

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO
DE NANOESTRUTURAS DO TIPO $CdTe_xS_{1-x}$
EM VIDROS BOROSILICATOS**

por

JANÚNCIO AFONSO DE MEDEIROS NETO

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa

Este exemplar corresponde a redação
final da tese defendida pelo aluno
Januncio Afonso de Medeiros Neto
e aprovada pela comissão julgadora.

Tese de doutorado apresentada ao
Instituto de Física Gleb Wataghin
Universidade Estadual de Campinas

Campinas, 31/01/92

Luiz Carlos Barbosa

Janeiro 1992

**Este trabalho contou com o apoio financeiro da
TELEBRAS e CNPq**

BANCA EXAMINADORA:

- Dr. Luiz Carlos Barbosa (orientador - UNICAMP - IFGW)**
- Dr. Fernando Claudio Zawislak (IF - UFRGS)**
- Dr. Michael Aegerter (IFQSC - USP)**
- Dr. Oswaldo Luiz Alves (IQ - UNICAMP)**
- Dr. Carlos Lenz Cesar (IFGW - UNICAMP)**
- Dr. Itamar Ferreira (D.E.M - DEMA - UNICAMP)**
- Dr. Geraldo Ferreira Mendes (IFGW - UNICAMP)**

Agradecimentos

Ao Prof.Barbosa, por ter me dado a oportunidade de trabalhar com um assunto tão envolvente, pelo compartilhamento de idéias e discussões e acima de tudo pela confiança depositada no meu trabalho.

Ao prof. Lenz, pela disposição incansável de discutir, ensinar e de saber mostrar como se pode transmitir conhecimento com humildade.

Ao Kiel, Hugo, Brito, Sanjurjo, Fernando, Oswaldo pela disponibilidade para discussões, troca de idéias e sugestões.

Aos companheiros do A-6, Mané, Miriam, George, Sergio Tsuda, Adriana(krikri), Marcos, Maria José, Daniel, Matinaga, Ciro, Carmem, Maurício Algatti, Nakamura e todos que passaram por aqui nesta longa jornada, agradeço pela convivência e amizade.

A Telma Vinhas Cardoso, agradecimento seria pouco por este imenso prazer de ter convivido durante estes longos anos tão próximos. Por isto e por tudo quero deixar aqui registrado meus sentimentos de profunda admiração e carinho que tenho por você.

A Simone Telles, pela capacidade profissional e pela ajuda inestimável durante todo este trabalho.

Aos companheiros da 216, Alexandre Poporov, Luiz Annes e depois da 215, Thoroh (Leso) e Nilson pelas discussões, idéias e principalmente pela "choradeira coletiva eterna".

Ao pessoal do grupo de fibras ópticas, Maurício, Bresil, Roberto e Eduardo (tatu) pela disposição de ajudar.

Ao Noberto Aranha pelas idéias , sugestões e discussões sobre o mistério dos vidros. Ao Romano pela disposição e capacidade de sempre fazer o melhor para que as amostras estivessem sempre prontas para as medidas ópticas.

Aos companheiros da Shigeo Mori, Carlos "José" e Leandro "del Bakarel", pela convivência do dia a dia e pelas intermináveis discussões neo-clássicas "para onde vamos depois de passar por esta?"

A Stella, Melita, Rose, Rosemary, Marta,Lídea, Maria Inês e Cidinha pela ajuda sem precedentes durante esta jornada.

Ao pessoal da Copa, Dona Neusa, Mary, Jacy, Eliete pelo café sempre quentinho e pela disposição em ajudar.

Ao meu amigo irmão Hiran e sua família (Cida, Junior "josé", Renata "Leocádia" e Arthur "pópó), por este privilégio imenso de ter voces como irmãos de coração e acima

de tudo por não ter medido esforços para me ajudar nos bons e maus momentos por que passei. Meu muito obrigado por tudo.

Ao Everardo , Dida e Laila pelo privilégio de ter voces como meus amigos.

A Stella Maris e a Cristina pela horas agradáveis , incentivos, conselhos e por terem paciência de escutar a "choradeira eterna" durante todos estes anos.

Aos meus irmãos Janilson, Maria, Janilda, Jaiza, Jane e Jahilma pelo incentivo sempre presente apesar da distância.

Dedicatória I

À minha mãe
Nizélia Medeiros

Dedicatória II

**A geração do Século XXI
Thiago e Lorena**

Resumo

Apresentamos nesta dissertação o desenvolvimento de um novo vidro com nanoestruturas semicondutoras do tipo $CdTe_xS_{1-x}$. Mostramos que na fabricação deste material é de fundamental importância trabalhar numa atmosfera redutora durante o processo de fusão, de tal forma torna possível a retenção dos elementos semicondutores na matriz vítrea em estados de oxidações que favoreçam a formação das nanoestruturas semicondutoras.

Através do estudo dos processos cinéticos envolvidos no desenvolvimento das nanoestruturas semicondutoras na matriz vítrea, podemos determinar importantes parâmetros termodinâmicos, bem como estabelecer os parâmetros de tratamento térmicos ideais para a obtenção de nanoestruturas com dimensões de poucos angstroms e com isto obter um material que apresente efeito de confinamento tri-dimensional o que o torna potencialmente atraente para possíveis aplicações como dispositivo fotônico.

Abstract

In this work we present the development and characterization of the new class of semiconductor doped glasses with nanostructure $CdTe_xS_{1-x}$. We show that in the process of the fabrication is necessary to work on reduced atmosphere during the glass melting, only way to hold the dopants inside the glass on a state of reduction which makes possible the development of semiconductor nanostructures. Through the kinetics process studies on the development of nanostructures on glasses, we can determinate experimentally important thermodynamics and heat-treatment parameters, ideal to get the nanostructures with size about few angstroms, enough to show tri-dimensional quantum confinement which makes the semiconductor doped glasses promissor for optoelectronics applications.

Conteúdo

1	Introdução	19
2	Desenvolvimento de Vidros Semicondutores	29
2.1	Sistema Experimental de Fusão	30
2.2	Escolha da Matriz Vítreas	32
2.3	Matéria Prima	35
2.3.1	Optimização da Temperatura de Fusão da Matriz Vítreas	36
2.4	O Efeito da Atmosfera no Processo de Fusão dos Vidros Dopados	37
2.4.1	Fusão em Atmosfera Ambiente	38
2.4.2	Fusão em Uma Atmosfera Isolada	41
2.5	O Estado de Oxi-Redução na Fusão dos Vidros Dopados	45
2.6	Resultados Experimentais	48
3	Processos Cinéticos	59
3.1	Considerações Teóricas	59
3.2	Modelos Teóricos	61
3.2.1	Teoria Clássica de Nucleação	61
3.3	A função de Distribuição	65
3.4	O Processo de "Coarsening" e a Lei LSW	66
3.5	Análise Experimental	68
3.6	Resultados e Discussões	69
3.7	Análise experimental nos estágios iniciais de crescimento	73
4	Confinamento Quântico em Vidros Semicondutores	81
4.1	Considerações Teóricas	83
4.1.1	Regime de Forte Confinamento	85
4.1.2	Transição Óptica	87

4.1.3	Regime de Confinamento Intermediário	89
4.1.4	Regime de Fraco Confinamento	89
4.1.5	O efeito de Confinamento e os Compostos II-VI	93
4.1.6	Características da Liga $CdTe_xS_{1-x}$	93
4.2	Resultados Experimentais	95
4.2.1	Análise Experimental a partir da Microscopia Eletrônica de Transmissão	99
5	Conclusões e Perspectivas	105

Lista de Figuras

1.1	Não linearidade óptica de diferentes materiais e tempos de respostas característicos.	21
2.1	Montagem experimental utilizada no processo de fabricação dos vidros semicondutores	31
2.2	Espectro de transmissão para um vidro de corte fabricado pela Corning Glass.	33
2.3	Espectro de absorção para o vidro básico sem dopagem de elementos semicondutores	35
2.4	Curva de calibração para a evolução da temperatura durante o processo de fusão dos vidros dopados com elementos semicondutores	39
2.5	Análise de fluorescência de raio-x para um vidro dopado na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ fundido a atmosfera ambiente.	40
2.6	Espectro de absorção para amostra dopada na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ fundida em atmosfera ambiente e sem tratamento térmico.	41
2.7	Espectro de absorção para a mostra dopada na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$, fundida a temperatura ambiente e submetida a um tratamento térmico de 580°C durante 6 horas.	42
2.8	Vidros semicondutores dopados na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$, fundidos em diferentes condições oxi-redutoras.	43
2.9	Análise de Fluorescência de raio-x para vidros dopados na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ fundidas em diferentes condições de atmosfera.	44
2.10	Amostras dopadas na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ fundidas em diferentes condições de atmosfera e tratadas térmicamente durante 2.0 hs à temperatura de 600°C.	45
2.11	Fluorescência de raio-x para amostra dopada na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ fundida em condições ideais em dois tempos diferentes	49

