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

Análises das Propriedades Ópticas, Morfológicas e Estruturais de Pontos Quânticos de PbS Sintetizados a Partir de Diferentes Concentrações de Dopantes

Priscila Marques Naves de Paula

Uberlândia, 31 de julho de 2006

Priscila Marques Naves de Paula

Análises das Propriedades Ópticas, Morfológicas e Estruturais de Pontos Quânticos de PbS Sintetizados a Partir de Diferentes Concentrações de Dopantes

Uberlândia
31 de julho de 2006

Priscila Marques Naves de Paula

Análises das Propriedades Ópticas, Morfológicas e Estruturais de Pontos Quânticos de PbS Sintetizados a Partir de Diferentes Concentrações de Dopantes

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Física, sob orientação do Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas.

Uberlândia
31 de julho de 2006

FICHA CATALOGRÁFICA

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

P324a Paula, Priscila Marques Naves de, 1982-
Análises das propriedades ópticas, morfológicas e estruturais de pontos quânticos de Pbs sintetizados a partir de diferentes concentrações de dopantes / Priscila Marques Naves de Paula. - 2006.
153f. : il.
Orientador: Noelio Oliveira Dantas.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.
1. Física - Teses. 2. Vidro - Teses. 3. Matéria condensada - Teses. I. Dantas, Noelio Oliveira. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU: 53

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE PRISCILA MARQUES NAVES DE PAULA, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 31 DE JULHO DE 2006.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas – Orientador

Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. José Eduardo Manzoli

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

Prof. Dr. Adamo Ferreira Gomes do Monte

Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia - UFU

"O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis" (Fernando Pessoa).

Aos meus amados pais
Gilson Luiz Naves de Oliveira e Maria Helena Marques N. de Oliveira

Aos meus amados irmãos
Marco Túlio Marques Naves e Flavio Marques Naves

Ao meu amado esposo
Rodrigo Carvalho Alves de Paula

A todos os meus queridos parentes e amigos...

Agradecimentos

Serei sempre grata a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas pelo incentivo, dedicação, interesse, amizade, competência e exigência, características fundamentais e necessárias para a conclusão do presente trabalho.

Ao Prof. Dr. Shigueo Watanabe e ao Dr. Walter Elias F. Ayta, pela disponibilidade do equipamento de Absorção Óptica do IFUSP.

Ao Prof. Dr. Bernardo Ruegger Almeida Neves e à sua aluna de doutorado Elisângela da UFMG, pelo auxílio na obtenção das imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM).

Ao Prof. Dr. Paulo César Morais da UNB, pela disponibilização das medidas de Fotoluminescência (PL). Ao Prof. Dr Sebastião Willian da Silva e aos seus alunos de doutorado Jalles e Juliana pelo auxílio nas medidas de PL.

Ao Dr. Raul Cuevas Rojas, pela coloboração científica nas medidas de Difração de Raios-X (DRX) e Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX).

Ao Prof. Dr. Rafael Ariza Gonçalves, pela grande ajuda no polimento das amostras vítreas dopadas.

Aos Professores do Instituto de Física, no qual tive a oportunidade de aprender e conviver.

Aos amigos conquistados no INFIS da UFU: Ricardo, Damaso, Marcos Dionísio, Joãozinho, Juliana, Marcelo, Thais, Elias, Flávio, Gilmar, Eliton, Robson, Vanessa, Franciscarlos, Daniel, Jaime, Arnaldo, Amanda, Renato, Leonardo, Antônio, Bruno... pela agradável convivência e companheirismo.

Aos funcionários do Instituto de Física: Edimar, Agrenor, André, Flávio, Maria José, Jussara, Lúcia, Rui, Samuel...

Ao apoio financeiro da Capes e FAPEMIG.

A Deus por ter colocado tantas pessoas maravilhosas na minha vida e por ter sido sempre fiel. A todos o meu respeito e sincero agradecimento.

SUMÁRIO

Lista de Figuras I

Lista de Tabelas VII

Resumo IX

Abstract X

CAPÍTULO I

I. INTRODUÇÃO 01

I.1. NANOCIÊNCIA NO BRASIL 02

I.2. PONTOS QUÂNTICOS (PQs) 04

I.3. PONTOS QUÂNTICOS (PQs) EM VIDROS 05

I.4. OBJETIVOS 06

CAPÍTULO II

II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS 08

II.1. BREVE HISTÓRIA DO VIDRO 08

II.2. DEFINIÇÃO DE VIDRO 09

II.3. ASPECTOS FENOMENOLÓGICOS 11

II.3.1. DEFINIÇÃO DE TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g) 11

II.3.2. O INTERVALO DE TRANSIÇÃO VÍTREA 13

II.3.3. CONDIÇÕES PARA VITRIFICAÇÃO 14

II.3.3.1. CRITÉRIO DE GOLDSCHMIDT 14

II.3.3.2. REGRAS DE ZACHARIASEN 15

II.3.4. MODELOS CINÉTICOS 17

II.3.5. CRISTALIZAÇÃO 18

II.4 TEORIA DA NUCLEAÇÃO CLÁSSICA 19

II.5 CRESCIMENTO DE CRISTAIS 24

II.5.1. CRESCIMENTO NORMAL 24

II.5.2. COALESCÊNCIA OU CRESCIMENTO COMPETITIVO 25

II.6. ESTRUTURA CRISTALINA DO PbS 25

II.7. ESTRUTURA DE BANDAS 27

II.8. MODELO DE FUNÇÃO ENVELOPE DE QUATRO BANDAS OU MODELO $\vec{k}.\vec{p}(4\times4)$ 29

II.9. CONFINAMENTO QUÂNTICO 38

II.9.1. ÉXCITONS 40

II.9.2. RAIO DE BOHR 41

II.9.3. MASSA EFETIVA 44

II.9.3.1 MODELO DA APROXIMAÇÃO DA MASSA EFETIVA 47

II.10. DISPERSÃO DE TAMANHOS DOS PONTOS QUÂNTICOS 51

II.11. DESLOCAMENTO STOKES 52

CAPÍTULO III

III. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS 54

III.1. MATERIAIS E MÉTODOS 54

III.1.1. COMPOSIÇÕES QUÍMICAS DAS MATRIZES VÍTREAS 54

III.1.2. MÉTODO DE FUSÃO 55

III.2. PREPARO DAS AMOSTRAS 56

III.2.1. PRIMEIRA ETAPA: PESAGEM E SINTETIZAÇÃO DA MATRIZ VÍTREA 57

III.2.2. SEGUNDA ETAPA: TRITURAÇÃO DA MATRIZ VÍTREA 57

III.2.3. TERCEIRA ETAPA: PESAGEM E DOPAGEM 57

III.2.4. QUARTA ETAPA: FUSÃO DA MATRIZ VÍTREA DOPADA 57

III.2.5. QUINTA ETAPA: POLIMENTO ÓPTICO 57

III.2.6. SEXTA ETAPA: TRATAMENTOS TÉRMICOS 58

III.2.7. SÉTIMA ETAPA: PREPARO DAS AMOSTRAS PARA MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X 60

III.3. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA 60

III.3.2. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) 60

III.4. CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS 62

III.4.1. ABSORÇÃO ÓPTICA (AO) 62

III.4.2. FOTOLUMINESCÊNCIA (PL) 65

III.5. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA 68

III.5.1. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM) 68

III.5.1.1. MODO CONTATO 70

III.5.1.2. MODO NÃO-CONTATO 71

III.5.1.3. MODO CONTATO INTERMITENTE 72

III.6. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL 73

III.6.1. DIFRACTOMETRIA DE RAIOS-X (DRX) 73

III.7. **CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA E QUANTITATIVA DOS COMPOSTOS QUÍMICOS PRESENTES NAS AMOSTRAS** 76

III.7.1. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX) 76

CAPÍTULO IV

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES 79

IV.1. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) 79

IV.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS 80

IV.3. ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓPTICA (AO) 82

IV.4. DISPERSÃO DE TAMANHOS DOS PONTOS QUÂNTICOS DE PbS. 91

IV.5. ANÁLISE DO *GAP* DOS PONTOS QUÂNTICOS DE PbS EM FUNÇÃO DOS TEMPOS DE TRATAMENTOS TÉRMICOS E CONCENTRAÇÕES DE DOPANTES 98

IV.6. ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PL) 101

IV.7. DESLOCAMENTO STOKES 108

IV.8. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM) 115

IV.9. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) 119

IV.10. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX) 124

CAPÍTULO V

V. CONCLUSÕES 127

V.I. FUTUROS TRABALHOS 129

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 130

APÊNDICE A 139
Tabela JCPDS (05-0592).

APÊNDICE B 141
Resultados das análises semi-quantitativas por FRX, referentes às

composições químicas e impurezas das amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk*, tratadas a 550ºC por 6h (10PbS6Q) e 10h (10PbS10Q).

APÊNDICE C 143
Resultados das análises semiquantitativas, por FRX, referentes às composições químicas e impurezas das amostras SNABP (mol%) + 1,4S *bulk*, tratadas a 500ºC por 6h (14S6Q) e 8h (14PbS8Q).

APÊNDICE D 145
Artigo submetido ao Journal of Non-Crystalline Solids e aceito para publicação.

Lista de Figuras

Figura I.1. Representação da energia de absorção para o material *Bulk* e *Quantum Dot* (*QD*) [KLIMOV, 2003]. 04

Figura II.1. Definição de temperatura de transição vítrea T_g. (*a*) Variação do volume específico V com a temperatura (l: líquido; ls: líquido superesfriado; c: cristal; v: vidro). (*b*) Variação do calor especifico ΔC_p [ZARZYCKI, 1991]. 12

Figura II.2. Influência da taxa de resfriamento U sobre a posição do ponto de transição T_g, considerando $U_1 < U_2 < U_3$ [ZARZYCKI, 1991]. 13

Figura II.3. Estrutura cristalina do tipo NaCl, que é característica dos sais de chumbo. Os pontos pretos e brancos formam as duas estruturas de rede do tipo fcc. A figura só mostra 2/3 da rede fcc para pontos brancos [ASHCROFT, 1976]. 26

Figura II.4. Primeira Zona de Brillouin para a rede cúbica de face centrada [GRAHN, 1999]. 27

Figura II.5. Estrutura eletrônica calculada do composto *bulk* PbS. O ponto *Γ* corresponde a direção $(000)\pi/a$ e o ponto *L* a $(111)\pi/a$, sendo a o parâmetro de rede [WEI et al.,1997]. 28

Figura II.6. Cálculo dos níveis de energia não-perturbados para a banda de condução e de valência de pontos quânticos de PbS. 36

Figura II.7. Cálculo das energias em função do diâmetro de pontos quânticos de PbS para as transições permitidas do estado fundamental. 37

Figura II.8. Representação do diagrama de energia para os diferentes regimes de confinamento devido ao efeito de tamanho [NETO, 1992]. 39

Figura II.9. Representação dos tipos de confinamento quântico e respectivas densidades de estados que portadores podem apresentar para: (a) 0D, (b) 1D, (c) 2D e (d) 3D [GAPONENKO, 1998]. 40

Figura II.10. Representação da formação de um éxciton, banda de valência, banda de condução e energia de *gap*. 41

Figura II.11. Ilustração do modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio. 41

Figura II.12. Potencial periódico em 1D. Ao se deslocar da posição *x* para *x* + a, um elétron perceberá exatamente a mesma vizinhança, e conseqüentemente o mesmo potencial [OLIVEIRA, 2000]. 45

Figura II.13. Esquema do espectro de energia de um semicondutor *bulk* (esquerda). As energias de elétrons e buracos em um ponto quântico estão representadas no lado direito da figura [TSUDA, 1994]. 50

Figura II.14. Representação do aumento do deslocamento Stokes ($\Delta Stokes$) devido ao aparecimento de níveis de impurezas dentro do *gap* de pontos quânticos. 53

Figura III.1. Termograma de DSC, (a) esquemática e (b) para um vidro [MENDES, 2004]. 62

Figura III.2. Representação dos aspectos fundamentais de PL [FILHO, 1993]. 66

Figura III.3. Diagrama esquemático da montagem da Técnica Experimental de Fotoluminescência [SILVA, 2004]**.** 67

Figura III.4. (a-d) Possíveis maneiras para a recombinação radiativa de portadores. a) Recombinação banda a banda; b) Recombinação através de um nível doador c) Recombinação através de um nível receptor; d) Recombinação não-radiativa através de um nível intermediário [FILHO, 1993]. 68

Figura III.5. Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas [CHINAGLIA, 2002]. 69

Figura III.6. Desenho esquemático das deflexões da alavanca e deformações do scanner em função da força de interação sonda-amostra no modo de operação Contato. Em (a) têm-se força de referência definida pelo operador, em (b) a força de interação maior que a de referência e em (c) a força de interação menor que a de referência [CHINAGLIA, 2002]. 71

Figura III.7. Desenho esquemático das amplitudes de oscilação da sonda no modo de operação CI. Em (a) a sonda oscila longe da superfície, e em (b) a sonda oscila próxima a superfície [CHINAGLIA, 2002]. 73

Figura III.8. Representação da difração de Raios-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distancia d [SANTOS, 2006]. 74

Figura III.9. Equipamento de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X. 76

Figura III.10. Ilustração do processo de formação do fóton fluorescente Raio-X [GALILEU, 2003]. 77

Figura IV.1. Termograma DSC da matriz vítrea SNAB, aquecida a taxa de 20ºC/min. 79

Figura IV.3. Fotografias das amostras vítreas: (a) SNAB, (b) SNAB + 2,0PbS *bulk* (%wt) sem tratamento térmico e (c) SNAB + 2,0PbS *bulk* 81

(%wt) tratada a 530ºC por 10h.

Figura IV.4. Fotografias das amostras vítreas: (a) SNAB , (b) SNAB + 1,0PbS *bulk* (%wt) sem tratamento térmico e (c) SNAB + 1,0PbS *bulk* (%wt) tratada a 550ºC por 10h. 81

Figura IV.5. Fotografias das amostras vítreas: (a) SNABP , (b) SNABP + 1,4S (%wt) sem tratamento térmico e (c) SNABP + 1,4S (%wt) tratada a 500ºC por 8h. 82

Figura IV.6. Espectros de Absorção Óptica, obtidos à temperatura ambiente, referentes às amostras SNAB (mol%) + xPbS *bulk* (%wt), com x = (a) 0; (b) 1,0; (c) 1,5 e (d) 2,0;. 83

Figura IV.7. Cálculo dos níveis de energia não-perturbados para a banda de condução e de valência de pontos quânticos de PbS [KANG and WISE, 1997]. 84

Figura IV.8. Espectros de Absorção Óptica e Fotoluminescência, obtidos à temperatura ambiente, referentes às amostras SNAB (mol%) + 1,5PbS *bulk* (%wt). 85

Figura IV.9. Espectros de Absorção Óptica, obtidos à temperatura ambiente, referentes às amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), tratadas a 550ºC por 4, 6 e10h. 86

Figura IV.10. Espectros de Absorção Óptica, obtidos à temperatura ambiente, referentes às amostras SNAB (mol%) + 2,0PbS *bulk* (%wt), tratadas a 530ºC por 2, 8 e 10h. 86

Figura IV.11. Espectros de Absorção Óptica, obtidos à temperatura ambiente, referentes às amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), submetidas a tratamento térmico duplo. 87

Figura IV.12. Espectros de Absorção Óptica, obtidos à temperatura ambiente, referentes às amostras SNABP (mol%) + xS (%wt), com x = (a) 1,0; (b) 1,2; (c) 1,4. Tratadas a 500ºC por 6h. 89

Figura IV.13. Espectros de Absorção Óptica, obtidos à temperatura ambiente, referentes às amostras SNABP (mol%) + 1,0S (%wt), tratadas a 500ºC por (a) 2h, (b) 4h, (c) 8h e (d) 10h 90

Figura IV.14. Espectros de Absorção Óptica, obtidos à temperatura ambiente, referentes às amostras SNABP (mol%) + 1,4S (%wt), tratadas a 500ºC por (a) 2h, (b) 4h, (c) 6h e (d) 8h 90

Figura IV.15. Representação do ajuste gaussiano (linha tracejada) referente ao espectro de absorção óptica da amostra SNABP (mol%) + 1,4S (%wt). 91

Figura IV.16. Dispersão de tamanhos dos pontos quânticos de PbS crescidos nas amostras SNAB (mol%) + xPbS *bulk* (%wt), com x = 1,0 e 2,0. 93

Figura IV.17. Dispersão de tamanhos dos pontos quânticos de PbS crescidos nas amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), submetidas a tratamento térmico duplo a 490ºC por 48h e 550ºC por: 1h; 1,5h e 2h. 94

Figura IV.18. Dispersão de tamanhos dos pontos quânticos de PbS crescidos nas amostras SNABP (mol%) + xS (%wt), com x = 1,0 e 1,4. 96

Figura IV.19. Dispersão de tamanhos dos pontos quânticos de PbS crescidos em SNAB (mol%) + xPbS *bulk* (%wt), com x = 1,0; 1,5 e 2,0 e SNABP (mol%) + xS (%wt), com x = 1,0; 1,2 e 1,4. 98

Figura IV.20. Variação do *Gap* dos pontos quânticos de PbS crescidos em SNAB (mol%) + xPbS *bulk* (%wt), com x= 1,0 e 2,0. 99

99

Figura IV.21. Variação do *Gap* dos pontos quânticos de PbS crescidos em SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt).

Figura IV.22. Variação do *Gap* dos pontos quânticos de PbS crescidos em SNABP (mol%) + xS (%wt), com x= 1,0 e 1,4. Tratadas a 500ºC por 2h, 4h, 6h, 8h e 10h. 100

Figura IV.23. Variação do *Gap* dos pontos quânticos de PbS crescidos em SNAB (mol%) + xPbS *bulk* (%wt), com x = 1,0; 1,5 e 2,0, e em SNABP (mol%) + xS (%wt), com x = 1,0; 1,2 e 1,4. 101

Figura IV.24. Espectros de Fotoluminescência, obtidos à temperatura ambiente, referentes às amostras SNAB (mol%) + xPbS *bulk* (%wt), com x = 1,0 e 1,5. Utilizando a linha 514 nm de um laser de argônio. 102

Figura IV.25. Espectros de Fotoluminescência, obtidos à temperatura ambiente, referentes às SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), utilizando a linha 514 nm de um laser de argônio. 103

Figura IV.26. Espectros de Fotoluminescência, obtidos à temperatura ambiente, referentes às SNAB (mol%) + 2,0PbS *bulk* (%wt), utilizando a linha 514 nm de um laser de argônio 104

Figura IV.27. Espectros de Fotoluminescência, obtidos à temperatura ambiente, referentes às SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), utilizando a linha 514 nm de um laser de argônio. Estas amostras foram submetidas a tratamento térmico duplo. 105

Figura IV.28. Espectros de Fotoluminescência, obtidos à temperatura ambiente, referentes às SNABP (mol%) + xS (%wt), com x = (a)1,0; (b)1,2 e (c)1,4; utilizando a linha 514 nm de um laser de argônio. 106

Figura IV.29. Espectros de Fotoluminescência, obtidos à temperatura ambiente, referentes às SNABP (mol%) + 1,0S (%wt), utilizando a linha 514 nm de um laser de argônio. 107

Figura IV.30. Espectros de Fotoluminescência, obtidos à temperatura ambiente, referentes às SNABP (mol%) + 1,4S (%wt), utilizando a linha 514 de um laser de argônio. 107

Figura IV.31. Representação do $\Delta Stokes$ referente às amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt). 109

Figura IV.32. Comportamento do $\Delta Stokes$ para as amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS (%wt), tratadas a 550ºC por (a) 4h, (b) 6h e (c) 10h. 109

Figura IV.33 Representação do $\Delta Stokes$ referente às amostras SNAB (mol%) + 2,0PbS (%wt), tratada a 530ºC por (a) 2h, (b) 8h e (c) 10h. 110

Figura IV.34. Comportamento do $\Delta Stokes$ para as amostras SNAB (mol%) + 2,0PbS *bulk* (%wt), tratada a 530ºC por (a) 2h, (b) 8h e (c) 10h. 110

Figura IV.35. Representação do $\Delta Stokes$ referente às amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), submetidas a tratamento térmico duplo. 111

Figura IV.36. Comportamento do $\Delta Stokes$ para as amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), tratada a 490ºC por 48h e 550ºC por (a) 1h, (b) 1,5h e (c) 2h. 111

Figura IV.37. Representação do $\Delta Stokes$ referente às amostras SNABP(mol%) + xS (%wt), com x = (a)1,0; (b)1,2 e (c)1,4; tratadas a 500ºC por 6h 112

Figura IV.38. Comportamento do $\Delta Stokes$ para as amostras SNABP (mol%) + xS (%wt), com x = (a) 1,0; (b) 1,2 e (c) 1,4; tratadas a 500ºC por 6h. 112

Figura IV.39. Representação do $\Delta Stokes$ referente às amostras SNABP (mol%) + 1,0S (%wt), tratadas a 500ºC por: (a) 2h, (b) 4h, (c) 8h e (d) 10h. 113

Figura IV.40. Comportamento do $\Delta Stokes$ para as amostras SNABP (mol%) + 1,0S (%wt), tratadas a 500ºC por: (a)2h, (b)4h, (c)8h e (d)10h. 113

Figura IV.41. Representação do ΔStokes referente às amostras SNABP (mol%) + 1,4S (%wt), tratadas a 500ºC por: (a) 2h, (b) 4h, (c) 6h e (d) 8h. 114

Figura IV.42. Comportamento do $\Delta Stokes$ para as amostras SNABP (mol%) + 1,4S (%wt), tratadas a 500 ºC por (a) 2h, (b) 4h, (c) 6h e (d) 8h. 114

Figura IV.43. Imagens de AFM das amostras SNAB (mol%) + 1,0(%wt) PbS *bulk*, tratadas a 550ºC por (a) 6h e (b) 10h. 116

Figura IV.44. Imagens de Microscopia de Força Atômica referentes às amostras SNABP (mol%) + 1,4(%wt) S, tratadas a 500ºC por (a) 2h, (b) 6h e (c) 8h. 117

Figura IV.45. Imagens de AFM das amostras SNABP (mol%) + xS (%wt), com x= (a) 1,0 e (b) 1,4. Tratadas a 500ºC por 6h. 118

Figura IV.46 Difratograma de raios-X obtido das amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), tratada a 550ºC por (a) 6h e (b) 10h. 120

Figura IV.47. Deconvolução das estruturas presentes em SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), tratadas a 550ºC. 121

Figura IV.48 Difratograma de raios-X obtidos das amostras SNABP (mol%) + 1,4S (%wt), tratadas a 500ºC por (a) 6h e (b) 8h. 122

Figura IV.49 Deconvolução das duas estruturas para SNABP (mol%) + 1,4S (%wt), tratadas a 500ºC e os picos $2\theta = 30{,}06^{o}$ (200) e $43{,}04^{o}$ (220). 123

Lista de Tabelas

Tabela II.1. Classificação dos óxidos segundo ZACHARIASEN [1932]. 16

Tabela II.2. Coordenadas dos pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin para estrutura fcc [GRAHN, 1998]. 27

Tabela II.3 Valores da energia do *gap* do semicondutor *bulk* PbS várias temperaturas DALVEN [1973]. 28

Tabela II.4. Parâmetros para o ponto L da Zona de Brillouin, para o PbS *bulk*. 30

Tabela II.5 Valores de Raios de Bohr do Éxciton de alguns semicondutores [WISE, 2000]. 44

Tabela II.6. Raízes das funções de Bessel χ_{nl} [GAPONENKO, 1998] 49

Tabela III.1. Cálculo da massa resultante referente à composição química da matriz vítrea SNAB e ponto de fusão de cada composto químico. 55

Tabela III.2. Cálculo da massa resultante referente à composição química da matriz vítrea SNABP e ponto de fusão de cada composto químico. 55

Tabela III.3. Amostras vítreas SNAB dopadas com xPbS *bullk* (%wt), com x = 1,0; 1,5 e 2,0. Tratadas termicamente a 550ºC por 6h. 58

Tabela III.4. Amostras vítreas SNAB dopadas com PbS *bulk*, tratadas a 550ºC por 4h, 6h e 10h. 58

Tabela III.5. Amostras vítreas SNAB dopadas com PbS *bulk,* tratadas a 530ºC por: 2h, 8h e 10h. 59

Tabela III.6. Amostras vítreas SNAB dopadas com PbS *bulk*, submetidas a tratamentos duplos a 490ºC por 48h e 550ºC por 1h; 1,5h e 2h. 59

Tabela III.7. Amostras vítreas SNABP dopadas com xS (%wt), com x = 1,0; 1,2 e 1,4. Tratadas a 500ºC por 6h. 59

Tabela III.8. Amostras vítreas SNABP dopadas com S. Tratadas termicamente a 500ºC por 2h, 4h, 8h e 10h. 59

Tabela III.9. Amostras vítreas SNABP dopadas com S. Tratadas termicamente a 500ºC por 2h, 4h, 6h e 8h. 60

Tabela IV.1. Parâmetros característicos de pontos quânticos de PbS crescidos nas amostras SNAB (mol%) + xPbS *bulk* (%wt), com x = 1,0 e 2,0. 92

Tabela IV.2. Parâmetros característicos de pontos quânticos de PbS crescidos nas amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS (%wt), submetidas a tratamentos térmicos duplos. 94

Tabela IV.3. Parâmetros característicos de pontos quânticos de PbS crescidos na matriz SNABP (mol%) + xS (%wt), com x = 1,0 e 1,4. 95

Tabela IV.4. Parâmetros característicos de pontos quânticos de PbS crescidos nas amostras SNAB (mol%) + xPbS *bulk* (%wt), com x = 1,0; 1,5 e 2,0. 97

Tabela IV.5. Parâmetros característicos de pontos quânticos de PbS crescidos nas amostras SNABP (mol%) + xS (%wt), com x = 1,0; 1,2 e 1,4. 97

Tabela IV.6. Dados retirados da deconvolução das estruturas para SNAB (mol%) + 1,0PbS (%wt), tratadas a 550ºC. 122

Tabela IV.7 Dados retirados da deconvolução das estruturas para SNABP (mol%) + 1,4S (%wt), tratadas a 500ºC por 8h . 125

Tabela IV.8. Valor percentual em massa teórico e medido por FRX de cada elemento químico presente na amostra SNAB dopada com PbS *bulk*. 126

Tabela IV.9.. Valor percentual em massa teórico e medido por FRX de cada elemento químico presente na amostra SNABP dopada com S. 127

RESUMO

Pontos Quânticos de PbS foram sintetizados em vidros à base de óxidos, a partir duas metodologias distintas quanto a dopagens, pelo método da fusão a 1200ºC. As matrizes vítreas hospedeiras utilizadas foram: SNAB ($SiO_2.Na_2CO_3.Al_2O_3.B_2O_3$) e SNABP ($SiO_2.Na_2CO_3.Al_2O_3.B_2O_3.PbO_2$), e os dopantes adicionados à elas foram PbS *bulk* e S (enxôfre), respectivamente. Tratamentos Térmicos variados e adequados foram efetuados nestas amostras para permitir o crescimento controlado dos pontos quânticos de PbS. Com o objetivo de estudar e acompanhar a cinética de crescimento destes pontos em função dos tempos de tratamentos térmicos e das variadas concentrações de dopantes, foram efetuadas várias técnicas de caracterizações. Estas permitiram análises das propriedades térmicas dos vidros por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC); ópticas, por Absorção Óptica (AO) e Fotoluminescência (PL); morfológicas, por Imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM); e estruturais, por Difratometria de Raios-X (DRX) dos referidos nanocristais. Análises qualitativas e quantitativas das composições químicas das amostras sintetizadas neste trabalho foram possíveis através da técnica de espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX).

Com o auxilio do método $\vec{k}.\vec{p}[4\times 4]$, foi possível estimar o diâmetro médio dos pontos quânticos de PbS. Cálculos de dispersão de tamanhos (ξ) a partir da largura a meia altura (W) das bandas de AO e discussões sobre a dependência de ξ e o tamanho médio dos pontos quânticos foram apresentados e discutidos. Mostrou-se graficamente a relação de dependência entre o *Gap* dos pontos quânticos e as concentrações de dopantes adicionados às matrizes vítreas. Apresentou-se de forma gráfica a relação entre o deslocamento Stokes e o tamanho médio dos pontos quânticos de PbS. A partir de análises dos resultados obtidos, definiu-se então a metodologia correspondente à matriz SNABP dopada com S *bulk* como sendo a mais favorável para a formação e crescimento dos pontos quânticos de PbS com menor dispersão de tamanhos entre si.

ABSTRACT

PbS quantum dots has been grown in oxide glasses by two distinct methodologies according to the dopants, using the fusing method at 1200ºC. The host glass matrices used were SNAB ($SiO_2.Na_2CO_3.Al_2O_3.B_2O_3$) and SNABP ($SiO_2.Na_2CO_3.Al_2O_3.B_2O_3.PbO_2$), with PbS *bulk* and S (sulphur) added as dopants, respectively. Thermal treatments were applied in a systematic way in order to allow a controlled growth of quantum dots. Different experimental techniques were realized in order to study the growth kinetic of dots as a function of thermal treatment times and dopant concentrations. It was analyzed thermal properties of the glass matrices by Calorimetry Scanning Diferencial (DSC). Many techniques have allowed discussion of the optical properties by Optical Absorption (OA) and Photoluminescence (PL), morphologic properties by Atomic Force Microscopy (AFM), and structural properties by X-Ray Diffractometry (DRX) of the nanocrystals. Qualitative and quantitative analyse of the chemical composition of the samples has been possible by spectrometry of Fluorescence of Raios-X (FRX).

Using the $\vec{k}.\vec{p}[4\times 4]$ method we were able to estimate the avarage diameter of the PbS quantum dots. Calculations of dispersion sizes of PbS quantum dots, from the AO bands, has been presented. We have found the dependence between the quantum dot gap and the dopant concentrations. The relation between the Stokes Shift and the average size of the PbS quantum dots was also presented. Through the previous results, we have defined the methodology referring the host glass matrix SNABP with S *bulk* added as the most favorable to the growth PbS quantum dots with low size dispersion.

CAPÍTULO I

I. INTRODUÇÃO

A Nanotecnologia é uma área que tem se expandido bastante. Esta engloba a investigação de materiais e fenômenos associados à escala nanométrica e tem como objetivo principal o desenvolvimento de novos produtos e processos baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna de manipular átomos e moléculas [ADAMSON, 1990].

Muitos consideram como ponto inicial da Nanotecnologia a palestra proferida por Richard Feynman, "*There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics*" [http://www.its.caltech.edu/~feynman], no Instituto de Tecnologia da Califórnia, em 1959. Feynman sugeriu que em um futuro não muito distante, os engenheiros poderiam manipular átomos e colocá-los onde bem entendessem, desde que, é claro, não fossem violadas as leis da natureza. O desenvolvimento de nanoestruturas e nanodispositivos semicondutores acelerou a partir do final dos anos 80. Em 1981 foi criado o microscópio de tunelamento, que permitiu obter imagens de átomos em uma superfície. Já a possibilidade de mover átomos individualmente foi demonstrada em 1990, quando pesquisadores americanos escreveram o logotipo IBM ao posicionarem átomos de xenônio sobre uma superfície de níquel.

A Nanotecnologia está presente no mercado mundial, sob forma de produtos tecnologicamente sofisticados, como: microprocessadores de última geração, vidro autolimpante, fibras ópticas e telefonia celular avançada. Avanços em nanomateriais permitiram o desenvolvimento de novos tipos de lasers, como é o exemplo do laser no azul, assim como aumento nas densidades e capacidades de armazenamento de dados digitais. Têm-se ainda, catalisadores nanométricos mais diversificados e eficientes, materiais avançados para próteses, e até anticorpos sintéticos capazes de encontrar e destruir vírus ou células cancerígenas onde eles se encontrem no corpo. Dessa forma, doses menores de drogas podem ser efetivas, reduzindo os efeitos colaterais [SILVA Jr., 2002].

A necessidade cada vez maior de transmissão de informações tem levado a substituição dos sistemas de comunicações eletrônicos pelos atuais sistemas

ópticos, os quais possuem uma largura de banda muito superior à dos sistemas eletrônicos. Toda eletrônica está baseada em elétrons que possuem carga, massa, e sofrem forte influência de cargas do meio por onde é transportado. Já os fótons são muito mais rápidos, viajando na velocidade da luz não tem massa (m=0), nem carga (q=0) e, por isso, sofrem menos influência do meio transporte.

A utilização inteligente de nanoestruturas, isoladas ou acopladas com outras, pode levá-las a novas aplicações. Um exemplo típico e, de sucesso foi a descoberta do nanotubo de carbono, a qual representou um marco na nanociência. Os nanotubos de carbono vêm sendo estudados, devido às suas possíveis aplicações tecnológicas, uma delas é a aglomeração texturizada dos mesmos, para a fabricação de materiais cinco vezes mais leves e vinte vezes mais resistentes que o aço, além da capacidade de operar sob temperaturas três vezes mais elevadas. Materiais com tais propriedades revolucionarão a indústria mecânica, especialmente a de veículos terrestres, aéreos e espaciais, os quais se tornarão muito mais duráveis, leves e eficientes no uso da energia de seu combustível [CHAVES, 2002].

