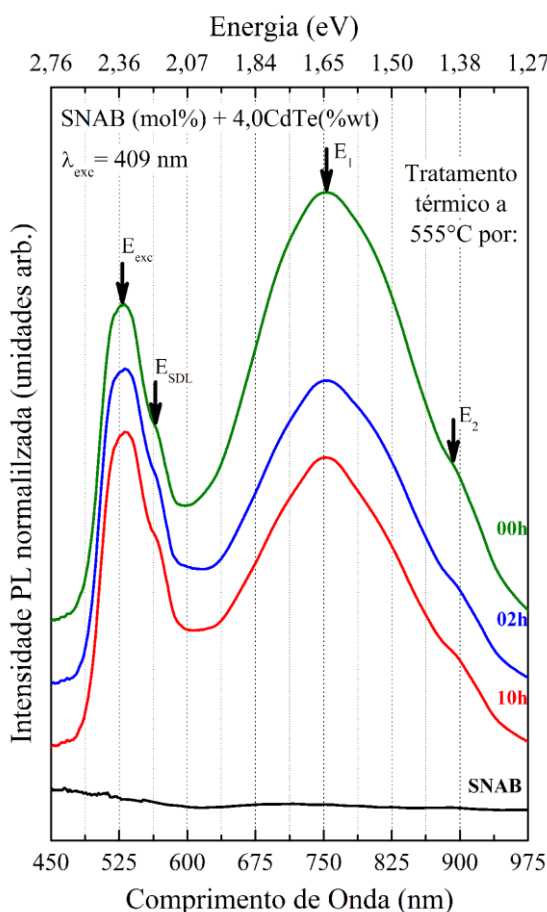


Figura 4.9. Espectros de PL referentes às amostras SNAB (mol%) + 4,0CdTe (%wt) submetidas ao tratamento térmico em 555°C por 2 e 10 h, além da amostra não tratada. O espectro de PL da Matriz Vítreá SNAB é também mostrado na parte inferior do painel para comparação. As emissões apresentadas no espectro, E_{exc} (2,34 eV), E_{SDL} (2,19 eV), E_1 (1,65 eV) e E_2 (1,39 eV) referem-se à emissão excitônica e emissões de níveis de defeitos presentes nos PQs de CdTe.

Observa-se nos espectros de PL de todas as amostras, contendo PQs de CdTe (Figura 4.9), a presença de quatro bandas de luminescência centradas em torno de 529 nm (2,34 eV), 564 nm (2,19 eV), 753 nm (1,65 eV) e 892 nm (1,39 eV), que correspondem, respectivamente, a emissão excitônica (E_{exc}), defeitos de superfície (*Surface Defect Level* - E_{SDL}), e vacância (E_1 e E_2). A emissão E_1 (753 nm – 1,65 eV) é associada à transição radiativa entre a banda de condução e um nível aceitador, causada pelas vacâncias de Cádmiu (V_{Cd}) nos PQs, e a emissão E_2 (892 nm – 1,39 eV) a transição radiativa entre um nível doador e o nível aceitador (V_{Cd}) (Babentsov, 2006). Observa-se, também, que com o aumento no tempo de tratamento térmico favorece a diminuição da luminescência das vacâncias. Isto é justificado devido o aumento no tempo de tratamento térmico permitir a difusão de vacâncias. Esta explicação é suportada pelo mecanismo de “autopurificação” (Dalpian; Chelikowsky, 2006), onde os PQs semicondutores podem ser purificados devido à difusão de seus defeitos (ou impurezas). Todas estas emissões são representadas no diagrama de energia da Figura 4.10.

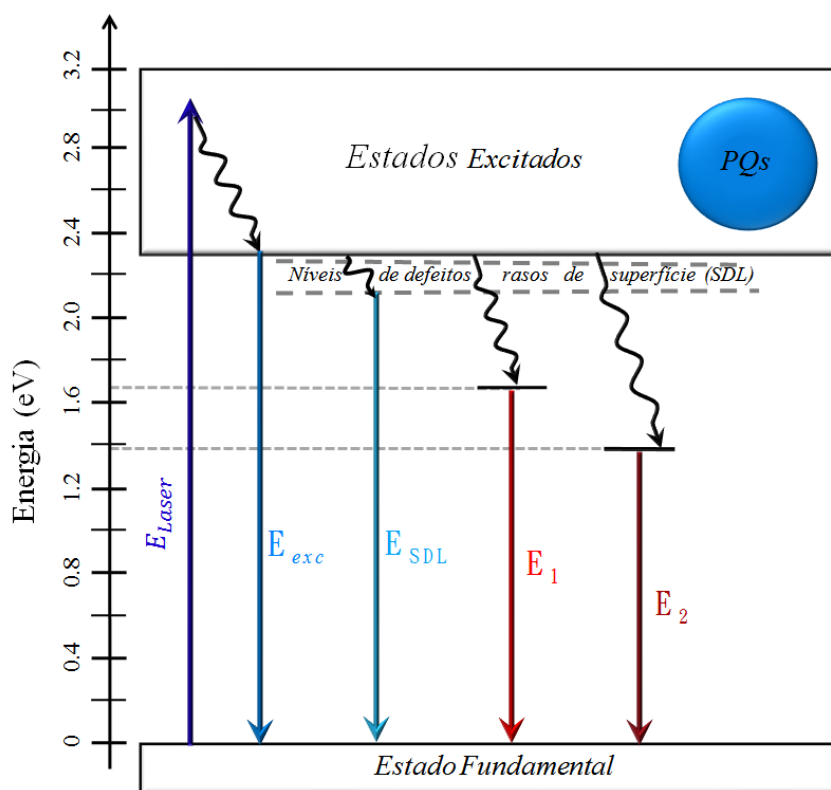


Figura 4.10. Diagrama de energia referente ao espectro de PL das amostras contendo PQs de CdTe. As emissões apresentadas no diagrama, E_{exc} (2,34 eV), E_{SDL} (2,19 eV), E_1 (1,65 eV) e E_2 (1,39 eV) referem-se à emissão excitônica e emissões de níveis de defeitos presentes nos PQs.