2.12	Vidros Dopados na proporção $CdTe_xS_{1-x}$ submetidos a tratamento térmico de $560^\circ C$ durante 40min. fabricados em condições ideais de oxi-redução	51
2.13	Evolução da coloração do vidro dopado na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ submetido a um tratamento térmico de $580^\circ C$	52
2.14	Evolução do espectro de absorção em função do tempo de tratamento térmico para as amostras descritas na figura 2.11	53
2.15	Microscopia Eletrônica por Transmissão em um vidro borossilicato dopado na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$, mostrando a presença de nanoestruturas , obtidas através de tratamento térmico de $580^\circ C$ durante 40 minutos . .	54
2.16	Difração de Eletrons de uma nanoestrutura presente na matriz vítrea	55
3.1	Evolução do raio medio \bar{R} para a liga Ni-Cu submetido a um tratamento térmico de $500^\circ C$ [1]	60
3.2	Mudança na energia livre associada a formação de um núcleo estável em função do raio R [3].	62
3.3	Função de distribuição das partículas no processo de coarsening segundo modelo de LSW	68
3.4	Evolução do raio médio para 3 diferentes temperatura em função do tempo de tratamento térmico para os vidros dopadas na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$	70
3.5	Evolução do raio médio em função do tempo para vidros dopados na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ para temperatura de tratamento térmico de $580^\circ C$	71
3.6	Espectro de absorção de vidro dopado na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$, submetido a temperatura de $580^\circ C$ e $600^\circ C$ durante 40mim	72
3.7	TEM para amostra dopada na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$, submetida a um tratamento térmico de $580^\circ C$ durante 110mim	74
3.8	Histograma obtido a partir da imagem de TEM da fig.3.7	75
3.9	Distribuição de tamanho para amostra dopada na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ comparada com a distribuição prevista pela teoria clássica de nucleação e a distribuição de LSW	76
4.1	modificação da densidade de estado de energia devido ao efeito de tamanho[2]	82
4.2	Cinco Primeiras Funções de Bessel Esféricas [19]	87
4.3	Representação do Diagrama de energia para os diferentes regime de confinamento devido ao efeito de tamanho	90

4.4	Energia do mais baixo estado eletrônico excitado em função do diâmetro da nanoestrutura para quatro diferentes compostos. Com a linha horizontal no lado direito de cada curva indicando o valor do gap do material bulk	91
4.5	Diagrama de correlação entre estados de um semicondutor "bulk" com os estados de uma nanoestrutura do mesmo material[12,13]	92
4.6	Energia do gap para $CdTe_xS_{1-x}$ "bulk em função do enxôfre[23] . . .	93
4.7	Evolução do espectro de absorção em função do tempo de tratamento térmico para amostra dopada na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ tratadas a $580^\circ C$ durante 40, 60 90 e 110 minutos	96
4.8	Espectro de absorção e a primeira derivada para amostra tratada termicamente durante 40min. a temperatura de $580^\circ C$	98
4.9	Gráfico de E_s versus $E_p - E_s$ para as nanoestruturas presente na matriz vítrea dopada na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ submetida a uma temperatura de tratamento $580^\circ C$ com diferentes tempo de tratamento térmico . . .	100
4.10	Histograma de tamanho de nanoestruturas do tipo $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ presentes em uma matriz vítrea, obtidas com tratamento térmico de $580^\circ C$ durante 40 e 110 min.	101

Lista de Tabelas

1.1	Parâmetros de diferentes Materiais	23
1.2	Valores de figuras de mérito para diferentes materias[4]	23
2.1	Composição da matriz vítrea fabricada pela Corning Class [5].	32
2.2	Observações experimentais inferidas a partir da fusão da matriz vítrea da Corning Class.	34
2.3	Composição vítrea da matriz utilizada na obtenção dos vidros semicondutores do tipo $CdTe_xS_{x-1}$	34
2.4	Compostos utilizados na composição do vidro semiconductor com os respectivos grau de pureza segundo os fabricantes.	36
2.5	Concentração de impurezas dada em (ppm) segundo fabricantes encontrada nos materiais utilizados na fabricação dos vidros dopados semicondutores	37
2.6	Tamanho dos grãos do pó de silica utilizado na composição da matriz vítrea	38
2.7	Estados de Oxidação em vidros para Te e S segundo Dielzel[11].	46
3.1	Parâmetros termodinâmicos determinados experimentalmente para a amostra dopada na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ e comparados com a amostra $CdSe_xS_{x-1}$	77
4.1	Valores para as cinco primeiras raizes das funções de Bessel esféricas	88
4.2	Propriedades do CdTe e CdS para o material "bulk"	94
4.3	Intervalo de valores para o tamanho do raio(Å) da nanoestrutura em cada uma das regiões de confinamento	95
4.4	Energias de transição (1S-1S) e (1P-1P) para as nanoestruturas do tipo $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ presente na matriz vítrea determinadas a partir dos espectros de absorção.	99

- 4.5 Estimativa do raio médio e a respectiva energia de confinamento para nanoestruturas do tipo $CdTe_{0.9}S_{0.1}S$ obtida a temperatura de $580^{\circ}C$ com diferentes tempo de tratamento térmico 99
- 4.6 Valores médios dos diâmetros das nanoestruturas do tipo $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ para dois tempos de tratamento diferentes , determinados por TEM e absorção 102

Capítulo 1

Introdução

O desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas para aplicações tecnológicas de fenômenos de óptica não-linear constitui-se atualmente em uma das mais importantes fronteiras de pesquisas na área da ciência dos materiais.

Hoje, o grande desafio enfrentado na pesquisa de novos materiais é o desenvolvimento de materiais que possam substituir os chamados dispositivos eletroeletrônicos, utilizados em grande escala nos sistemas atuais de comunicações, por dispositivos ópticos ou eletroópticos. O desenvolvimento e a utilização desses novos dispositivos permitirá um aumento sem precedente na capacidade de transmissão de sinais.

Nos sistemas atuais de comunicações baseados em fibras ópticas, todo processo de amplificação e processamento de sinais é realizado eletronicamente. Isto significa transformar um sinal óptico em elétrico, processá-lo e/ ou amplificá-lo e tornar a transformá-lo em sinal óptico para retransmití-lo. Atualmente, intensas pesquisas vêm sendo desenvolvidas na área de comunicações com o objetivo de obter sistemas que permitam o processamento desses sinais sem a necessidade de transformá-los em sinais elétricos em qualquer instante. Evidentemente, isto se tornará realidade somente com o desenvolvimento de amplificadores ópticos, bem como da capacidade de se desenvolver dispositivos de chaveamento digital totalmente ópticos, denominados fotônicos.

Uma forma de se obter chaveamento fotônico é através do uso dos dispositivos eletro-ópticos[1], onde um sinal elétrico controla a propagação da luz. A idéia básica de funcionamento deste tipo de dispositivo é modular através de um campo elétrico a absorção e o índice de refração do meio material, o quê, por sua vez, afetará a propagação da luz. O efeito da absorção implicará na perda de fótons, efeito este

indesejável em aplicações na área de comunicações. Em razão disto, os dispositivos de óptica integrada tentam controlar a luz modulando o índice de refração de meios materiais que sejam relativamente transparentes. Desta forma, somente a fase do campo propagante seria afetada.

Outra forma de chaveamento poderá ser obtido através do uso de um dispositivo totalmente óptico. Neste caso, o princípio básico de funcionamento seria a luz controlando a propagação da luz. Este tipo de dispositivo, cujo princípio de operação é baseado em efeitos ópticos não-lineares, permitiria a obtenção de um elemento lógico necessário para a construção de um sistema de processamento de sinais totalmente controlável por luz[2]. Neste caso, este tipo de chaveamento aumentará significadamente a velocidade de operação dos sistemas ópticos, o quê significa ir muito além dos limites de operação dos dispositivos acionados eletronicamente.