Enfim, a nanotecnologia é uma revolução tecnológica de grande abrangência e impacto em diversas áreas da ciência, é a busca do homem pelo controle da matéria, átomo por átomo e molécula por molécula.

I.1. NANOCIÊNCIA NO BRASIL

Existe hoje uma produção científica significativa no Brasil, nos temas de manipulação de nano-objetos, nanoeletrônica, nanomagnetismo, nanoquímica e nanobiotecnologia, nanofármacos, nanocatálise e estruturas nanopoliméricas. Também há uma produção tecnológica crescente representada por patentes e há projetos sendo executados por empresas, isoladamente ou em cooperação com universidades ou institutos de pesquisa. Todas as diversas áreas disciplinares que utilizam a nanotecnologia têm um razoável nível de desenvolvimento no país e com inserção internacional.

Um grupo de pesquisadores da Embrapa, liderados pelo Dr. L. H. Mattoso, desenvolveu uma "língua eletrônica" [www.embrapa.br], dispositivo esse que combina sensores químicos de espessura nanométrica, com um sofisticado programa de computador para detectar sabores, sendo mais sensível que a própria língua humana. Ela é um produto nanotecnológico, pois depende para seu

funcionamento da capacidade dos cientistas de sintetizar (criar) novos materiais e de organizá-los, camada molecular por camada molecular, em um sensor que reage eletricamente a diferentes produtos químicos.

Em 2001, o governo brasileiro lançou o Programa Brasileiro de Nanociência e Nanotecnologia, que se iniciou com a formação de quatro redes nacionais para pesquisa cooperativa cujos focos iniciais foram nanodispositivos semicondutores, materiais nanoestruturados, nano-biotecnologia, e nano-tecnologia molecular/interfaces. Além da formação dessas redes de pesquisa, o Ministério de Ciência e Tecnologia criou o Instituto do Milênio para Nanociências (2002).

A Rede Cooperativa para Pesquisa em Nanodispositivos Semicondutores e Materiais Nanoestruturados (NanoSemiMat) é constituída por instituições federais e estaduais de ensino e pesquisa com sede no Departamento de Física da UFPE, e envolve pesquisadores de várias intituições de ensino. As atividades de pesquisa da rede NanoSemiMat são focadas em quatro linhas de atividades principais: (1) materiais semicondutores nanoestruturados III-V e II-VI; (2) propriedades óticas e de transporte em nanodispositivos e semicondutores nanoestruturados; (3) nanodispositivos à base de silício e carbeto de silício, semicondutores de banda larga, cerâmicas e polímeros e (4) aplicações de nanodispositivos: sensores óticos e físico-químicos [www.semicondutores.ufpe.br].

A nanotecnologia é extremamente importante para o Brasil, por que a indústria brasileira precisa competir internacionalmente com novos produtos para que a economia do país continue seu crescimento econômico. Esta competição somente será bem sucedida com produtos e processos inovadores, que sejam compatíveis aos da indústria internacional. Isto significa que o conteúdo tecnológico dos produtos ofertados pela indústria brasileira terá de crescer substancialmente nos próximos anos.

I.2. PONTOS QUÂNTICOS (PQs)

Os pontos quânticos são nanocristais que apresentam propriedades de confinamento eletrônico nas três direções espaciais, são sistemas que podem ser utilizados para investigar o comportamento dos semicondutores em um regime de tamanho nanométrico, daí sua completa inserção em Nanotecnologia. Estes pontos apresentam características significativamente diferentes do material sem

confinamento quânticos, na forma *bulk*. Pontos quânticos são obtidos utilizando-se várias técnicas e métodos experimentais, tais como: métodos químicos [MURRAY et al, 1993; BOWEN et al, 1994], técnicas litográficas [SCHERER and CRAIGHEAD, 1986] ou mediante os processos de MBE (Molecular Beam Epitaxy) [LEONARD et al, 1993]

Os PQs semicondutores exibem propriedades eletrônicas, ópticas e fotoquímicas interessantes que diferem significativamente daquelas observadas no material *bulk* devido aos efeitos do confinamento quântico. Abre então a proposta para a criação de materiais com propriedades desejadas, não apenas modificando sua composição química, mas também pelo controle do seu tamanho [HENS et al, 2002].

Quando um elétron é confinado em um volume do espaço, duas coisas acontecem: adquire energia cinética (referente ao confinamento), e seu espectro de energia se torna discreto [WISE, 2000], conforme Fig. I.1. Em razão desse espectro de energia discretizado é que surge o interesse em trabalhar com os nanocristais, pois assim torna-se possível obter absorção e/ou emissão de energia em comprimentos de onda específicos. Atualmente, vêm se desenvolvendo materiais que apresentam *band-gap* em 1300 nm e 1500 nm, que correspondem à região onde ocorrem as janelas ópticas de comunicações [HARRISON et al, 2000].

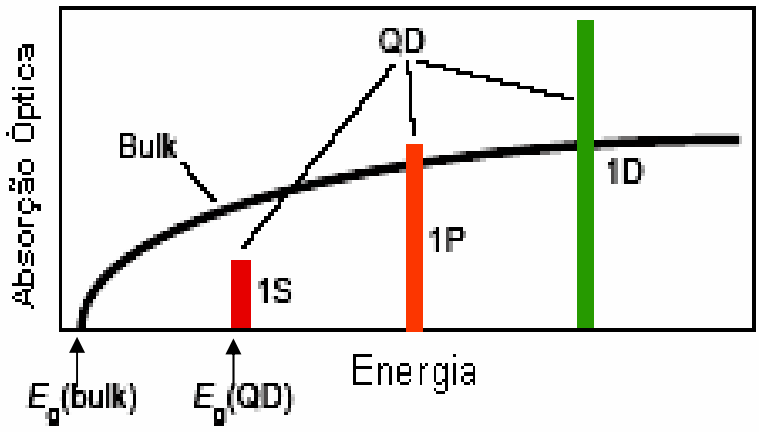


Figura I.1. Representação da energia de absorção para o material *Bulk* e *Quantum Dot* (*QD*) [KLIMOV, 2003].

Os pontos quânticos são chamados algumas vezes de átomos artificiais, este comportamento atômico seria muito útil em um dispositivo óptico semicondutor, como o chaveamento óptico [GARMIRE, 1994], mas na prática este comportamento não é totalmente idêntico ao atômico. Entretanto, mesmo não apresentando o comportamento atômico como previsto nas primeiras teorias [SCHMITTRINK et al, 1987], o uso dos pontos quânticos tem sido muito explorado.

Os semicondutores IV-VI, conhecidos como sais de chumbo (PbS, PbSe e PbTe), fornecem um acesso único ao limite de confinamento quântico forte e são excelentes para a investigação das propriedades de um sistema de tamanho quantizado. Têm-se que os raios de Bohr do elétron e do buraco do PbS são cada um ~10 nm, assim, os nanocristais de PbS oferecem oportunidades únicas para se conseguir o confinamento quântico forte dos portadores de carga individualmente. Os pontos quânticos podem ser dispersos em uma variedade de materiais hospedeiros, como polímeros, solventes e outros semicondutores [DENEK, 1995]. Sistemas ordenados de pontos quânticos têm sido fabricados, apresentando toda uma nova classe de materiais para nanocristais [MURRAY, 1995].

I.3. PONTOS QUÂNTICOS (PQs) EM VIDROS

Um dos grandes interesses atualmente é a produção de sistemas nanoestruturados que apresentem propriedades físicas desejadas para aplicações tecnológicas e que sejam de baixo custo. Entre os materiais que satisfazem essas necessidades estão os vidros dopados com pontos quânticos [DANTAS et al, 2002, 2004 e 2005; MENDES Jr., 2003 e 2004; QU, 2001, 2002 e 2003; SANTOS, 2004; SILVA, 2003, 2004 e 2006; SERQUEIRA, 2003, 2005 e 2006].

Os vidros dopados com pontos quânticos semicondutores são interessantes no estudo das propriedades físicas de estruturas de baixa dimensionalidade e de suas transições ópticas de elétrons confinados quanticamente [ANDREEV and LIPOVSKII, 1999]. Com o surgimento dos vidros dopados com nanocristais semicondutores, os sistemas de comunicações baseados em fibras ópticas que antes possuíam todo o processo de amplificação e processamento de sinais ópticos realizados eletronicamente, passam a amplificar e processar os sinais ópticos através do uso de dispositivos totalmente ópticos, em

que o uso destes dispositivos aumenta consideravelmente a qualidade de transmissão de sinais.

As primeiras evidências da existência de nanocristais em vidros submetidos a tratamentos térmicos foram dadas por Rocksby por volta de 1930 [WOGGON, 1996]. Desde a segunda metade do século XX companhias como a Corning Glass Industries, Schott Optical Glass, Hoya e Toshiba, utilizam vidros dopados com pontos quânticos [SILVA, 2004]. Embora o potencial dos Vidros Dopados com Semicondutores (VDS) para aplicações em dispositivos ópticos seja um assunto bastante abordado em diversos artigos, porém as pesquisas ainda estão voltadas na direção de uma etapa mais primária, onde o objetivo maior é a compreensão da física envolvida neste tipo de material [TSUDA, 1994].

Os pontos quânticos de PbS estudados neste trabalho foram crescidos no Laboratório de Novos Materiais e Isolantes (LNMIS) – UFU.

I.4. OBJETIVOS

Uma meta da pesquisa mundial na área de nanociência e nanotecnologia é a procura por novas metodologias para obtenção de nanocristais com propriedades ópticas adequadas à aplicação tecnológica. Nesse escopo, este trabalho tem como objetivo geral crescer pontos quânticos de PbS de alta qualidade, quanto à dispersão de tamanhos e estruturas, adotando-se diferentes metodologias. Para mostrar que essas metodologias cumprem o objetivo geral, têm-se os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar pontos quânticos de PbS com dispersão de tamanho relativamente pequena, adotando duas metodologias quanto a dopagem, com precursores *bulks*. As duas metodologias adotadas foram:

- Metodologia A: SNAB: $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.29B_2O_3$ (mol%) + xPbS *bulk* (%wt), com x = 1,0 ; 1,5 e 2,0.
- Metodologia B: SNABP: $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.25B_2O_3.4PbO_2$ (mol%) + xS (%wt), com x = 1,0 ; 1, e 1,4.

- Caracterizar termicamente as matrizes hospedeiras desses nanocristais, ou seja, definir as temperaturas de transição vítrea (Tg), por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

- Caracterizar opticamente esses nanocristais de PbS crescidos nas matrizes vítreas por: Absorção Óptica (AO) e Fotoluminescência (PL).

- Caracterizar morfologicamente esses nanocristais de PbS por Microscopia de Força Atômica (AFM).

- Caracterizar estruturalmente esses nanocristais de PbS por Difractometria de Raios-X (DRX).

- Qualificar e quantificar as composições químicas resultantes nas matrizes vítreas com os nanocristais de PbS, por Fluorescência de Raios-X (FRX).

- Aplicar o método $\vec{k}.\vec{p}(4\times4)$ para estimar o tamanho médio dos pontos quânticos de PbS.

- Determinar a dispersão de tamanhos dos nanocristais de PbS, utilizando espectros de AO e determinar o valor do *gap* de energia em função da concentração de PbS e S *bulks.*

- Conferir a distribuição espacial e densidade dos nanocristais de PbS, com base nas imagens de AFM.

- Determinar o deslocamento Stokes em função do tamanho médio dos pontos quânticos de PbS.

- Definir qual das metodologias aplicadas, A ou B, apresenta condições mais favoráveis para a formação e crescimento desses pontos quânticos de PbS, ou seja, com menor dispersão de tamanhos dos mesmos.

Capítulo II

II. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Neste capítulo são apresentadas considerações teóricas que servirão de base para o entendimento dos processos físicos presentes na formação e crescimento de pontos quânticos de PbS em vidros. A seguir, tem-se uma revisão dos principais tópicos tratados neste trabalho, de forma resumida são apresentados aspectos da teoria de vidros, tais como: histórico, modelos estruturais e cinéticos; discussões sobre a transição vítrea; fenômenos de nucleação, crescimento de cristais e teoria de formação vítrea. São apresentados também fundamentos teóricos a respeito de confinamento quântico, dispersão de tamanhos dos pontos quânticos e deslocamento Stokes.

II.1. BREVE HISTÓRIA DO VIDRO

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

Vidros naturais ou obsidianas podem ser formados quando rochas são fundidas durante erupções vulcânicas a elevadas temperaturas e solidificam-se rapidamente. Esses materiais permitiram à humanidade, na Pré-História,

confeccionar ferramentas de corte tanto para uso doméstico quanto para defesa [ZARZYCKI, 1991].

As características desses *vidros naturais* fizeram com que logo alcançassem alto valor ao longo da História, a ponto dos Egípcios considerá-los como materiais preciosos [ZARZYCKI, 1991]. Seguindo a história da civilização, o desenvolvimento tecnológico dos processos de fabricação de vidro e de cerâmica ocorreu no Egito antigo, onde também se desenvolveu a arte de fazer vidros isentos de cristalização e a adição de compostos de cobre e cobalto com finalidade de se obter tonalidades azuladas [NASCIMENTO, 2000].

Um desenvolvimento fundamental na arte de fazer objetos de vidro deu-se entre 27 a.C. e 14 d.C., quando artesãos sírios desenvolveram a *técnica de sopragem*. A partir desta, utilizando um tubo de ferro de aproximadamente 100 cm de comprimento (chamado "*cana*"), com uma abertura de 1 cm de diâmetro, era possível introduzir o material no forno que, após retirar o material ainda fundente, soprava-se pela extremidade contrária, dando origem a uma peça oca.

Os primeiros vidros coloridos controladamente, entretanto, só foram obtidos por volta de 100 d.C., em Alexandria, graças à introdução de óxido de manganês nas composições e de melhoramentos importantes nos fornos, como o controle de altas temperaturas e da atmosfera de combustão, os quais tiveram marcada influência sobre a qualidade dos vidros e permitiram uma fusão mais eficiente dos materiais constituintes [NASCIMENTO, 2000]. Entretanto, o ápice do desenvolvimento do vidro foi no período do Império Romano, com a qualidade e o refinamento da arte de trabalhá-lo.

Ao confrontar-se com a história dos vidros, fica clara a importância dos povos que habitavam o Mediterrâneo e o Adriático. Neste particular, Veneza teve papel fundamental, sobretudo na Idade Média, por contar com grande número de vidreiros fortemente influenciados pela arte islâmica. Muitos dos artesãos venezianos expatriaram-se para diversas regiões da Europa. Maiores detalhes em ZARZYCKI [1991] e NASCIMENTO [2000].

II.2. DEFINIÇÃO DE VIDRO

Os vidros são admitidos como líquidos que foram resfriados até o estado sólido sem cristalizar, em que o estado vítreo, conseqüentemente, é uma forma de

matéria que preserva a estrutura, energia e volume de um líquido, mas cujas alterações de energia e volume com a temperatura são semelhantes em intensidade àquelas do estado cristalino [NASCIMENTO, 2004].

É muito difícil cientificamente definir com precisão a natureza do estado vítreo. Segundo ZARZYCKI [1991] pode-se defini-lo de maneira operacional dizendo-se que "*um vidro é um sólido obtido congelando um líquido sem cristalização*", ou de maneira estrutural, dizendo-se que "*um vidro é um sólido não-cristalino*". A definição operacional restringe o termo vidro a produtos obtidos pelo resfriamento de um líquido, enquanto na definição estrutural os termos sólidos não-cristalinos, sólidos amorfos e vidros são sinônimos [NASCIMENTO, 2000; ALVES, 2001]. No entanto, nenhuma das definições acima é completamente satisfatória. A estrutural, aparentemente simples, é geral demais. Embora o vidro seja, de fato, um sólido não-cristalino, nem todos os sólidos não-cristalinos são vítreos, a exemplo do gel, que às vezes pode ser transformado em vidro por tratamento térmico adequado.

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

Os vidros 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 desta mudança ocorre uma modificação de propriedades físicas (como calor específico, índice de refração, volume específico, etc.), numa temperatura denominada **transição vítrea**.

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

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

A suposição de que existe um único parâmetro ou propriedade, a temperatura de transição vítrea (T_g), é a questão central dos estudos do estado vítreo [NASCIMENTO, 2000, 2004]. Esse parâmetro é de extrema importância na caracterização de um material vítreo.

II.3. ASPECTOS FENOMENOLÓGICOS

A maneira tradicional de produzir um vidro consiste em esfriar um líquido superaquecido, suficientemente rápido, de modo que não haja tempo de ocorrer a cristalização. À medida que a temperatura diminui, o aumento contínuo da viscosidade η resulta num congelamento progressivo do líquido até à sua solidificação final. A compreensão do estado vítreo baseia-se então na definição de T_g e nas condições de vitrificação, em que para se obter um vidro, busca-se evitar a cristalização. Portanto, a compreensão dos processos de nucleação e crescimento de cristais a partir de vidros é de fundamental importância.

II.3.1. DEFINIÇÃO DE TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g)

Para melhor compreender esse processo é conveniente conhecer a evolução de uma variável termodinâmica, como o volume específico V em função da temperatura T. Através da Fig. II.1, acompanha-se como o volume específico V, de uma substância vitrificável e o calor específico C_P desta, variam com a temperatura T.

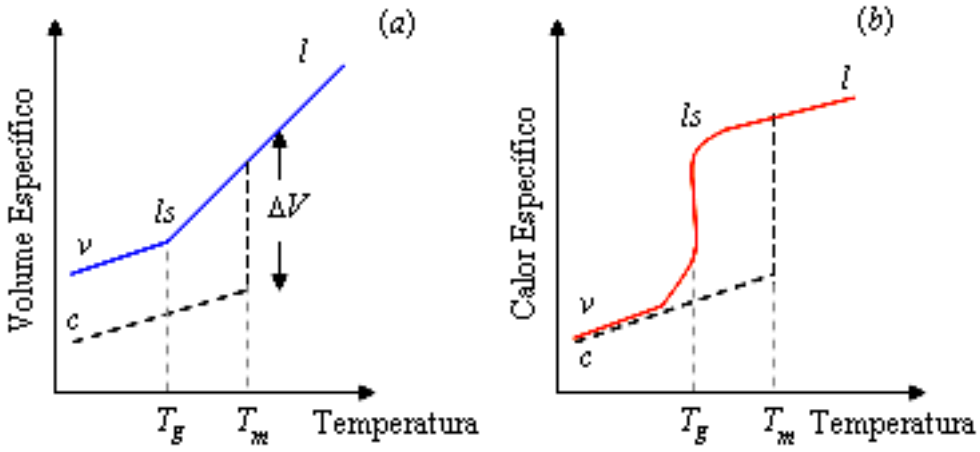


Figura II.1. Definição de temperatura de transição vítrea Tg . (*a*) Variação do volume específico V com a temperatura (l: líquido; ls: líquido superesfriado; c: cristal; v: vidro). (*b*) Variação do calor especifico ΔC_p [ZARZYCKI, 1991].

Começando com um líquido a uma temperatura elevada, a diminuição da temperatura provoca primeiro uma contração. Quando o ponto de fusão (*melt temperature* (T_m)) é atingido, dois fenômenos podem ocorrer:

a) o líquido cristaliza-se e a descontinuidade ΔV surge;

b) o líquido passa para um estado superesfriado não ocorrendo a cristalização.

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

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

A temperatura de transição vítrea pode ser entendida como a menor temperatura onde ainda se observa movimento molecular estrutural. A viscosidade η

do líquido aumenta continuamente, à medida que a temperatura diminui, e a passagem por T_g corresponde a uma viscosidade de aproximadamente $10^{12}\,\mathrm{Pa \cdot s}$. Em contraste com V, o coeficiente de expansão α_e mostra uma rápida mudança na passagem por T_g.

II.3.2. O INTERVALO DE TRANSIÇÃO VÍTREA

A uma pressão constante, a posição do ponto de transição T_g não é fixa como é T_m, mas varia com a taxa com que o líquido é esfriado. O resfriamento rápido tem o efeito de deslocar T_g para temperaturas altas, como pode se observar pela Fig. II.2 . O contrário acontece quando se esfria lentamente. Por esta razão é preferível substituir a temperatura T_g por um intervalo de transição vítrea ou de transformação vítrea $[T_g]$, onde o limite inferior e o superior são definidos respectivamente pelas taxas mais baixa e mais alta de resfriamento usado.

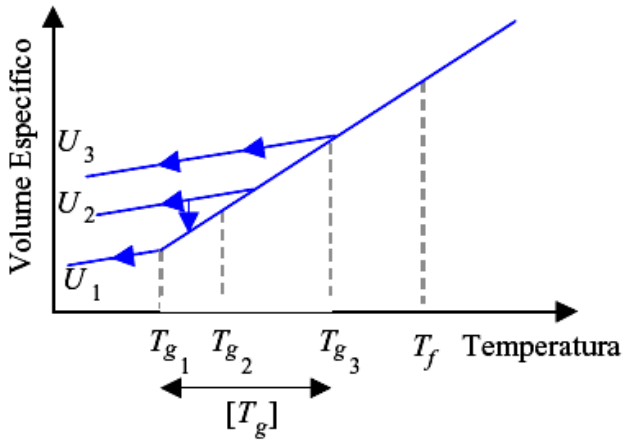


Figura II.2. Influência da taxa de resfriamento U sobre a posição do ponto de transição T_g, considerando $U_1 < U_2 < U_3$ [ZARZYCKI, 1991].

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

II.3.3. CONDIÇÕES PARA VITRIFICAÇÃO

As numerosas tentativas de explicar a formação ou não de sólidos não-cristalinos podem ser classificadas de duas maneiras: uma baseada em considerações *estruturais*, isto é, referentes à constituição geométrica das entidades constituintes dos vidros, forças de ligação, etc., e a outra referente a considerações gerais de *cinética*, que em primeiro plano renegam a estrutura [ZARZYCKI, 1991]. Há ainda os aspectos *termodinâmicos* [NASCIMENTO, 2004], que por brevidade, não serão discutidos.

Historicamente, as aproximações estruturais foram desenvolvidas inicialmente e originaram vários "critérios de vitrificação" [ZARZYCKI, 1991; NASCIMENTO, 2000]. Destes pode-se citar brevemente os de Goldschmidt e de Zachariasen.

II.3.3.1. CRITÉRIO DE GOLDSCHMIDT

Segundo GUTZOW and SCHMELZER [1994], o primeiro a sugerir um critério para a formação de vidros, baseado em observações essencialmente estruturais, foi o geoquímico Goldschimidt. Ao analisar as condições de vitrificação de óxidos simples com a fórmula estequiométrica A_mO_n, Goldschmidt [ZARZYCKI, 1991] sugeriu que ela era governada pela razão dos raios iônicos r_A / r_O do cátion e do oxigênio. Para óxidos formadores de vidros, esta razão deveria estar entre 0,2 e 0,4.

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

II.3.3.2. REGRAS DE ZACHARIASEN

A primeira tentativa de sucesso em caracterizar os materiais entre formadores e não-formadores vítreos foi proposta por ZACHARIASEN [1932], reconsiderando o trabalho de Goldschmidt, que por raciocínio empírico estabeleceu um conjunto de regras que tiveram impactos substanciais na pesquisa de vidros, pois era capaz de explicar porque, por exemplo, SiO_2 era um formador, o que não acontecia com o Na_2O. Quando adicionados a outros compostos, dependendo da composição, ambos podem formar vidros.

Tal análise se baseou nas seguintes considerações:

(*i*) As forças de ligações interatômicas em vidros e cristais devem ser similares, dada à similaridade das propriedades mecânicas desses sólidos;

(*ii*) Assim como os cristais, os vidros consistem em uma "estrutura" tridimensional estendida, porém, a característica difusa dos espectros de difração de raios *X* mostra que não existe uma ordem a longo alcance.

A desordem na estrutura ainda introduz uma distribuição das forças de ligação, e sua progressiva ruptura pelo calor explica o gradual decréscimo da viscosidade. Zachariasen supôs que os formadores vítreos possuam uma energia interna um pouco maior no estado vítreo do que no estado cristalino. A estrutura pode ser analisada em termos do poliedro de coordenação dos cátions rodeados por um número variado de íons de oxigênio. Em óxidos cristalinos, os poliedros podem ter arestas, vértices ou faces em comum.

Zachariasen admitiu também que os poliedros de oxigênio (triangulares, tetraédricos ou octaédricos) encontrados em cristais deveriam ocorrer nos vidros, com a única diferença de que as orientações relativas dos poliedros deveriam ser variáveis nestes. Por exemplo, no caso de diferentes formas cristalinas do SiO_2 (quartzo, cristobalita, tridimita, etc.), a estrutura é formada com tetraedros de SiO_4 unidos pelos vértices. Já no SiO_2 vítreo a estrutura é formada com os mesmos SiO_4 unidos também pelos vértices, porém variando a orientação mútua dos tetraedros consecutivos.

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

1. Nenhum oxigênio deve se unir a mais do que dois cátions A.

2. O número de oxigênios ao redor de um átomo A deve ser pequeno (3 ou 4).

3. O poliedro deve se unir pelos vértices e não pelas arestas e faces.

4. Ao menos três vértices, de cada poliedro, devem-se unir com outros poliedros.

Desta forma, os óxidos A_2O e AO não são capazes de formar vidros. As regras **1**, **3** e **4** são satisfeitas: pelos óxidos A_2O_3 quando os oxigênios formam triângulos ao redor dos átomos A; pelos óxidos AO_2 e A_2O_5 quando os oxigênios formam um tetraedro e pelos óxidos AO_3 e A_2O_7 quando formam um octaedro.

O mesmo pesquisador examinou sistematicamente as propriedades de coordenação dos cátions em diferentes óxidos cristalinos e concluiu que somente B_2O_3, SiO_2, GeO_2, P_2O_5, As_2O_5, Sb_2O_3, V_2O_5, Sb_2O_5, Nb_2O_5 e Ta_2O_5 são capazes de formar vidros. Todos eles satisfazem às regras: a estrutura do SiO_2 e do GeO_2 sendo baseadas em tetraedros (AO_4), B_2O_3 e As_2O_3 em triângulos (AO_3).

Aplicando o mesmo princípio a fluoretos descobriu-se que apenas BeF_2 é susceptível à formação de vidros, com sua estrutura baseada em tetraedros. O termo *formador estrutural* foi adotado para um óxido que pertence a uma estrutura vítrea e o termo *modificador estrutural,* para um óxido que não participa diretamente da mesma. O termo modificador estrutural é decorrente da maneira com que os óxidos se comportam estruturalmente.

Tabela II.1. Classificação dos óxidos segundo ZACHARIASEN [1932].

Formadores Vítreos	Modificadores	Intermediários
SiO_2	Li_2O	Al_2O_3
GeO_2	Na_2O	PbO
B_2O_3	K_2O	ZnO
P_2O_5	CaO	CdO
As_2O_3	BaO	TiO_2
As_2O_5	MgO	-
V_2O_5	-	-

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

Certos óxidos podem funcionar tanto como formadores quanto modificadores de vidros, dependendo apenas da composição da qual participam, sendo chamados de *óxidos intermediários*. A Tab. II.1 classifica os principais óxidos de importância prática.

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

II.3.4. MODELOS CINÉTICOS

De acordo com UHLMANN [1977], um dos primeiros a reconhecer a importância dos parâmetros cinéticos na formação de vidros foi Tammann, que afirmou: "(...) *os líquidos freqüentemente se solidificam como o vidro. A taxa de resfriamento é mais importante para este fenômeno. Muitos líquidos que se cristalizam completamente com resfriamento lento não se cristalizam em uma taxa mais rápida de resfriamento*".

A partir dos mais diferentes pontos de vista surgidos [UHLMANN ,1977], a grande questão passou a ser: quão rápido deve um material ser resfriado para que forme vidro? As investigações cinéticas iniciais se concentraram sobre ou a taxa de crescimento ou a de nucleação de cristais – processos cinéticos que determinam a taxa total de cristalização.

Alguns anos depois de Tammann, TURNBULL [1969] observou a existência de formadores de vidros em todos os tipos de ligações químicas (covalente, iônica, metálica, Van der Waals e pontes de hidrogênio). Ele sugeriu que a possibilidade de formação de vidro está relacionada com a taxa de resfriamento, q_{cr}, e o volume molar, V_m, além de algumas outras propriedades do material. Em seguida chegou a verificar que, em líquidos que apresentam razoável nucleação a partir do resfriamento de um liquido, a formação de vidros era altamente influenciada

pela taxa de crescimento dos cristais. Os líquidos por ele considerados fundiam congruentemente com uma taxa elevada de nucleação e produziam a cristalização rápida e completa da amostra. Então a condição para que houvesse a formação de vidro foi considerada como o “impedimento” de uma nucleação rápida.

Embora estas teorias tenham fornecido uma valiosa contribuição sobre o processo de formação de vidros o fato delas se apoiarem em eventos de nucleação e crescimento separadamente para explicar este processo limitou suas validades. O primeiro a desenvolver uma teoria cinética para formação de vidros baseada na consideração simultânea dos eventos de nucleação e crescimento de cristais foi UHLMANN [1972;1983].

II.3.5. CRISTALIZAÇÃO

Conforme apresentado, a formação de um vidro tradicionalmente se dá através de um rápido resfriamento de um líquido abaixo da temperatura de fusão T_m; porém, se a taxa de resfriamento for suficientemente pequena ocorrerá cristalização do material. A seguir, será tratado de forma resumida, o mecanismo de cristalização.

Supondo que a cristalização seja iniciada por flutuações térmicas localizadas com energia livre suficiente para o líquido vencer estas barreiras, observa-se a formação de uma fase mais ordenada, a qual é denominada de embrião. Aqueles que têm um tamanho crítico são capazes de se desenvolver espontaneamente em uma partícula maior, estável, e são chamados de núcleos. Este processo de flutuações é denominado nucleação e a velocidade com que ela ocorre de **taxa de nucleação**.

Dependendo da origem dos primeiros núcleos formados a nucleação pode ser classificada como volumétrica (ou interna), ou superficial. Na primeira, os embriões se formam no volume; enquanto na segunda eles ocorrem a partir da superfície e crescem em direção ao volume do vidro [NASCIMENTO, 2004].

O número de núcleos produzidos em uma unidade de volume por unidade de tempo recebe o nome de **taxa de nucleação,** I, e a velocidade, u, com a que essas partículas crescem é chamada de **taxa de crescimento**. Serão tratadas a seguir, as teorias da nucleação clássica e dos mecanismos clássicos de crescimento.

II.4. TEORIA DA NUCLEAÇÃO CLÁSSICA

A nucleação homogênea em geral ocorre quando o sítio inicial para a formação de núcleos é de mesma constituição dos cristais que sobre ele crescem; ou seja, ela ocorre aleatoriamente no volume dos vidros e, não há sítios preferenciais para a cristalização. Portanto, uma condição necessária para que este tipo de nucleação ocorra é que a matriz seja química, estrutural e energeticamente homogênea. Vidros que apresentam tal nucleação são o $Li_2O \cdot 2SiO_2$, $2BaO \cdot TiO_2 \cdot 2SiO_2$ e $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$.

A nucleação também pode ocorrer no volume considerando elementos de composição diferente da matriz. A cinética de nucleação é similar, caso desta dissertação. A força motriz para a formação de um líquido super-resfriado (l') no interior de um cristal (c), de composição idêntica e em condições de pressão e temperatura constantes, é a diferença de energia livre entre as duas fases. Essa diferença é dada por: $\Delta G = G_l - G_c$.

Além da variação da energia livre por unidade de volume, durante a nucleação há a formação de uma interface entre as duas fases. Segundo GUTZOW and SCHMELZER [1994], a variação de energia livre total envolvida na formação de um embrião esférico e isotrópico de raio r é dada por:

$$\Delta G_r = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \Delta G_s , \qquad \text{(II.1)}$$

onde ΔG_v é a variação de energia livre por unidade de volume resultante da transformação de uma fase em outra, e ΔG_s corresponde a energia por unidade de área da superfície entre duas fases. ΔG_s pode ser igualada a σ, a tensão interfacial; ΔG_v pode ser dado por $\Delta G_v = \Delta G / V_m$, onde V_m é o volume molar.

Observa-se, ao examinar a Eq. II.1, que quando r é pequeno, o termo da energia interfacial predomina e ΔG_r será positivo, o que determina uma condição de instabilidade. Contudo, quando r aumenta, o termo ΔG_v prevalece e ΔG_r é negativo, determinando uma condição de estabilidade. Pode-se vislumbrar a

variação da energia livre versus o raio do embrião, bem como as componentes da energia superficial e volumétrica. A partir desta pode-se associar a existência de um raio crítico r^*, vinculado a um máximo em ΔG_r, indicado por ΔG^*. As coordenadas deste ponto podem ser obtidas derivando-se a Eq. II.1 em relação a r e igualando-se a zero, e em seguida, substituindo este resultado na expressão da variação da energia livre total. Assim, obtém-se:

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \qquad \text{e} \qquad \Delta G^* = -\frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2}. \tag{II.2}$$

Portanto, embriões de raio menor que r^* são instáveis e se re-dissolvem; enquanto aqueles de raio maior que r^* são estáveis (denominados núcleos) e tendem a crescer.