A Figura 4.11 apresenta os espectros de PL referentes às amostras SNAB (mol%) + 4,0CdTe (%wt) + xMn (%wt de Cd) não tratadas, com concentrações crescentes de Mn (de 0,00 a 0,10), correspondentes aos espectros de AO apresentados na Figura 4.6.

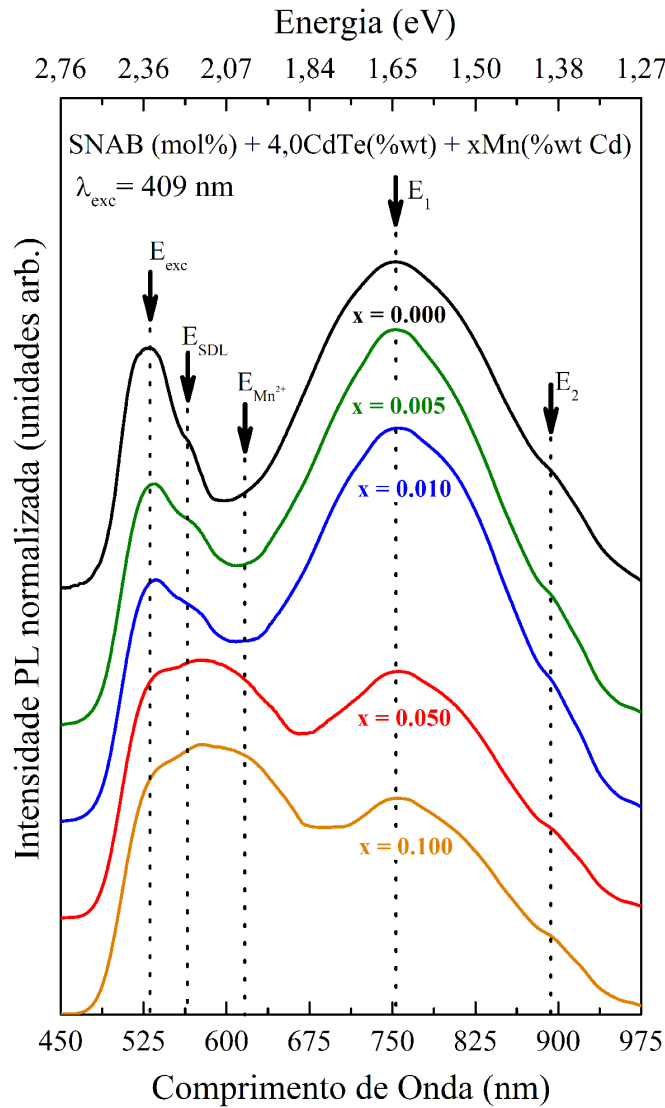


Figura 4.11. Espectros de PL referentes às amostras não tratadas contendo PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 0,000$; $0,005$; $0,010$, $0,050$ e $0,100$. As emissões apresentadas no espectro, E_{exc} ($2,34 \text{ eV}$), E_{SDL} ($2,19 \text{ eV}$), E_1 ($1,65 \text{ eV}$) e E_2 ($1,39 \text{ eV}$) referem-se à emissão excitônica e emissões de níveis de defeitos presentes nos PQs. A emissão $E_{\text{Mn}^{2+}}$ ($2,01 \text{ eV}$) corresponde à emissão dos íons de Mn^{2+} .

Observa-se, na Figura 4.11, que com o aumento da concentração de manganês ocorre o incremento nas intensidades das bandas de emissão centradas em torno de 564 nm ($2,19 \text{ eV}$) e 617 nm ($2,01 \text{ eV}$), atribuídas, respectivamente, aos níveis de defeitos de superfície (E_{SDL}) e íons de Mn^{2+} ($E_{\text{Mn}^{2+}}$). Além disso, verifica-se a diminuição na intensidade das emissões relacionadas às vacâncias E_1 e E_2 , localizadas em torno de 753 nm ($1,65 \text{ eV}$) e 892 nm ($1,39 \text{ eV}$). O aumento da intensidade da emissão E_{SDL} pode ser explicado pelo aumento da densidade de níveis de defeitos rasos de superfície, que são causados pelo acúmulo de íons dopantes na superfície dos PQs e próximos a ela (Freitas Neto *et al.*, 2013). A emissão $E_{\text{Mn}^{2+}}$ ocorre entre os níveis ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ (Jain, 1991), característica do orbital d dos íons de Mn^{2+} .

quando esses são incorporados substitucionalmente nos semicondutores II-VI (Zhou *et al.*, 2006). Os íons de Mn^{2+} podem ser incorporados substitucionalmente em dois sítios diferentes: um no núcleo (nomeado como S_I) (Ayta *et al.*, 2010) e outro próximo à superfície dos PQs (nomeado como S_{II}) (Dantas *et al.*, 2008, 2012, 2012; Silva *et al.*, 2008, 2013). Esta emissão ($E_{Mn^{2+}}$) é suprimida quando os íons de Mn^{2+} são incorporados no S_{II} dos PQs (Zhou *et al.*, 2006). Assim, a presença da emissão $E_{Mn^{2+}}$ para maiores concentrações de manganês confirma que os íons de Mn^{2+} também estão incorporados no S_I . Por outro lado, a diminuição das emissões E_1 e E_2 com o aumento na concentração de manganês evidencia que os íons de Mn^{2+} estão substituindo as vacâncias nos PQs de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (Freitas Neto *et al.*, 2011). Todas estas emissões são representadas no diagrama de energia da Figura 4.12.