Diferentes tipos de materiais com uma ampla faixa de não-linearidade, tempo de resposta e características de absorção vêm sendo estudados nos últimos anos para serem utilizados como dispositivos de chaveamento fotônico conforme ilustra a figura 1.1[3].

Materiais para serem utilizados em dispositivos fotônicos deverão apresentar como características essenciais uma não-linearidade de grande magnitude e tempos de respostas rápidos, de tal forma que a operação de chaveamento seja realizada sob baixas intensidades de luz e a altas taxas de repetição.

A figura 1.1 mostra que os vidros dopados com elementos semicondutores apresentam-se como um material altamente promissor para ser utilizado como dispositivo fotônico de chaveamento. Entretanto uma comparação mais realista das possibilidade de aplicação entre os vários tipos de materiais pode ser feita através de uma figura de mérito, cuja definição vai variar de acordo com as características específicas do tipo de aplicação desejada.

Vamos considerar, como exemplo, um dispositivo que possa ser utilizado como acoplador óptico não-linear. Neste caso, o chaveamento ocorrerá somente se existir uma diferença de fase da ordem de π , tal que[4]:

$$\Delta \phi = \frac{2\pi n_2 I_o L}{\lambda} = \pi \quad (1.1)$$

- $I_o \leftrightarrow$ a intensidade do campo propagante
- $L \leftrightarrow$ comprimento do guia de onda

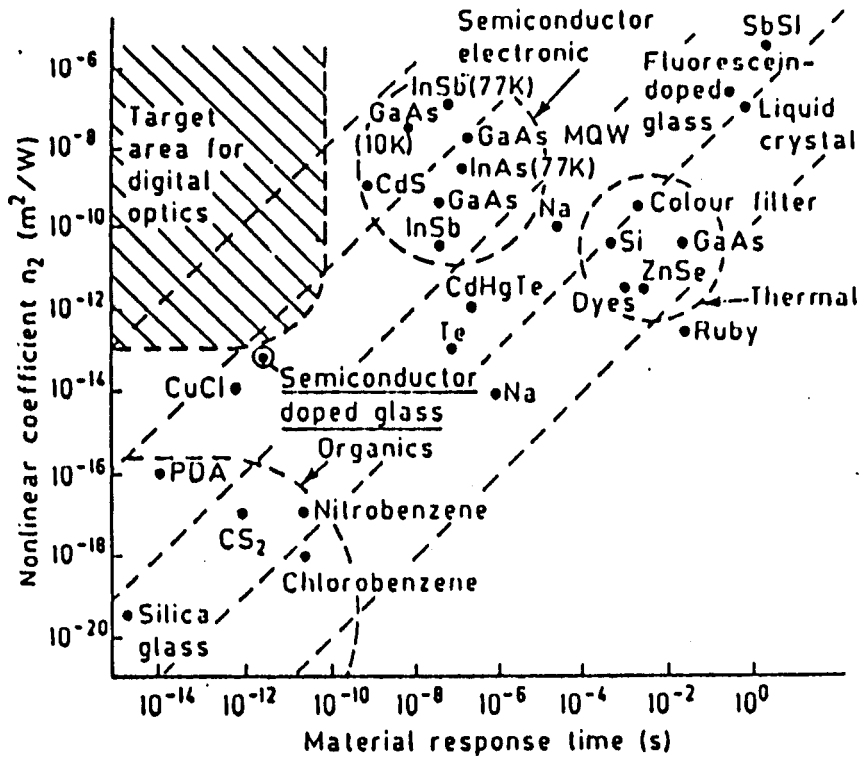


Figura 1.1: Não linearidade óptica de diferentes materiais e tempos de respostas característicos.

- $n_2 \leftrightarrow$ índice de refração não linear do meio.

Por outro lado, os efeitos térmicos induzidos pela luz incidente no meio provocarão uma mudança no índice de refração dada por:

$$\Delta n_T = \frac{dn}{dT} \frac{\Delta Q}{C_p \rho V}. \quad (1.2)$$

- $dn \leftrightarrow$ variação do índice de refração induzida pela variação da temperatura dT .
- $C_p \leftrightarrow$ calor específico do material
- $\rho \leftrightarrow$ densidade do material
- $V \leftrightarrow$ volume do material aquecido pela luz
- $\Delta Q \leftrightarrow$ Energia absorvida pelo material por pulso incidente, sendo definido por:

$$\Delta Q = \alpha L I_0 a \tau \quad (1.3)$$

Com $\alpha L \ll 1$

- $\alpha \leftrightarrow$ Coeficiente de absorção do material
- $a \leftrightarrow$ área de secção reta do modo do guia de onda
- $\tau \leftrightarrow$ duração do pulso chaveado.

Um dos requisitos básicos para o material ser utilizado como dispositivo é que a variação térmica do índice de refração corresponda a uma pequena fração da rápida variação induzida na luz propagante dada por $(n_2 I_0)$. Define-se a figura de mérito como[4]:

$$F = \frac{\text{variação rápida do índice de refração}}{\text{variação térmica do índice de refração}} \quad (1.4)$$

Assim, a partir desta definição o valor da figura de mérito é dada por:

$$F = \frac{n_2 C_p \rho}{\alpha \tau \frac{dn}{dT}} \quad (1.5)$$

Desta definição, fica evidente que um material ideal para este tipo de dispositivo deverá apresentar uma alto valor para n_2 , uma absorção pequena na faixa de comprimento de onda de interesse, bem como um tempo de resposta rápido . Na tabela 1.1 apresentamos os parâmetros que caracterizam alguns materiais e na tabela 1.2 os valores da figura de mérito, determinados a partir dos dados da tabela 1.1 e a equação 1.5.

Na tabela 1.1 podemos verificar que embora os vidros dopados com elementos semicondutores possuem um índice de refração não-linear bem como um tempo de resposta relativamente baixo, quando comparados com os outros materiais, podemos ver da tabela 1.2 que os mesmos apresentam um alto valor de figura de mérito, tornando-os potenciais candidatos para serem utilizados como dispositivos fotônicos, razão pelo qual vêm sendo exaustivamente estudados em recentes anos[5,11].

historia!!!
 O trabalho pioneiro em óptica não-linear realizado em vidros dopados com elementos semicondutores do tipo $CdSe_x S_{1-x}$, deveu-se a Jain e Lind[12], onde através da técnica de mistura de quatro onda degenerada, mediu-se uma susceptibilidade de

Material	λ μm	α $(\text{cm})^{-1}$	$C_p \rho$ $\frac{\text{J}}{\text{cm}^3\text{K}}$	dn/dT K^{-1}	n_2 $(\frac{\text{W}}{\text{cm}^2})^{-1}$
GaAs	1.06	≥ 1	1.74	1.6×10^{-4}	3×10^{-13}
GaAs/GaAlAs MQW	0.85	8×10^3	1.74	$\leq 5 \times 10^{-3}$	2×10^{-4}
PTS	1.9	10	1.0	2.5×10^{-5}	8×10^{-12}
Vidro Dopado - semicondutor	0.53	8	1.8	4×10^{-6}	4×10^{-11}
vidro SF-59	1.06	6×10^{-3}	1.8	4×10^{-6}	7×10^{-15}

Tabela 1.1: Parâmetros de diferentes Materiais

Material	λ (μm)	τ (pseg)	F
GaAs	1.06	1.0	$< 3 \times 10^3$
GaAs/GaAlAs MQW	0.85	100	3×10^2
PTS	1.9	1.0	3×10^4
Vidro Dopado - Semicondutor	0.53	30	7×10^4
Vidro SF-59	1.06	1.0	5×10^5

Tabela 1.2: Valores de figuras de mérito para diferentes materias[4]

terceira ordem (χ^3) entre 10^{-8} e 10^{-9} esu., valor este cinco ordens de grandeza maior, por exemplo, de que um sólido ou líquido cujo valor típico está na faixa de 10^{-13} a 10^{-15} esu.[13]. Além disto, mostrou-se que o tempo de recuperação do material é da ordem de sub-nanosegundos e que a não linearidade é relativamente independente dos processos de difusão que normalmente ocorrem no volume do cristal semicondutor puro. Desde então, inúmeros estudos vêm sendo desenvolvidos com este tipo de material.