A partir da definição, a variação de energia livre de Gibbs é dada por $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ onde ΔH e ΔS são as diferenças de entalpia e entropia molares entre as fases sólido e líquido superesfriado. Supondo estas duas grandezas serem independentes da temperatura na vizinhança de T_m obtém-se:

$$\Delta G_m = \Delta G_c(T_m) - \Delta G_l(T_m). \tag{II.3}$$

Pode-se expressar a entalpia de fusão ΔS_m fazendo $\Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0$, por:

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m}. \tag{II.4}$$

A energia interfacial é representada pela expressão de Turnbull-Skapski [TURNBULL, 1950; SKAPSKI, 1948], dada por:

$$\sigma = \frac{\alpha \Delta H_m}{\sqrt[3]{N_A V_m^2}}, \tag{II.5}$$

onde ΔH_m representa a entalpia de fusão, N_A é o número de Avogadro e α um parâmetro empírico adimensional, com valores entre $0{,}4$ e $0{,}6$ para vidros silicatos. Fisicamente, α corresponde ao número de camadas monomoleculares por unidade de superfície do cristal que seriam fundidas em T_m com uma energia livre superficial igual a σ.

A taxa de formação de núcleos é estimada pelo produto do número de núcleos críticos presentes por unidade de volume pela velocidade com que os átomos são ligados ao núcleo. Portanto, para sistemas condensados, a taxa de nucleação, segundo ZANOTTO and JAMES [1985] é dada por:

$$I = N_v v_0 \exp\left[-\frac{\left(\Delta G_D + \Delta G^*\right)}{RT}\right], \qquad \text{(II.6)}$$

onde ΔG^* é a energia livre de Gibbs para formar um núcleo de tamanho crítico, ou seja, a barreira termodinâmica ($\mathrm{J/mol}$); e ΔG_D é a barreira cinética para a nucleação, ou a energia livre de ativação para nucleação (difusão) (em $\mathrm{J/mol}$).

O fator pré-exponencial $A_n \cong N_v v_0$ geralmente encontra-se entre $10^{41-42}\ \mathrm{m^{-3}s^{-1}}$, sendo N_v o número de unidades estruturais da fase cristalizada por unidade de volume do líquido ($\approx 10^{28-29}\ \mathrm{m^{-3}}$) e v_0 a freqüência de vibração fundamental ($10^{13}\ \mathrm{s^{-1}}$).

Considerando o intervalo de temperaturas onde as taxas de nucleação foram medidas A_n pode ser expresso por:

$$A_n = \frac{N_v k_B T}{h}, \qquad \text{(II.7)}$$

onde h é a Constante de Planck. Esta equação é utilizada para a determinação do fator pré-exponencial teórico.

Supondo que o transporte de matéria via interface núcleo-matriz seja controlado por difusão, ΔG_D pode ser expresso em termos do coeficiente de difusão efetivo D. Então:

$$D = v_0 \lambda^2 \exp\left(\frac{\Delta G_D}{k_B T}\right), \qquad \text{(II.8)}$$

onde λ é o salto atômico, ou distância de salto, da ordem do parâmetro de rede do cristal. O coeficiente de difusão está relacionado com a viscosidade, η, através das equações de Eyring, dada por:

$$D = \frac{k_B T}{\lambda \eta}. \qquad \text{(II.9)}$$

A relação acima provém da proposta de EYRING [1936], que resulta numa relação entre difusão e viscosidade de elementos estruturais em um líquido.

Para a taxa de nucleação homogênea no regime estacionário, combinam-se as Eqs. II.6-8, obtendo-se:

$$I = \frac{N_v k_B T}{\lambda^3 \eta} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right), \qquad \text{(II.10)}$$

onde $\Delta G^* / k_B T$ é a barreira de nucleação. Para núcleos esféricos, ΔG^* é dada por:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3\Delta G^2}. \qquad \text{(II.11)}$$

Pois foram considerados neste caso núcleos esféricos, e os termos da barreira termodinâmica ΔG^* são dados por σ, que é a energia livre interfacial por unidade de área entre as fases cristal e líquido, em ($\mathrm{J/m^2}$); V_m é volume molar da

fase cristalina (m^3/mol); e ΔG é a diferença de energia livre entre as fases cristal e líquido (J/mol).

Já a nucleação heterogênea ocorre em sítios preferenciais, tais como: contornos de fases, interfaces cristal-líquido, inclusões, discordâncias ou partículas de impurezas existentes no vidro. A taxa de nucleação heterogênea sobre um substrato sólido em um líquido super-resfriado, segundo JAMES [1985] é dada por:

$$I_h = N_s \frac{k_B T}{h} \exp\left[-\frac{\left(\Delta G_h^* + \Delta G_v\right)}{k_B T} \right], \qquad \text{(II.12)}$$

onde N_s é o número de unidades estruturais do líquido em contato com o substrato por unidade de área. A energia livre de ativação para tal nucleação é definida por:

$$\Delta G_h^* = \Delta G^* f(\theta), \qquad \text{(II.13)}$$

onde $f(\theta)$ é denominado função ângulo de molhamento, dada por :

$$f(\theta) = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4}. \qquad \text{(II.14)}$$

Já o raio crítico r^* é dado por:

$$r^* = \frac{2\sigma_{lc} V_m}{\Delta G_v}. \qquad \text{(II.15)}$$

Portanto, o raio crítico r^* para uma calota semi-esférica é aproximadamente igual ao de uma esfera formada na nucleação homogênea. Todavia, a energia livre ΔG_h^* envolvida na formação de tal calota é menor, pois $f(\theta) \leq 1$ para $0 \leq \theta \leq \pi$. Pode-se então concluir que a presença de uma superfície estranha causa a redução da barreira termodinâmica para a nucleação.

II.5. CRESCIMENTO DE CRISTAIS

As considerações teóricas sobre a descrição do crescimento de cristais baseiam-se em três modelos gerais, fundamentados no tipo de interface líquido-cristal e na natureza dos sítios ativos para cristalização [NASCIMENTO, 2004]: normal (ou contínuo); crescimento determinado por processos de formação de núcleos bidimensionais e subseqüente aumento; crescimento competitivo. Por brevidade serão considerados apenas o primeiro e o último mecanismos. Maiores detalhes em GUTZOW and SCHMELZER [1994].

II.5.1. CRESCIMENTO NORMAL

Este modelo supõe a interface como 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, e a fração f desses sítios disponíveis por unidade de área não varia apreciavelmente com a temperatura.

Considere uma interface, líquido superesfriado/cristal, para que estes átomos atravessem λ, eles precisam vencer uma barreira de energia cinética ΔG_D (e dependendo da fase, também a barreira de energia termodinâmica $|\Delta G| = G_l - G_c$). As freqüências de saltos do líquido superesfriado para o cristal, v_{lc}, e vice-versa, v_{cl}, são dadas pelas expressões:

$$v_{lc} = \nu_0 \mathbf{exp}\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right)$$

e (II.16)

$$v_{cl} = \nu_0 \mathbf{exp}\left(-\frac{|\Delta G| + \Delta G_D}{RT}\right),$$

onde ν_0 é a freqüência de salto fundamental. Tem-se que $u = \lambda(v_{lc} - v_{cl})$ é a taxa de crescimento de cristais, e substituindo v_{lc} e v_{cl}, obtém-se:

$$u = \lambda \nu_0 \mathbf{exp}\left(-\frac{\Delta G_D}{RT}\right)\left[1 - \mathbf{exp}\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right)\right]. \qquad \text{(II.17)}$$

A Eq. II.17 pode ser expressa da seguinte forma:

$$u = \frac{D_u}{\lambda}\left[1 - \exp\left(-\frac{|\Delta G|}{RT}\right)\right], \qquad \text{(II.18)}$$

onde D_u é expresso como um coeficiente de difusão efetivo da unidades estruturais. Desta forma o mecanismo de crescimento normal é tratado como um modelo onde átomos podem ser adicionados ou retirados da interface líquido-cristal considerando os processos moleculares individuais como simples processos de ativação por saltos.

II.5.2. COALESCÊNCIA OU CRESCIMENTO COMPETITIVO

Quando o grau de supersaturação da matriz diminuiu bastante, ou seja, quase todo o material semicondutor já está incorporado em um núcleo, se inicia a etapa denominada Coalescência ou Crescimento Competitivo. Ocorre uma competição em que os nanocristais de tamanhos maiores crescem a partir dos menores. O estudo deste processo é conhecido como Teoria de Coarsening de Lifshitz-Slyozov, e leva a uma distribuição de tamanhos de mesmo nome [ZARZYCKY, 1991]. Esta tem a peculiaridade de ser assimétrica em torno dos seus valores médios, com um corte abrupto para o tamanho maior e uma dispersão muito grande para os menores. Na prática, no processo de crescimento real estes diferentes estágios ocorrem simultaneamente, no entanto, para fins teóricos pode-se analisar cada estágio separadamente.

II.6. ESTRUTURA CRISTALINA DO PbS

Os pontos quânticos de PbS, também conhecidos como sais de chumbo, fazem parte do grupo de semicondutores da família IV-VI. Os sais de chumbo apresentam estrutura cristalina como do NaCl [DALVEN, 1973; ASHCROFT, 1976],

ou seja, uma rede do tipo cúbica de face centrada (fcc), com um átomo de chumbo no sitio (000) e um ânion em a/2 (100), como ilustrado na Fig. II.3.

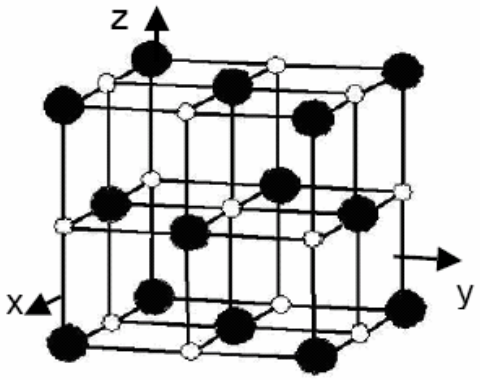


Figura II.3. Estrutura cristalina do tipo NaCl, que é característica dos sais de chumbo. Os pontos pretos e brancos formam as duas estruturas de rede do tipo fcc. A figura só mostra 2/3 da rede fcc para pontos brancos [ASHCROFT, 1976].

O PbS é um semicondutor polar de *gap* pequeno, e baixa resistividade, contrário à maioria dos cristais polares que devido à alta resistividade dificultam as medidas das propriedades elétricas. Este semicondutor permite medidas de efeito Hall, fenômenos de transporte, propriedades ópticas, mecanismos de dispersão e massas efetivas, dificilmente realizáveis em outros cristais polares [ROJAS, 1998].

O semicondutor PbS apresenta *band gap* no ponto *L* da primeira zona de Brillouin, que corresponde à direção (111), como mostrado na Fig. II.4 e Tab.II.2. Os pontos de simetria dentro da primeira zona de Brillouin são referenciados a um sistema ortogonal k_x, k_y e k_z com a origem no centro da rede recíproca.

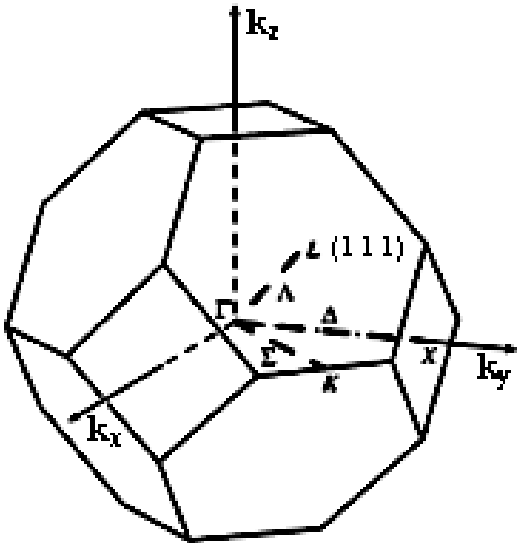


Figura II.4. Primeira Zona de Brillouin para a rede cúbica de face centrada [GRAHN, 1999].

Tabela II.2. Coordenadas dos pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin para estrutura fcc [GRAHN, 1998].

Pontos	Γ	Δ	Λ	Σ	L	W	X
Coordenadas	000	$0k_y0$	$k_xk_yk_z$	k_xk_y0	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}\frac{1}{2}0$	$0\frac{1}{2}0$

II.7. ESTRUTURA DE BANDAS

A estrutura de bandas eletrônica de um semicondutor 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.

O cálculo de estrutura de bandas do PbS é mostrado na Fig. II.5. Este semicondutor apresenta seu *gap* no ponto *L* da Zona de Brillouin. Os estados do máximo da banda de valência correspondem ao nível L_6^+ e o mínimo da banda de

condução ao nível L_6^-. Outra característica deste material, é a de apresentar o coeficiente de temperatura (dEg/dT) positivo [DALVEN, 1973], vide Tab. II.3.

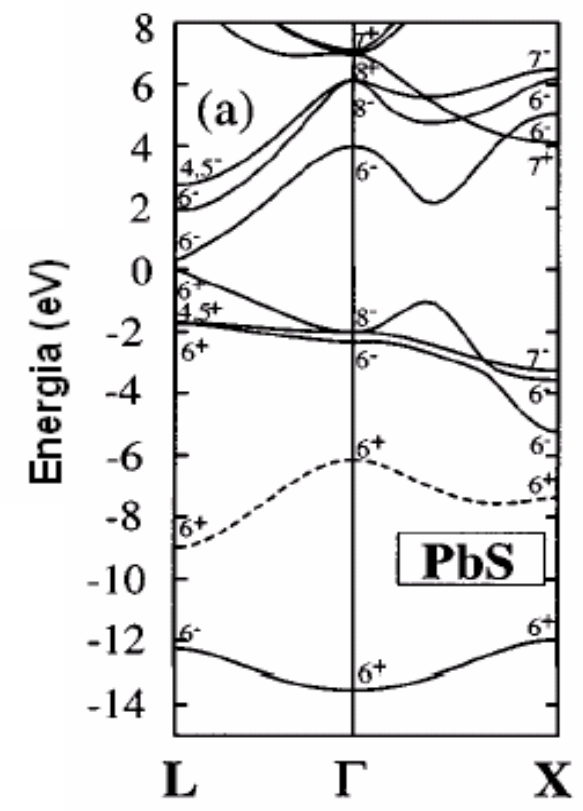


Figura II.5. Estrutura eletrônica calculada do composto *bulk* PbS. O ponto *Γ* corresponde a direção $(000)\pi/a$ e o ponto *L* a $(111)\pi/a$, sendo a o parâmetro de rede [WEI et al.,1997].

Tabela II.3 Valores da energia do *gap* do semicondutor *bulk* PbS várias temperaturas DALVEN [1973].

Temperatura (K)	*Gap* do PbS (eV)
4,2	0,286 ± 0,003
12	0,286
77	0,307 ± 0,003
300	0,41; 0,42
373	0,44

II.8. MODELO DE FUNÇÃO ENVELOPE DE QUATRO BANDAS OU MODELO $\vec{k}.\vec{p}$ 4 x 4

O composto PbS possui um *gap* direto nos quatro pontos *L* ao longo das direções (111) e suas equivalentes direções da primeira zona de Brillouin. O modelo bem mais preciso usado para se descrever esta estrutura de bandas é o modelo $\vec{k}.\vec{p}$ de Mitchell, Wallis e Dimmonck [KANG and WISE, 1997]. Este modelo inclui os acoplamentos entre os dois ramos, mais alto e mais baixo, nas bandas de valência e condução em perturbações até segunda ordem. O problema resultante é um modelo de quatro bandas de forma exata, incluindo o termo de interação spin-órbita. O hamiltoniano do sistema é dado por:

$$\begin{array}{cccc} \cdots\cdots\cdots \left|L_6^- \uparrow\right\rangle & \cdots\cdots\cdots\cdots \left|L_6^- \downarrow\right\rangle & \cdots\cdots\cdots\cdots \left|L_6^+ \uparrow\right\rangle & \cdots\cdots\cdots\cdots \left|L_6^+ \downarrow\right\rangle \cdots\cdots \end{array}$$

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_t^-} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^-} & 0 & \frac{\hbar}{m} P_l k_z & \frac{\hbar}{m} P_t \left(k_x - ik_y\right) \\ 0 & \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_t^-} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^-} & \frac{\hbar}{m} P_t \left(k_x + ik_y\right) & -\frac{\hbar}{m} P_l k_z \\ \frac{\hbar}{m} P_l k_z & \frac{\hbar}{m} P_t \left(k_x - ik_y\right) & -\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_t^+} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^+} & 0 \\ \frac{\hbar}{m} P_t \left(k_x + ik_y\right) & -\frac{\hbar}{m} P_l k_z & 0 & -\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_t^+} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^+} \end{bmatrix}. \qquad \text{(II.19)}$$

Neste hamiltoniano, E_g representa o *gap* do material *bulk*, *m* é a massa do elétron livre, *z* a coordenada longitudinal e *x*, *y* são as transversais à direção (111), $k_t^2 = k_x^2 + k_y^2$ é o módulo quadrado do momento transversal, P_t e P_l representam os elementos de matriz do operador momento transversal e longitudinal, calculados entre os extremos das bandas de condução e de valência, $m_t^{\pm}$ e $m_l^{\pm}$ representam as massas efetivas transversais e longitudinais. Os parâmetros do Hamiltoniano foram obtidos experimentalmente e são listados na Tab. II.4 [KANG and WISE, 1997]:

Tabela II.4. Parâmetros para o ponto L da Zona de Brillouin, para o PbS *bulk*.

Parâmetros	PbS
Eg (eV) (T = 300 K)	0,41
m/m_t^-	1,9
m/m_l^-	3,7
m/m^-	2,5
m/m_t^+	2,7
m/m_l^+	3,7
m/m^+	3,0
$2P_t^2/m(eV)$	3,0
$2P_l^2/m(eV)$	1,6
$2P^2/m(eV)$	2,5

Ao diagonalizar o hamiltoniano, Eq.II.19, obtém-se duas relações de dispersão para os autoestados, soluções da Eq.II.20 [KANG and WISE, 1997]:

$$\left[\frac{E_g}{2}+\frac{\hbar^2k_t^2}{2m_t^-}+\frac{\hbar^2k_z^2}{2m_l^-}-E(\vec{k})\right]\left[-\frac{E_g}{2}-\frac{\hbar^2k_t^2}{2m_t^+}-\frac{\hbar^2k_z^2}{2m_l^+}+E(\vec{k})\right]=\frac{\hbar^2}{m^2}\left(P_t^2k_t^2+P_l^2k_z^2\right). \qquad \text{(II.20)}$$

Devido à diferença entre os parâmetros longitudinais e transversais esta relação de dispersão é não-parabólica e anisotrópica [KANG and WISE, 1997], e representando os seis elipsóides de energia degenerados ao longo das diagonais do cubo. Desta forma, para obter uma solução analítica, o hamiltoniano foi separado em uma parte com simetria esférica $\hat{H}_0$ e em outra tratada como uma perturbação anisotrópica $\hat{V}_0$.

O hamiltoniano com simetria esférica pode ser representado por uma matriz 4x4 com a seguinte forma:

$$\hat{H}_o(\hat{k}) = \begin{bmatrix} \left(\frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^-}\right)\hat{I} & \frac{\hbar P}{m}\hat{k}.\hat{\sigma} \\ \frac{\hbar P}{m}\hat{k}.\hat{\sigma} & -\left(\frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^+}\right)\hat{I} \end{bmatrix}, \qquad \text{(II.21)}$$

onde $\hat{I}$ é a matriz unitária 2x2 e $\hat{\sigma}$ a matriz de Pauli. Os parâmetros m^-, m^+ e P são definidos como:

$$3P^2 = 2P_t^2 + P_l^2 \quad \text{e} \quad 3m^{\pm} = 2/m_t^{\pm} + 1/m_l^{\pm}. \qquad \text{(II.22)}$$

Isto considerando que, a superfície do elipsóide de energia constante seja aproximada por uma superfície esférica, minimizando os efeitos da perturbação.

Na aproximação esférica, os níveis de energias não-perturbados podem ser obtidos resolvendo as equações para a função envelope, desde que a função de onda se anule na superfície do ponto quântico de raio *a* (aproximação de barreira infinita). Assim, devem satisfazer às seguintes condições:

$$\hat{H}_o\left(-i\vec{\nabla}\right)\vec{F}(\vec{r}) = E\,\vec{F}(\vec{r}), \qquad \text{(II.23)}$$

onde:

$$\vec{F}\left(|\vec{r}| = a\right) = 0. \qquad \text{(II.24)}$$

Nestas equações $\vec{F}(\vec{r})$ é um autovetor com quatro componentes cujas funções envelope definem a função de onda total $\left|\Psi(\vec{r})\right\rangle$, como:

$$\left|\Psi(\vec{r})\right\rangle = F_1(\vec{r})\left|L_6^- \uparrow\right\rangle + F_2(\vec{r})\left|L_6^- \downarrow\right\rangle + F_3(\vec{r})\left|L_6^+ \uparrow\right\rangle + F_4(\vec{r})\left|L_6^+ \downarrow\right\rangle, \qquad \text{(II.25)}$$

Onde, de forma mais compacta, tem-se:

$$\vec{F}(\vec{r}) = \left[F_1(\vec{r}), F_2(\vec{r}), F_3(\vec{r}), F_4(\vec{r}) \right]. \qquad \text{(II.26)}$$

A solução do problema é obtida explorando as propriedades de simetria de $\hat{H}_o$. Devido a simetrias espaciais, $\hat{H}_o$ comuta tanto com o operador momento angular total $\hat{J}$, como com o operador paridade $\hat{\Pi}$, definidos como:

$$\hat{J} = \hat{L} + \frac{\hbar}{2}\hat{\Sigma}, \qquad \hat{\Sigma} = \begin{bmatrix} \hat{\sigma} & 0 \\ 0 & \hat{\sigma} \end{bmatrix} \qquad \text{(II.27)}$$

e

$$\hat{\Pi} = \begin{bmatrix} -\hat{P} \otimes \vec{I} & 0 \\ 0 & \hat{P} \otimes \vec{I} \end{bmatrix}. \qquad \text{(II.28)}$$

Na Eq. II.28, $\hat{P}$ é o operador de inversão espacial cujo efeito é $\hat{P} f(x) = f(-x) = f(x)$, para $f(x)$ par, e $\hat{P} f(x) = f(-x) = -f(x)$, para $f(x)$ ímpar. O operador paridade foi construído considerando-se as paridades opostas das funções de Bloch das bandas de condução e valência, sendo a paridade resultante de $\vec{F}(\vec{r})$ a mesma da função de onda total $\left| \Psi(\vec{r}) \right\rangle$. Os autovetores são representados pelos números quânticos do momento angular total *j* e sua componente *z*, *m,* além da paridade π. Para um dado conjunto de números quânticos *j* e *m*, existem dois autovetores ortogonais de paridades opostas, uma vez que existem duas formas distintas de se construir uma autofunção do momento angular total, que podem ser representadas pelos estados:

$$\vec{F}_{\pi,j,m}(\vec{r}) = \begin{bmatrix} if_l(r)\begin{pmatrix} \sqrt{\dfrac{l+m+1/2}{2l+1}}\mathrm{Y}_l^{m-1/2} \\ \sqrt{\dfrac{l-m+1/2}{2l+1}}\mathrm{Y}_l^{m+1/2} \end{pmatrix} \\ f_{l+1}(r)\begin{pmatrix} \sqrt{\dfrac{l-m+3/2}{2l+3}}\mathrm{Y}_{l+1}^{m-1/2} \\ -\sqrt{\dfrac{l+m+3/2}{2l+3}}\mathrm{Y}_{l+1}^{m+1/2} \end{pmatrix} \end{bmatrix}, \tag{II.29}$$

para os valores $j = l + 1/2$ e $\pi = (-1)^{l+1}$. O outro estado é representado como:

$$\vec{F}_{\pi,j,m}(\vec{r}) = \begin{bmatrix} ig_{l+1}(r)\begin{pmatrix} \sqrt{\dfrac{l-m+3/2}{2l+3}}\mathrm{Y}_{l+1}^{m-1/2} \\ -\sqrt{\dfrac{l+m+3/2}{2l+3}}\mathrm{Y}_{l+1}^{m+1/2} \end{pmatrix} \\ g_l(r)\begin{pmatrix} \sqrt{\dfrac{l+m+1/2}{2l+1}}\mathrm{Y}_l^{m-1/2} \\ \sqrt{\dfrac{l-m+1/2}{2l+1}}\mathrm{Y}_l^{m+1/2} \end{pmatrix} \end{bmatrix}, \tag{II.30}$$

para os valores $j = (l+1) - 1/2$ e $\pi = (-1)^l$.

Nas Eqs. II.29 e II.30, Y_l^m representa os harmônicos esféricos para as localizações angulares, $f_l(r)$ e $g_l(r)$ são funções radiais a serem determinadas substituindo as Eqs. II.29 e II.30 nos autovalores da Eq. II.23. Através das Eqs. II.19, II.23, II.29 e II.30, pode-se obter um conjunto de equações diferenciais para se determinar a solução do problema. Fazendo as substituições, obtém-se um conjunto de duas equações acopladas para as funções $f_l(r)$ e $f_{l+1}(r)$, dadas por:

$$\left\{\frac{E_g}{2} - E - \frac{\hbar^2}{2m^-}\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\right\} f_l(r) - \frac{\hbar P}{m}\left[\frac{d}{dr} + \frac{(l+2)}{r}\right] f_{l+1}(r) = 0 \tag{II.31}$$

e

$$\frac{\hbar P}{m}\left[\frac{d}{dr} - \frac{l}{r}\right] f_l(r) - \left\{\frac{E_g}{2} + E - \frac{\hbar^2}{2m^+}\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{(l+1)(l+2)}{r^2}\right]\right\} f_{l+1}(r) = 0\,. \tag{II.32}$$

As equações para as funções $g_l(r)$ e $g_{l+1}(r)$, são idênticas com as substituições respectivas. As funções $f_l(r)$ e $f_{l+1}(r)$ são escritas como combinação linear das funções de Bessel esféricas $j_l(kr)$ e funções de Bessel esféricas modificadas $i_l(\lambda r)$, na seguinte forma:

$$f_l(r) = aj_l(kr) + bi_l(\lambda r);$$
$$f_{l+1}(r) = cj_{l+1}(kr) + di_{l+1}(\lambda r). \qquad \text{(II.33)}$$

As constantes *a, b, c, d, k* e *λ* são determinadas a partir das Eqs II.31 II.32, acrescidas com a condição de normalização e com as condições de confinamento especificadas na Eq. II.24. A partir das Eqs. II.32 e II.33, obtém-se as relações de dispersão para *E(k)* e *E(λ)*, representadas por:

$$\left[\frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^-} - E(k)\right]\left[-\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m^+} - E(k)\right] = \frac{\hbar^2}{m^2} P^2 k^2 \qquad \text{(II.34)}$$

e

$$\left[\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m^-} - E(\lambda)\right]\left[-\frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^+} - E(\lambda)\right] = \frac{\hbar^2}{m^2} P^2 \lambda^2 \cdot \qquad \text{(II.35)}$$

Como pode se observar a relação de dispersão aqui obtida para *E(k)* é idêntica à obtida na Eq. II.20. Substituindo $m^{\pm} = m_t^{\pm} = m_l^{\pm}$ e $P = P_t = P_l$ na Eq. II.20, pode-se escrever *E(k)* para os níveis de energia das bandas de condução (+) e de valência (-), representadas por:

$$E_{\pm}(k) = \frac{1}{2}\left[\gamma k^2 \pm \sqrt{\left(Eg + \alpha k^2\right)^2 + \beta^2 k^2}\right]. \qquad \text{(II.36)}$$

Os parâmetros α, β e γ são definidos como:

$$\alpha = \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m^-} + \frac{1}{m^+}\right), \qquad \beta = \frac{2\hbar P}{m} \quad \text{e} \quad \gamma = \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{m^-} - \frac{1}{m^+}\right). \qquad \text{(II.37)}$$

Para um determinado estado, fazendo *E(k)* = *E(λ)*, tem-se:

$$\lambda_{\pm}(k) = \sqrt{\frac{2\alpha E_g + \beta^2 + \left(\alpha^2 - \gamma^2\right)k^2 + 4\gamma E_{\pm}(k)}{\alpha^2 - \gamma^2}}\,. \qquad \text{(II.38)}$$

Impondo-se a condição de contorno, representada na Eq. II.24, para as funções radiais da Eq. II.33 obtém-se as seguintes condições que *k* e *λ* devem sastifazer para cada um dos estados de um ponto quântico de raio *a*, dadas por:

$$\rho_{\pm}(k)\, j_{l+1}(ka) i_l\left(\lambda \pm a\right) - \mu_{\pm}(k)\, j_l(ka) i_{l+1}(\lambda \pm a) = 0\,, \qquad \text{(II.39)}$$

para os estados com $j = l + 1/2$ e $\pi = (-1)^{l+1}$. De forma idêntica, os outros estados têm:

$$\rho_{\pm}(k)\, j_l(ka) i_{l+1}\left(\lambda \pm a\right) - \mu_{\pm}(k)\, j_{l+1}(ka) i_l(\lambda \pm a) = 0\,, \qquad \text{(II.40)}$$

para $j = (l+1) - 1/2$ e $\pi = (-1)^l$.

As funções $\rho_{\pm}(k)$ e $\mu_{\pm}(k)$ são definidas como:

$$\rho_{\pm}(k) = [E_g + (a+\gamma)k^2 - 2E_{\pm}(k)]/(\beta k) \qquad \text{(II.41)}$$

e

$$\mu_{\pm}(k) = [E_g - (a+\gamma)\lambda_{\pm}(k)^2 - 2E_{\pm}(k)]/(\beta\lambda_{\pm}(k)). \qquad \text{(II.42)}$$

Com as Eqs. II.36 a II.42 pode-se determinar as auto-energias de pontos quânticos de PbS na ausência da perturbação anisotrópica. Por causa da simetria esférica as energias não-perturbadas dependem somente do momento angular total j e da paridade π. As energias calculadas em função do diâmetro de pontos quânticos de PbS, para valores até j = 5/2 estão mostradas na Fig. II.6.

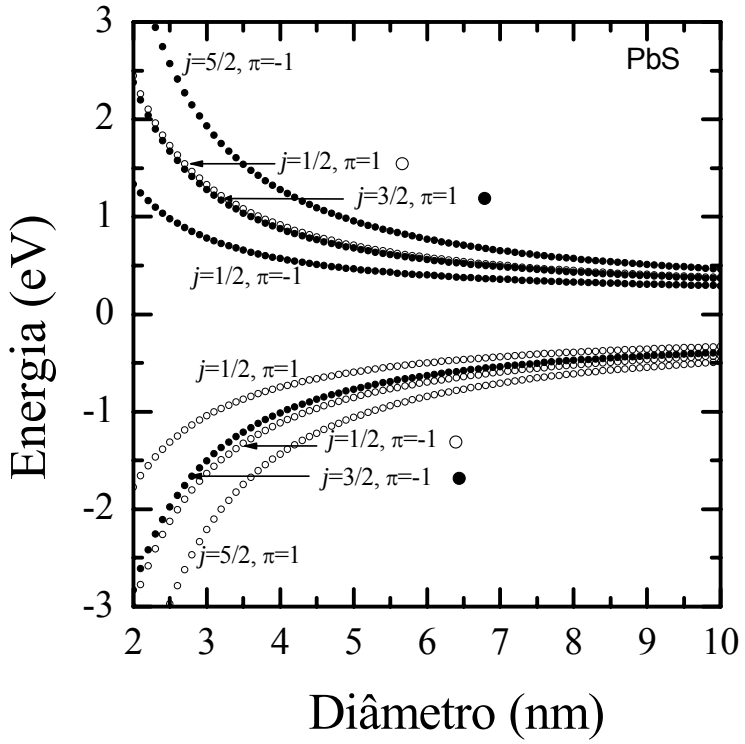


Figura II.6. Cálculo dos níveis de energia não-perturbados para a banda de condução e de valência de pontos quânticos de PbS.

As regras de seleção para as transições ópticas interbandas e para uma dada polarização $\vec{e}$ são determinadas pelo elemento de matriz:

$$M_{c,v} = \left|\left\langle \psi_c(\vec{r}) \middle| \vec{e}.\vec{p} \middle| \psi_v(\vec{r}) \right\rangle\right|, \qquad \text{(II.43)}$$

onde $\left|\psi_c(\vec{r})\right\rangle$ e $\left|\psi_v(\vec{r})\right\rangle$ as funções de onda totais para as bandas de condução e de valência de um ponto quântico esférico, respectivamente. Devido as simetrias dos estados, as regras de seleção para as transições permitidas entre dois estados com números quânticos j, m e π devem satisfazer às seguintes condições:

$$\Delta j = 0;\pm 1, \qquad \Delta m = \pm 1 \qquad \text{e} \qquad \pi = -1 \tag{II.44}$$

A Fig. II.7 mostra as energias de transições interbandas permitidas, segundo as regras de seleção, para os estados fundamentais dos portadores em pontos quânticos de PbS..