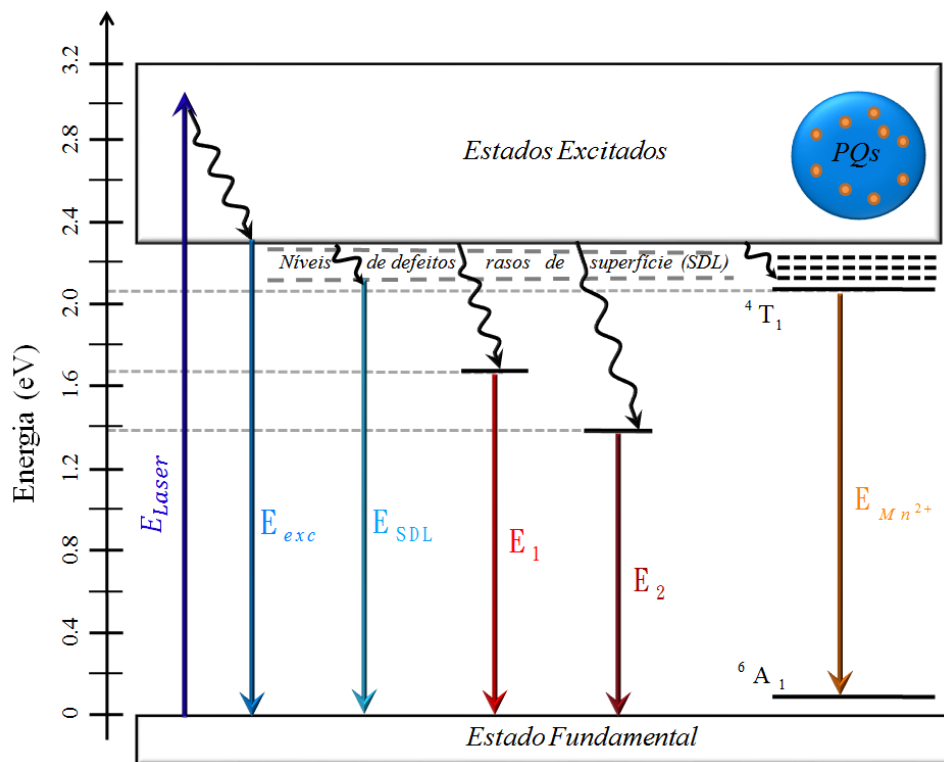


Figura 4.12. Diagrama de energia referente ao espectro de PL das amostras contendo PQs de $Cd_{1-x}Mn_xTe$. As emissões apresentadas no diagrama, E_{exc} (2,34 eV), E_{SDL} (2,19 eV), E_1 (1,65 eV) e E_2 (1,39 eV) referem-se à emissão excitônica e emissões de níveis de defeitos presentes nos PQs. A emissão $E_{Mn^{2+}}$ (2,01 eV) corresponde à emissão ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ dos íons de Mn^{2+} .

A Figura 4.13 apresenta os espectros de PL referentes às amostras contendo PQs de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ com (a) $x = 0,010$ e (b) $x = 0,050$, submetidas a tratamentos térmicos de $555^\circ C$ por intervalos de tempos crescentes. Observa-se que a intensidade da emissão $E_{Mn^{2+}}$ diminui com o aumento no tempo de tratamento térmico, dando indícios da difusão dos íons de Mn^{2+} do sítio S_I para o S_{II} . Este efeito é melhor visualizado para a concentração de $x = 0,050Mn$.

[veja a Figura 4.13(b)]. O aumento da intensidade da emissão E_{SDL} também está associado com o aumento da densidade de íons Mn^{2+} próximos à superfície dos PQs. Observa-se também, que o aumento no tempo de tratamento térmico favorece a diminuição das emissões E_1 e E_2 . Como explicado anteriormente, este efeito está relacionado com o mecanismo de “autopurificação” (Dalpian; Chelikowsky, 2006). Nos espectros da Figura 4.13(b) verifica-se que ocorre a supressão da luminescência da emissão E_1 com o aumento no tempo de tratamento térmico. Este comportamento evidencia que durante o tratamento térmico as vacâncias relacionadas à emissão E_1 difundem mais facilmente através dos PQs do que aquelas relacionadas à emissão E_2 . Isto é justificado devido à difusão das vacâncias estar relacionado com a orientação cristalográfica (Dalpian; Chelikowsky, 2006).