Grande parte dos estudos vêm sendo realizados com vidros comerciais dopados com a liga $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$, fabricados pela Corning Glass, cuja característica principal é a presença de nanoestruturas semicondutoras com raios médios acima de 100\AA . Por outro lado, a possibilidade de desenvolvimento deste tipo de material em laboratórios permite a obtenção de vidros com nanoestruturas com raios médios abaixo de 50\AA , o que é suficiente para apresentar efeitos de confinamento quântico

tri-dimensional.

A possibilidade do controle das dimensões dessas estruturas cristalinas da ordem de poucos Angstroms deu origem a interessantes problemas na física de sistemas de baixas dimensões. Uma nanoestrutura presente em uma matriz vítrea hospedeira pode ser tratada como estivesse em um poço de potencial tri-dimensional onde as quasi-partículas, elétrons, buracos e excitons estariam confinados. A profundidade da barreira em tais sistemas pode ser da ordem de alguns eV e uma vez que as quasi-partículas possuem espaços limitados para se moverem, seus movimentos serão possíveis somente para certos valores de energias, levando assim a sua quantização, com isto, as propriedades ópticas tais como absorção, fotoluminescência, não-linearidades são fortemente modificadas devido ao efeito de confinamento tri-dimensional.

Estudos teóricos dos efeitos não-lineares associados aos efeitos de confinamento quântico, que são definidos de acordo com as dimensões das nanoestruturas presentes na matriz vítrea[14], mostram que vidros com nanoestruturas semicondutoras com grandes raios de Bohr seriam potencialmente os melhores candidatos a apresentarem altas não-linearidades[15-17], uma vez que, devido ao efeito de confinamento, cada transição óptica vai contribuir para Δn (mudança no índice de refração) e $\Delta\alpha$ (mudança no coeficiente de absorção) com um fator que depende fortemente do raio de Bohr do semicondutor "bulk" e do raio da nanoestrutura da forma,

$$\Delta n \propto \left(\frac{R_{bohr}}{R_{nanoestrutura}} \right)^3 \quad (1.6)$$

$$\Delta\alpha \propto \left(\frac{R_{bohr}}{R_{nanoestrutura}} \right)^3 \quad (1.7)$$

Os efeitos de confinamento aumentam com a razão entre o raio de Bohr dos elétrons e buracos e o raio das nanoestruturas semicondutoras presentes na matriz vítrea, o qual por sua vez depende fortemente das propriedades de "bulk"[15] do material semicondutor. Para os compostos II-VI, o raio de Bohr pode variar de 20 Å $CdSe_xS_{1-x}$ a aproximadamente 75 Å $CdTe_xS_{1-x}$. Desta forma, devido ao maior raio de Bohr entre os compostos II-VI, é possível do ponto de vista experimental a obtenção de nanoestruturas do tipo $CdTe_xS_{1-x}$ com dimensões suficientemente pequenas de tal forma que os efeitos de confinamento se tornem muito mais significativos e com isso

Neste trabalho apresentamos o desenvolvimento de uma nova família de vidros borosilicatos contendo nanoestruturas semicondutores do tipo $CdT_e_xS_{1-x}$, abrindo assim um novo flanco dentro desta área de pesquisa na procura de um material que possa ser utilizado como dispositivo fotônico.

Esta dissertação esta organizada da seguinte forma:

- No Capítulo 2 apresentamos todas as etapas desenvolvidas na fabricação dos vidros dopados, onde mostraremos que o fator crucial a ser considerado na obtenção dos vidros é a atmosfera de fusão.
- No Capítulo 3 apresentamos o estudo do processo cinético no desenvolvimento das nanoestruturas semicondutoras na matriz vítrea usando a teoria clássica de nucleação e a teoria de "coarsening" (LSW).
- No Capítulo 4 apresentamos o estudo de confinamento quântico nos vidros semicondutores
- No Capítulo 5 as conclusões e as perspectivas do trabalho são apresentadas.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

Bibliografia

- [1] A.Yariv, "Introduction to Optical Eletronics", Holt, Rinehart and Winston, 2nd edition Cap9, (1976) 621.36 V216
- ▷ [2] R.L.Foch, C.H.Brito Cruz, P.C.Beker e C.V.Chank, "Compression of optical pulses to six femtoseconds by using cubic phase compensation", Opt.Lett 12, 483(1987) *folha!!*
- [3] D.Cotter, "High-contrast ultrafast phase conjugation in semiconductor-doped glasses", Ultrafast Phenomena V, editors G.R.Fleming e A.E.Siegman, Springer-Verlag, 274(1986)
- [4] S.R.Friberg e P.W.Smith, "Nonlinear optical glasses for ultrafast optical switches", I.E.E.E. J.Quantum Electron, QE-25, 2089(1987)
- [5] L.H.Aciolli, A.S.L.Gomes e C.B.de Araújo, "All-optical gate with picosecond response in semiconductor-doped glasses", Electron Lett. 25,11(1989)
- [6] M.Tomita, T.Matsumoto, M.Matsuoka, "Nonlinear Dynamic relation process in semiconductor doped glasses at liquid nitrogen temperature" , J.Opt.Soc.Am B6, 165(1989)
- [7] D.W.Hall e N.F.Borelli, "Absorption saturation in commercial and quantum-confined $CdSe_xS_{1-x}$ doped Glasses", j.o.s.a B5(8), 1650(1988)
- [8] S.S. Yao, C.Karaguleff, A.Gabel, R.Fortenberry, C.T.Seaton e G.I.Stegeman, "Ultrafast carrier and grating lifetimes in semiconductor-doped glasses", Appl.Phys. Lett. 46(9), 801(1985)
- [9] P.Rousignol, D.Richard, J.Lukasik e C.Flytzanis, "New results on optical phase conjugation in semiconductor-doped glasses", J.O.S.A B4(1), 5(1987)

- [10] N.Peyghambarian, S.W.Koch, M.Lindeberg, B.Fluegel e M.Joffre, "Dynamics stark effect of exciton and continuum states in CdS" , *Phy.Rev.Lett.* 62, 1185(1989)
- [11] S.Tsuda e C.H.Brito Cruz, "Femtosecond response time in a polarization rotation switch using semiconductor doped glasses , *Opt.Lett.* 16, 1596(1991)
- [12] R.K.Jain e R.C.Lind, "Degenerate four-wave mixing in semiconductor-doped glasses", *J.O.S.A* 73(5), 647(1983)
- [13] Y.R.Shen, "The principles of nonlinear optics", Jonh Wiley and Sons, Inc(1984), Cap.22
- [14] Al.L.Efros e A.L.Efros, "Interband absorption of light in semiconductor sphere", *Sov.Phys.Semicond.* 16(7), 772(1982) OK!
- [15] S.Schimit Rink, D.A.B.Miller e D.S.Chemla, "Theory of the linear and non-linear optical properties of semiconductor microcrystallites", *Phys.Rev.B*, 35, 8113(1987) OK!
- [16] L.Banyai, Y.Z.Hu, M.Lindberg e S.W.Koch, "Third-order optical nonlinearities in semiconductor microstructures", *Phys.Rev.B* 38(12), 8142(1988)
- [17] D.Ricard, P.Roussignol, F.Hache e Ch.Flytzaniz, *Phy.Status Solid B*, 159, 275(1990)
- [18] M.R. Xavier de Barros, "Geração de Pulsos Ultracurtos e Estudo de Relaxação Rápidas em Vidros Dopados com $CdTe_xS_{1-x}$ ", Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP, Novembro (1991)
- [19] M.R.Xavier de Barros, J.M.Martins Rios, C.H.Brito Cruz, J.A.Medeiros Neto, L.C.Barbosa e O.L.Alves, "Ultrafast Relation in $CdTe_xS_{1-x}$ Doped Glass", submetido ao CLEO'92.