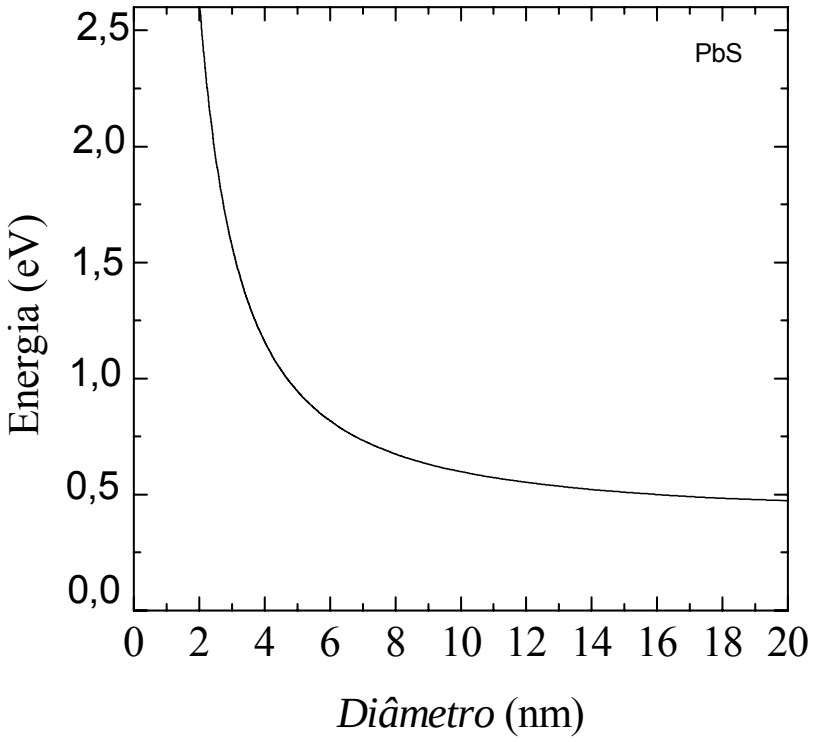


Figura II.7. Energias em função do diâmetro de pontos quânticos de PbS, para as transições permitidas do estado fundamental.

Para o modelo descrito acima não se levou em consideração a anisotropia das massas (quociente entre as massas longitudinal e transversal) dos materiais. Estudos teóricos levando em consideração esta anisotropia [TUDURY et. al., 2000], mostram que os resultados obtidos são bem aproximados com os resultados que levam em consideração a isotropia das massas, para o PbS. Já para o PbSe, por apresentar uma anisotropia maior, a diferença dos resultados é perceptível, mas também com valores aproximados levando em consideração os cálculos com massas isotrópicas.

Para o PbTe, essa aproximação não pode ser considerada, uma vez que o quociente entre as massas longitudinal e transversal é aproximadamente igual a 10. Para o PbS, esse quociente não é maior do que 3.

Outra consideração que pode ser feita refere-se às condições de contorno do sistema. A comparação feita do tamanho médio de pontos quânticos, obtidos por técnicas de microscopia, mostra um erro em torno de 3 Å para pontos quânticos com dimensões de 30 Å (raio típico dos pontos quânticos estudados), o que pode resultar em uma diferença em torno de 100 meV na energia de transição calculada.

No que se refere ao tamanho da barreira de potencial, as condições de contorno usadas (barreira infinita) não permitem a penetração da função de onda para fora do material. Em poços quânticos essa penetração é permitida e levada em consideração. Acredita-se que em pontos quânticos crescidos em vidros, a aproximação da barreira infinita seja bastante adequada, pelo fato do vidro ser um material amorfo, tornando o vazamento da função de onda reduzida, e pelas barreiras de potencial do semicondutor–vidro serem bem mais altas do que entre dois semicondutores típicos (aproximadamente 4 eV) [TUDURY, 2001].

II.9. 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 and 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 aumento do *gap* de absorção para o azul (energias maiores) [PRIERO, 1998]. Quanto menor o Raio (R) do material, maior é o afastamento entre os níveis de energia, tornando-os discretos.

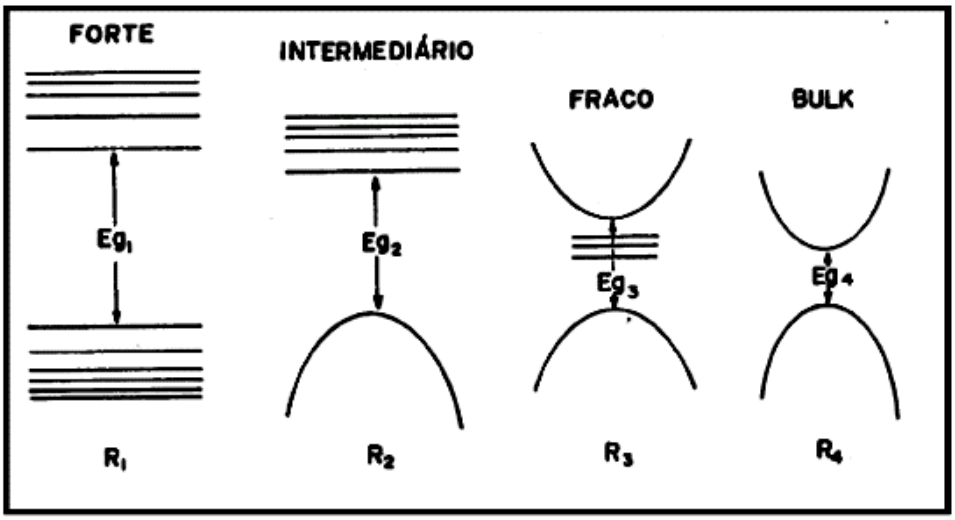


Figura II.8. Representação do diagrama de energia para os diferentes regimes de confinamento devido ao efeito de tamanho [NETO, 1992].

Efros and Efros [1982] apresentaram o primeiro modelo de confinamento quântico tridimensional, assumindo um modelo de bandas parabólicas com massas m_i (i = e, b correspondendo a elétron ou buraco) e uma simetria esférica, para um ponto quântico de raio R, utilizando a aproximação de função envelope. Este modelo apresenta três casos de confinamento quântico, comparando-se o raio de Bohr (a_B)do material semicondutor *bulk* com o tamanho do ponto quântico [YOFFE, 1993], sendo:

1. confinamento fraco, quando o tamanho do ponto quântico é bem maior que o a_B do elétron e do buraco ($R >> a_{Be}$, $R >> a_{Bb}$);

2. confinamento médio, quando o tamanho do ponto quântico é bem maior que o a_B do elétron e bem menor que a_B do buraco ($a_{Be} << R << a_{Bb}$);

3. confinamento forte, quando o tamanho do ponto quântico é bem menor que o a_B do elétron e o buraco ($R << a_{Be}$, $R << a_{Bb}$).

Um sistema de partículas livres tem um espectro de energias permitido contínuo, porém, quando elas estão confinadas numa caixa, a estrutura de bandas contínuas do semicondutor *bulk* transforma-se numa série de transições discretas

[PRIERO, 1998]. Os espectros de energia, em função do tipo de confinamento quântico, podem ser visualizados na Fig. II.9.

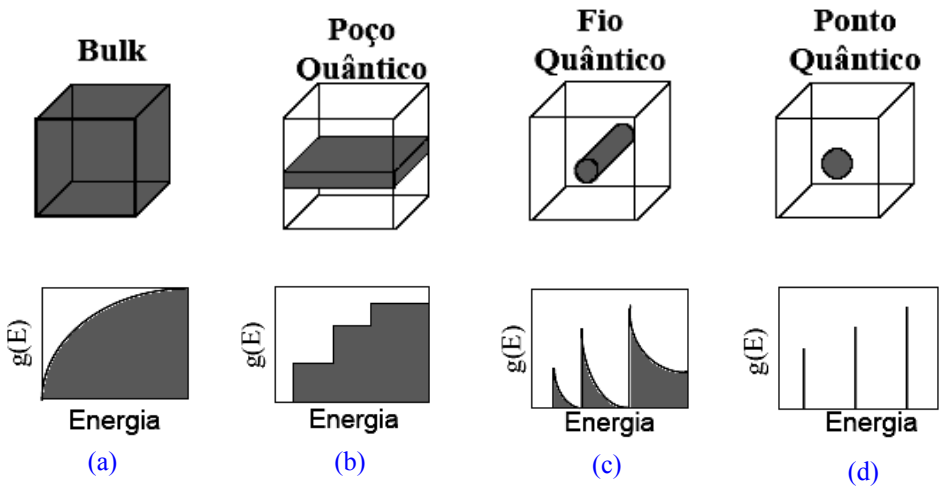


Figura II.9. Representação dos tipos de confinamento quântico e respectivas densidades de estados que portadores podem apresentar para: (a)0D, (b)1D, (c)2D e (d)3D [GAPONENKO, 1998].

Antes de definir as equações que descrevem o confinamento quântico é preciso ter conhecimento de alguns conceitos como: Éxcitons, Raio de Bohr e Massa Efetiva.

II.9.1. ÉXCITONS

Um elétron pode permanecer ligado a um buraco através de uma atração eletrostática existente entre eles, do mesmo modo que um elétron permanece ligado a um próton. O sistema ligado elétron-buraco denomina-se éxciton, o qual modifica os espectros de absorção óptica, a baixas temperaturas, criando uma estrutura para energias abaixo do *gap* do material, onde se esperaria não haver absorção. Os níveis de éxciton em relação à banda de condução podem ser visualizados na Fig. II.10 [KITTEL, 1978].

Quando o material absorve luz, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. No modelo de Wannier, o éxciton é formado por este par elétron-buraco [AGUIAR, 1999]. O estado excitado de mais baixa energia é um estado ligado, do tipo do estado fundamental do átomo de hidrogênio, com energia inferior à energia da

excitação banda-banda. A descrição de Wannier mostra-se válida para materiais com constante dielétrica alta, em que a interação Coulombiana é fortemente blindada, apresentando pequena variação nas dimensões da célula unitária, permitindo a utilização da aproximação da massa efetiva [AGUIAR, 1999].

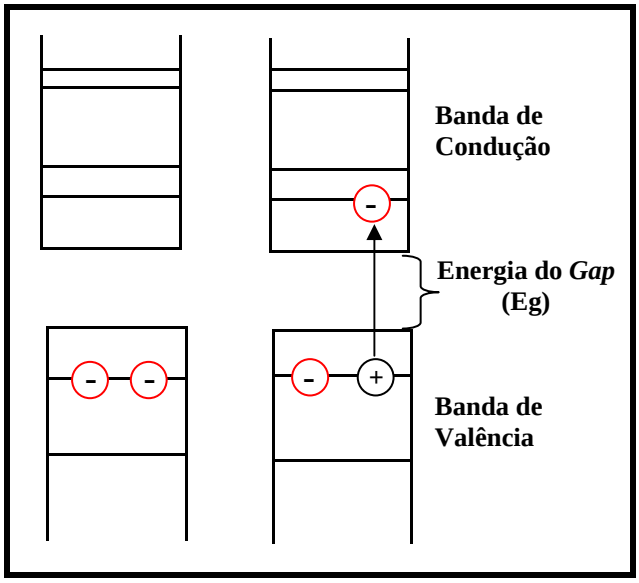


Figura II.10. Representação da formação de um éxciton, banda de valência, banda de condução e energia de *gap*.

II.9.2. RAIO DE BOHR

No modelo de Bohr do átomo de hidrogênio, o elétron se move no espaço livre a uma distância a_0 do núcleo:

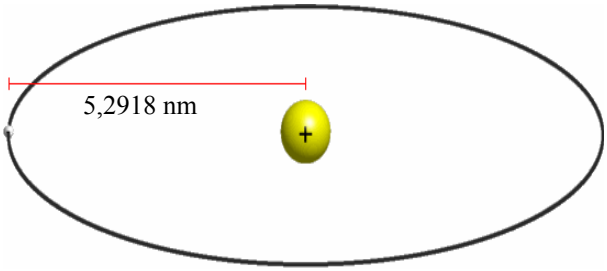


Figura II.11. Ilustração do modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio.

$$a_0 = a_B = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_0 e^2}. \qquad \text{(II.45)}$$

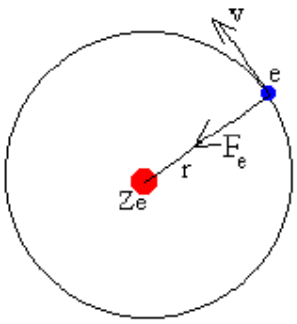
A Eq. II.45 pode ser escrita em termos de h , $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ como:

$$a_B = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_0 e^2}. \qquad \text{(II.46)}$$

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

$$E = \frac{1}{2} m_0 v^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}. \qquad \text{(II.47)}$$

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



$$m_0 \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r^2}. \qquad \text{(II.48)}$$

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

$$L = m_0 v r = \frac{nh}{2\pi}, \qquad \text{(II.49)}$$

onde h = $6{,}6256 \cdot 10^{-34}$ J.s. e n = 1,2...

Das equações II.48 e II.49, obtêm-se os raios das órbitas permitidas, dado por:

$$r = \frac{n^2 h^2 \varepsilon_0}{\pi m_0 Z e^2}$$

$$\text{e} \qquad \text{(II.50)}$$

$$r = \frac{4\pi n^2 \hbar^2 \varepsilon_0}{m_0 Z e^2}.$$

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].

$$a_{Bexc} = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\infty\hbar^2}{m_0 e^2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*}\right) = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\infty\hbar^2}{m_0 e^2}\frac{1}{\mu^*}. \qquad \text{(II.51)}$$

Onde ε_∞ é a constante dielétrica relativa do meio onde se encontra o elétron e o buraco, m_e^* e m_b^* as massas efetivas do elétron e do buraco, relativas a m_o; m_o é a massa do elétron em repouso, e μ^* é a massa reduzida [REDÍGOLO, 2002]. Tem-se que o raio de Bohr resultante para os éxcitons em semicondutores é muito maior do que o de um átomo de Hidrogênio, uma vez que, as massas efetivas dos portadores são menores que a de um elétron em repouso e ε_∞ é consideravelmente maior que 1 para um semicondutor [MENDES, 2004].

O Raio de Bohr do éxciton pode ser dividido em Raio de Bohr do elétron (a_{Be}) e Raio de Bohr do buraco (a_{Bb}), podendo estes, serem simplificados nas formas das equações:

$$a_{Be} = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2\varepsilon_\infty}{m_0 e^2 m_e^*} \rightarrow a_{Be} = a_B \frac{\varepsilon_\infty}{m_e^*} \qquad \text{(II.52)}$$

e

$$a_{Bb} = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2\varepsilon_\infty}{m_0 e^2 m_b^*} \rightarrow a_{Bb} = a_B \frac{\varepsilon_\infty}{m_b^*}. \qquad \text{(II.53)}$$

Os Semicondutores PbS possuem raio de Bohr do éxciton de $a_{Bexc.} = 20nm$, sendo o raio de Bohr do elétron e do buraco iguais a $a_{Be} = a_{Bb} = 10nm$, o que lhes confere um regime de forte confinamento quântico [WISE, 2000].

Tabela II.5 Valores de Raios de Bohr do Éxciton de alguns semicondutores [WISE, 2000].

Material	Raio de Bohr do Éxciton (nm)
CdSe	6
PbS	20
InAs	34
PbSe	46
InSb	54

II.9.3. MASSA EFETIVA

Um elétron deslocando-se entre os íons positivos que formam a rede cristalina, sentirá a presença dos íons através da interação coulombiana por possuir carga negativa, chama-se a esta interação dos íons e elétrons de *potencial cristalino*. Se só houvesse 1 único íon, a interação seria dada pela lei de Coulomb, proporcional ao produto das cargas e inversamente à distância. Mas o que se tem é um arranjo periódico de íons, cuja periodicidade se reflete no potencial cristalino, tornando-o uma função periódica da posição dos íons [OLIVEIRA, 2000].

Imagine uma rede cristalina unidimensional ao longo do eixo *x*, com os íons separados por uma distância a. A posição de qualquer íon nesta rede será dada por $\vec{R} = na\vec{i}$ com *n* inteiro. Considere então um elétron que se encontra em uma posição x, medida a partir da origem, por exemplo, $x = a/3$. Nesta posição o

elétron “sente” um certo valor do potencial cristalino, devido a *todos* os íons da rede. Admita então que o elétron se desloque da posição x para a posição $x+a=4a/3$. O potencial cristalino que o elétron sente em x será idêntico ao que ele sentirá em $x+a$, devido à sua periodicidade que é exatamente o espaçamento entre os íons, a qual pode ser dada por:

$$V(x)=V(x+a)\,. \qquad \text{(II.54)}$$

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

$$V(x)=V(\vec{r}+\vec{R})\,. \qquad \text{(II.55)}$$

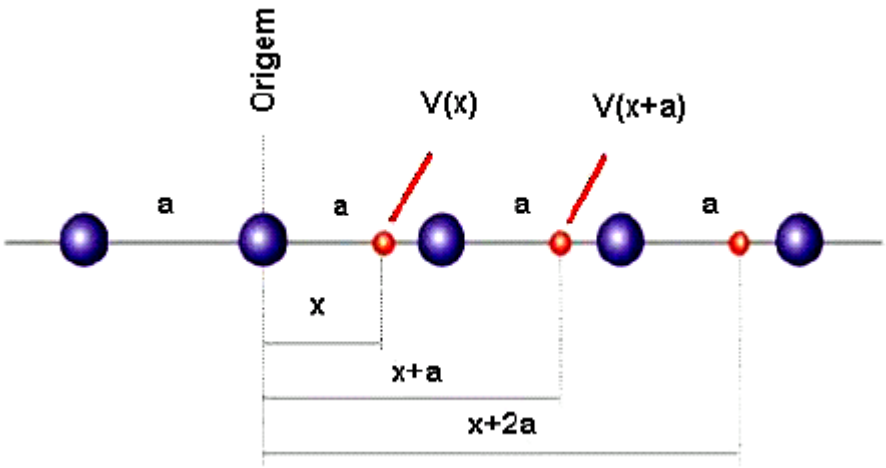


Figura II.12. Potencial periódico em 1D. Ao se deslocar da posição *x* para *x* + ***a***, um elétron perceberá exatamente a mesma vizinhança, e conseqüentemente o mesmo potencial [OLIVEIRA, 2000].

A propriedade de periodicidade do potencial é de suma importância ao 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:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \cdot \qquad \text{(II.56)}$$

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

$$\omega = \frac{2\pi}{T} \cdot \qquad \text{(II.57)}$$

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

$$\omega^2 = \frac{K}{m} \cdot \qquad \text{(II.58)}$$

Através das Eqs. II.57 e II.58, obtém-se:

$$m = K\left(\frac{T}{2\pi}\right)^2 \cdot \qquad \text{(II.59)}$$

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

$$m^* = \frac{\hbar^2}{(\partial^2 E / \partial k^2)_{k=k_0}}, \qquad \text{(II.60)}$$

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. As massas efetivas do elétron (m_e^*), e do buraco (m_b^*) são usadas nos os cálculos teóricos, sendo que para o PbS tem-se $m_e^* = m_b^* = 0{,}25 m_0$, onde m_o é a massa do elétron [KITTEL, 1978].

II.9.3.1 MODELO DA APROXIMAÇÃO DA MASSA EFETIVA

Os níveis de energia e as funções de onda dos portadores confinados quanticamente dentro de um ponto quântico podem ser calculados em primeira aproximação utilizando o modelo da massa efetiva [ROJAS, 1998]. Neste modelo supõe-se que os nanocristais sejam esféricos com barreiras de potencial infinitas na superfície. Supõe-se também que as bandas de valência e de condução são parabólicas da forma:

$$\hbar^2 k^2 / 2m^*, \qquad \text{(II.61)}$$

em torno de k = 0, onde m* representa a massa efetiva correspondente. A massa efetiva associada com a banda é inversamente proporcional à curvatura da banda de energia em seus extremos. O tamanho finito dos pontos quânticos condiciona que somente determinados valores de k inversamente proporcionais ao raio dos pontos quânticos sejam permitidos. Isto proporciona uma simples explicação do

efeito de tamanho sobre o *gap* da banda. Formalmente, o Hamiltoniano que governa este processo é expresso pela relação:

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m_e^*} - \frac{\hbar^2 \nabla_b^2}{2m_b^*} + V(r_e) + V(r_b) - \frac{e^2}{\varepsilon |r_e - r_b|}, \qquad \text{(II.62)}$$

onde os sub-índices *e* e *b* se referem às coordenadas do elétron e do buraco respectivamente. $V(r_e)$ e $V(r_b)$ são os potenciais, aos quais o elétron e o buraco localizado estão submetidos, m_e^* e m_b^* representam as massas efetivas do elétron e do buraco, ε é a constante dielétrica do meio. O último termo representa a interação de Coulomb do elétron e do buraco. Efros and Efros [1982] resolveram este Hamiltoniano supondo que a matriz vítrea onde estão presentes os pontos quânticos pode ser modelada como uma barreira de potencial infinita. Considerou a situação extrema, isto é, quando $R < a_e < a_b$, onde R representa o raio do ponto quântico, a_e o raio de Bohr do elétron e a_b o raio de Bohr do buraco. Um tratamento completo do problema foi reportado por Brus [ROJAS, 1998]. No seu cálculo, ele considerou a interação de Coulomb como uma perturbação e encontrou que as transições eletrônicas de menores energias são deslocadas em relação ao *gap* da banda normal pela quantidade ΔE:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1{,}8 e^2}{\varepsilon R}. \qquad \text{(II.63)}$$

Na Eq. II.63 o primeiro termo é claramente o mesmo que aparece no Hamiltoniano, enquanto que o segundo termo responde pela correção devido à interação Coulombiana. Aparentemente a aproximação da massa efetiva dá uma boa compreensão do deslocamento para o azul da borda no espectro de absorção óptica, porém esta não é válida para os pequenos pontos quânticos, devido à descrição simplificada da estrutura de bandas dos portadores e do potencial cristalino como uma barreira esférica de profundidade infinita [ROJAS, 1998]. De fato uma comparação de resultados obtidos com o modelo da massa efetiva com resultados experimentais mostra que as energias de confinamento dos pontos

quânticos são consideravelmente superestimadas por este modelo, sendo, portanto, uma equação inadequada para qualquer aproximação experimental realista.

No caso de regime de confinamento forte, supõe-se que as energias de confinamento do elétron (e) e do buraco (b) $\sim \hbar/m_i R^2$ (i = e, b) são dominantes em relação à energia de interação de Coulomb $\sim e^2/\varepsilon R$. Isto origina um desdobramento da banda de valência e de condução em uma série de subbandas concordando com o que é esperado para uma partícula em uma caixa. O espectro de absorção se reduz a um grupo de picos discretos da banda de energia:

$$E_n = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu a^2}\chi_{nl}^2, \qquad \text{(II.64)}$$

onde χ_{nl} são as raízes das funções de Bessel. Abaixo estão mostrados alguns valores das mesmas.

Tabela II.6. 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 Fig II.13 dois níveis de menor energia são mostrados esquematicamente.

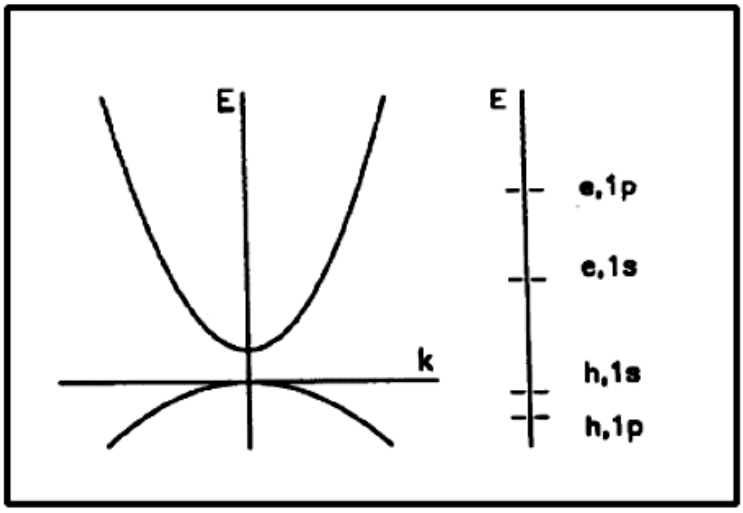


Figura II.13. Esquema do espectro de energia de um semicondutor *bulk* (esquerda). As energias de elétrons e buracos em um ponto quântico estão representadas no lado direito da figura [TSUDA, 1994].

Observa-se, na Fig. II.13, que o efeito do confinamento quântico de elétrons e buracos faz com que a energia da transição entre os seus primeiros estados confinados (h - 1s, e - 1s na notação da figura) seja maior do que a energia do *gap* do semicondutor *bulk* (transição em k = 0). Isto significa que o espectro de absorção de um PQ, apresenta um limiar em um valor de energia que é maior do aquele apresentado pelo semicondutor *bulk*, sofrendo um *blue shift.*

Pontos quânticos no limite do forte confinamento exibem um espectro óptico discreto controlado pelo tamanho. Para pontos quânticos muito pequenos a interação de Coulomb é desprezada, e temos:

$$E_{1S1s} = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu a^2}. \qquad \text{(II.65)}$$

A aproximação da massa efetiva de uma banda não leva em conta a sobreposição de bandas que é muito importante quando elétrons ou buracos pertencem às bandas degeneradas ou encontram-se muito próximas de outras bandas degeneradas, além disso, este modelo não leva em conta a não parabolicidade das bandas, cujos efeitos são mais importantes para pequenos pontos quânticos nos quais existem níveis de energia profundos dentro da banda.

II.10. DISPERSÃO DE TAMANHOS DOS PONTOS QUÂNTICOS

A dispersão de tamanhos de nanocristais pode ser determinada a partir dos espectros de absorção óptica. É sabido que a banda de absorção óptica, a depender da largura à meia altura, pode ser resultante da superposição das contribuições individuais de vários grupos com tamanhos diferentes. Um método para a determinação da dispersão de tamanhos de nanocristais em materiais foi proposto por Wu et al. [1987], levando em consideração um conjunto de nanopartículas com distribuição de tamanhos do tipo gaussiana, dada pela equação:

$$P(a) = \frac{1}{D}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp\left[\frac{-(a-a_o)^2}{2D^2}\right], \tag{II.66}$$

onde *D* é o desvio padrão, dado por:

$$D = \sqrt{(a-a_o)^2}\ . \tag{II.67}$$

A dispersão de tamanhos é definida como:

$$\xi = \frac{D}{a_o}. \tag{II.68}$$

Onde a_o representa o tamanho médio dos raios dos pontos quânticos.

A dispersão de tamanhos ξ está relacionada com a largura à meia altura *W* do ajuste gaussiano da banda de absorção óptica, dada pela equação a seguir:

$$\xi \cong \frac{W}{4(\hbar\omega - E_g)}. \tag{II.69}$$

Sendo $\hbar\omega$ a energia referente à posição do máximo da banda AO, determinada unicamente pelo tamanho do ponto quântico, a_0. E_g é o valor da energia do *gap* do semicondutor *bulk*.

$$\hbar\omega = E_g + \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2\mu a_0^2}. \qquad \text{(II.70)}$$

II.11. DESLOCAMENTO STOKES

Antes de entendermos a definição do deslocamento Stokes, é importante se falar da dinâmica dos portadores 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 ponto quântico. As propriedades de emissão da transição são influenciadas pelas interações as quais os portadores estão submetidos no processo de excitação óptica e na evolução posterior que os 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 fóton. A energia $h\nu_{em}$ deste fóton não é necessariamente a mesma que a do fóton absorvido. É usual que o pico da luminescência tenha um deslocamento Stokes com respeito ao pico menos energético da absorção. Pontos quânticos possuem níveis de impurezas 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 [ESPINOZZA, 1996]. O estado fundamental de que se parte o elétron é 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:

$$\Delta_{Stokes} = h\nu_{abs.} - h\nu_{em.} \qquad \text{(II.71)}$$

A Fig. II.14. ilustra o comportamento do deslocamento Stokes em função da diminuição do raio do ponto quântico.

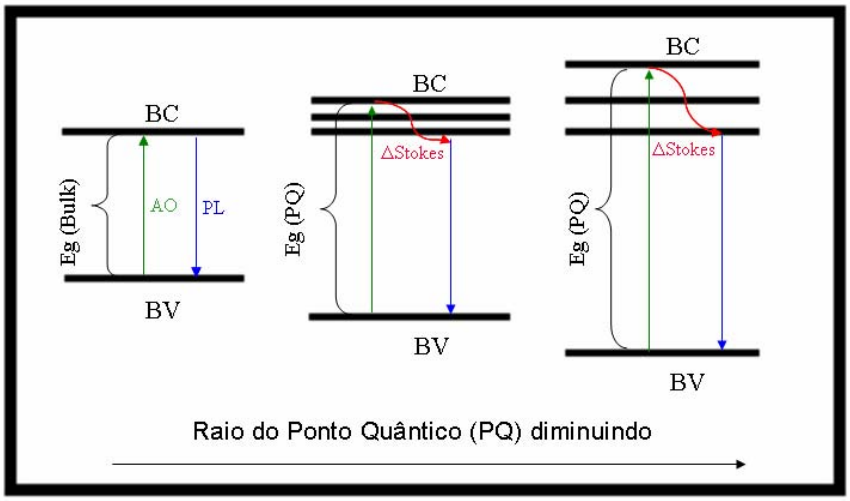


Figura II.14. Representação do aumento do deslocamento Stokes $(\Delta Stokes)$ devido ao aparecimento de níveis de defeitos dentro do *gap* de pontos quânticos.

Os níveis doadores representados dentro do *gap* dos pontos quânticos tornam-se visíveis à medida que estes diminuem de tamanho, sendo responsáveis pela diminuição da luminescência e conseqüente aumento do deslocamento Stokes $(\Delta Stokes)$. Os níveis aceitadores não foram representados, mas aparecem também dentro da região do *gap* dos nanocristais. A eficiência de dispositivos baseados em pontos quânticos depende, em grande parte, da relaxação eficiente do portador ao estado fundamental. Voltando aos processos dinâmicos que acontecem após a excitação do par elétron buraco, tem-se uma justificativa para o deslocamento Stokes.

CAPÍTULO III

III. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, são descritos os detalhes experimentais quanto à fabricação e caracterização dos sistemas vítreos SNAB: $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.29B_2O_3$ (mol%) dopados com concentrações crescentes de PbS *bulk* (%wt) e SNABP: $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.25B_2O_3.4PbO_2$ (mol%), dopados com concentrações crescentes de S (%wt).

III.1. MATERIAIS E MÉTODOS

III.1.1. COMPOSIÇÕES QUÍMICAS DAS MATRIZES VÍTREAS

Para escolha das composições químicas das matrizes vítreas, SNAB e SNABP**,** foi necessário um estudo a respeito das características e funções de cada composto. Selecionados os compostos de interesse e suas respectivas quantidades, as matrizes vítreas foram então sintetizadas. Em seguida, observou-se a qualidade das mesmas, em que apresentaram livres de higroscopicidade, totalmente transparentes e sem a presença de bolhas. Estas propriedades das matrizes vítreas são indispensáveis para o crescimento de pontos quânticos. A utilização de reagentes químicos de purezas relativamente altas, 99,9%; e precisão na pesagem desses elementos foram fatores determinantes quanto às características das matrizes vítreas. Para isto foi utilizada uma balança de cinco casas decimais, de forma a garantir a estequiometria.

A seguir são apresentados nas Tabs. III.1 e III.2, os cálculos efetuados para se obter as quantidades desejadas de cada composto químico presente nas matrizes vítreas SNAB e SNABP, respectivamente.

Tabela III.1. Cálculo da massa resultante referente à composição química da matriz vítrea SNAB e ponto de fusão de cada composto químico.

SNAB: $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.29B_2O_3$ (mol%)				
Fórmula Química (mol%)	Peso Molecular (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Massa Parcial (g)	Fator x Massa Parcial = Massa Resultante (g)
$40SiO_2$	60,08	1710	$0,40 \times 60,08 = 24,0320$	$4 \times 24,0320 = 96,1280$
$30Na_2CO_3$	105,99	270	$0,30 \times 105,99 = 31,7970$	$4 \times 31,7970 = 127,1880$
$1Al_2O_3$	101,96	2072	$0,01 \times 101,96 = 1,0196$	$4 \times 1,0196 = 4,0784$
$29B_2O_3$	69,62	450	$0,29 \times 69,62 = 20,1898$	$4 \times 20,1898 = 80,7592$
Massa Total Parcial (g)			77,0384g	Fator = 4
Massa Total Resultante (g)				308,1536g

Tabela III.2. Cálculo da massa resultante referente à composição química da matriz vítrea SNABP e ponto de fusão de cada composto químico.

SNABP: $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.25B_2O_3.4PbO_2$ (mol%)				
Fórmula Química (mol%)	Peso Molecular (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Massa Parcial (g)	Fator x Massa Parcial = Massa Resultante (g)
$40SiO_2$	60,08	1710	$0,40 \times 60,08 = 24,0320$	$4 \times 24,0320 = 96,1280$
$30Na_2CO_3$	105,99	270	$0,30 \times 105,99 = 31,7970$	$4 \times 31,7970 = 127,1880$
$1Al_2O_3$	101,96	2072	$0,01 \times 101,96 = 1,0196$	$4 \times 1,0196 = 4,0784$
$25B_2O_3$	69,62	450	$0,25 \times 69,62 = 17,4050$	$4 \times 17,405 = 69,6200$
$4PbO_2$	239,20	860	$0,04 \times 239,20 = 9,5680$	$4 \times 9,568 = 38,2720$
Massa Total Parcial (g)			83,8216g	Fator = 4
Massa Total Resultante (g)				335,2864g

III.1.2. MÉTODO DE FUSÃO

Os compostos na forma de pó são adequadamente pesados, seguindo a estequiometria descrita na seção III.1.1, misturados e homogeneizados. Em seguida, são fundidos em fornos de alta temperatura, utilizando cadinhos de platina, de

alumina ou de porcelana. Essa 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 vítrea), utilizando fornos de alta temperatura que têm como elementos de aquecimento resistências elétricas ou barras de carberto de silício e sem vácuo. Logo após a fusão da composição química, o *melt* resultante é entornado sobre uma chapa metálica a temperatura ambiente ou previamente aquecida ou resfriada a temperaturas pré-determinadas, para atingir taxas de resfriamentos apropriados. O esfriamento rápido, *quenching*, é feito para se evitar a precipitação dos íons Pb^{2+} e S^{2-}, também o crescimento descontrolado das nanoestruturas. O esfriamento lento favorece a rápida nucleação dos cristais e torna impossível o controle do crescimento dos nanocristais.