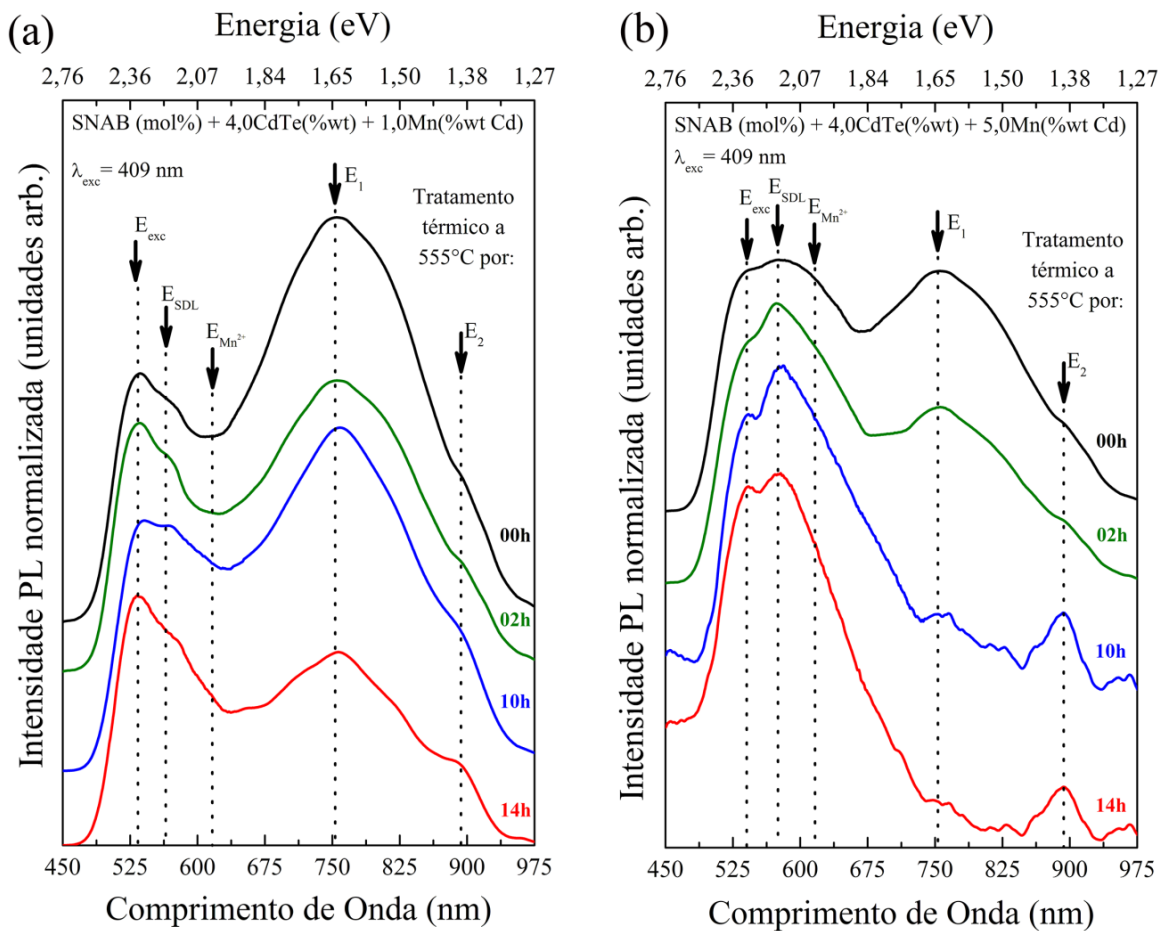


Figura 4.13. Espectros de PL referentes às amostras contendo PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com (a) $x = 0,010$ e (b) $x = 0,050$, submetidas a tratamentos térmicos de 555°C por intervalos de tempos crescentes.

4.8. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

A Figura 4.14(a) apresenta os espectros de RPE do tubo de quartzo utilizado nas medições e do marcador de Mn^{2+} para comparação. O espectro representado pelas seis linhas separadas por ≈ 9 mT é característico de íons de Mn^{2+} . Estas transições satisfazem a regra de seleção de dipolo $\Delta M_S = \pm 1$ e estados hiperfinos $\Delta M_I = 0$ [veja o *inset* da Figura 4.14(b)].