Capítulo 2

Desenvolvimento de Vidros Semicondutores do tipo $CdTeXS_{1-x}$

Em essência, vidros dopados com elementos semicondutores são definidos como materiais compostos formados pela interdispersão de uma fase amorfa hospedeira e uma fase cristalina composta por elementos semicondutores do tipo II-VI. Dependendo do processo de fabricação utilizado, as dimensões médias dos cristais semicondutores dispersos aleatoriamente na matriz vítrea podem variar de poucas dezenas (vidros desenvolvidos em laboratórios)[1,3], à centenas de angstroms (filtros comerciais fabricados pela Corning Glass e Royo. Uma vez que as dimensões médias dos cristais são muito menores do que o comprimento de onda da luz em todo seu espectro, o material é caracterizado por ser opticamente homogêneo.

Em linhas gerais, um vidro com uma fase cristalina semicondutora é obtido adicionando pequenas quantidades $\sim (1 \%)$ da composição nominal em peso de elementos do tipo CdO, Te, S, Se nas respectivas proporções estequiométricas aos materiais constituintes da matriz vítrea. A composição do vidro hospedeiro é composta majoritariamente por borossilicatos, tornando a temperatura de fusão do material relativamente alta (acima de 1200°C).

A alta temperatura requerida para a fusão da matriz vítrea, torna a obtenção de vidros dopados um problema de enorme dificuldade experimental. Uma das características básicas dos elementos dopantes em processos de fusão a altas temperaturas é a facilidade com a qual eles se oxidam em diferentes estados, assim como se volatilizam durante a fusão, devido às altas pressões de vapores, contribuindo, entre outros fatores, para que a composição final dos dopantes retidos na matriz vítrea seja significativamente diferente da composição original. Tal comportamento se observa,

particularmente no Telúrio e Enxôfre.

Através de processos térmicos muito bem elaborados, a fase cristalina semicondutora pode ser desenvolvida na matriz vítrea. Esta fase geralmente corresponde a cerca de 1 % a 2 % do volume total do vidro. Assim, todas as propriedades macroscópicas do vidro semicondutor, como a densidade, expansão térmica e condutividade elétrica, etc, são associadas somente à matriz vítrea. Como o vidro borossilicato é transparente numa faixa que vai desde o ultravioleta até o infravermelho próximo, as propriedades ópticas lineares e não lineares serão estabelecidas somente pela presença dos cristais semicondutores na matriz hospedeira.

Podemos antecipar desde já que o controle do processo de oxi-redução será a chave na obtenção dos vidros dopados com a liga $CdTe_xS_{1-x}$. Consequentemente, é de suma importância a otimização completa das condições experimentais para o processo de fusão à partir de parâmetros como a composição da matriz vítrea, temperatura e tempo de fusão, atmosfera na qual o processo se realiza, etc. Assim, torna-se possível estabelecer uma atmosfera redutora de equilíbrio que resulte na obtenção de um vidro em que os elementos dopantes se encontrem num estado de redução que favoreça o desenvolvimento das estruturas cristalinas semicondutoras durante o processo de tratamento térmico.

2.1 Sistema Experimental de Fusão

Diferentes sistemas operacionais podem ser utilizados na fabricação de materiais vítreos. Em particular, o Laboratório de Materiais Vítreos do nosso departamento é equipado com um forno de indução de radio frequência da Politron operando na frequência de 5MHz e com potência de operação máxima de 30kW.

O processo de fusão de vidros com este tipo de sistema pode ser feito através de aquecimento indutivo por via direta ou indireta[4]. No primeiro modo, a fusão do vidro dar-se-á diretamente na matéria prima, enquanto que, por via indireta, a fusão ocorrerá através do aquecimento do recipiente contendo o material. Devido as características operacionais do nosso sistema de fusão e levando em consideração a alta resistividade típica da matriz vítrea borossilicatos[4], bem como a necessidade de se trabalhar com pequenas quantidades de material, a fusão por aquecimento indutivo indireto foi o método utilizado na fabricação dos vidros semicondutores.

Na figura 2.1 apresentamos detalhes da montagem experimental utilizada.

- 1 - Tubo de Quartzo

2.1. SISTEMA EXPERIMENTAL DE FUSÃO

31

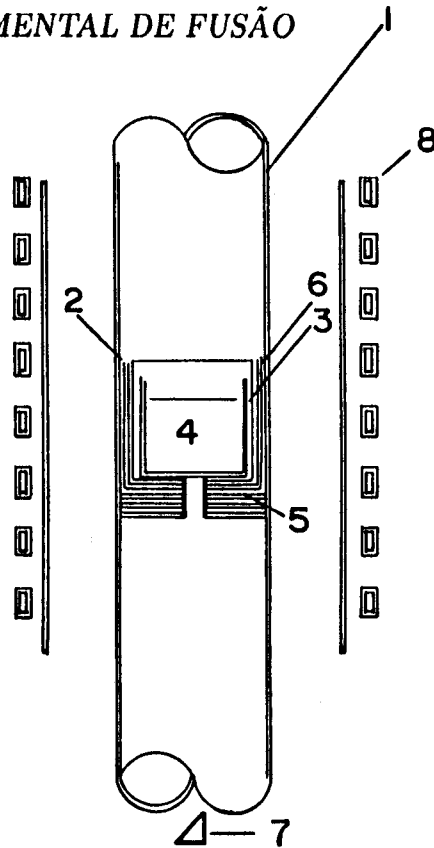


Figura 2.1: Montagem experimental utilizada no processo de fabricação dos vidros semicondutores

- 2 - Susceptor de Grafite de Alta Pureza
- 3 - Cadinho de Molite (99,9 %)
- 4 - Matéria Prima
- 5 - Mantas de Zircônia
- 6 - Pó de Zircônia
- 7 - Prisma
- 8 - Espiras Indutoras

O tubo de quartzo apresenta um diâmetro de 10 cm e comprimento variável. A utilização deste tubo torna possível a fixação de um susceptor de grafite

e de um cadinho de dimensões reduzidas na região central da espira. As partes laterais entre o tubo de quartzo-grafite são preenchidas com pó de zircônia, que garante uma excelente blindagem térmica. Na parte inferior usou-se mantas de zircônia de tal forma que é possível fixar o sistema grafite-cadinho na posição desejada dentro da espira. Com este tipo de montagem, o acoplamento da radiação via grafite ocorre de uma forma extremamente eficiente, contribuindo para que trabalhássemos com o sistema operando em baixas potências, de tal forma a permitir um controle muito mais preciso da temperatura no decurso do processo de fusão.

2.2 Escolha da Matriz Vítreá

As etapas experimentais envolvidas na obtenção dos vidros semicondutores começam a serem estabelecidas a partir da escolha do tipo de matriz a ser utilizada. Conseqüentemente, definir os compostos bem como suas respectivas estequiometrias na composição do vidro constitui a primeira etapa de todo processo experimental.

O trabalho teve início com a escolha de uma matriz típica dos vidros de corte fabricado pela corning com composição e estequiometria definida[5]. Na figura 2.2 um espectro de transmissão típico deste vidro é mostrado.

Na tabela 2.1 os componentes da matriz com as respectivas estequiometrias são apresentados.

Componenete	Peso (%)
SiO_2	68.9
NaO_2	5.6
B_2O_3	11.5
Al_3O_2	1.0
ZnO	11.3
Sb_2O_3	1.0

Tabela 2.1: Composição da matriz vítreá fabricada pela Corning Class [5].

Podemos observar da tabela 2.1 que a composição majoritária da matriz corresponde tipicamente a um vidro borossilicato. Em relação aos compostos presentes em menores proporções, o Al_3O_2 e ZnO atuam como redutores na atmosfera

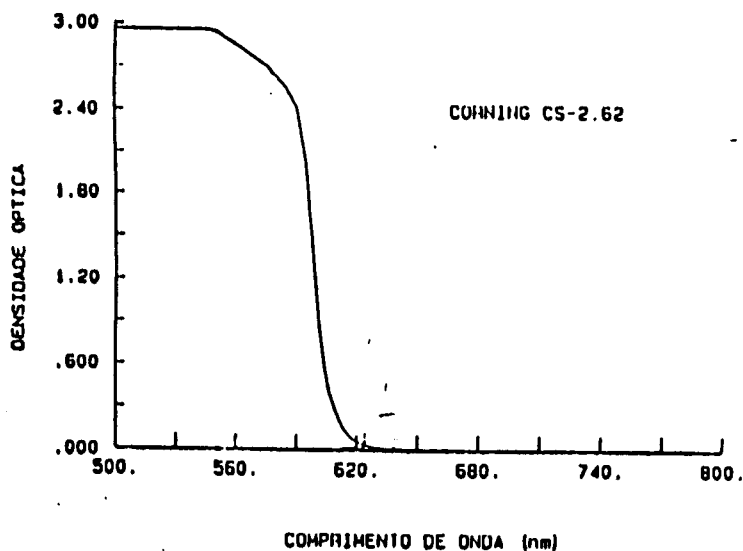


Figura 2.2: Espectro de transmissão para um vidro de corte fabricado pela Corning Glass.

de fusão[6,7] e o Sb_2O_3 é utilizado para evitar o aparecimento de bolhas no vidro.