Esse *melt* solidifica-se, tornando um vidro (sólido não cristalino que apresenta a propriedade de transição vítrea). A dopagem da matriz vítrea sintetizada, pelo método de fusão, é efetuada refundindo-a, já triturada, com a adição do dopante. Adotando-se o mesmo procedimento de resfriamento, o *melt* da matriz vítrea 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.

Pode-se, também, sintetizar a matriz vítrea dopada partindo da composição química da matriz sem refundi-la, apenas acrescentado o dopante na composição básica. Este é outro procedimento adotado para sintetizar vidros dopados. A metodologia adotada na sintetização 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.

III.2. PREPARO DAS AMOSTRAS

Adotaram-se duas metodologias A e B, seção I.4, para sintetizar pontos quânticos de PbS em matrizes vítreas. As etapas das mesmas estão descritas nas seções II.2.1 a II.2.8. Na seção II.2.6 são apresentados os tipos de dopantes utilizados, a concentração dos mesmos em cada amostra vítrea e o respectivo tratamento térmico ao qual cada amostra foi submetida.

III.2.1. PRIMEIRA ETAPA: PESAGEM E SINTETIZAÇÃO DA MATRIZ VÍTREA

Pesou-se a composição da matriz vítrea. Misturou-se bem todos os compostos desta matriz em um recipiente limpo e seco. Fundiu-se o material previamente homogeneizado a 1200ºC por 30 min em um forno de carbeto de silício, utilizando um cadinho de platina. Entornou-se o *melt* sobre uma placa latão à temperatura ambiente, obtendo desta forma, placas de vidro com espessura em torno de 2 mm.

III.2.2. SEGUNDA ETAPA: TRITURAÇÃO DA MATRIZ VÍTREA

Triturou-se a matriz vítrea sintetizada, utilizando um almofariz e um pistilo de porcelana;

III.2.3. TERCEIRA ETAPA: PESAGEM E DOPAGEM

Pesou-se diferentes concentrações de dopantes e as colocou separadamente em cadinhos de porcelana. Adicionou-se 30g de matriz vítrea a cada concentração de dopante.

III.2.4. QUARTA ETAPA: FUSÃO DA MATRIZ VÍTREA DOPADA

Fundiu-se o vidro triturado e dopado a 1200ºC por 30 min, entornou-se o *melt* da matriz vítrea em uma chapa de latão a 15ºC e o prensou com outra placa semelhante à mesma temperatura.

III.2.5. QUINTA ETAPA: POLIMENTO ÓPTICO

Para diminuir a rugosidade das superfícies de todas as amostras vítreas foram utilizadas lixas d'água com as seguintes especificações do fabricante: 320, 600, 1200 e 1500. Em seguida, estas amostras foram polidas utilizando um feltro com Alumina (9μm) e em seguida com pasta de diamante (3μm).

III.2.6. SEXTA ETAPA: TRATAMENTOS TÉRMICOS

Submeteu-se os vidros dopados a tratamentos térmicos apropriados simples e duplos, para o crescimento de pontos quânticos de PbS provenientes das diferentes dopagens. Esses tratamentos térmicos ocorreram a uma temperatura constante, dentro da faixa de temperatura de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_f), por intervalos de tempos crescentes. A temperatura e o tempo de tratamento térmico influenciam o tamanho e a dispersão dos pontos quânticos na matriz vítrea. Procurou-se produzir estruturas nanocristalinas com menores tamanhos e dispersão possíveis.

As Tabs. III.3 a III.6 apresentam as concentrações de dopantes, temperaturas e tempos de tratamentos térmicos referentes às amostras obtidas pela Metodologia A.

Tabela III.3. Amostras vítreas SNAB dopadas com xPbS *bullk* (%wt), com x = 1,0; 1,5 e 2,0. Tratadas termicamente a 550ºC por 6h.

SNABP: $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.29B_2O_3$ (mol%) + xPbS *bulk* (%wt)		
X	Tratamento Térmico	Massa de dopante PbS bulk (g)
1,0	550ºC/6h	0,30
1,5	550ºC/6h	0,45
2,0	550ºC/6h	0,60

Tabela III.4. Amostras vítreas SNAB dopadas com PbS *bulk*, tratadas a 550ºC por 4h, 6h e 10h.

SNABP: $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.29B_2O_3$ (mol%) + xPbS bulk (%wt)		
x	Tratamento Térmico	Massa de dopante PbS *bulk* (g)
1,0	550ºC/4h	0,3
1,0	550ºC/6h	0,3
1,0	550ºC/10h	0,3

Tabela III.5. Amostras vítreas SNAB dopadas com PbS *bulk,* tratadas a 530ºC por: 2h, 8h e 10h.

SNABP: $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.29B_2O_3$ (mol%) + xPbS *bulk* (%wt)		
x	Tratamento Térmico	Massa de dopante PbS *bulk* (g)
2,0	530ºC/2h	0,6
2,0	530ºC/8h	0,6
2,0	530ºC/10h	0,6

Tabela III.6. Amostras vítreas SNAB dopadas com PbS *bulk*, submetidas a tratamentos duplos a 490ºC por 48h e 550ºC por 1h; 1,5h e 2h.

SNABP: $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.29B_2O_3$ (mol%) + xPbS *bulk* (%wt)		
x	Tratamento Térmico Duplo	Massa de dopante PbS *bulk* (g)
1,0	490ºC/48h e 550ºC/1h	0,30
1,0	490ºC/48h e 550ºC/1,5h	0,30
1,0	490ºC/48h e 550ºC/2h	0,30

As Tabs. III.7 a III.9 apresentam as concentrações de dopantes, temperaturas e tempos de tratamentos térmicos referentes às amostras obtidas pela Metodologia B.

Tabela III.7. Amostras vítreas SNABP dopadas com xS (%wt), com x = 1,0; 1,2 e 1,4. Tratadas a 500ºC por 6h.

SNABP: $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.29B_2O_3\,4PbO_2$(mol%) + xS (%wt)		
X	Tratamento Térmico	Massa de dopante S (g)
1,0	500ºC/6h	0,30
1,2	500ºC/6h	0,36
1,4	500ºC/6h	0,42

Tabela III.8. Amostras vítreas SNABP dopadas com S. Tratadas termicamente a 500ºC por 2h, 4h, 8h e 10h.

SNABP: $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.29B_2O_3\,4PbO_2$(mol%) + xS (%wt)		
X	Tratamento Térmico	Massa de dopante S (g)
1,0	500ºC/2h	0,30
1,0	500ºC/4h	0,30
1,0	500ºC/8h	0,30
1,0	500ºC/10h	0,30

Tabela III.9. Amostras vítreas SNABP dopadas com S. Tratadas termicamente a 500ºC por 2h, 4h, 6h e 8h.

SNABP: $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.29B_2O_3\,4PbO_2$(mol%) + xS (%wt)		
x	Tratamento Térmico	Massa de dopante S (g)
1,4	500ºC/2h	0,42
1,4	500ºC/4h	0,42
1,4	500ºC/6h	0,42
1,4	500ºC/8h	0,42

III.2.7. SÉTIMA ETAPA: PREPARO DAS AMOSTRAS PARA MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Pedaços dos vidros já tratados termicamente foram triturados em forma de pó com o auxílio de um almofariz e um pistilo de porcelana.

A seguir são descritas as técnicas de caracterização térmica, ópticas, morfológicas, estruturais e químicas aplicadas nos pontos quânticos de PbS. São elas: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Absorção óptica (AO) e Fotoluminescência (PL), Microscopia de Força Atômica (AFM), Difração de Raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (XRF).

III.3. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

III.3.2. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A análise térmica é uma área que integra o estudo de diversas propriedades dos materiais em função da temperatura. De maneira geral, um experimento de análise térmica consiste em observar algum efeito sobre as propriedades do material estudado, à medida que se varia a temperatura [SAMPAIO, 1997]. A DSC é uma das técnicas mais populares de analise térmica. Existem basicamente dois modos de análises: por fluxo de calor ou por compensação de potência [VAN DER PLAATS, 1990]. Um material quando passa de um estado físico para outro, por exemplo, de sólido para líquido, necessita absorver energia, este processo é chamado de endotérmico [DUARTE, 2000]. Ao contrário, para a

cristalização de um líquido superesfriado é necessário que o material libere energia, sendo este processo exotérmico. Nas medidas de DSC (‘*differential scanning calorimetry*’**)** por fluxo de calor, obtém-se a energia absorvida ou liberada por um material durante a transição de fase.

Tal equipamento utiliza um pequeno forno para o aquecimento da amostra a ser investigada, e uma referência. Ambas são colocadas em cadinhos situados sobre termopares. É desta forma que as mudanças de entalpia são registradas. Basicamente, a variação da temperatura é feita por meio de resistências que controlam a taxa de aquecimento. As temperaturas da amostra (T_A) e da referência (T_R) são detectadas (a partir do potencial termoelétrico) e quando uma amostra sofre uma transição de fase, a temperatura desta varia enquanto que a temperatura da referência permanece seguindo a taxa de aquecimento programada. Como resultado, ocorre uma variação $\Delta T = T_A - T_R$ registrado pelo calorímetro, como um pico sobre uma 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 e ΔT volta a um valor constante. Este valor de ΔT é proporcional à diferença de capacidade calorífica entre amostra e referência, dependente da taxa de aquecimento utilizada e associada à emissão de fluxo de calor quando uma reação ou transição ocorre [VAN DER PLAATS, 1990].

A Fig. III.1 apresenta uma curva de DSC de forma esquemática a representação das transições endotérmicas e exotérmicas. T_g é uma transição endotérmica, e é representada no gráfico de DSC com um pico para cima.

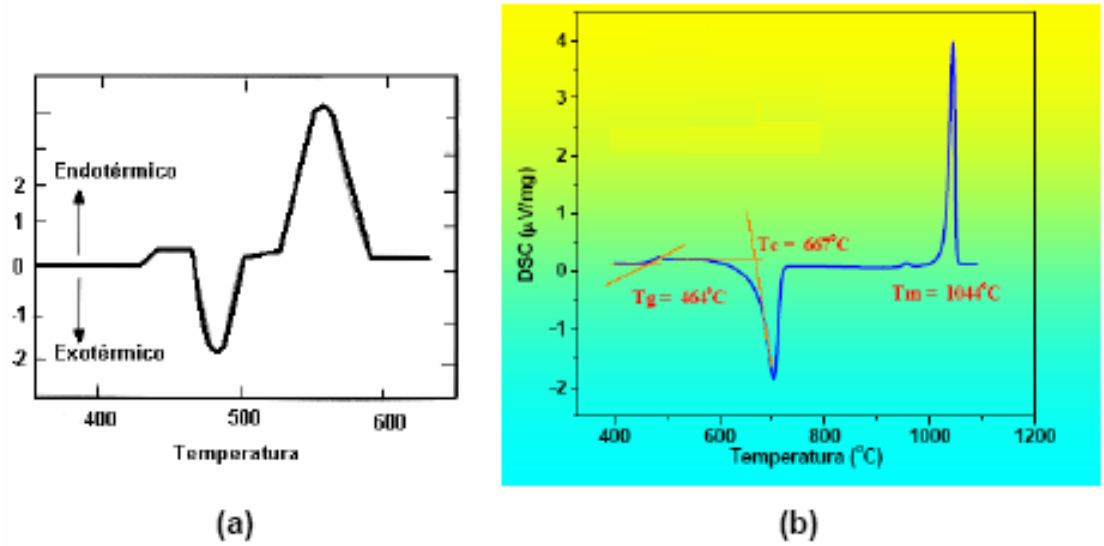


Figura III.1. Termograma de DSC, (a) esquemática e (b) para um vidro [MENDES, 2004].

III.4. CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS

III.4.1. ABSORÇÃO ÓPTICA (AO)

A análise da uniformidade de tamanhos dos nanocristais pode ser encontrada por análise do espectro de absorção. Por exemplo, o deslocamento para o vermelho dos espectros de absorção são evidências experimentais claras do efeito do confinamento nos pontos quânticos. O espectro de absorção óptica de um determinado material, nas regiões dos espectros infravermelho, visível e ultravioleta, também pode identificar os agentes modificadores. Através de Espectros de Absorção Óptica, é possível acompanhar a cinética de crescimento de nanocristais em matrizes vítreas, observando a evolução da(s) banda(s) de absorção.

É preciso considerar que nos vidros dopados com semicondutores (VDS), 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 VDS. Devido a essa não uniformidade, o espectro de absorção dessas amostras não apresenta aquela estrutura constituída por uma série de picos de absorção isolados associada a um sistema ideal de ponto quântico. O espectro de absorção de um ponto quântico é formado por diversas linhas de transições e o ponto de interesse em diversas aplicações não está exatamente na largura das

linhas e sim na superposição entre elas, ou seja, na resolução espectral entre linhas vizinhas. Para entender melhor essa questão é necessário examinar os efeitos da distribuição de tamanhos sobre o espectro total de um sistema de pontos quânticos.

A relevância do tempo de tratamento térmico na determinação do perfil de distribuição de tamanhos é apontada em algumas referências onde se mostra que tratamentos realizados em um intervalo de tempo curto e a temperaturas relativamente baixas, resultam em uma distribuição Gaussiana. No caso de tratamentos térmicos com tempo mais prolongado (mais de 12 horas) e/ou temperaturas elevadas, a distribuição resultante é aquela conhecida como de Lifshitz-Slyezov, que se diferencia da Gaussiana por envolver uma etapa de crescimento competitivo, quando os cristais maiores crescem em detrimento dos menores, ou seja, ocorre uma transferência de massa dos cristalitos menores para os maiores [REDÍGOLO, 1998].

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. O deslocamento para comprimentos de ondas menores, dos espectros de absorção são evidências experimentais claras do efeito do confinamento nos nanocristalitos, os pontos quânticos [MEDEIROS et al, 1991]. O deslocamento dos espectros está relacionado ao tamanho dos nanocristalitos nas amostras, de modo que o deslocamento se dá para energias maiores nos nanocristalitos menores e para energias menores nos nanocristalitos maiores.

Sólidos cristalinos e amorfos têm sido estudados particularmente no que se refere à absorção da luz por dopantes ou impurezas de íons modificadores e defeitos que existam naturalmente na matéria ou que, em laboratórios, podem ser introduzidos nos sólidos. A absorção da radiação no ultravioleta (UV), visível (V) ou infravermelho (IV) pode ser observada com a irradiação da amostra por raios-X, partículas nucleares e às vezes com luz UV.

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 dos constituintes intrínsecos e extrínsecos da matéria, são detectados através do espectro de absorção óptica.

Os espectros de absorção óptica, de uma determinada amostra, são obtidos através de espectrofotômetros apropriados para cada região espectral de interesse. A maioria dos espectrofotômetros registra diretamente a grandeza 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 de fótons ao atravessar a matéria. Segundo a Lei de Beer, o decréscimo da intensidade dos fótons ao atravessar uma amostra de espessura x é diretamente proporcional à intensidade dos fótons incidentes, dada por:

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I, \qquad \text{(III.1)}$$

onde I é a intensidade da luz incidente. Então,

$$I = I_0 e^{-\alpha x}, \qquad \text{(III.2)}$$

onde α é definido como sendo o coeficiente de absorção óptica que tem a dimensão [distância]$^{-1}$.

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

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{\mathrm{Io}}{\mathrm{I}} = \frac{2{,}303}{x} \log \frac{\mathrm{Io}}{\mathrm{I}} = \frac{2{,}303}{x} A \cdot \qquad \text{(III.3)}$$

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

$$E(eV) = \frac{1239{,}8}{\lambda(nm)}. \qquad \text{(III.4)}$$

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

a) Quando a Banda de Absorção Óptica (BAO) desloca-se para comprimentos de ondas crescentes, mantendo constantes a intensidade e a largura de banda, pode-se concluir que houve um crescimento do tamanho médio dos raios dos nanocristais inicias na matriz vítrea em função dos tratamentos térmicos sucessivos;

b) Quando a BAO desloca-se para comprimentos de ondas crescentes, aumentando a intensidade e mantendo a largura de banda constante, pode-se concluir que houve um crescimento do tamanho médio dos raios dos nanocristais inicias como também aumento da densidade deles na matriz vítrea em função dos tratamentos térmicos sucessivos;

c) Quando a BAO desloca-se para comprimentos de ondas crescentes ou não, mantendo a mesma intensidade ou não e a largura de banda aumenta, pode-se concluir que houve a formação de diferentes tamanhos de nanocristais em torno de um raio médio, que absorvem energia bem próxima, formando uma banda de absorção, relativamente, mais larga. Isto, também, em função de tratamentos térmicos;

III.4.2. FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

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, $\hbar\nu_0$, 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. O comportamento inicial dos portadores recém criados envolve um processo denominado 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, 2000]. Essa luz emitida é coletada e analisada espectralmente.

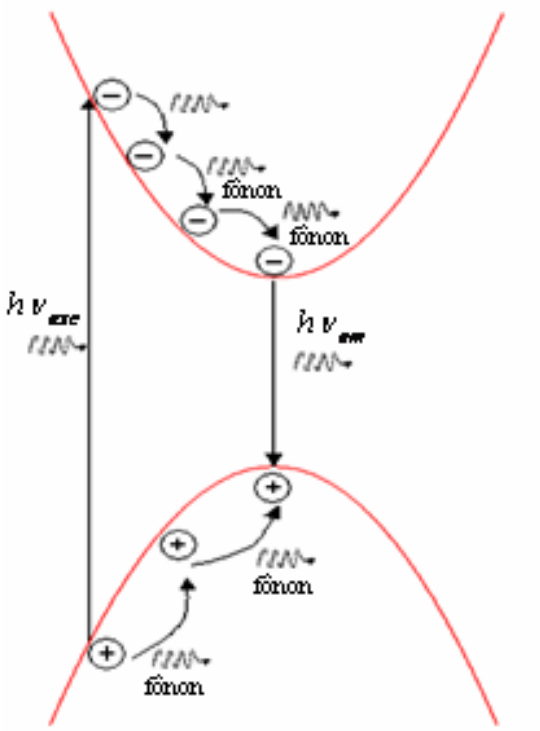


Figura III.2. Representação dos aspectos fundamentais de Fotoluminescência (PL) [FILHO, 1993].

A Fig. III.2 ilustra o processo de absorção de fótons, com energia $h\nu_0$, para a criação do par elétron-buraco, seguido da termalização, que posiciona os portadores nas extremidades das bandas e a recombinação radiativa, onde ocorre a emissão de fótons a serem detectados e analisados espectralmente.

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

A amostra é colocada em um criostato óptico formando um ângulo de 45° com o feixe do laser de argônio. A linha do laser de argônio é focalizada na amostra por um conjunto de lentes biconvexas. A luminescência proveniente da amostra é modulada por um *chopper*, sendo utilizados filtros de cor para eliminar o sinal do laser espalhado. O sinal luminescente da amostra é captado por um detector de Ge resfriado a nitrogênio liquido, acoplado na saída do espectrômetro e por um amplificador *lock-in*, onde é realizada a leitura dos dados em um microcomputador.

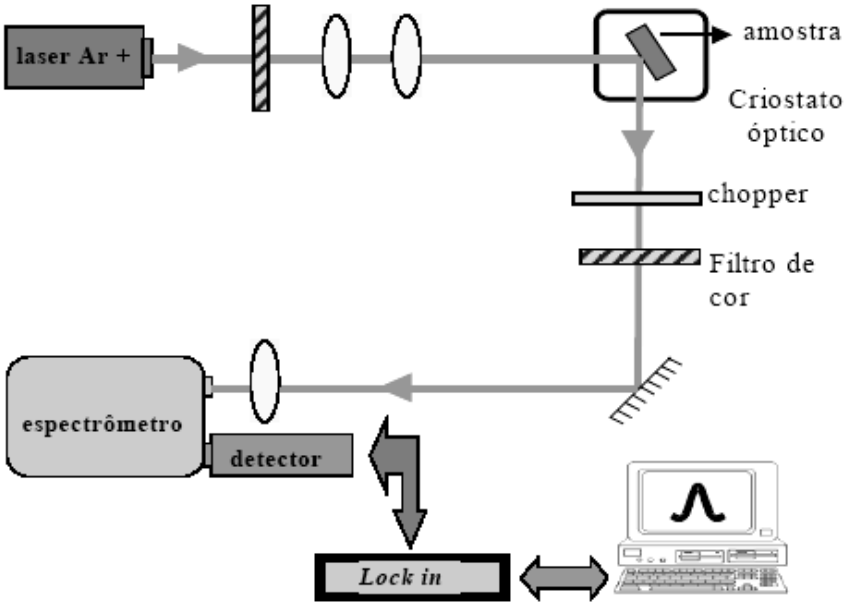


Figura III.3. Diagrama esquemático da montagem da Técnica Experimental de Fotoluminescência [SILVA, 2004].

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 de impurezas e/ou defeitos, no *gap* do material. Os níveis D (doador) e A (aceitador), presentes no *gap*, ilustram a possibilidade de existência de defeitos ou impurezas no cristal. As presenças desses níveis criam novas vias de recombinação

radiativa: transição da banda de condução para o nível aceitador, transição do nível doador para a banda de valência e transição do nível doador para o nível aceitador [FILHO, 1993]. Na fig. III.4, são ilustrados alguns tipos de transições radiativas que podem ser estudadas pela técnica de fotoluminescência.

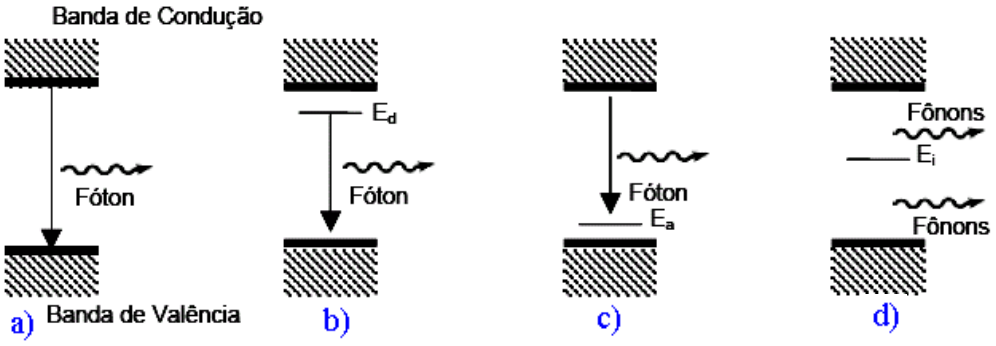


Figura III.4. (a-d) Possíveis maneiras para a recombinação radiativa de portadores. a) Recombinação banda a banda; b) Recombinação através de um nível doador c) Recombinação através de um nível receptor; d) Recombinação não-radiativa através de um nível intermediário [FILHO, 1993].

III.5. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

III.5.1. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Essa técnica permite determinar o tamanho do raio médio dos nanocristais em uma determinada área nanométrica do material em estudo. Na Microscopia de Força Atômica, uma sonda extremamente fina (~ 100 Å de diâmetro na extremidade da sonda) varre a superfície da amostra em inspeção. A sonda é montada sobre a extremidade livre de uma alavanca que mede entre 100 e 200 μm de comprimento. Quando a sonda se aproxima da superfície da amostra, forças de interação sonda-amostra surgem e fazem a alavanca defletir. Essa deflexão é monitorada por um detector à medida que a sonda varre a superfície. O sinal de deflexão da alavanca pode ser utilizado pelo computador para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra, bastando fazer uma conversão da variação do sinal no detector em variação de altura na amostra. Entretanto, esse processo de conversão é complicado e o método mais utilizado na geração de imagens topográficas é o seguinte: determina-se uma força que se quer aplicar constantemente sobre a amostra, ou seja, determina-se um valor do sinal que deve ser permanentemente observado pelo detector.

O computador, então, durante a varredura ajusta a posição vertical da amostra, através do “scanner” piezoelétrico, de maneira a 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 diretamente, sem a necessidade de conversão do sinal do detector. As forças de interação sonda-amostra podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância sonda-amostra, conforme mostra a Fig. III.5. A longas distâncias (d > 1 μm), praticamente não há qualquer interação. À medida que a sonda se aproxima da amostra (d ≤ 50nm), forças atrativas passam a atuar entre a sonda e amostra – tipicamente, forças de Van der Waals. A força atrativa aumenta com a aproximação da sonda, conforme mostra a Fig. III.5, até que a separação seja da ordem da separação inter-atômica ($d \approx 0.5\text{nm}$). A partir deste ponto, fortes forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência da sonda e da amostra passam a atuar, e a força resultante total passa e ser repulsiva. Nesta região, diz-se que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra.

Conforme o caráter da interação, atrativo ou repulsivo, pode-se definir alguns modos de operação na técnica de AFM. São eles: *Contato* (C), onde a interação sonda-amostra é repulsiva; *Não-Contato* (NC), com interação atrativa; e *Contato Intermitente* (CI), onde o regime ora é atrativo, ora é repulsivo. As regiões de interação destes modos podem ser identificadas na Fig. III.5. A escolha da utilização de cada modo depende das características da superfície da amostra e das propriedades que se está interessado em analisar.

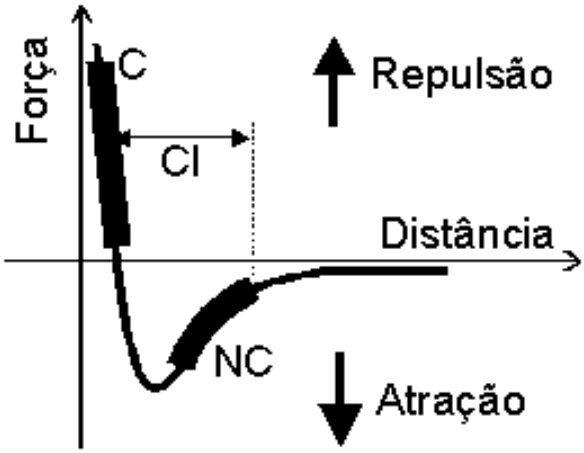


Figura III.5. Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas [CHINAGLIA, 2002].

III.5.1.1. MODO CONTATO

No modo Contato a sonda é colocada em contato físico com a amostra, sendo repulsiva a força de interação entre a sonda e a amostra. Esse modo permite obter imagens com altíssima resolução, a nível atômico, mas o atrito entre a sonda e a amostra pode danificar a superfície, caso ela seja macia, produzindo uma imagem distorcida. Durante a varredura, a sonda desliza sobre a superfície da amostra e a alavanca sofre deflexões que dependem da morfologia da superfície da amostra. Nesse modo de operação, utilizam-se sondas de constante elástica baixa (0.01 N/m a 1.0 N/m).

A Fig. III.6 ilustra as deflexões da alavanca em função da morfologia da superfície da amostra. Quando a força de interação sonda-amostra, a ser utilizada como referência pelo sistema de realimentação, é configurada pelo operador do microscópio, o feixe do laser refletido pela alavanca atinge a parte central do fotodetector, Fig. III.6(a). Nesse caso, a diferença entre os sinais da parte superior e inferior do fotodetector é nula. À medida que a sonda varre a superfície e a alavanca acompanha a sua morfologia, o feixe do laser pode ser refletido para a parte superior ou inferior do fotodetector. Na Fig. III.6(b) a ponta atinge uma região “mais alta” da superfície, o que leva a um aumento da força de interação e a uma deflexão da alavanca, tal que a intensidade do feixe do laser é maior na parte superior do fotodetector do que na sua parte inferior. Na Fig. III.6.(c) a sonda atinge uma região “mais baixa” da superfície, o que leva a uma diminuição da força de interação e a uma nova deflexão da alavanca, agora sendo a intensidade do laser maior na parte inferior do fotodetector que na parte superior. Em ambos os casos, o sistema de realimentação do AFM usará o sinal recebido do fotodetector para determinar o sinal a ser enviado ao scanner, de modo a encolhê-lo ou dilatá-lo, visando manter a força de interação sonda-amostra em seu valor de referência [CHINAGLIA, 2002].

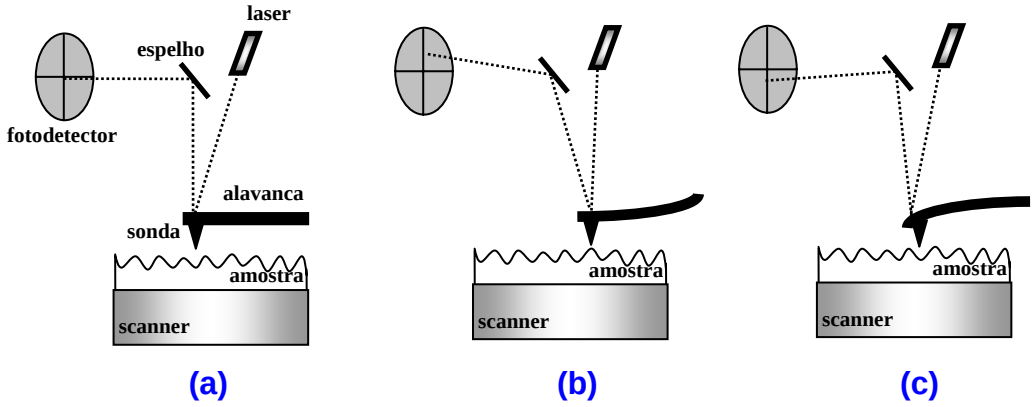


Figura III.6. Desenho esquemático das deflexões da alavanca e deformações do scanner em função da força de interação sonda-amostra no modo de operação Contato. Em (a) têm-se força de referência definida pelo operador, em (b) a força de interação maior que a de referência e em (c) a força de interação menor que a de referência [CHINAGLIA, 2002].

Em adição à força repulsiva, outras forças são importantes no modo de operação contato: as forças capilares exercidas por uma fina camada de água, geralmente presente na superfície das amostras, e as forças exercidas pela própria alavanca sobre a amostra. A força exercida pela capilaridade é de caráter fortemente atrativo (~10^{-8} N). Considerando-se o papel relativo das forças envolvidas, o valor da força resultante pode variar de 10^{-8} N a 10^{-6} N. Diminuindo a força repulsiva entre a sonda e amostra, ou seja, afastando a sonda da superfície, pode-se também trabalhar no modo Contato onde existem somente forças atrativas entre a sonda e a amostra. Este modo de operação é conhecido como Contato Atrativo.

III.5.1.2. MODO NÃO-CONTATO

No modo Não-Contato a distância entre a sonda e a amostra é da ordem de 1 a 10 nm. Esse modo apresenta a vantagem de não danificar a amostra, pois em princípio não há contato físico com a sonda, porém a resolução fica limitada a algumas dezenas de nanômetros, que é a distância sonda-amostra. Durante a varredura no modo NC a sonda oscila sobre a camada de contaminação não tocando a superfície da amostra. O sistema de realimentação mantém a distância sonda-amostra constante em um regime no qual a força é atrativa. Diferentemente do modo Contato, onde se monitora a deflexão da sonda, no modo Não-Contato, o

sistema monitora a freqüência de ressonância ou amplitude de oscilação da alavanca.

A freqüência de oscilação da sonda é próxima da freqüência de ressonância da alavanca (100 kHz a 400 kHz). Nesse modo de operação utilizam-se sondas com constantes elásticas altas (20 N/m a 100 N/m), feitas geralmente de Si. As forças de interação nesse modo são muito fracas (~10^{-12} N) e o sinal medido no fotodetector é pouco intenso o que limita a resolução da imagem. Isso torna o modo NC apropriado para estudar amostras macias e elásticas.

III.5.1.3. MODO CONTATO INTERMITENTE

No Contato Intermitente (CI), também conhecido como *Tapping*, a sonda oscila sobre a superfície da amostra, tocando-a periodicamente. Esse modo reúne vantagens dos dois modos anteriores: como há contato físico entre a sonda e a amostra, consegue-se altas resoluções (~ 1 nm). Porém, como a movimentação é feita com a sonda no ar, a força de atrito entre a sonda e amostra é grandemente reduzida, eliminando os problemas de deformação da amostra presentes no modo Contato. De forma análoga ao modo NC, monitora-se a freqüência de ressonância ou amplitude de oscilação da sonda. A freqüência de oscilação da sonda é próxima à freqüência de ressonância da alavanca (100 kHz a 400 kHz). Nos modos NC e CI utilizam-se geralmente as mesmas sondas de Si.