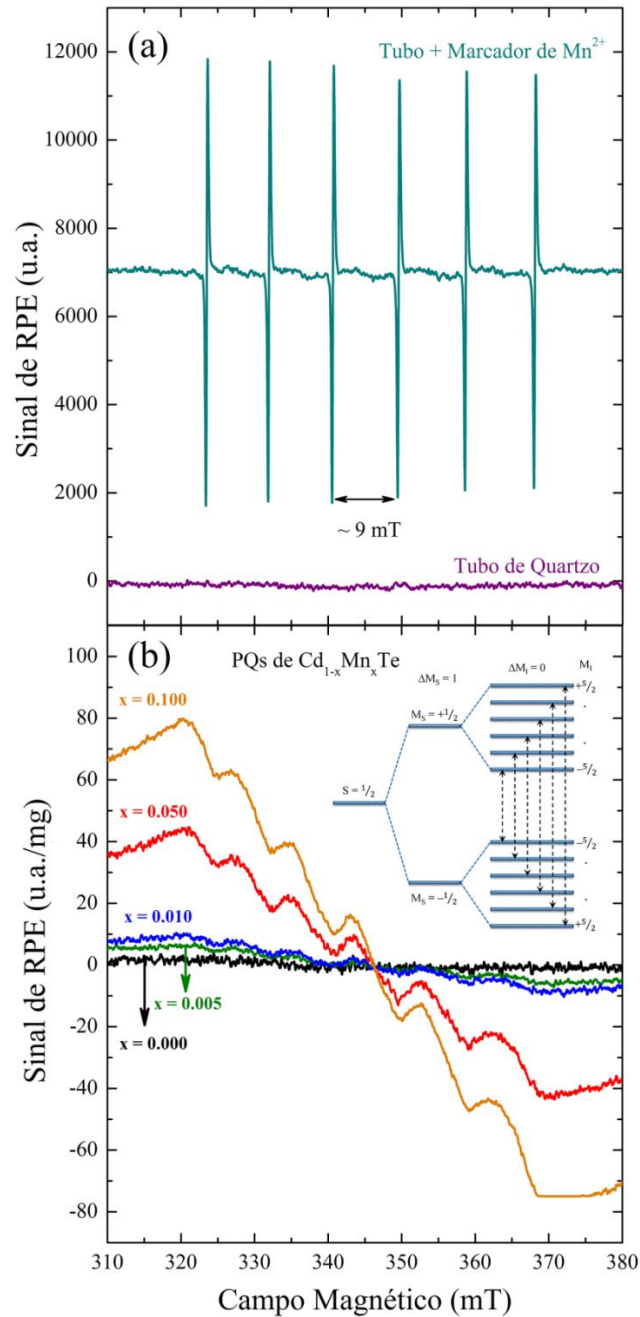


Figura 4.14. Espectros de RPE (a) do marcador de Mn^{2+} , do tubo de quartzo utilizado nas medições e (b) das amostras não tratadas contendo PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 0,000$; $0,005$; $0,010$, $0,050$ e $0,100$. O *inset* mostra as transições que satisfazem a regra de seleção de dipolo $\Delta M_S = \pm 1$ e estados hiperfinos $\Delta M_I = 0$.

O espectro RPE do tubo de Quartzo não apresenta nenhum sinal, que é associado à ausência de íons paramagnéticos. A Figura 4.14(b) mostra os espectros de RPE das amostras não tratadas contendo PQs de CdTe com concentrações crescentes de manganês (0,000; 0,005; 0,010, 0,050 e 0,100). A presença das seis linhas confirma que os íons de Mn^{2+} estão incorporados na estrutura cristalina dos PQs de CdTe, em substituição aos sítios de Cd^{2+} , confirmando que as estruturas crescidas são PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (Ayta *et al.*, 2010; Dantas *et al.*, 2008, 2012, 2012; Silva *et al.*, 2008, 2013). O aumento na concentração de íons de Mn^{2+} provoca um aumento na intensidade das linhas de fundo. Este efeito é atribuído às interações dipolo entre Mn-Mn.

A Figura 4.15 mostra a estimativa das concentrações relativas de íons de Mn^{2+} em função do tempo de tratamento térmico para as amostras contendo PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 0,010, 0,050$ e $0,100$. Observa-se que o aumento na concentração de manganês resulta no incremento da concentração de íons de Mn^{2+} inseridos nos PQs de CdTe. Isto está em acordo com todos os resultados mostrados anteriormente. Contudo, verifica-se que o aumento no tempo de tratamento térmico provoca a diminuição da concentração de íons Mn^{2+} inseridos nos PQs de CdTe. Este efeito está associado com a difusão de íons de Mn^{2+} para a superfície dos PQs, conforme verificado nos espectros de PL mostrados na Figura 4.13.

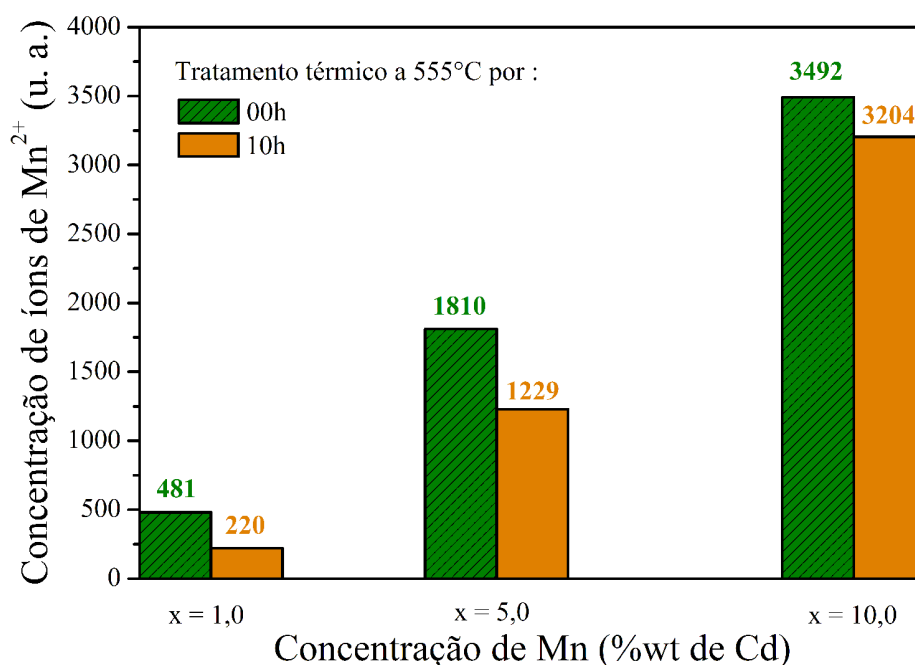


Figura 4.15. Estimativa das concentrações relativas de íons de Mn^{2+} em função do tempo de tratamento térmico para as amostras contendo PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 0,010, 0,050$ e $0,100$.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES FINAIS E FUTUROS TRABALHOS