Do ponto de vista prático, a escolha da matriz vítrea da Corning poderia facilitar enormemente os procedimentos experimentais, uma vez que dois importantes parâmetros de trabalho já estavam definidos a priori: o tempo e a temperatura de fusão dados respectivamente por $t = 2$ horas e $T = 1400^\circ C$. Entretanto, do ponto de vista prático, a reprodução do vidro básico mostrou-se completamente inviável apesar dos diferentes procedimentos experimentais adotados.

Na tabela 2.2 descrevemos alguns dos resultados obtidos na fusão da matriz básica da Corning com os respectivos parâmetros de temperatura e tempo de fusão.

A não reprodutibilidade do vidro básico da corning levou-nos á elaboração de uma matriz vítrea com características de composição majoritariamente tipo bosilicato e com uma proporção menor de SiO_2 , uma vez que, uma porcentagem menor de sílica na composição do vidro já seria suficiente para baixar a temperatura de fusão do material, o que de alguma forma não deixaria de ser importante quando fossemos trabalhar com os elementos dopantes.

Tendo em mente o objetivo de trabalhar com um tipo de vidro que não

Temp. de Fusão °C	tempo (Hs)	Obs. Experimental
1400	2	Não há Formação de Vidro
1400	3.50	~ 20 % de Vidro no cadinho
1500	2	Não Formação de Vidro
> 1500	2.30	~ 80 % de vidro no cadinho

Tabela 2.2: Observações experimentais inferidas a partir da fusão da matriz vítrea da Corning Class.

requeresse alta temperatura de fusão, bem como manter a característica majoritária de borossilicato na composição do vidro, optamos trabalhar com uma proporção bem menor para o SiO_2 e para o B_2O_3 , e aumentar significadamente a presença de Na_2O na composição, com o objetivo de tornar mais fácil a fusão bem como a obtenção do vidro básico[14]. O ZnO atuaria como agente redutor no Óxido de Cádmio Na tabela 2.3 apresentamos a composição da matriz e as respectivas estequiometria para os compostos constituintes do vidro básico.

Componente	Proporção (%)
SiO_2	38.25
B_2O_3	13.28
Na_2CO_3	41.93
ZnO	4.19

Tabela 2.3: Composição vítrea da matriz utilizada na obtenção dos vidros semicondutores do tipo $CdT_e S_{x-1}$

Definida a composição vítrea, demos início aos testes de fusão no sentido de determinar a temperatura de fusão do material. Partindo do princípio de que a temperatura de fusão deveria estar situada abaixo da fusão do vidro básico da Corning, vários testes foram realizados tornando possível estabelecer o tempo e a temperatura necessária para a obtenção do vidro. Os resultados mostraram que a fusão do material ocorria completamente com uma temperatura de 1350°C e com um tempo acima de 30 minutos.

Na figura 2.3 apresentamos o espectro de absorção característico de nossa

matriz vítrea de acordo com a composição descrita na tabela 2.3. Podemos observar do espectro um corte abrupto na região do Ultravioleta por volta de 340nm, comportamento típico de vidros borosilicatos. Assim, todas as propriedades ópticas lineares no visível e infravermelho próximo vão ser associadas à presença de nanocristais na matriz vítrea.

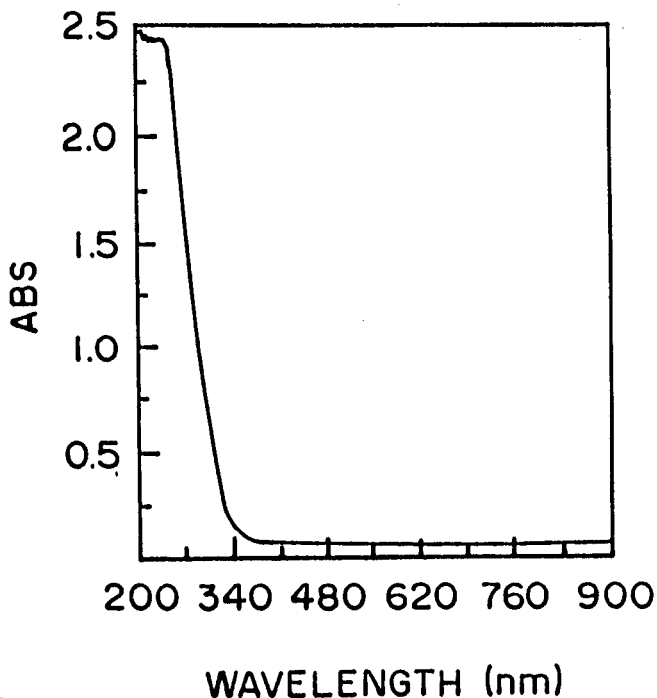


Figura 2.3: Espectro de absorção para o vidro básico sem dopagem de elementos semicondutores

2.3 Matéria Prima

Um dos requisitos essenciais para se obter um vidro de ótima qualidade óptica e a utilização de materiais com alto grau de pureza. Com este objetivo, fizemos uso de compostos tipo grau analítico conhecidos por possuírem alto grau de pureza. Na tabela 2.4 listamos os compostos utilizados na elaboração do vidro com os respectivos grau de pureza segundo os fabricantes. Na tabela 2.5 listamos as concentrações das impurezas presentes nos compostos constituintes da matriz vítrea segundo os fornecedores.

Composto	Grau de Pureza (%)	Fabricante
SiO_2	-	Telequartzo
Na_2CO_3	99.5	Ecibra
H_3BO_4	99.5	Ecibra
ZnO	99.0	Ecibra
CdO	99.7	Rield
S	99.9	Ecibra
T	99.9	Merck

Tabela 2.4: Compostos utilizados na composição do vidro semicondutor com os respectivos grau de pureza segundo os fabricantes.

Na tabela 2.6 temos o tamanho do grão do pó de quartzo utilizado segundo análise do fornecedor.

O material a ser fundido consiste da mistura de todas os componentes do vidro nas respectivas proporções estequiométricas, na forma de um pó finíssimo obtido através de processos manuais. Após esta etapa, o material em forma de pó é transferido para cadinhos de mulite com capacidade de 40 gramas e levado ao sistema para ser submetido ao processo de fusão.

2.3.1 Otimização da Temperatura de Fusão da Matriz Vítre

Uma vez comprovada a viabilidade da matriz vítrea, fazia-se necessário a otimização da evolução da temperatura em função da potência fornecida ao sistema operacional. Neste sentido determinamos uma curva de calibração relacionando estes parâmetros.

Com uma abertura na base inferior da montagem descrita na figura 2.1, e posicionando um prisma logo abaixo da espira podíamos fazer um monitoramento da temperatura, relacionando-a com a potência fornecida ao forno. Para tal, usamos um pirômetro óptico de filamento do tipo leeds and Northrenp modelo 8627 a uma distância de aproximadamente um metro do sistema de fusão. Na figura 2.4 temos a curva de calibração, mostrando a evolução da temperatura em função do tempo, que serviu com padrão para todos os processos de fusão realizados. Podemos observar que a temperatura evolui lentamente até alcançar a temperatura de trabalho. Embora o sistema pudesse chegar a temperatura de fusão rapidamente, fazia-se necessário que a

2.4. O EFEITO DA ATMOSFERA NO PROCESSO DE FUSÃO DOS VIDROS DOPADOS

Impureza	SiO_2	Na_2CO_3	H_3BO_4	ZnO	CdO	S	Te
Li	2.2	-	-	-	-	-	-
Na	7.8	-	-	10.0	-	-	-
K	2.5	100	-	-	-	-	-
Mg	0.3	5.0	5.0	20	-	-	-
Ca	3.2	50	20	10	-	-	-
Al	4.2	10	-	-	-	-	-
Ti	< 0.5	-	-	-	-	-	-
Fe	1.1	-	1.0	5.0	50	-	-
Pb	-	5.0	5.0	20.0	50.0	-	-
As	-	1.0	0.5	0.5	-	-	2.0
Cd	-	-	-	5.0	-	-	-
Cu	-	-	-	5.0	- 5.0	-	-
Mn	-	-	-	5.0	-	-	-

Tabela 2.5: Concentração de impurezas dada em (ppm) segundo fabricantes encontrada nos materiais utilizados na fabricação dos vidros dopados semicondutores

mesma evoluísse de uma forma lenta. Esta evolução lenta de temperatura é necessária para que os cadinhos que contem a matéria prima a ser fundida não se quebrem por causa de choques térmicos.