A amplitude da oscilação da sonda é monitorada pelo fotodetector. Uma amplitude pré-definida como sendo a de referência, é mantida constante pelo sistema de realimentação. A Fig. III.7 mostra a variação das amplitudes da oscilação da sonda em função da distância sonda-amostra. Quando a sonda oscila livre da interação com a superfície ela o faz com uma amplitude tipicamente maior que 20 nm. À medida que a sonda se aproxima da superfície, a força de interação sonda-amostra leva à redução da amplitude da oscilação. Enquanto a amostra é varrida pela sonda, a amplitude da oscilação varia de acordo com as características morfológicas da superfície da amostra. Se a força de interação sonda-amostra aumenta, a amplitude da oscilação diminui e vice-versa. Em cada ponto da amostra a amplitude de oscilação da sonda é informada ao sistema de realimentação, que encolhe ou dilata o scanner de modo a reconstituir a amplitude de referência para a

oscilação e gerando a topografia da amostra [CHINAGLIA, 2002]. Este tipo de contato foi o utilizado para obtenção das imagens de AFM deste trabalho.

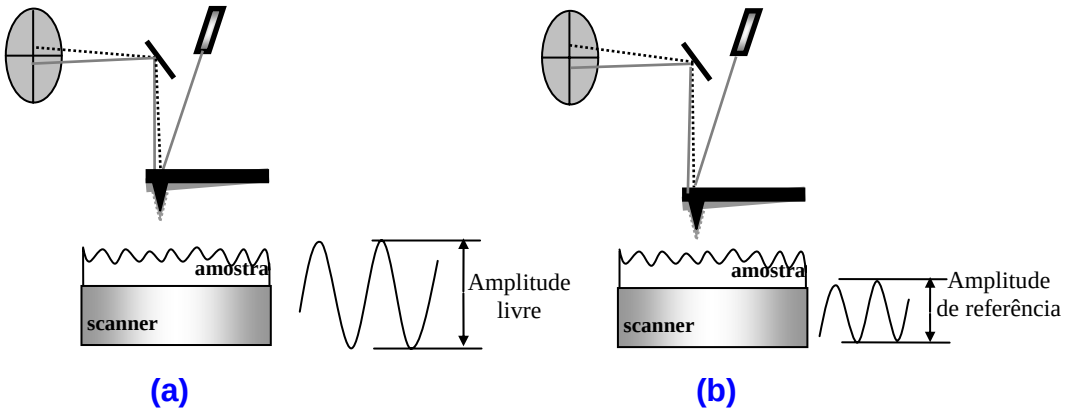


Figura III.7. Desenho esquemático das amplitudes de oscilação da sonda no modo de operação CI. Em (a) a sonda oscila longe da superfície, e em (b) a sonda oscila próxima a superfície [CHINAGLIA, 2002].

III.6. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

III.6.1. DIFRACTOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Difração é um fenômeno que ocorre com as ondas quando elas passam por um orifício ou contornam um objeto cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda. Por volta de 1912, Max Von Laue concebeu a possibilidade de realizar difração de Raios-X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. As primeiras experiências foram realizadas por dois alunos de Laue, Walter Friedrich e Paul Knipping. Um ano depois, William Henry Bragg apresentou uma explicação simples para os feixes de Raios-X difratados por um cristal. Ele supôs que as ondas incidentes são refletidas especularmente (o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão) por planos paralelos de átomos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação. Os feixes difratados são formados quando as reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva. Os planos paralelos da rede são separados por uma distância interplanar d, como indicado na Fig III.8.

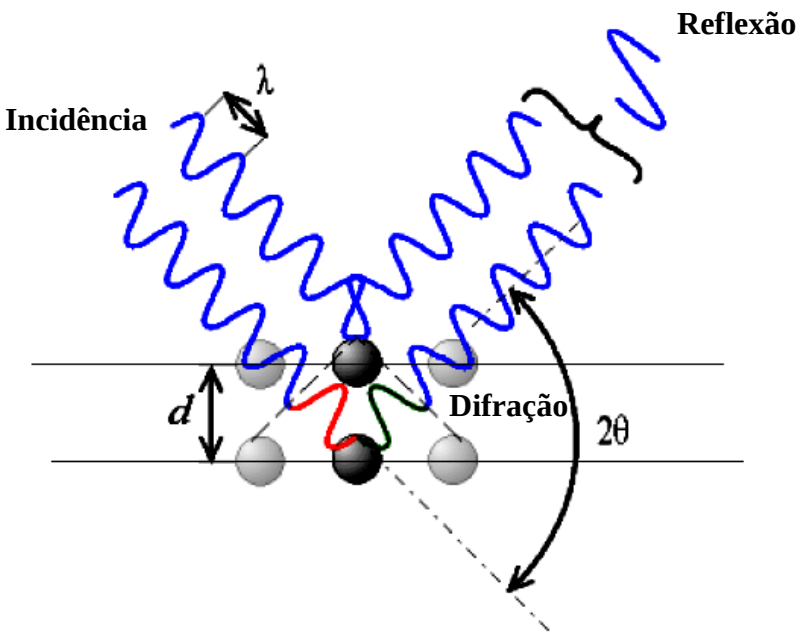


Figura III.8. Representação da difração de Raios-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distancia d.

A diferença de caminho para os feixes incidente e difratado é $2dsen\theta$. onde θ é o ângulo medido a partir do plano de átomos. A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença desse caminho for igual a um número inteiro de comprimentos de onda (λ), escrita como:

$$2d_{hkl}sen\theta = n\lambda. \qquad \text{(III.5)}$$

A Eq. III.5 representa a lei de Bragg, com $d_{hkl} = \frac{1}{|H_{hkl}|}$ onde h, k e l são os índices de Miller, $\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ é o vetor de difração, $\vec{a}^* = \frac{\vec{b}\times\vec{c}}{V}$, $\vec{b}^* = \frac{\vec{c}\times\vec{a}}{V}$ e $\vec{c}^* = \frac{\vec{a}\times\vec{b}}{V}$ são os vetores recíprocos da rede cristalina, $V = a.(b\times c)$ é o volume da célula unitária. A lei de Bragg é, portanto, uma conseqüência direta da periodicidade da rede cristalina.

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de Raios-X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais vítreos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos

(cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos Raios-X. Ao incidir um feixe de Raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. As vantagens da técnica de DRX para a caracterização de fases são: a simplicidade e a confiabilidade dos resultados obtidos, a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

Os Raios-X são radiações eletromagnéticas, resultam da excitação de átamos (ou íons) no interior de uma fonte selada e mantida em alto vácuo, consiste basicamente de um filamento aquecido (cátodo), que é uma fonte de elétrons, e de um alvo metálico (ânodo) de natureza diversa (Cu, Co, etc). A aplicação de uma diferença de potencial entre o câtodo e o ânodo faz com que os elétrons emitidos pelo filamento incandescente sejam acelerados em direção a esse último, colidindo com o alvo metálico, à transformação da energia cinética adquirida em calor, havendo excitação dos elétrons em níveis mais energéticos. Cada elemento ou substância possui uma característica única, quanto à posição angular e intensidade do perfil de difração, que é a sua impressão digital. Cada elemento em uma mistura produz um difratograma único e independente de outros elementos presentes [DANA, 1984]. A partir do difratograma obtido pela interferência dos Raios-X refletidos pelos planos cristalinos da amostra, compara-se a localização dos picos com os valores da ficha padrão JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Studies),* Apêndice A, e a estrutura cristalina do material pode ser identificada.

Uma estimativa do diâmetro médio D das partículas que compõe a amostra pode ser obtido, tomando-se a largura à meia altura do pico de reflexão mais pronunciado e utilizando-se a relação de Debye-Sherrer [ANTOLINI et al, 2005]:

$$D = \frac{\lambda}{\Delta\omega_{2\theta}.\cos\theta_B}, \qquad \text{(III.6)}$$

onde θ é ângulo de Bragg e λ é o comprimento de onda do raio-x ($\lambda_{CuK\alpha} = 0{,}154nm$). Tem-se que $\Delta\omega_{2\theta}$ é a largura a meia altura do pico de reflexão, estimada através de um ajuste gaussiano deste pico. Assume-se que os nanocristais são monocristais e com forma esférica.

Neste trabalho, as medidas foram realizadas em um difratômetro Rigaku, modelo DMax 2200. A fonte de Raios-X foi excitada com 40 kV e 30 mA. Os difratogramas foram obtidos com radiação característica CuKα filtrada com uma lâmina de Ni, com passo angular de 0.02º na faixa de 20° a 60°. Para a análise por Difractometria de Raios-X (DRX) pós com granulometria de 54µ foram obtidos dos vidros sintetizados. A identificação das fases cristalinas presente nos difratogramas foi realizada com ajuda das tabelas JCPDC (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

III.7. CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA E QUANTITATIVA DOS COMPOSTOS QUÍMICOS PRESENTES NAS AMOSTRAS

III.7.1. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

As medidas semi-quantitativas da composição dos vidros foram realizadas em um espectrômetro de Fluorescência de Raios-X (FRX) por comprimento de onda disperso Rigaku RIX 3100 equipado com tubo de Rh (4W). As amostras foram analisadas usando um diafragma de 10 mm de diâmetro no espectrômetro. A medida foi realizada sobre uma pastilha preparada com o vidro em forma de pó usando acido bórico como aglutinante e submetendo-a a pressão de 10 kPa.

Figura III.9. Equipamento de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X.

O espectrômetro de Fluorescência de Raios-X é um instrumento que determina qualitativamente a composição química das amostras e mede quantitativamente a concentração destes elementos presentes em uma determinada amostra. Em situações nas quais se pretende analisar uma amostra totalmente desconhecida, a técnica FRX também se mostra vantajosa, principalmente em função de permitir uma rápida preparação das amostras e avaliação qualitativa dos constituintes da matriz. A técnica de FRX consiste na emissão de Raios-X na superfície da amostra e a posterior análise dos Raios-X fluorescentes emitidos.

O processo físico envolvido na FRX é baseado no efeito fotoelético. Primeiramente um elétron é ejetado de seu orbital atômico pela absorção de um fóton com energia superior a que o prende ao núcleo do átomo. Sabe-se que quando um elétron de um orbital interno é ejetado, outro elétron de orbital com nível de energia mais elevado é transferido para este orbital de nível de energia mais baixa. Durante esta transição eletrônica, um fóton é emitido através de luz fluorescente, a qual é chamada de Raios-X característico do elemento. A energia do fóton emitida é igual à diferença entre as energias dos dois orbitais ocupados pelo elétron que fez a transição [GALILEU, 2003], conforme Fig. III.10.

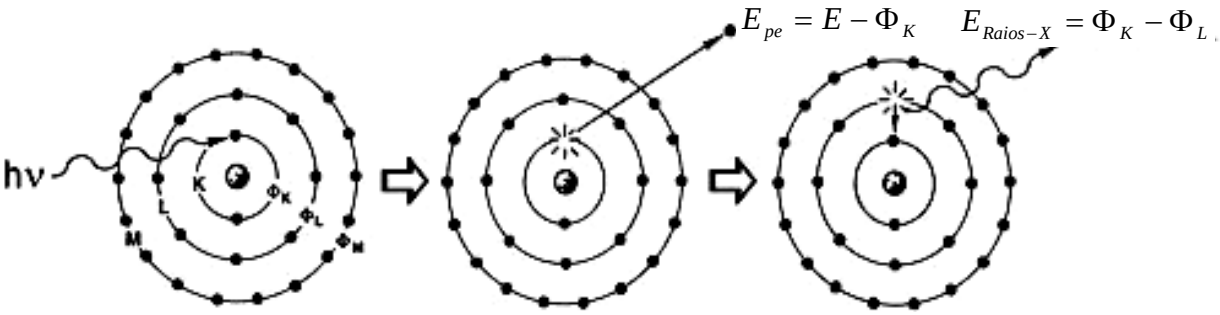


Figura III.10. Ilustração do processo de formação do fóton fluorescente Raio-X [GALILEU, 2003].

$E_{pe} \rightarrow$ Energia do fóton emitido

$E = h\nu \rightarrow$ Energia do fóton incidente

$\phi_K \rightarrow$ Energia do Orbital K

$\phi_L \rightarrow$ Energia do Orbital L

$E_{Raios-X} \rightarrow$ Energia Raios-X Fluorescente.

O número de fótons por unidade de tempo de uma energia particular de luz fluorescente é relacionado à quantidade do elemento na amostra, possibilitando a identificação dos elementos componentes, bem como a quantificação dos mesmos.

As principais vantagens das análises por Espectrometria de Fluorescência de Raios-x, são:

- Análises rápidas;
- De caráter não destrutivo;
- Limite de sensibilidade da ordem de ppm;
- Ampla capacidade de detecção;
- Boa reprodutibilidade da amostra;
- Grande versatilidade de tipos de amostra (em forma de pó, *bulk* ou líquida);
- Os espectros não sofrem interferência pelas ligações químicas;
- Análises rápidas e simples para elementos da mesma família;
- Análises em uma ampla faixa de detecção ($_{5}B$ à $_{92}U$).

CAPÍTULO IV

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados resultados e discussões a partir das técnicas de caracterizações utilizadas, estas consistem em análises: térmicas das matrizes vítreas (envolvendo medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial), ópticas (Absorção Óptica e Fotoluminescência), morfológicas (Microscopia de Força Atômica), teóricas (método $\vec{k}.\vec{p}(4\times4)$), estruturais (Difração de Raios-X), químicas (Fluorescência de Raios-X) de pontos quânticos PbS, crescidos utilizando diferentes metodologias quanto à dopagem, Metodologia A e Metodologia B, apresentadas na seção I.4.

IV.1. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As temperaturas de transição vítrea (Tg) das matrizes SNAB e SNABP estão apresentadas respectivamente, nas Figs. IV.1 e IV.2, com incerteza de ± 5ºC, como mostram as curvas de DSC.

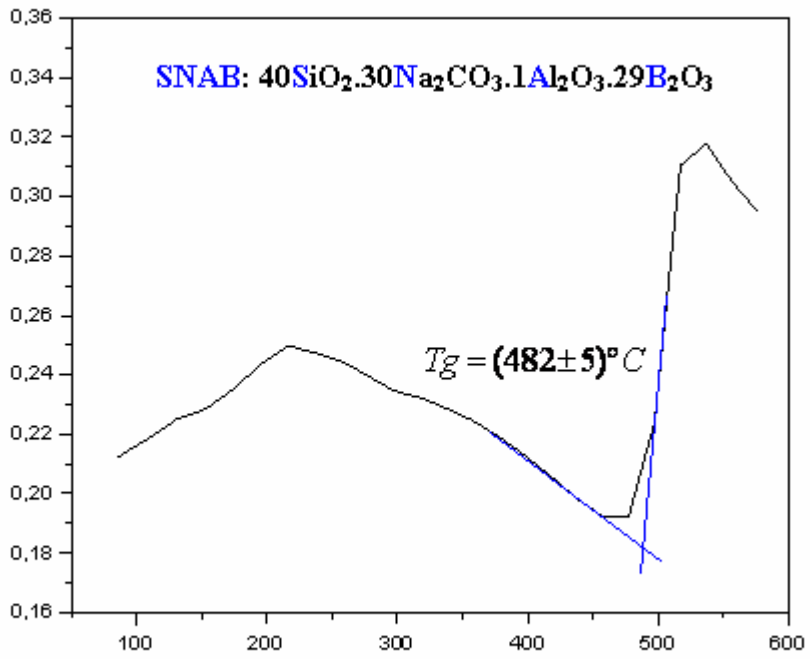


Figura IV.1. Termograma DSC da matriz vítrea SNAB, aquecida a taxa de 20ºC/min.

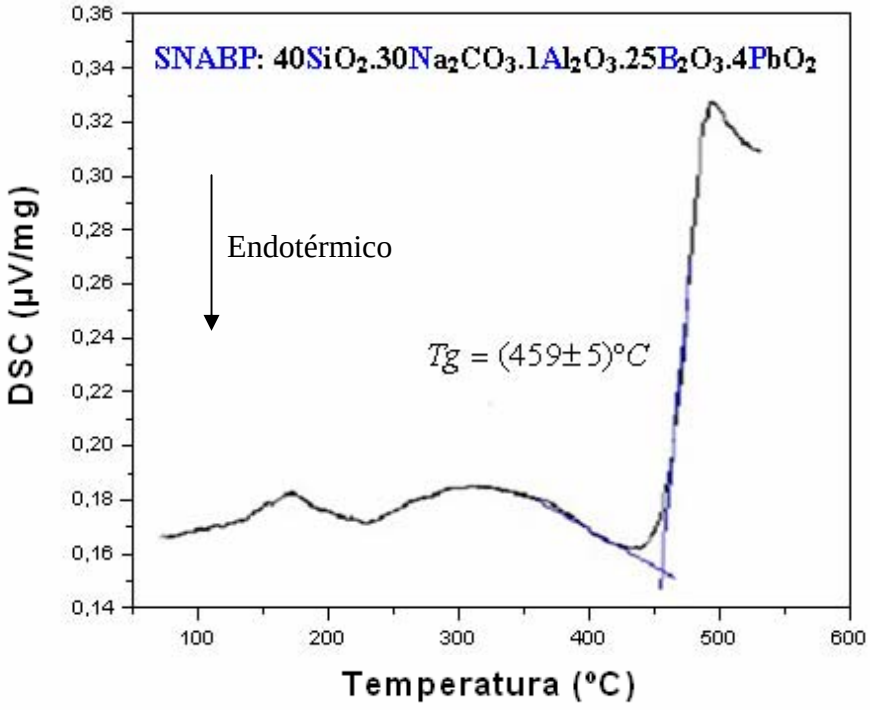


Figura IV.2. Termograma DSC da matriz vítrea SNABP, aquecida a taxa de 20ºC/min.

É necessário se determinar o valor do Tg de cada matriz vítrea, pois em torno desta temperatura serão efetuados os tratamentos térmicos nas amostras dopadas, os quais permitirão o crescimento dos nanocristais de PbS. Obteve-se temperaturas de transição vítrea em torno de $Tg = 482^{o}C$ para SNAB e $Tg = 459^{o}C$ para SNABP, estes valores podem ser considerados, também, para as referidas matrizes quando dopadas com PbS e S *bulks*, respectivamente. Isto devido às concentrações destes dopantes serem, relativamente pequenas para que ocorram mudanças significativas nos valores de Tg e Tf .

IV.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS

A obtenção de um sistema com características típicas de confinamento quântico, é possível através do controle das dimensões das nanoestruturas através dos tratamentos térmicos. Estes permitem a difusão controlada dos íons de Pb^{2+} e S^{2-} na matriz vítrea. Adotou-se as temperaturas 490ºC, 530ºC e 550ºC para a matriz SNAB e 500ºC para a matriz SNABP, como sendo as temperaturas de tratamentos térmicos, baseando-se nos valores de Tg encontrados, Figs. IV.1 e IV.2.

Tratamentos térmicos duplos foram efetuados nas amostras vítreas SNAB dopadas com PbS *bulk,* com o objetivo de diminuir a dispersão de tamanhos dos pontos quânticos formados.

O tratamento térmico duplo consiste basicamente em submeter matriz vítrea a um tratamento à baixa temperatura, próxima de Tg , por um tempo muito longo, com objetivo de formar núcleos e em seguida, submetê-la a uma alta temperatura, por um tempo extremamente curto, para que os núcleos formados cresçam, evitando-se o fenômeno da coalescência [REYNOSO, 1996].

As amostras vítreas de mesma concentração de dopantes foram submetidas a tratamentos térmicos por intervalos de tempos crescentes. Já as amostras dopadas a partir de variadas concentrações, foram tratadas termicamente por intervalos de tempos iguais. Os tratamentos térmicos tiveram como objetivo favorecer o crescimento de pontos quânticos de PbS. As Figs. IV.3, IV.4 e IV.5 mostram as fotografias de algumas amostras vítreas não dopadas, dopadas submetidas ou não a tratamentos térmicos.

(a) (b) (c)

Figura IV.3. Fotografias das amostras vítreas: (a) SNAB , (b) SNAB + 2,0PbS *bulk* (%wt) sem tratamento térmico e (c) SNAB + 2,0PbS *bulk* (%wt) tratada a 530ºC por 10h.

(a) (b) (c)

Figura IV.4. Fotografias das amostras vítreas: (a) SNAB , (b) SNAB + 1,0PbS *bulk* (%wt) sem tratamento térmico e (c) SNAB + 1,0PbS *bulk* (%wt) tratada a 550ºC por 10h.

(a) (b) (c)

Figura IV.5. Fotografias das amostras vítreas: (a) SNABP , (b) SNABP + 1,4S (%wt) sem tratamento térmico e (c) SNABP + 1,4S (%wt) tratada a 500ºC por 8h.

Observa-se nas Figs. IV.3, IV.4 e IV.5, que as matrizes vítreas SNAB e SNABP mostraram-se totalmente transparentes. A amostra SNAB dopada com PbS *bulk*, sem tratamento térmico, Fig. IV.4(b), apresentou coloração amarelada, devido à presença do chumbo. A amostra SNABP dopada com S, sem tratamento térmico, Fig. IV.5(b), apresentou coloração esverdeada, devido à presença do chumbo e possível oxidação de alguns elementos de sua composição química. A mudança de coloração amarelada ou esverdeada para escura, adquirida por todas as amostras após serem submetidas aos tratamentos térmicos apropriados, dá indícios da presença de pontos quânticos de PbS nas matrizes vítreas. Esses nanocristais, a depender do tamanho, podem absorver na faixa de infravermelho próximo.

IV.3. ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓPTICA (AO)

A partir de análises dos espectros de AO é possível acompanhar a cinética de crescimento dos nanocristais semicondutores de PbS. O deslocamento da banda de absorção para comprimentos de ondas maiores (energias menores) dá indícios da formação e crescimento desses pontos quânticos nas matrizes vítreas.

Os espectros de Absorção Óptica da matriz SNAB dopada com xPbS *bulk* (%wt), com x = 1,0; 1,5 e 2,0 são mostrados na Fig. IV.6.

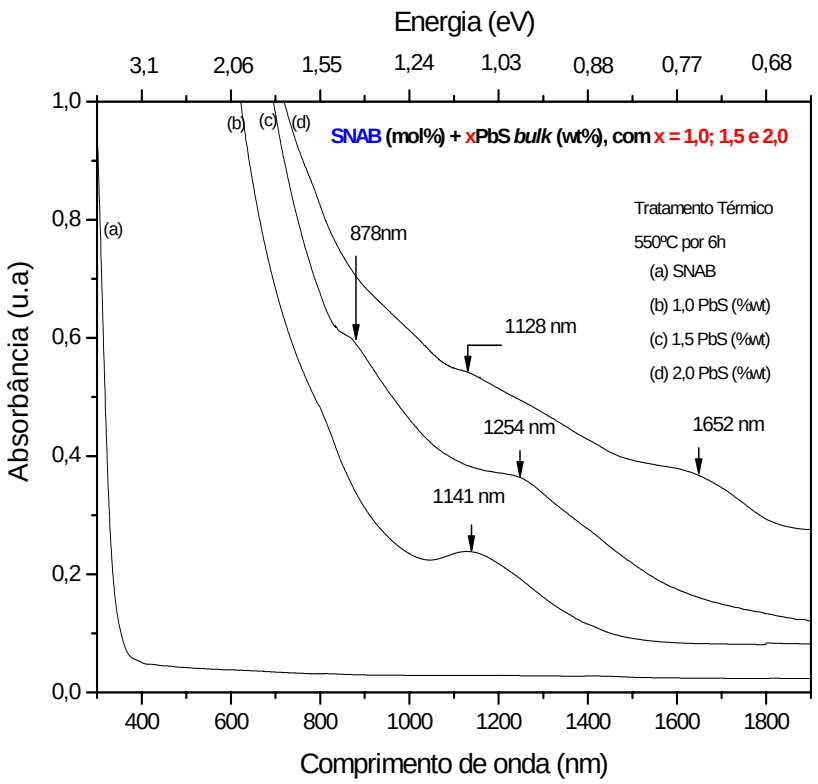


Figura IV.6. Espectros de Absorção Óptica, obtidos à temperatura ambiente, referentes às amostras SNAB (mol%) + xPbS *bulk* (%wt), com x = (a) 0; (b) 1,0; (c) 1,5 e (d) 2,0;.

A matriz vítrea SNAB, Fig. IV.6(a), não apresenta nenhuma banda de AO na região do visível e infravermelho, ou seja, na faixa em que os nanocristais de PbS absorvem, demonstrando que a matriz dopada não formou pontos quânticos dessa natureza. As bandas de Absorção Óptica observadas nas Figs.IV.6(b), IV.6(c) e IV.6(d), devem-se ao surgimento e crescimento dos nanocristais de PbS. Observa-se uma dependência entre a concentração de dopantes e o *gap* dos nanocristais de PbS, para maiores concentrações ocorre a diminuição do *gap*.

As bandas de Absorção Óptica, posicionadas em torno de 1254 nm (0,99 eV) e 878 nm (1,41 eV), Fig. IV.6(c), correspondem respectivamente às transições eletrônicas $1s_h$-$1s_e$ e $1p_h$-$1p_e$. Isso pode ser comprovado pelo cálculo dos níveis de energia não-perturbados para a banda de condução e de valência de pontos quânticos de PbS, utilizando o método *k.p* 4x4 [KANG and WISE, 1997], conforme apresentado na Fig. IV.7.

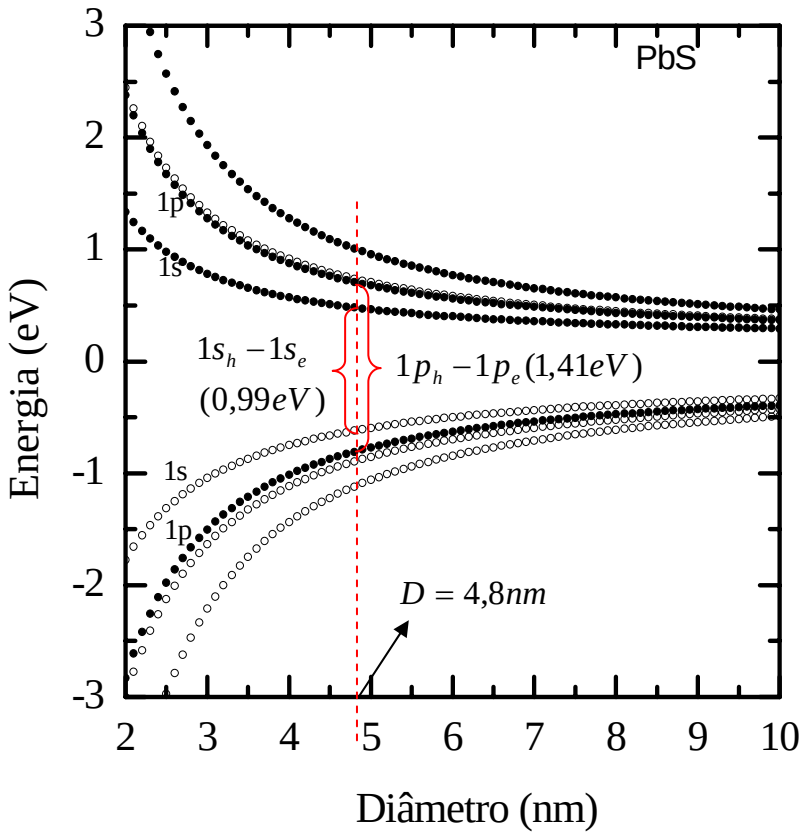


Figura IV.7. Cálculo dos níveis de energia não-perturbados para a banda de condução e de valência de pontos quânticos de PbS [KANG and WISE, 1997] e indicação das transições observadas por AO.

As duas bandas de Absorção Óptica, observadas na Fig. IV.6(c), são referentes a um mesmo tamanho médio de pontos quânticos de PbS, em torno de 4,8 nm, estimado através do cálculo dos níveis de energia para o PbS, Fig.IV.7. As bandas de Absorção Óptica, posicionadas em 1652 nm e 1128 nm, Fig. IV.6(d), também correspondem, respectivamente, às transições eletrônicas $1s_h$-$1s_e$ e $1p_h$-$1p_e$, comprovado pelo método *k.p* 4x4 [KANG and WISE, 1997].

A Fig.IV.8 apresenta os espectros de AO e PL referentes à amostra SNAB (mol%) + 1,5PbS *bulk* (%wt).

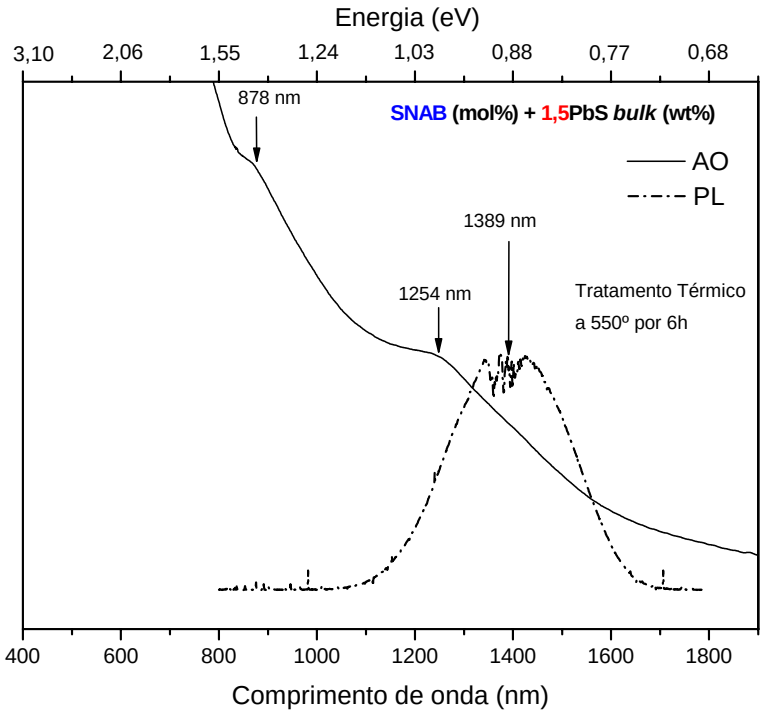


Figura IV.8. Espectros de Absorção Óptica e Fotoluminescência, obtidos à temperatura ambiente, referentes às amostras SNAB (mol%) + 1,5PbS *bulk* (%wt).

Observa-se na Fig. IV.8 uma única banda de Fotoluminescência (PL) correspondente à duas bandas de AO, confirmando a existência de um único grupo de pontos quânticos de PbS, com tamanhos médios em torno de um mesmo valor. Pois, se houvesse dois grupos de nanocristais, então, deveria haver duas bandas de emissão. Não foi possível obter as bandas de Fotoluminescência correspondentes às bandas de Absorção Óptica apresentadas na Fig. IV.6(d), devido à restrição da faixa de detecção do equipamento de PL utilizado, esse opera com boa definição até 1600 nm e espera-se que a respectiva banda de PL esteja posicionada após este valor. Observa-se a presença de uma estrutura na banda de PL, na faixa entre 1350 nm e 1450 nm, esta mesma estrutura é observada em pontos quânticos de PbSe crescidos em colóides, estando associada a defeitos intrínsecos dos sais de chumbo (PbS, PbSe e PbTe) [DU et al, 2002].

As Figs. IV.9 e IV.10 apresentam os espectros de Absorção Óptica das amostras SNAB (mol%) + xPbS *bulk* (%wt), com x = 1,0 e 2,0; em função do tempo de tratamento térmico, a partir de uma concentração fixa de dopante.

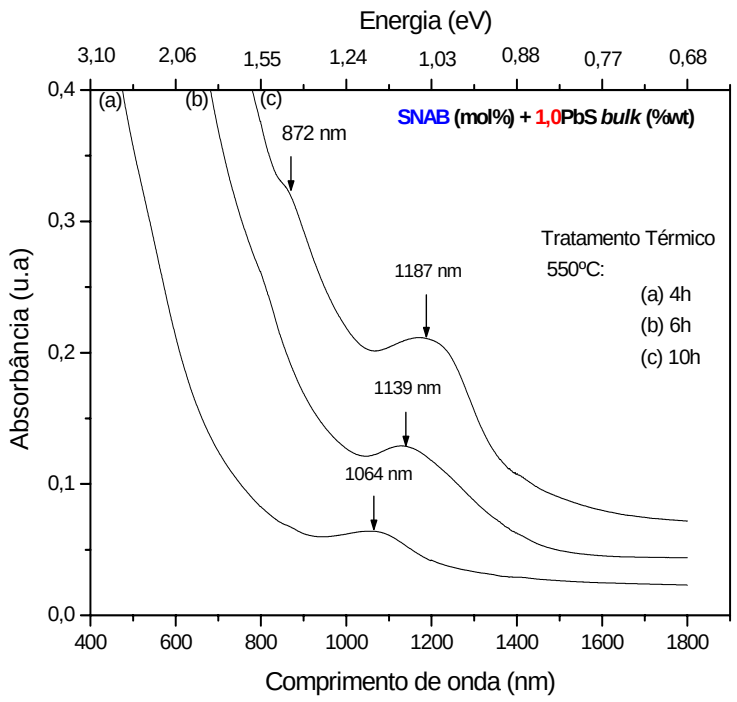


Figura IV.9. Espectros de Absorção Óptica, obtidos à temperatura ambiente, referentes às amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), tratadas a 550ºC por 4, 6 e10h.