5.1 - CONCLUSÕES FINAIS

Neste trabalho, após a realização de várias tentativas, obteve-se uma atmosfera suficientemente redutora que favoreceu a disponibilidade dos íons de Cd^{2+} e Te^{2-} na Matriz Vítreo SNAB. Isto foi necessário, uma vez que a energia de formação do óxido de Cádmio (CdO) é muito menor do que a do CdTe , o que o diferencia dos demais calcogenetos de Cádmio. Portanto, com o desenvolvimento desta nova atmosfera, foram crescidos, com sucesso, pontos quânticos (PQs) de CdTe e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ no Sistema Vítreo $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$. Com base nos espectros de AO, verificou-se a formação de PQs de CdTe devido à banda de absorção estar em regiões de maiores energias em relação ao correspondente material *bulk*. O *redshift* no *gap* de energia dos PQs de CdTe com o aumento no tempo de tratamento térmico é associado ao enfraquecimento do confinamento quântico causado pelo crescimento desses PQs. Por outro lado, para as amostras dopadas com manganês, o aumento da concentração x causou um *blueshift* no *gap* de energia dos PQs, devido à incorporação dos íons de Mn^{2+} nos PQs de CdTe . Nos espectros de PL para as amostras contendo PQs de CdTe , o aumento no tempo de tratamento térmico favoreceu a diminuição da emissão dos níveis de defeitos (vacâncias de cádmio). Este efeito está associado ao mecanismo de “autopurificação” durante os tratamentos, em que ocorre a difusão das vacâncias nos PQs. Com base, também, nos espectros de PL das amostras contendo PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, pode-se concluir que o aumento na concentração de manganês aumenta a densidade de níveis de defeitos rasos de superfície, bem como a incorporação dos íons de Mn^{2+} substituindo as vacâncias de Cádmio nos PQs de CdTe . Já com base nos espectros de PL dessas amostras tratadas termicamente, pode-se concluir que tanto os íons de Mn^{2+} quanto às vacâncias difundem em direção à superfície, diminuindo suas correspondentes emissões e intensificando a emissão dos níveis de defeitos rasos de superfície. Nos espectros de RPE, a presença de seis transições características dos íons de Mn^{2+} confirmam a incorporação desses íons na estrutura cristalina dos PQs de CdTe em substituição aos sítios de Cd^{2+} , comprovando fortemente a formação dos PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. As imagens de AFM,

confirmaram o mesmo tamanho médio para os PQs de CdTe determinados com base nos espectros de AO, bem como determinaram o tamanho médio dos PQs de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Já as imagens de MFM comprovaram a presença de domínios magnéticos devido à incorporação de Mn^{2+} nos PQs de CdTe. Diante dos resultados obtidos, concluiu-se que foram crescidos PQs de CdTe e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ no sistema vítreo SNAB, bem como o controle da incorporação dos íons de Mn^{2+} nesses PQs em função da concentração de manganês e do tempo de tratamento térmico.

5.2 – FUTUROS TRABALHOS

- Dopar pontos quânticos de CdTe com íons de Mn^{2+} em diferentes sistemas vítreos, visando aprimorar os estudos já realizados.
- Sintetizar amostras vítreas com precursores para a formação e crescimento de pontos quânticos semimagnéticos de $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$, visando aplicações optoeletrônicas e spintrônica.

REFERÊNCIAS

Alfa Aesar Research Chemicals, Metals and Materials. Sellex inc., , [S.d.].

ARCHER, P. I.; SANTANGELO, S. A.; GAMELIN, D. R. Direct Observation of sp-d exchange interactions in colloidal Mn²⁺- and Co²⁺-doped CdSe quantum dots. **Nano letters**, v. 7, n. 4, p. 1037-43, abr. 2007.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. [S.l.] Harcourt College Publishers, 1976.

AYTA, W. E. F. *et al.* First evidence of crystalline KHSO₄:Mn grown by an aqueous solution method and the investigation of the effect of ionizing radiation exposure. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, n. 4, p. 563-567, fev. 2010.

AYTA, W. E. F. *et al.* Thermoluminescence, structural and magnetic properties of a Li₂O–B₂O₃–Al₂O₃ glass system doped with LiF and TiO₂. **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 5, p. 1002-1006, maio. 2011.

BABENTSOV, V. N. Defects with deep donor and acceptor levels in nanocrystals of CdTe and CdSe. **Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics**, v. 9, n. 3, p. 94-98, 2006.

BRUS, L. Electron-electron and electron- • hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. **The Journal of Chemical Physics**, v. 07974, n. January, 1984.

CHELIKOWSKY, J.; COHEN, M. Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors. **Physical Review B**, v. 14, n. 2, p. 556-582, jul. 1976.

DALPIAN, G.; CHELIKOWSKY, J. Self-Purification in Semiconductor Nanocrystals. **Physical Review Letters**, v. 96, n. 22, p. 226802, jun. 2006.

DANTAS, N. O. *et al.* Evidence of Cd_{1-x}Mn_xS nanocrystal growth in a glass matrix by the fusion method. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 19, p. 193115, 2008.

DANTAS, N. O. *et al.* The migration of Mn²⁺ ions in Cd_{1-x}Mn_xS nanocrystals: Thermal annealing control. **Solid State Communications**, v. 152, n. 5, p. 337-340, mar. 2012.

DANTAS, N. O. *et al.* Thermal activated energy transfer between luminescent states of Mn²⁺-doped ZnTe nanoparticles embedded in a glass matrix. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 14, n. 10, p. 3520-9, 14 mar. 2012.

DANTAS, N. O. *et al.* Dilute magnetism in Zn_{1-x}Mn_xTe nanocrystals grown in a glass template. **Chemical Physics Letters**, v. 541, p. 44-48, jul. 2012.

DANTAS, N. O. . **Propriedades Ópticas e Termoluminescentes do CaF₂-Natural Sob Irradiação Intensa**. [S.l.] Universidade de São Paulo, USP, 1993.