2.4 O Efeito da Atmosfera no Processo de Fusão dos Vidros Dopados

Uma vez definida a matriz vítrea e estabelecida a temperatura de trabalho, demos início á parte mais crítica de todo processo experimental. Esta fase consistiu em determinar as condições de equilíbrio na atmosfera de fusão de tal forma a evitar a evaporação dos dopantes durante o processo de fusão bem como a criação de um estado de oxi-redução de equilíbrio que permitisse a redução do óxido de cádmio (CdO) para a forma Cd^{2+} , o telúrio para telureto Te^{2-} e o enxôfre para sulfeto S^{2-} , única forma de tornar possível o desenvolvimento das nanoestruras do tipo $CdTe_xS_{1-x}$ na matriz vítrea.

O maior problema do ponto de vista experimental enfrentado durante

Tamanho do Grão (microns)	Porcentagem (%)
≥ 400	0.1
200 - 400	6.7
200 - 300	31.4
100 - 200	49.9
100 - 75	7
≤ 75	4.9

Tabela 2.6: Tamanho dos grãos do pó de sílica utilizado na composição da matriz vítrea

a otimização das condições de trabalho deveu-se ao fato de o forno utilizado na fusão do vidro ser desprovido de um sistema que tornasse possível o controle da atmosfera durante o processo de fusão. Assim se fez necessário a elaboração de várias experiências para determinar a melhor condição experimental que permitisse a obtenção dos vidros semicondutores. A seguir descreveremos cada uma delas com os respectivos resultados.

2.4.1 Fusão em Atmosfera Ambiente

Este Experimento consistia em fundir 40 gramas de material vítreo em forma de pó finíssimo, dopado na proporção $CdTe_xS_{1-x}$, sem qualquer vedação entre o cadinho e o meio. A evolução da temperatura durante o processo de fusão era monitorada com um pirômetro óptico seguindo a curva de calibração descrita na figura 2.4. Após o término da fusão, período este de 50 a 60 minutos, o vidro na forma líquida era imediatamente retirado do forno e vazado sobre um molde de aço inox e rapidamente transferido para um forno de resistência que se encontrava a uma temperatura de 500°C , onde era submetido a um pré-tratamento térmico durante 3 horas com a finalidade de liberar as tensões internas. Encerrado este tempo, o sistema de pré-tratamento era desligado e as amostras vítreas retiradas somente após o total resfriamento do forno. Todos os vidros fundidos nesta condição tinham como característica visual uma total transparência após o resfriamento.

Objetivando primeiramente verificar se o processo de fusão em contato direto com a atmosfera ambiente tornava possível a retenção dos dopantes na matriz vítrea, as amostras obtidas por este método fora submetidas a análise de fluorescência

2.4. O EFEITO DA ATMOSFERA NO PROCESSO DE FUSÃO DOS VIDROS DOPADOS

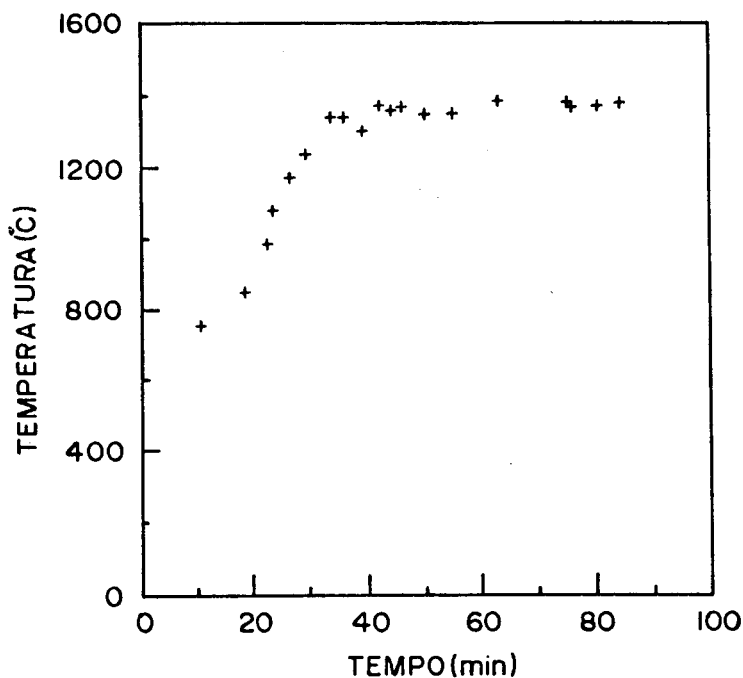


Figura 2.4: Curva de calibração para a evolução da temperatura durante o processo de fusão dos vidros dopados com elementos semicondutores

de raio-x.

Na figura 2.5 apresentamos uma análise semi-qualitativa para um vidro obtido através do procedimento experimental em discussão.

Embora inevitavelmente ocorra a evaporação dos elementos dopantes durante o processo de fusão, os resultados obtidos da análise de fluorescência mostram que é possível a permanência dos dopantes no vidro mesmo quando a fusão se dá em contato direto com a atmosfera ambiente.

Constatada a presença dos elementos dopantes no vidro, a próxima etapa consistia em submeter as amostras a diferentes tempos e temperaturas de tratamento térmico com a finalidade de desenvolver as nanoestruturas semicondutoras na matriz vítrea.

As amostras para serem submetidas a tratamento térmico eram cortadas de modo a apresentarem dimensões de 2 cm por 1 cm, e levadas a um forno de resistência com temperatura de tratamento já fixada e controlada por intermédio de um termopar. Após o término de tratamento, as amostras eram imediatamente

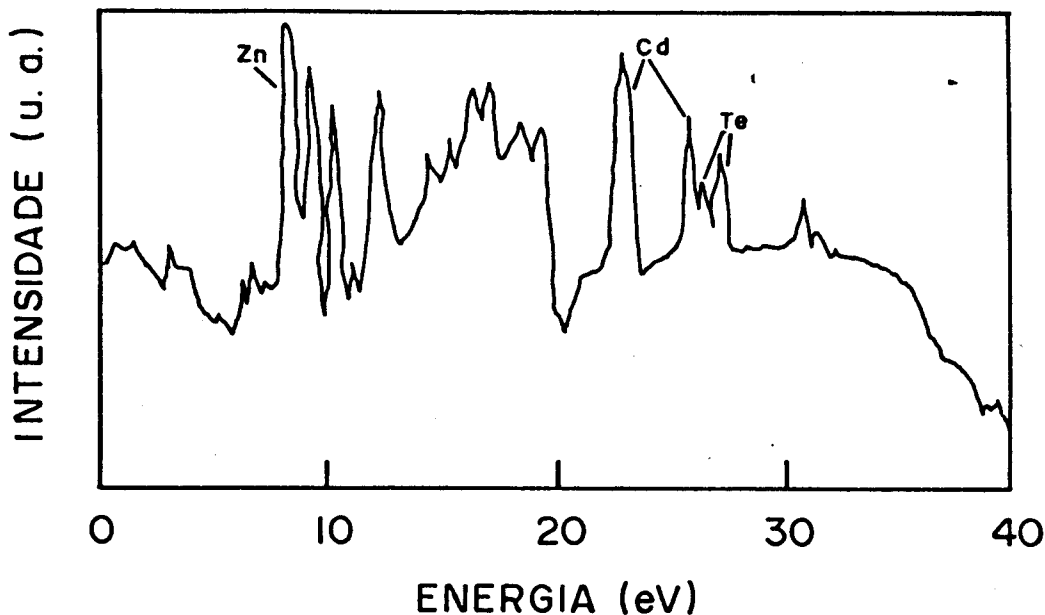


Figura 2.5: Análise de fluorescência de raio-x para um vidro dopado na proporção $CdTe_{0,9}S_{0,1}$ fundido a atmosfera ambiente.

retiradas e depositadas em mantas de zircônia, com a finalidade de evitar choques térmicos. O período de resfriamento destas amostras durava por volta de 5 minutos.