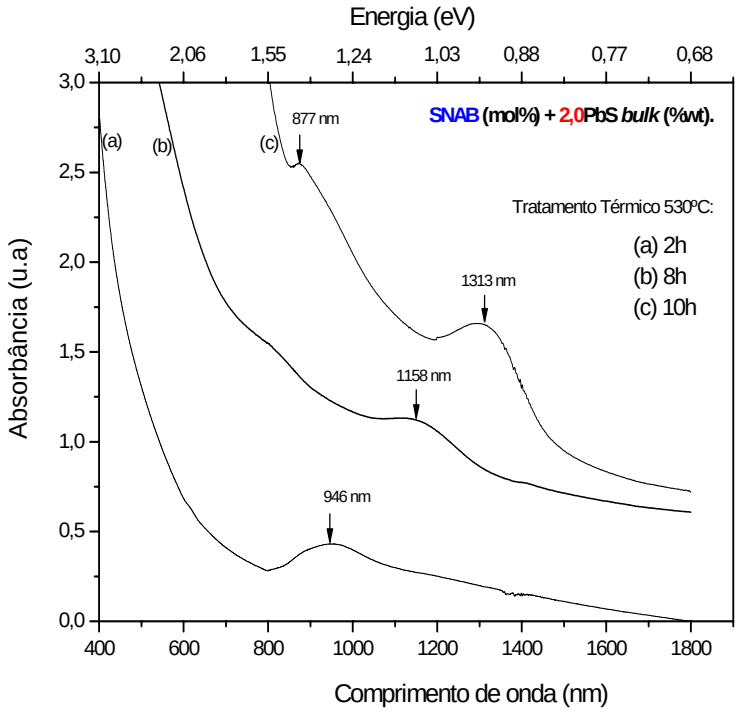


Figura IV.10. Espectros de Absorção Óptica, obtidos à temperatura ambiente, referentes às amostras SNAB (mol%) + 2,0PbS *bulk* (%wt), tratadas a 530ºC por 2, 8 e 10h.

Observa-se nas Figs. IV.9 e IV.10, que com o aumento dos tempos de tratamentos térmicos, ocorre o deslocamento das bandas de Absorção Óptica para comprimento de ondas maiores (energias menores), dando indícios do crescimento de nanocristais de PbS. As bandas de AO, posicionadas em 1187 nm e 872 nm, Fig. IV.9(c), e as centradas em 1313 nm e 877 nm, Fig. IV.10(c), correspondem respectivamente, às transições eletrônicas $1s_h$-$1s_e$ e $1p_h$-$1p_e$, conforme método *k.p* 4x4 [KANG and WISE, 1997]. As temperaturas de 530ºC e 550°C mostraram-se ambas satisfatórias para a realização de tratamentos térmicos nas matrizes SNAB dopadas com PbS *bulk*. As bandas de AO referentes aos pontos quânticos de PbS, crescidos utilizando a Metodologia A, apresentaram-se largas e pouco definidas espectralmente. O que dá indícios de grande dispersão de tamanhos dos pontos quânticos crescidos por esta metodologia. Com o objetivo de tentar melhorar a resolução das bandas de AO, submeteu-se algumas amostras obtidas pela Metodologia A a tratamento térmico duplo.

A Fig.IV.11 apresenta os espectros de AO referentes às amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), as quais foram submetidas a tratamento térmico duplo.

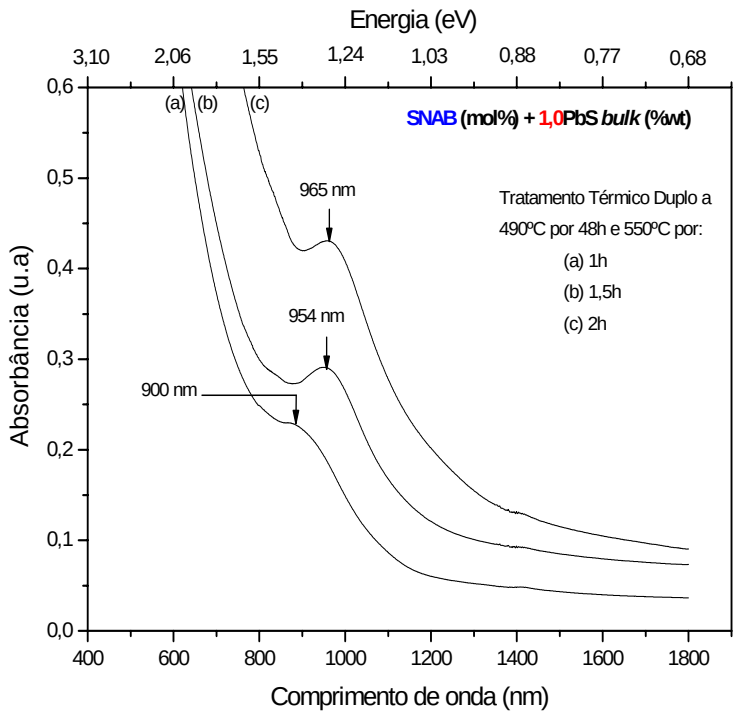


Figura IV.11. Espectros de Absorção Óptica, obtidos à temperatura ambiente, referentes às amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), submetidas a tratamento térmico duplo.

O tratamento térmico duplo ao qual as amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), Fig. IV.11, foram submetidas, ocorreu em duas etapas: 1ª) as amostras foram tratadas a 490ºC durante 48 horas e 2ª) tratadas a 550ºC por (a) 1h, (b) 1,5h e (c) 2h. A temperatura e o intervalo de tempo da 1ª etapa foram escolhidos para que ocorresse uma mínima taxa de crescimento das nanoestruturas de PbS, assegurando a ocorrência da nucleação homogênea destas nanoestruturas. A 2ª etapa foi efetuada em intervalos de tempos curtos, em uma temperatura abaixo do amolecimento do vidro e bem acima de Tg , para que ocorresse preferencialmente o crescimento das nanoestruturas de PbS. Como formam-se muitos núcleos neste tipo de tratamento térmico, espera-se que ocorra uma pequena dispersão de tamanhos dos nanocristais crescidos.

Observa-se na Fig. IV.11 bandas de AO bem mais resolvidas que as apresentadas na Fig. IV.9, todas referentes às amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), porém submetidas a tratamentos térmicos diferentes. Confirmando então que o tratamento térmico duplo possibilita uma diminuição da dispersão de tamanhos dos pontos quânticos.

Observa-se que ao aumentar a concentração de dopantes, Fig. IV.6, e/ou tempo de tratamento térmico, Figs. IV.9, IV.10, IV.11, aumenta-se a intensidade das bandas de AO. Isto indica maior densidade de pontos quânticos de PbS formados na matriz vítrea

A seguir são apresentados os espectros de AO referentes aos pontos quânticos de PbS crescidos pela Metodologia B.

A Fig. IV.12 apresenta os espectros de Absorção Óptica das amostras SNABP dopadas com S em diferentes concentrações e tratadas termicamente por intervalo de tempo fixo.

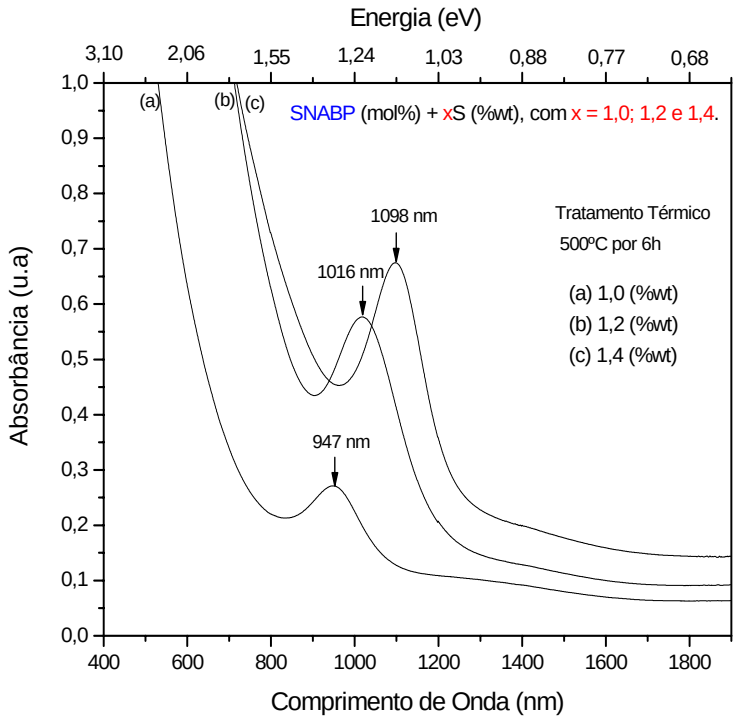


Figura IV.12. Espectros de Absorção Óptica, obtidos à temperatura ambiente, referentes às amostras SNABP (mol%) + xS (%wt), com x = (a) 1,0; (b) 1,2; (c) 1,4. Tratadas a 500ºC por 6h.

Observa-se na Fig. IV.12 que as bandas de AO deslocam-se para comprimentos de ondas maiores (energias menores) com o aumento da concentração de dopante. Evidenciando, novamente, a dependência entre o tamanho dos pontos quânticos de PbS e a concentração de dopantes. As bandas de AO referentes aos pontos quânticos de PbS crescidos utilizando a Metodologia B mostram-se bem mais definidas que as obtidas a partir dos pontos quânticos crescidos pela Metodologia A, até mesmo quando efetuado tratamento térmico duplo em amostras obtidas por esta última metodologia. Este fato pode ser atribuído à adição do S puro como dopante, ao invés do PbS *bulk*. O PbS *bulk* necessita ser dissociado em Pb^{2+} e S^{2-} para então ter seus íons difundidos e possibilitar a formação dos pontos quânticos de PbS. Então, não ocorrendo a dissociação completa e homogênea do PbS *bulk* existirão estruturas PbS de diferentes tamanhos presentes na matriz vítrea, o que aumenta a dispersão de tamanhos dos pontos quânticos de PbS.

As Figs. IV.13 e IV.14 apresentam os espectros de AO das amostras SNABP dopadas com concentração fixa de S *bulk* e submetidas a tratamentos térmicos por intervalos de tempos crescentes.

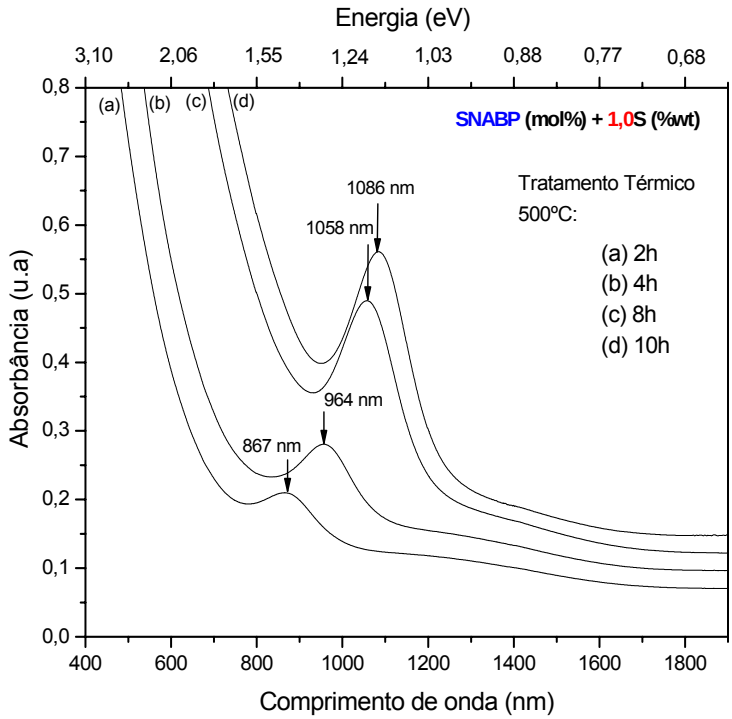


Figura IV.13. Espectros de Absorção Óptica, obtidos à temperatura ambiente, referentes às amostras SNABP (mol%) + 1,0S (%wt), tratadas a 500ºC por (a) 2h, (b) 4h, (c) 8h e (d) 10h.

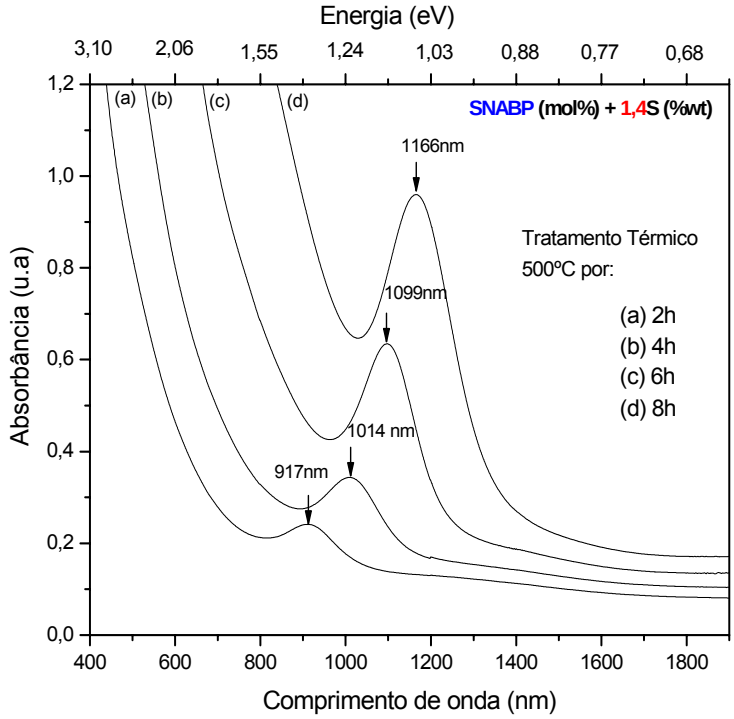


Figura IV.14. Espectros de Absorção Óptica, obtidos à temperatura ambiente, referentes às amostras SNABP (mol%) + 1,4S (%wt), tratadas a 500ºC por (a) 2h, (b) 4h, (c) 6h e (d) 8h.

Observa-se novamente bandas de AO bem resolvidas nas Figs. IV.13 e IV.14, o que confirma uma maior facilidade para formar e crescer de forma homogênea pontos quânticos de PbS seguindo a Metodologia B. Observa-se aumento da intensidade das bandas de AO, referentes às amostras SNABP dopadas com S, à medida que se aumenta tanto a concentração de dopantes quanto o tempo de tratamento térmico, indicando aumento na densidade de pontos quânticos de PbS formados.

IV.4. DISPERSÃO DE TAMANHOS DOS PONTOS QUÂNTICOS DE PbS.

A dispersão de tamanhos de nanocristais pode ser determinada a partir dos espectros de absorção óptica, conforme apresentado na seção II.10. A largura à meia altura, *W,* da banda de AO é estimada através de ajuste gaussiano e $\hbar\omega$ é o valor de energia correspondente à posição da referida banda no eixo da abscissa.

A seguir, na Fig.IV.15, é apresentado, com efeito de ilustração, um dos ajustes gaussianos feitos para estimar *W*.

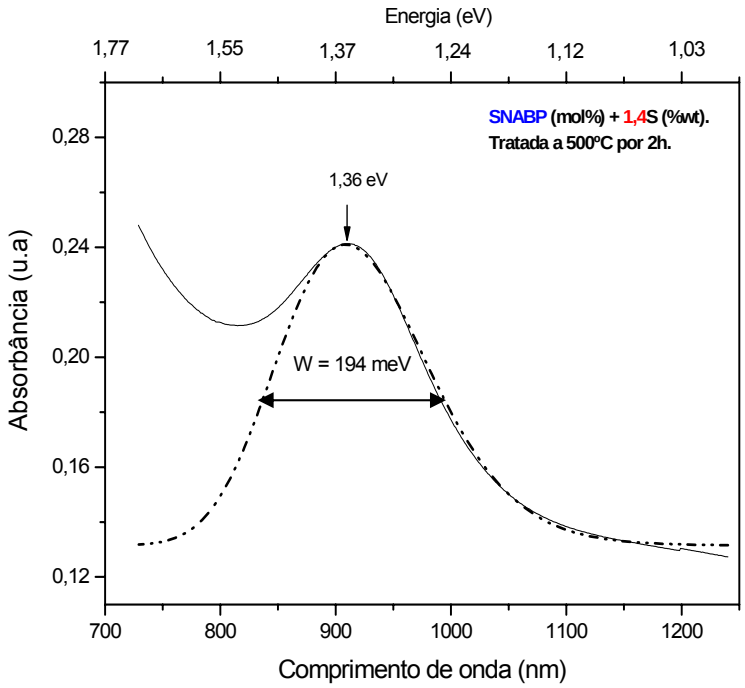


Figura IV.15. Representação do ajuste gaussiano (linha tracejada) referente ao espectro de Absorção Óptica da amostra SNABP (mol%) + 1,4S (%wt).

Na Fig. IV.15 a banda de AO está centrada em 1,36 eV e a largura à meia altura desta, estimada pelo ajuste gaussiano, é de *W* = 194 meV. Com base nestes parâmetros, aplicando a Eq. II.69 e sendo $Eg_{(PbS)}$ = 0,41 eV a 300 K, obtém-se uma dispersão de tamanho de ξ_{PbS} = 3,9 %. Portanto, seguindo a metodologia de Wu et al, [1987], determinou-se as dispersões de tamanhos dos pontos quânticos de PbS, considerando $Eg_{(PbS)}$ = 0,41 eV a 300 K. Os tamanhos dos diâmetros médios dos pontos quânticos de PbS crescidos nas matrizes SNAB e SNABP, foram estimados teoricamente, utilizando o modelo da função envelope de quatro bandas ($\vec{k}.\vec{p}$ 4x4) [KANG and WISE, 1997].

A Tab. IV.1 apresenta os parâmetros relacionados aos pontos quânticos de PbS, tais como: concentração de dopante, posição do pico de AO, largura à meia altura da banda de Absorção Óptica, tamanho médio e dispersão de tamanhos dos pontos quânticos crescidos nas matrizes vítreas SNAB dopadas com PbS *bulk.*

Tabela IV.1. Parâmetros característicos de pontos quânticos de PbS crescidos nas amostras SNAB (mol%) + xPbS *bulk* (%wt), com x = 1,0 e 2,0.

SNAB: $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.29B_2O_3$ (mol%) + xPbS *bulk* (%wt)					
x	Tratamento Térmico	Posição Pico AO (eV)	*W* (meV)	ξ (%)	PQ (nm) - $\vec{k}.\vec{p}(4\times4)$ -
1,0	550 ºC/4h	1,16	170	5,3	4,0
1,0	550 ºC/6h	1,09	158	5,7	4,3
1,0	550 ºC/10h	1,04	189	7,5	4,3
2,0	530 ºC/2h	1,31	218	6,0	3,5
2,0	530 ºC/8h	1,07	160	6,0	4,3
2,0	530 ºC/10h	0,94	132	6,2	5,0

A Fig. IV.16 apresenta graficamente a relação entre a dispersão de tamanhos dos pontos quânticos de PbS crescidos na matriz vítrea SNAB e o tempo de tratamento térmico, conforme dados Tab. IV.1.

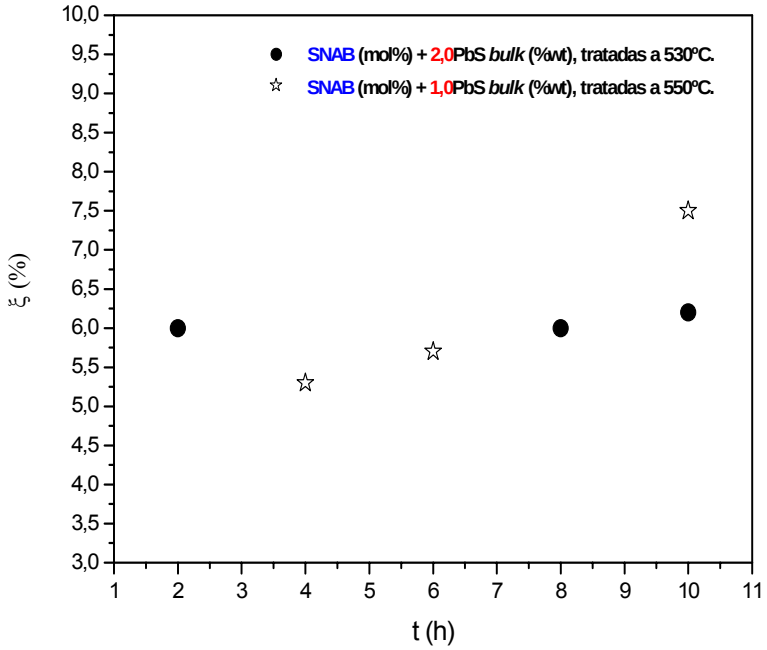


Figura IV.16. Dispersão de tamanhos dos pontos quânticos de PbS crescidos nas amostras SNAB (mol%) + xPbS *bulk* (%wt), com x = 1,0 e 2,0.

Observa-se na Fig. IV.16, que as amostras tratadas 550ºC apresentam uma maior variação da dispersão de tamanhos $\Delta\xi_{550^{o}C} = 7{,}5\% - 5{,}3\% = 2{,}2\%$ em relação às amostras tratadas a 530ºC, $\Delta\xi_{530^{o}C} = 6{,}2\% - 6{,}0\% = 0{,}2\%$, conseqüente do crescimento competitivo dos nanocristais. Esse se torna maior em altas temperaturas de tratamento, devido ao aumento na mobilidade dos íons. Neste processo ocorre uma competição em que os nanocristais maiores crescem a partir dos menores, e leva a uma distribuição de tamanhos assimétrica [ZARZYCKY, 1991].

A Tab. IV.2 apresenta os parâmetros relacionados aos pontos quânticos de PbS, tais como: concentração de dopante, posição da banda de AO, largura à meia altura da banda de Absorção Óptica, dispersão de tamanhos e tamanho médio dos pontos quânticos crescidos nas matrizes vítreas SNAB dopadas com PbS *bulk,* submetidas a tratamentos térmico duplos.

Tabela IV.2. Parâmetros característicos de pontos quânticos de PbS crescidos nas amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS (%wt), submetidas a tratamentos térmicos duplos.

SNAB: $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.29B_2O_3$ (mol%) + xPbS (%wt)						
x	1º Tratamento Térmico	2º Tratamento Térmico	Posição Pico AO (eV)	*W* (meV)	ξ (%)	PQ (nm) - $\vec{k}.\vec{p}(4\times4)$ -
1,0	490º/48h	550ºC/1h	1,37	215	5,6	3,4
1,0	490º/48h	550ºC/1,5h	1,30	129	3,6	3,5
1,0	490º/48h	550ºC/2h	1,28	138	3,9	3,6

Ao realizar o crescimento dos pontos quânticos utilizando tratamento térmico simples a 530ºC e 550ºC por intervalos de tempos crescentes ocorreram de forma simultânea tanto a nucleação quanto o crescimento desses pontos. Isto possibilitou grande dispersão de tamanhos (ξ) desses pontos formados, uma maneira satisfatória para diminuir a ξ é realizar tratamentos térmicos duplos.

A Fig. IV.17 apresenta graficamente a relação entre a dispersão de tamanhos (ξ) e o tamanho médio dos pontos quânticos de PbS formados a partir de tratamentos térmicos duplos.

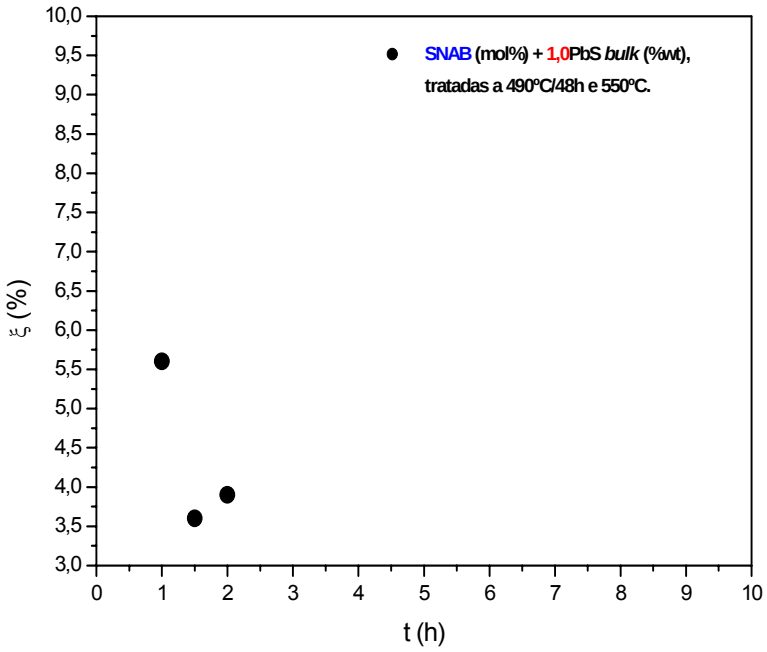


Figura IV.17. Dispersão de tamanhos dos pontos quânticos de PbS crescidos nas amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), submetidas a tratamento térmico duplo a 490ºC por 48h e 550ºC por: 1h; 1,5h e 2h.

Observa-se na Fig. IV.17 uma menor dispersão de tamanhos, ξ = 3,9% a 5,6%, das amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), quando submetidas a tratamentos térmicos duplos, comparando-se à dispersão, ξ = 5,3% a 7,5%, das amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), submetidas a tratamentos térmicos simples, Fig. IV.16. Quanto menor a dispersão de tamanho, ξ, dos pontos quânticos, melhor a resolução da banda de AO [WU et al, 1987].

A Tab. IV.3 apresenta os parâmetros relacionados aos pontos quânticos de PbS, tais como: concentração de dopante, posição da banda de AO, largura à meia altura da banda de Absorção Óptica, dispersão de tamanho e tamanho médio dos pontos quânticos crescidos nas matrizes vítreas SNABP submetidas a tratamentos térmicos simples.

Tabela IV.3. Parâmetros característicos de pontos quânticos de PbS crescidos na matriz SNABP (mol%) + xS (%wt), com x = 1,0 e 1,4.

SNABP: $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.25B_2O_3.4PbO_2$ (mol%) + xS (%wt)					
x	Tratamento Térmico	Posição do Pico AO (eV)	*W* (meV)	ξ (%)	PQ (nm) - $\vec{k}.\vec{p}(4\times4)$ -
1,0	500ºC/2h	1,43	194	4,7	3,3
1,0	500ºC/4h	1,28	142	4,0	3,6
1,0	500ºC/8h	1,17	131	4,2	3,9
1,0	500ºC/10h	1,14	109	3,7	4,1
1,4	500ºC/2h	1,35	149	3,9	3,4
1,4	500ºC/4h	1,22	144	4,4	3,8
1,4	500ºC/6h	1,13	115	3,9	4,1
1,4	500ºC/8h	1,03	133	5,7	4,4

A Fig. IV.18 apresenta graficamente a relação entre a dispersão de tamanhos (ξ) e o tamanho médio dos pontos quânticos de PbS formados na matriz SNABP Metodologia B, a partir de tratamentos térmicos simples.

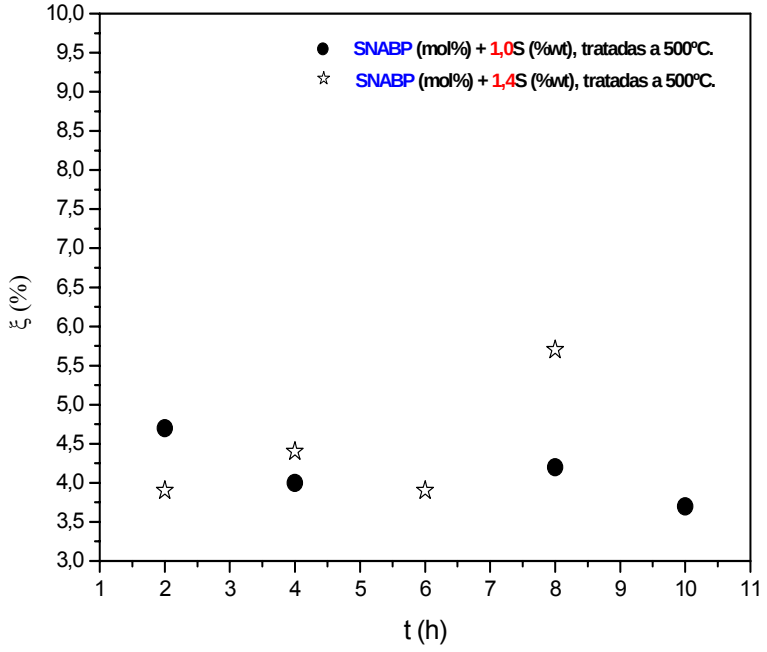


Figura IV.18. Dispersão de tamanhos dos pontos quânticos de PbS crescidos nas amostras SNABP (mol%) + xS (%wt), com x = 1,0 e 1,4.

Obteve-se uma variação da dispersão de tamanhos dos pontos quânticos de PbS de ξ = 4,0% a 4,7% , para as amostras dopadas com 1,0S (%wt), e de ξ = 3,9% a 5,7%, para as amostras dopadas com 1,4S (%wt), crescidos a 500ºC entre tempos de 2h a 8h, Fig. IV.18. Observa-se maior dispersão de tamanhos para as amostras dopadas em maior concentração. Sabe-se que quanto maior a concentração de dopantes, maior o tamanho médio dos pontos quânticos formados, conforme observado nas Figs. IV.6 e IV.12. A dispersão de tamanhos ξ aumenta com o aumento do tamanho médio do ponto quântico [WU et al, 1987].

As Tabs. IV.4 e IV.5 apresentam os parâmetros relacionados aos pontos quânticos de PbS, tais como concentração de dopante, posição da banda de AO, largura à meia altura da banda de Absorção Óptica, dispersão de tamanho e tamanho médio dos pontos quânticos crescidos nas matrizes vítreas SNAB e SNABP dopadas com diferentes concentrações de PbS *bulk* e S, respectivamente.

Tabela IV.4. Parâmetros característicos de pontos quânticos de PbS crescidos nas amostras SNAB (mol%) + xPbS *bulk* (%wt), com x = 1,0; 1,5 e 2,0.

SNAB: $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.29B_2O_3$ (mol%) + xPbS *bulk* (%wt)					
x	Tratamento Térmico	Posição do Pico AO (eV)	*W* (meV)	ξ (%)	PQ (nm) - $\vec{k}.\vec{p}(4\times4)$ -
1,0	550ºC/6h	1,09	158	5,7	4,3
1,5	550ºC /6h	0,99	182	7,8	4,8
2,0	550ºC /6h	0,75	98	7,2	6,6

Tabela IV.5. Parâmetros característicos de pontos quânticos de PbS crescidos nas amostras SNABP (mol%) + xS (%wt), com x = 1,0; 1,2 e 1,4.

SNABP: $40SiO_2.30Na_2CO_3.1Al_2O_3.25B_2O_3.4PbO_2$ (mol%) + xS (%wt)					
x	Tratamento Térmico	Posição do Pico AO (eV)	*W* (meV)	ξ (%)	PQ (nm) - $\vec{k}.\vec{p}(4\times4)$ -
1,0	500ºC/6h	1,31	131	3,6	3,5
1,2	500ºC /6h	1,22	152	4,7	3,8
1,4	500ºC /6h	1,13	115	4,0	4,1

Pode-se confirmar ao observar as Tabs. IV.1 a IV.5 que a ξ é maior para pontos quânticos maiores, quando as bandas de AO possuem mesma largura à meia altura, W.

A Fig. IV.19 apresenta graficamente a relação entre a dispersão de tamanhos (ξ) e o tamanho médio dos pontos quânticos de PbS formados nas matrizes SNAB e SNABP dopadas em diferentes concentrações de PbS *bulk* e S, respectivamente, e submetidas a tratamentos térmicos iguais, conforme dados apresentados nas Tabs. IV.4 e IV.5.

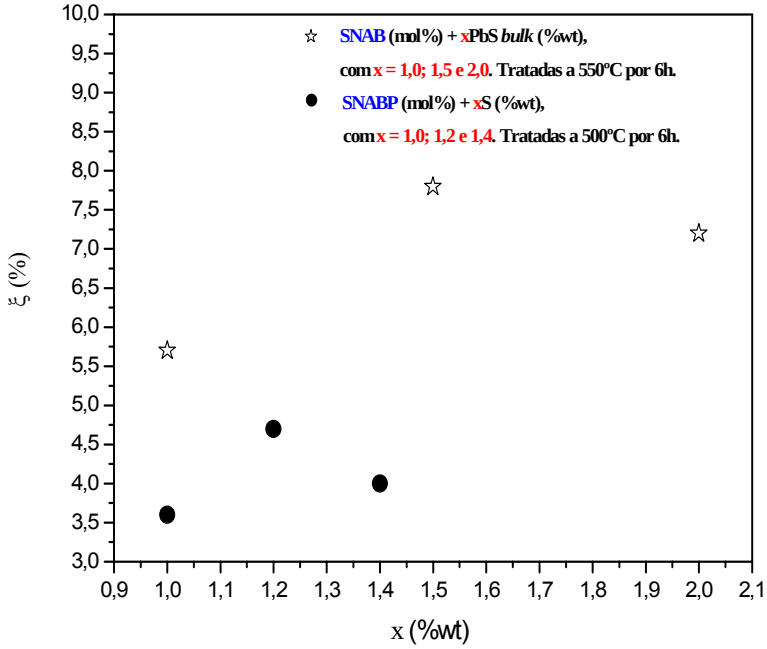


Figura IV.19. Dispersão de tamanhos dos pontos quânticos de PbS crescidos em SNAB (mol%) + xPbS *bulk* (%wt), com x = 1,0; 1,5 e 2,0 e SNABP (mol%) + xS (%wt), com x = 1,0; 1,2 e 1,4.