DANTAS, N. O. . *et al.* Atomic and Magnetic Force Microscopy of Semiconductor and Semimagnetic Nanocrystals Grown in Colloidal Solutions and Glass Matrices. *In*: NAKAMURA, B.; TANAKA, A. (Eds.). **Optical Imaging: Technology, Methods and Applications**. [S.l.] Nova Science Publishers, Inc., 2012. p. 109-132.

DANTAS, N. O. .; FREITAS NETO, E. S. . Carrier Dynamics and Magneto-Optical Properties of Cd_{1-x}Mn_xS Nanoparticles. *In*: NERALLA, S. (Ed.). **Nanocrystals - Synthesis, Characterization and Applications**. [S.l.] InTech, 2012. .

EATON, P.; WEST, P. **Atomic Force Microscopy**. [S.l.] Oxford University Press, 2010.

EFROS, A. L. No Title. **Soviet Physics Semiconductors Ussr**, v. 16, n. 7, p. 772-775, 1982.

ESPINOZA, W. A. A. **Absorção Óptica e Fotoluminescência em Pontos Quânticos de CdTe em Vidros Dopados**. [S.l.] Universidade Estadual de Campinas, 1996.

FREITAS NETO, E. S. *et al.* Control of luminescence emitted by Cd 1-x Mn x S nanocrystals in a glass matrix: x concentration and thermal annealing. **Nanotechnology**, v. 22, n. 10, p. 105709, 11 mar. 2011.

FREITAS NETO, E. S. *et al.* Raman spectroscopy of very small Cd 1-x Co x S quantum dots grown by a novel protocol: direct observation of acoustic-optical phonon coupling. **Journal of Raman Spectroscopy**, p. n/a-n/a, 22 maio. 2013.

FREITAS NETO, E. S. DE. **Sínteses, Caracterizações e Estudo de Pontos Quânticos de Calcogenetos de Cádmio**. [S.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2009.

FURDYNA, J. K. Diluted magnetic semiconductors. **Journal of Applied Physics**, v. 64, n. 4, p. R29, 1988.

GAPONENKO, S. V. . **Cambridge Studies in Modern Optics - Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals**. 1st. ed. [S.l.] Cambridge University Press, 1998. p. 260

GERSON, F.; HUBER, W. **Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals**. [S.l.] WILEY-VCHVerlag GmbH& Co. KGaA, 2003. p. 473

GFROERER, T. H. **Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces** John Wiley & Sons, Inc., 2006. (Nota técnica).

GRAHN, H. T. **Introduction to Semiconductor Physics**. Berlin: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1999.

GRUNDMANN, M. **The Physics of Semiconductors - An Introduction Including Nanophysics and Applications**. Second Edi ed. [S.l.] Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. p. 903

GUTZOW, I. S.; SCHMELZER, J. W. P. **Glass Transition**. [S.l.] WILEY-VCHVerlag GmbH& Co. KGaA, 2011. p. 430

HAINES, P. J. (ED.). **Principles of Thermal Analysis and Calorimetry**. [S.l.] The Royal Society of Chemistry, 2002.

HANSON, G. W. **Fundamentals of Nanoelectronics**. [S.l.] Prentice Hall, 2008.

HARRISON, M. T. *et al.* Colloidal nanocrystals for telecommunications . Complete coverage of the low-loss fiber windows by mercury telluride quantum dots *. v. 72, n. July 1999, p. 295-307, 2000.

HU, F. *et al.* Preparation of bioconjugates of CdTe nanocrystals for cancer marker detection. **Nanotechnology**, v. 17, n. 12, p. 2972-2977, 28 jun. 2006.

IKEYA, M. **New Applications of Electron Spin Resonance - Dating, Dosimetry and Microscopy**. [S.l.] World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1993.

J.N.JUNK, M. **Assessing the Functional Structure of Molecular Transporters by EPR Spectroscopy**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.

JAIN, M. K. **Diluted Magnetic Semiconductors**. [S.l.] World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1991. p. 672

JURAITIS, K. R. *et al.* Método de Análise Térmica Diferencial Através da Técnica de Fluxo de Calor Conhecido. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 10, n. 4, p. 266-271, 1989.

KLIMOV, V. **Nanocrystal quantum dots**. [S.l.] Taylor & Francis Group, 2010.

KLIMOV, V. I. *et al.* Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals. **Nature**, v. 447, p. 7143, 2007.

KNOSS, R. W. (ED.). **Quantum Dots: Research, Technology and Applications**. [S.l.] Nova Science Publishers, Inc., 2009. p. 691

LAKOWICZ, J. R. . **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3rd. ed. [S.l.] Springer, 2006. p. 1255

LEONOR, S. J. **Estudos Dosimétricos de Tecidos Duros e Alimentos por Ressonância Paramagnética Eletrônica**. [S.l.] Universidade de São Paulo, 2012.

LIU, Y. *et al.* Trap elimination in CdTe quantum dots in glasses. **Journal of Materials Science Letters**, v. 14, n. 9, p. 635-639, 1995.

MARTIENSSEN, W.; WARLIMONT, H. (EDS.). **Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data**. [S.l.] Springer Berlin Heidelberg New York, 2005.

MARTIN, J. F. V. *et al.* **Efeitos da Crise Hipertensiva sobre os Marcadores de Lesão Celular**Primeiro Congresso Virtual de Cardiologia. **Anais...**Universidade de São Paulo, 2000Disponível em: <<http://www.fac.org.br/cvirtual/tlibres/tnn2801p/tnn2801p.htm>>

MEDEIROS NETO, J. A. *et al.* Quantum size effects on CdTexS1-x semiconductor-doped glass. **Applied Physics Letters**, v. 59, n. 21, p. 2715, 1991.