Observa-se na Fig. IV.19 menores valores de ξ para pontos quânticos de PbS crescidos na matriz vítrea SNABP dopada com S, o que indica bandas de AO com melhor resolução. A amostra SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt) apresenta ξ = 5,7%, valor este superior a ξ = 3,6%, referente à amostra SNABP (mol%) + 1,0S (%wt). Esta maior dispersão pode ser atribuída a não dissociação completa e homogênea do PbS *bulk* adicionado às matrizes.

IV.5. ANÁLISE DO *GAP* DOS PONTOS QUÂNTICOS DE PbS EM FUNÇÃO DOS TEMPOS DE TRATAMENTOS TÉRMICOS E CONCENTRAÇÕES DE DOPANTES

A diferença de energia entre o último estado ocupado na banda de valência e o primeiro estado desocupado na banda de condução, é chamada de *gap*, o qual serve como parâmetro para classificação dos sólidos em: condutores, semicondutores e isolantes [GAPONENKO, 1998].

Sabe-se que o *gap* do PbS *bulk* é igual a 0,41 eV a 300K e que um material ao ser confinado quanticamente tem seu *gap* aumentado em valor [KLIMOV, 2003].

A Fig. IV.20 representa a relação entre o *gap* (Eg) dos pontos quânticos de PbS crescidos pela Metodologia A, e os tempos de tratamentos térmicos efetuados.

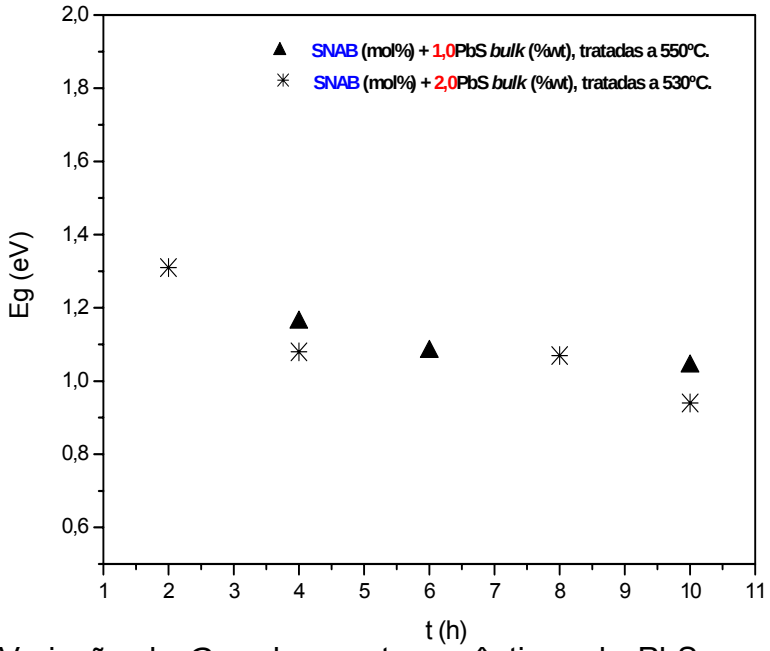


Figura IV.20. Variação do *Gap* dos pontos quânticos de PbS crescidos em SNAB (mol%) + xPbS *bulk* (%wt), com x = 1,0 e 2,0.

A Fig. IV.21 representa a relação entre o *gap* dos pontos quânticos de PbS crescidos pela Metodologia A e os tempos da 2ª etapa do tratamento térmico duplo.

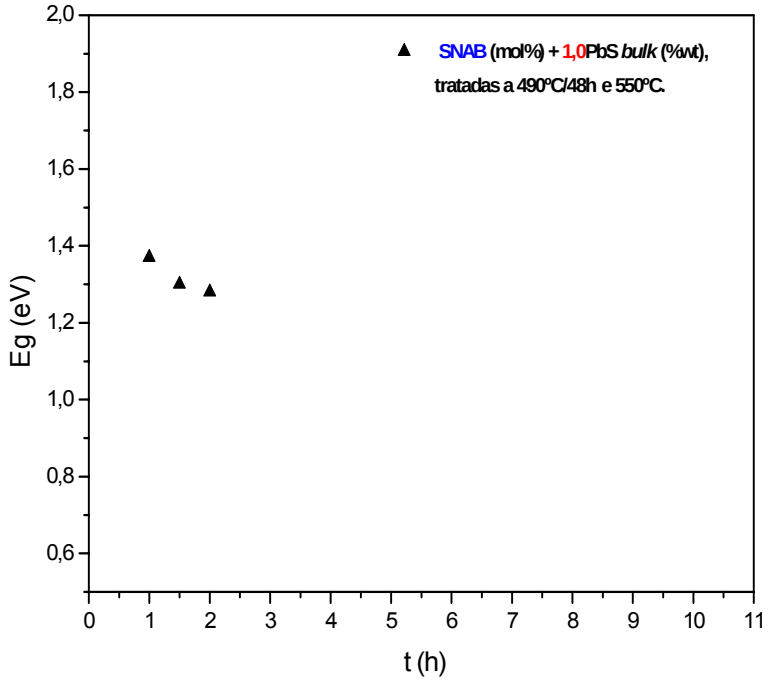


Figura IV.21. Variação do *Gap* dos pontos quânticos de PbS crescidos em SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt).

Observa-se, nas Figs. IV.20 e IV.21, que o *gap* diminui à medida que se aumenta o tempo de tratamento térmico. Confirmando que quanto maior o tamanho do ponto quântico, menor é o seu *gap*, sendo que este atinge valor mínimo na forma *bulk.*

A Fig. IV.22 representa graficamente a relação entre o *gap* dos pontos quânticos de PbS crescidos pela Metodologia B; e os intervalos de tempos crescentes de tratamento térmico simples.

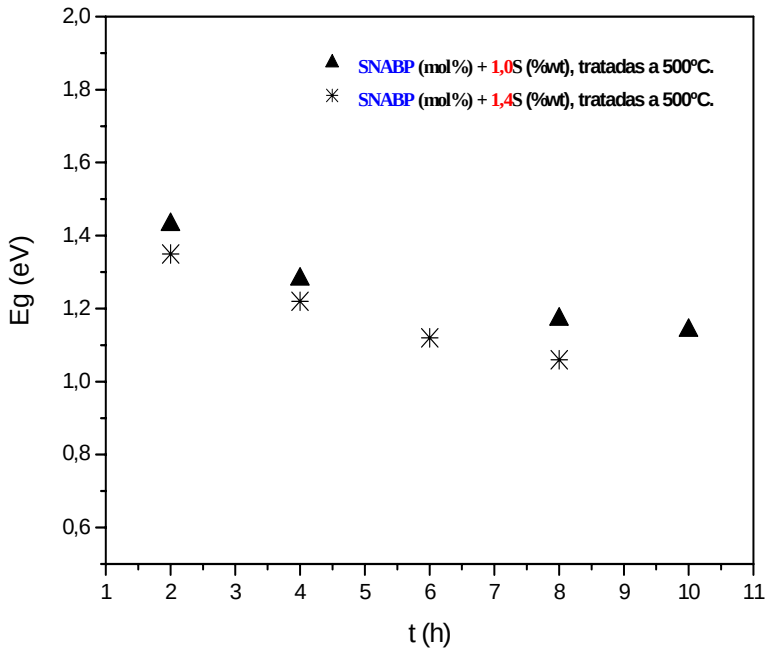


Figura IV.22. Variação do *Gap* dos pontos quânticos de PbS crescidos em SNABP (mol%) + xS (%wt), com x= 1,0 e 1,4. Tratadas a 500ºC por 2h, 4h, 6h, 8h e 10h.

Observa-se na Fig. IV.22 novamente a diminuição do *gap* em função do aumento do tempo de tratamento térmico. Observa-se também que, as amostras com maior concentração de dopantes apresentam menores valores de *gap* em relação às dopadas em menor quantidade. Este comportamento era esperado, pois quanto maior a concentração de dopantes, maior o tamanho dos pontos quânticos formados.

A Fig. IV.23 representa graficamente a relação entre o *gap* dos pontos quânticos de PbS crescidos nas amostras SNAB e SNABP e suas respectivas concentrações de dopante PbS *bulk* e S

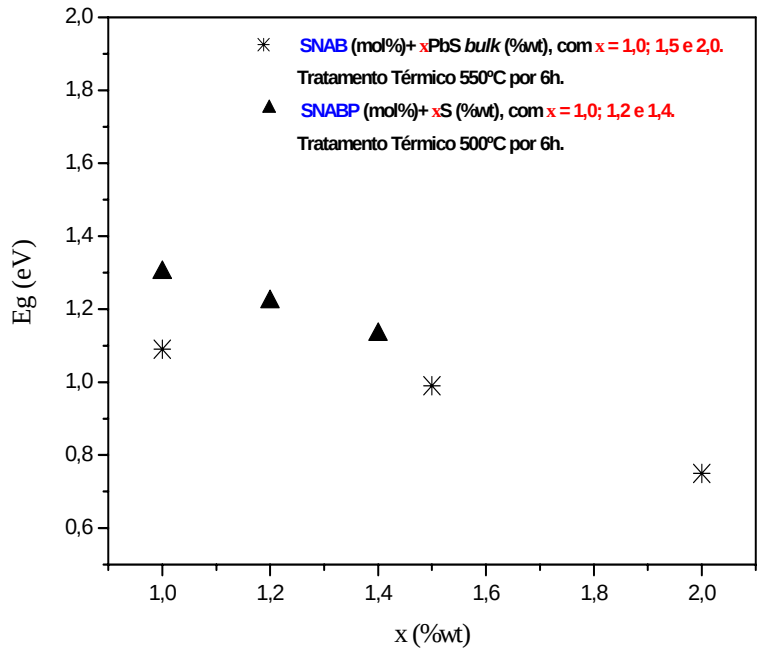


Figura IV.23. Variação do *Gap* dos pontos quânticos de PbS crescidos em SNAB (mol%) + xPbS *bulk* (%wt), com x = 1,0; 1,5 e 2,0, e em SNABP (mol%) + xS (%wt), com x = 1,0; 1,2 e 1,4.

Observa-se na Fig. IV.23, que o valor do *Gap* diminui com o aumento da concentração de dopantes para amostras tratadas termicamente de forma igual. Isso confirma que maiores concentrações de dopantes permitem a formação de pontos quânticos de PbS maiores. Isso ocorre, devido à maior proximidade entre os íons de Pb^{2+} e S^{2-} em amostras mais concentradas, aumentando a formação e o crescimento dos pontos quânticos nessas amostras. Observa-se maiores valores de *gap,* ou seja, maior confinamento quântico dos pontos quânticos de PbS, utilizando a matriz SNABP dopada com S, então a Metodologia B, permite um controle melhor do *gap* dos pontos quânticos.

IV.6. ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

Espectros de Fotoluminescência de pontos quânticos de PbS foram obtidos para as amostras SNAB dopadas com PbS *bulk* e SNABP dopadas com S, todas as medidas de PL foram efetuadas a 300 K. Devido à imprecisão dos resultados referentes às intensidades das bandas de PL, obtidos pela medida de Fotoluminescência, todas as referidas bandas foram normalizadas para uma mesma altura.

A Fig. IV.24 apresenta os espectros PL das amostras SNAB dopadas com PbS *bulk* em diferentes concentrações.

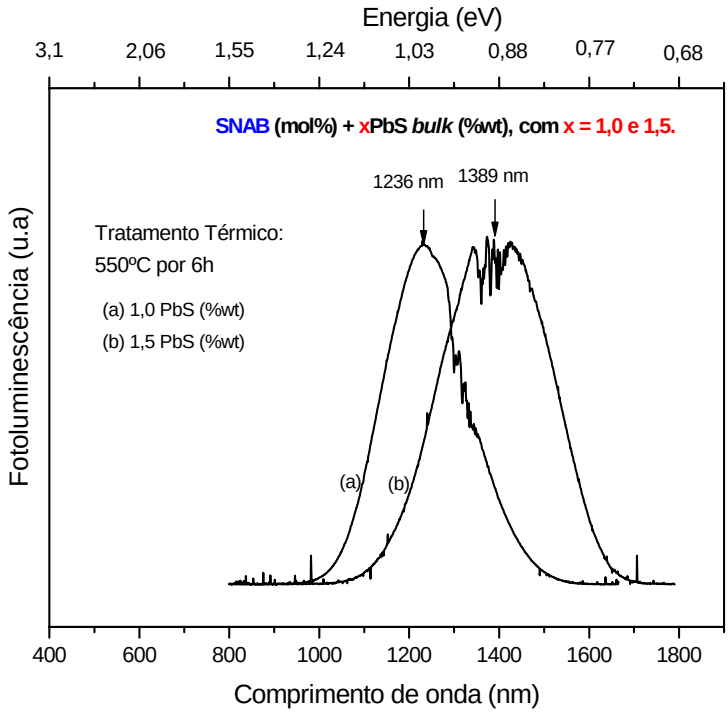


Figura IV.24. Espectros de Fotoluminescência, obtidos à temperatura ambiente, referentes às amostras SNAB (mol%) + xPbS *bulk* (%wt), com x = (a) 1,0 e (b) 1,5. Utilizando a linha 514 nm de um laser de íons de argônio.

Observa-se na Fig. IV.24 que as bandas de PL deslocam para maiores comprimentos de ondas com o aumento da concentração de dopante PbS *bulk*. Conforme era esperado, pois o tamanho médio dos pontos quânticos está relacionado à concentração de dopantes.

A Fig.IV.25 apresenta os espectros PL referentes às amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), submetidas a tratamentos térmicos simples.

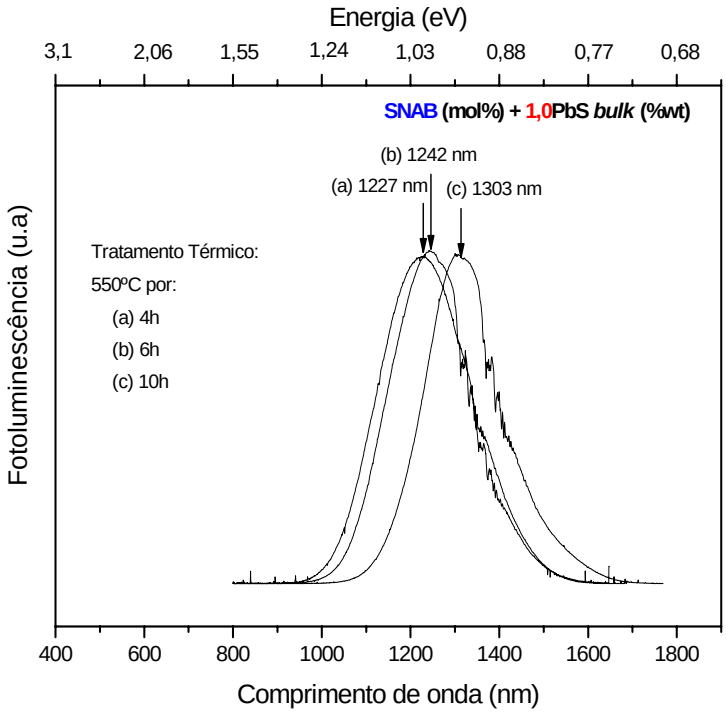


Figura IV.25. Espectros de Fotoluminescência, obtidos à temperatura ambiente, referentes às SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), utilizando a linha 514 nm de um laser de íons de argônio.

Observa-se na Fig. IV.25 uma estrutura presente nas bandas de PL, dentro da faixa 1350 nm e 1450 nm e o respectivo deslocamento das bandas para energias menores em função do aumento do tempo de tratamento térmico, o que indica crescimento dos nanocristais.

A Fig.IV.26 apresenta os espectros PL referentes às amostras SNAB (mol%) + 2,0PbS *bulk,* submetidas a tratamentos térmicos simples.

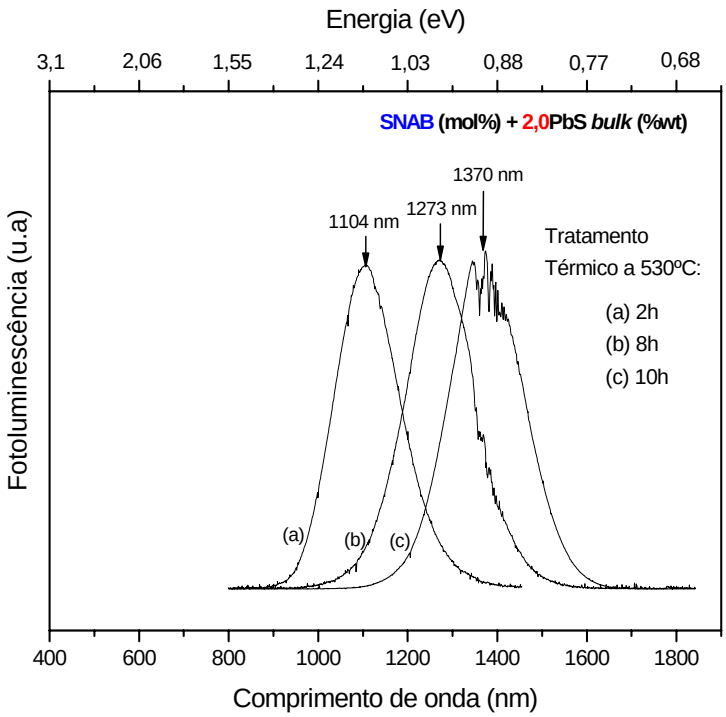


Figura IV.26. Espectros de Fotoluminescência, obtidos à temperatura ambiente, referentes às SNAB (mol%) + 2,0PbS *bulk* (%wt), utilizando a linha 514 nm de um laser de íons de argônio

Observa-se na Fig.IV.26 que bandas de PL apresentam melhor resolução em relação às bandas de PL apresentadas na Fig.IV.25, este fato pode ser atribuído a menor temperatura de tratamento térmico, 530ºC ao invés de 550ºC, diminuindo o crescimento competitivo. Observa-se também, a dependência entre o deslocamento das bandas de PL e os intervalos de tempo de tratamentos térmicos efetuados, ou seja, a banda de PL desloca-se mais entre 2h e 8h, Fig IV.26(a) e IV.26(b), do que entre 8h e 10h, Fig IV.26(b) e IV.26(c). Confirma-se menor crescimento do tamanho médio dos pontos quânticos de PbS para o intervalo de tempo menor.

A Fig.IV.27 apresenta os espectros PL referentes às amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), submetidas a tratamentos térmicos duplos.

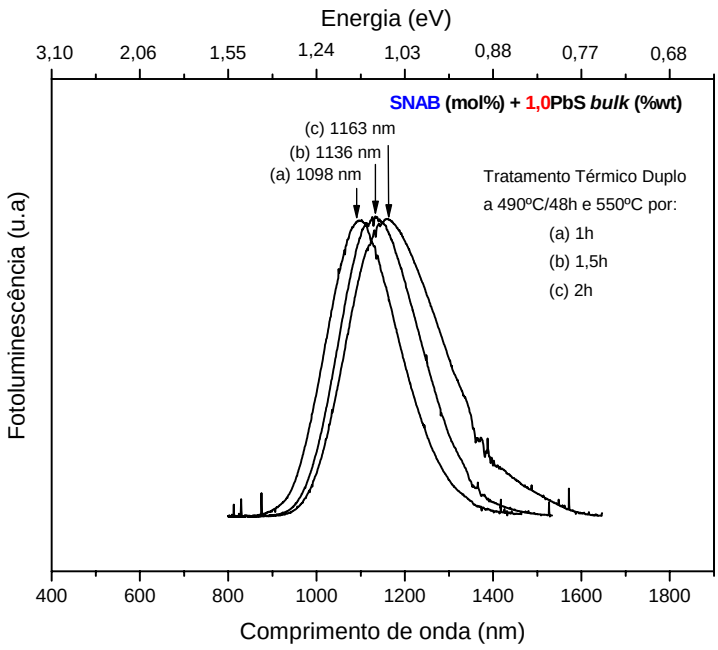


Figura IV.27. Espectros de Fotoluminescência, obtidos à temperatura ambiente, referentes às SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt), utilizando a linha 514 nm de um laser de íons argônio. Estas amostras foram submetidas a tratamento térmico duplo.

Observa-se na Fig. IV.27, bandas de PL bem resolvidas, confirmando que o tratamento térmico duplo possibilita uma diminuição da dispersão de tamanhos dos pontos quânticos. A temperatura de 490ºC utilizada na primeira etapa de tratamento térmico duplo possibilitou a nucleação, e a segunda temperatura 550ºC permitiu o crescimento dos nanocristais. Observa-se pequeno deslocamento entre as bandas de PL, devido ao curto intervalo de tempo da 2ª etapa do tratamento térmico duplo.

A Fig. IV.28 apresenta os espectros de PL das amostras SNABP (mol%) + xS (%wt), com x = 1,0; 1,2 e 1,4.

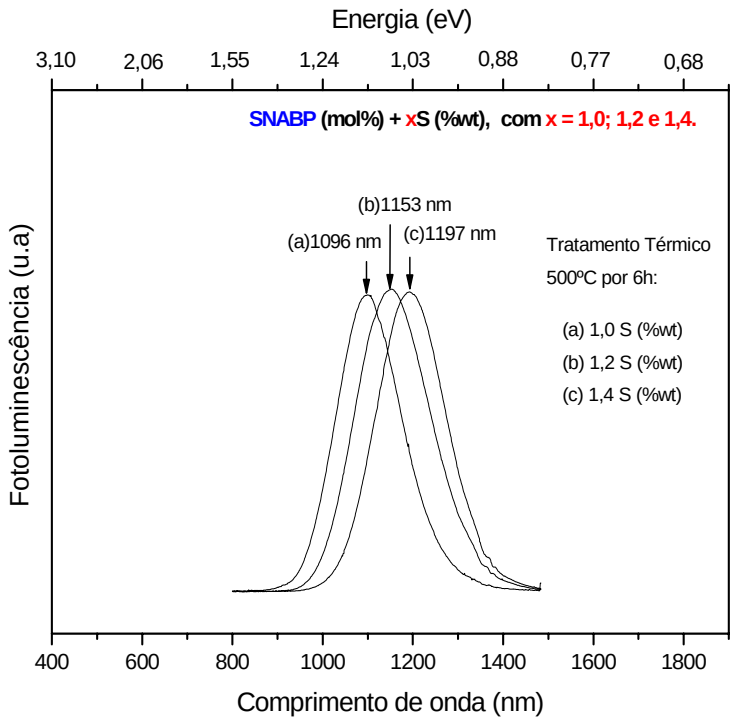


Figura IV.28. Espectros de Fotoluminescência, obtidos à temperatura ambiente, referentes às SNABP(mol%) + xS (%wt), com x = (a) 1,0; (b) 1,2 e (c) 1,4; utilizando a linha 514 nm de um laser de íons de argônio.

Observa-se através do deslocamento das bandas de PL para comprimentos de ondas maiores, Fig. IV.28, que o aumento da concentração de dopante S favorece o crescimento dos pontos quânticos de PbS. É possível verificar uma maior homogeneidade dos tamanhos dos pontos quânticos de PbS formados a partir das amostras SNABP dopadas com S em relação às amostras SNAB dopadas com PbS *bulk*, pois as bandas de PL referentes às amostras obtidas pela Metodologia B estão bem mais definidas e com larguras à meia altura mais constantes entre si, comparadas às amostras obtidas pela Metodologia A.

A Fig. IV.29 apresenta os espectros de PL das amostras SNABP + 1,0S (%wt), tratadas a 500ºC por 2h, 4h, 8h e 10h e a Fig. IV.30 apresenta os espectros de PL das amostras SNABP + 1,4S (%wt), tratadas a 500ºC por 2h, 4h, 6h e 8h

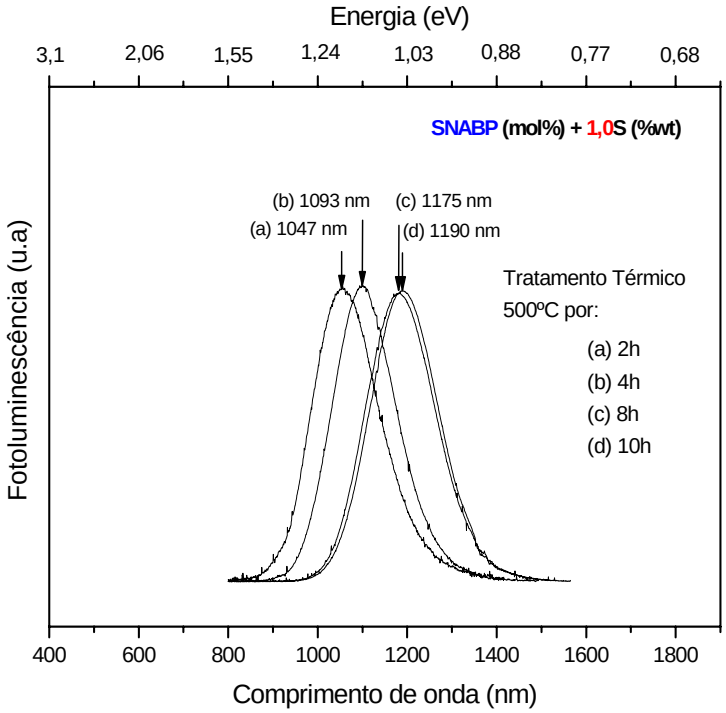


Figura IV.29. Espectros de Fotoluminescência, obtidos à temperatura ambiente, referentes às SNABP (mol%) + 1,0S (%wt), utilizando a linha 514 nm de um laser de íons de argônio.

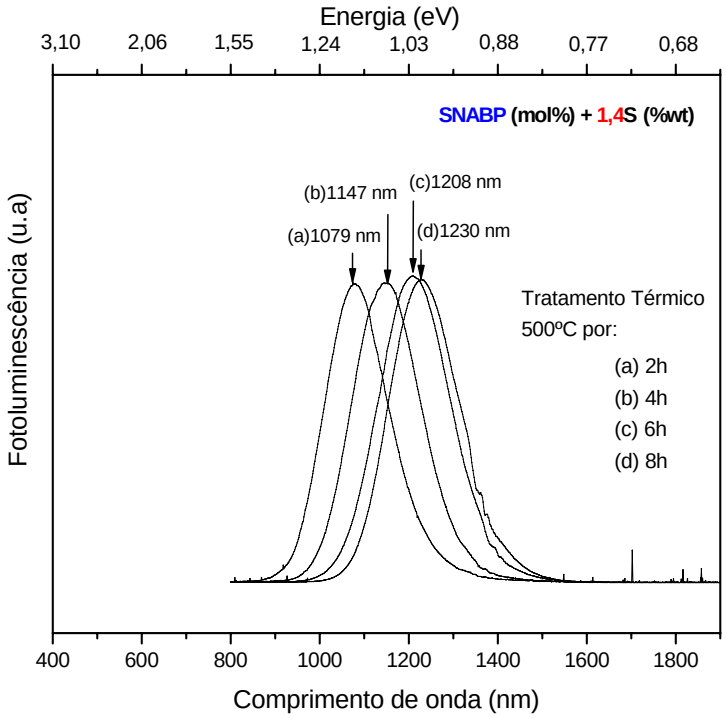


Figura IV.30**.** Espectros de Fotoluminescência, obtidos à temperatura ambiente, referentes às SNABP (mol%) + 1,4S (%wt), utilizando a linha 514 de um laser de íons de argônio.

Verificou-se que com o aumento do tempo de tratamento térmico, as bandas de PL deslocaram-se para maiores comprimentos de onda, devido à diminuição do *gap* dos nanocristais. Observou-se que todas as amostras tratadas a mesma temperatura, pelo mesmo intervalo de tempo, apresentaram deslocamento da posição das bandas de PL para comprimentos de ondas maiores com o aumento da concentração de dopantes. Pois ao aumentar a concentração de dopantes, diminui-se o *gap* dos nanocristais [THIELSCH, 1998].

A estrutura observada nos espectros de emissão, compreendida entre 1350 nm e 1450 nm, se manteve na mesma posição, mesmo variando o tipo e a concentração de dopante, a temperatura e o intervalo de tempo dos tratamentos térmicos efetuados. Esta observação experimental dá indícios de que essa estrutura presente nas bandas de PL seja devido a defeitos intrínsecos dos nanocristais de PbS. Estudos teóricos sobre materiais *bulk* de PbS relatam a existência de estados de vacâncias associados tanto ao chumbo como ao telúrio e ao enxofre fora da região do *gap* destes semicondutores [HEMSTREET, 1975].

As bandas de PL das amostras SNABP dopadas com S apresentaram melhor resolução que as das amostras SNAB dopadas com PbS *bulk.* Todas as amostras apresentaram bandas de emissão presentes dentro da região das janelas ópticas, 1000 nm a 2000 nm, faixa importante para aplicações tecnológicas [OKUNO et al, 2000].

IV.7. DESLOCAMENTO STOKES ($\Delta Stokes$)

O deslocamento entre as posições de máximos das bandas de AO e PL, observado experimentalmente é denominado de Stokes. Para que ocorra o deslocamento Stokes supõe-se que o processo de emissão radiativa seja ou do nível doador para a banda de valência, ou do nível doador para o nível aceitador, ou da banda de condução para um nível aceitador, conforme representado na Fig. III.4. A formação desses níveis é atribuída a defeitos na interface entre semicondutor-vidro que podem ser causados por distorções da rede cristalina do ponto quântico, por alteração na barreira de potencial, ou por reações químicas na interface [WOGGON, 1996].

A Fig.IV.31 apresenta o $\Delta Stokes$ de SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt).

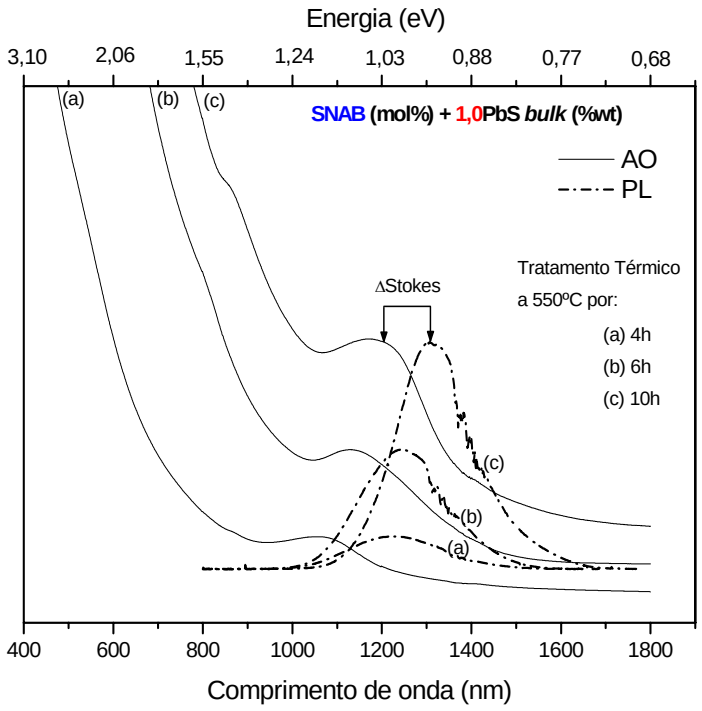


Figura IV.31. Representação do $\Delta Stokes$ referente às amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS *bulk* (%wt).

A Fig. IV.32 apresenta de forma gráfica o comportamento do $\Delta Stokes$, representado na Fig. IV.31 em função do tamanho médio dos pontos quânticos de PbS, e os respectivos valores das posições das bandas de AO e PL.

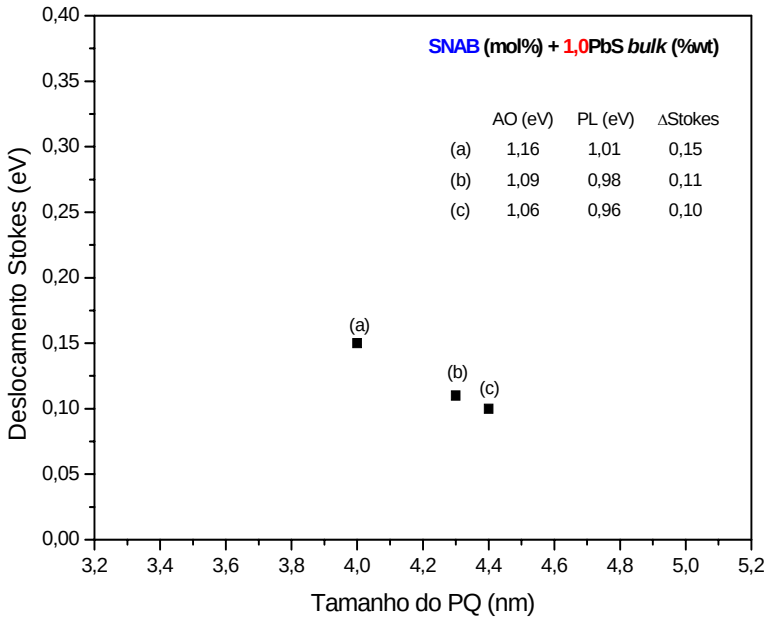


Figura IV.32. Comportamento do $\Delta Stokes$ para as amostras SNAB (mol%) + 1,0PbS (%wt), tratadas a 550ºC por (a) 4h, (b) 6h e (c) 10h.