MEDEIROS NETO, J. A. **Desenvolvimento e Caracterização de Nanoestruturas do Tipo CdTexS1-x em Vidros Borosilicatos**. [S.l.] Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 1992.

NAVES P., P. M. **Análises das Propriedades Ópticas, Morfológicas e Estruturais de Pontos Quânticos de PbS Sintetizados a Partir de Diferentes Concentrações de Dopantes**. [S.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2006.

OLIVEIRA, I. S. . **Física Moderna: Para Iniciados, Interessados e Aficionados**. 1st. ed. [S.l.] Livraria da Física, 2010. p. 344

PECOTCHE, C. G. B. **Bases para sua conduta: Dedicado à juventude**. 1ª reimpre ed. São Paulo: Editora Logosófica, 2006. p. 56

PILLA, V. *et al.* Photothermal Spectroscopic Characterization in CdSe/ZnS and CdSe/CdS Quantum Dots: A Review and New Applications. *In: AL-AHMADI, A. (Ed.). Quantum Dots - A Variety of New Applications*. [S.l.] InTech, 2012. p. 4-24.

PRIERO, R. E. M. . **Dinâmica de Femtossegundos em Pontos Quânticos de CdTe**. [S.l.] Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 1998.

REDÍGOLO, M. L. . **Caracterização Óptica de Pontos Quânticos de CdTe em Matrizes Vítreas**. [S.l.] Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2002.

REYNOSO, V. C. S. **Estudo do Controle do Crescimento de Nanoestruturas Semicondutoras do tipo CdTe e CdTexS1-x em Matrizes Vítreas Borosilicatos**. [S.l.] Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 1996.

ROGACH, A. L. (ED.). **Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots**. [S.l.] Springer Verlag Wien, 2008.

ROMANOWSKI, S. M. M. .; NEVES, A.; MANGRICH, A. S. . **Ressonância paramagnética eletrônica de um novo complexo-modelo para as transferrinas de ferro**. Disponível em: <<http://www.sbq.org.br/ranteriores/23/resumos/0220/>>. Acesso em: 7 jun. 2013.

SILVA, M. J. . **Crescimento e Caracterização de Pontos Quânticos de InAs Auto-Formados**. [S.l.] Universidade de São Paulo (USP), 1999.

SILVA, R. S. *et al.* Synthesis and characterization of PbS quantum dots embedded in oxide glass. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 2a, p. 394-396, jun. 2006.

SILVA, R. S. *et al.* Synthesis and magnetic characterization of Pb 1– x Mn x S nanocrystals in glass matrix. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, n. 16, p. 165005, 21 ago. 2008.

SILVA, R. S. *et al.* Luminescence in semimagnetic Pb1–xMnxSe quantum dots grown in a glass host: Radiative and nonradiative emission processes. **Chemical Physics Letters**, v. 567, p. 23-26, abr. 2013.

SILVA, R. S. .; FREITAS NETO, E. S. .; DANTAS, N. O. . Optical, Magnetic, and Structural Properties of Semiconductor and Semimagnetic Nanocrystals. *In: NERALLA, S. (Ed.). Nanocrystals - Synthesis, Characterization and Applications*. [S.l.] InTech, 2012. .

TOMCZAK, N.; GOH, K. E. J. (EDS.). **Scanning Probe Microscopy**. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2011. p. 261

TRIBOULET, R.; SIFFERT, P. **CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero-and Nano-structures, Crystal Growth, Surfaces and Applications: Physics, CdTe-based (Parte I)**. [S.l.] Elsevier, 2009.

TRINDADE, T.; O'BRIEN, P.; PICKETT, N. L. Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 11, p. 3843-3858, nov. 2001.

TSUDA, S. **Tese de Doutorado: Espectroscopia de Femtossegundos em Vidros Dopados com CdSxSe1-x e Pontos Quânticos de CdTe.** [S.l.] Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 1994.

VENUGOPALAN, S. *et al.* Raman scattering by phonons and magnons in semimagnetic semiconductors: Cd_{1-x}Mn_{x}Te. **Physical Review B**, v. 25, n. 4, p. 2681-2696, fev. 1982.

WANG, D. **CdSe Quantum dots and Luminescent/Magnetic particles for biological applications.** [S.l.] University of New Orleans, 2004.

WEIL, J. A.; BOLTON, J. R. **Electron Paramagnetic Resonance - Elementary Theory and Practical Applications.** 2nd. ed. [S.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2007. p. 687

WISE, F. W. Lead Salt Quantum Dots: the Limit of Strong Quantum Confinement. **Accounts of Chemical Research**, v. 33, n. 11, p. 773-780, nov. 2000.

YANG, R. *et al.* Application of CdTe Quantum Dots to Development Fingerprints on Adhesive Surfaces. v. 694, p. 874-880, 2011.

YONG, K. *et al.* Aqueous phase synthesis of CdTe quantum dots for biophotonics. v. 20, n. 1, p. 9-20, 2011.

YÜKSELICI, M. H.; ALLAHVERDI, Ç. Size-dependent photo-induced shift of the first exciton band in CdTe quantum dots in glass prepared by a two-stage heat-treatment process. **Journal of Luminescence**, v. 128, n. 3, p. 537-545, mar. 2008.

ZANETTE, S. I. **Introdução à Microscopia de Força Atômica.** São Paulo: Editora livraria da fisica, 2010. p. 112

ZARZYCKI, I. J. **Glasses and Vitreous State.** [S.l.] Cambridge University Press, 1991.

ZHOU, H. *et al.* Correlation of Mn local structure and photoluminescence from CdS:Mn nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 10, p. 103502, 2006.