Independentemente de qualquer análise quantitativa que possa vir a ser realizada, a primeira indicação de uma possível presença de nanoestruturas nos vidros estaria associada à coloração que os mesmos apresentam após o processo de tratamento térmico, uma vez que o vidro básico borossilicato possui como característica uma completa transparência no visível.

Embora tenhamos trabalhado com diferentes parâmetros (Temperaturas entre $580^{\circ}C$ e $600^{\circ}C$ em intervalos de tempo de poucos minutos a várias horas), todas as amostras continuavam completamente transparentes. Esta transparência pode ser associada à ausência de nanoestruturas semicondutoras na matriz vítrea, embora os dopantes estejam presentes no vidro conforme análise de fluorescência visto em discussões anteriores. Podemos confirmar esta observação comparando os espectros das figuras 2.6 e 2.7, para as amostra sem e com tratamento térmico, respectivamente. Verificamos que os espectros são não apenas semelhantes entre si mais também ao

2.4. O EFEITO DA ATMOSFERA NO PROCESSO DE FUSÃO DOS VIDROS DOPADOS

espectro do vidro básico de borosilicato da figura 2.3. Isto nos confirma a ausência de nanoestruturas no vidro.

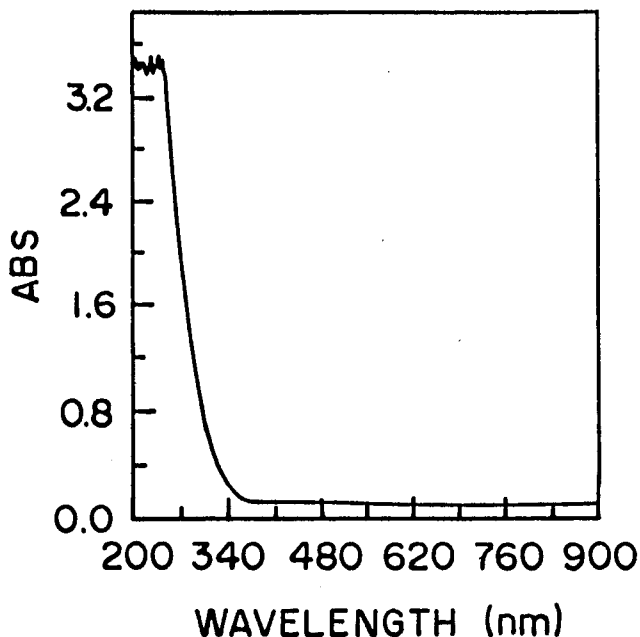


Figura 2.6: Espectro de absorção para amostra dopada na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ fundida em atmosfera ambiente e sem tratamento térmico.

2.4.2 Fusão em Uma Atmosfera Isolada

Dando continuidade ao estudo do efeito da atmosfera durante o processo de fusão, três diferentes situações experimentais foram elaboradas, conforme descrição a seguir:

- I - Adição de um agente redutor a matéria prima - Si metálico.
- II - Adição de um agente oxidante á matéria prima - CeO_2 - Óxido de Cério.
- III - Somente a matéria prima.

Na realização deste experimento novamente fizemos uso de cadinhos de mulita. O material fundido consistia de 60 gramas de pó sempre dopado na proporção $CdTe_xS_{1-x}$.

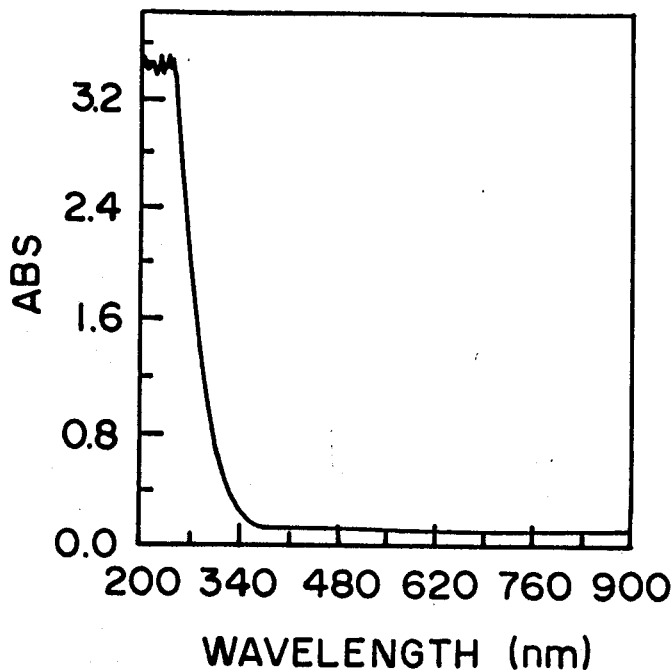


Figura 2.7: Espectro de absorção para a mostra dopada na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$, fundida a temperatura ambiente e submetida a um tratamento térmico de $580^{\circ}C$ durante 6 horas.

Para fundir o material em uma atmosfera isolada, fizemos uso de um cadinho de diâmetro menor sobreposto ao cadinho que contem os dopantes e a matéria prima. Utilizando cimento especial para altas temperaturas (muflar-carborundum) era possível lacrar o sistema de forma a isolá-lo completamente da atmosfera ambiente.

A evolução da temperatura durante o processo de fusão era monitorada por um pirômetro óptico seguindo a curva de calibração da figura 2.4. Após o término da fusão, período este de 50 minutos, o cadinho lacrado era transferido imediatamente para um forno de resistência, onde era submetido a um pré-tratamento térmico durante 3 horas à temperatura de $500^{\circ}C$. Encerrado o pré-tratamento, o sistema era desligado e o cadinho resfriado no próprio forno. Na figura 2.8 apresentamos os vidros, obtidos nas condições I, II e III.

A partir da figura 2.8, podemos ter uma idéia bastante elucidadora do papel desempenhado pela atmosfera, ou em última análise, do efeito de oxi-redução no processo de fabricação dos vidros dopados. A adição de 0.5 gramas de Si a 60 gramas da matéria prima vai atuar como um agente altamente redutor[8] na atmosfera de

2.4. O EFEITO DA ATMOSFERA NO PROCESSO DE FUSÃO DOS VIDROS DOPADOS



Figura 2.8: Vidros semicondutores dopados na proporção $\text{CdTe}_{0.9}\text{S}_{0.1}$, fundidos em diferentes condições oxi-redutoras.

fusão em princípio neutra. A coloração escura apresentada pelo vidro nesta condição é típica de fusões realizadas em uma atmosfera altamente redutora. Por exemplo, uma analogia pode ser feita com vidros de silicato de Cálcio dopados com Te estudados por Yushishi e colaboradores[10], onde eles mostram que a característica básica deste tipo de vidros, se fundidos em uma atmosfera altamente redutora, é apresentar uma coloração escura profunda.

Quando adicionamos 0.5 gramas de óxido de Cério - CeO_2 a composição, os resultados obtidos diferem significadamente. Ao contrário do Si metálico, a presença deste óxido na matriz vítrea vai fazer com que a atmosfera de fusão se desloque para um estado altamente oxidante[9]. Os vidros obtidos nestas condições apresentam como característica visual uma coloração marron clara conforme figura 2.8.b.

Na figura 2.8.c, temos o resultado do vidro fundido em atmosfera isolada sem adição de qualquer agente redutor ou oxidante. Neste caso os vidros obtidos

mostravam-se relativamente transparentes, com as bordas e a parte inferior do cadinho apresentando regiões de cor marrom escura nitidamente separadas do vidro.

Na figura 2.9 apresentamos os resultados da análise semi-qualitativa de fluorescência de raio-x para as amostras descritas na figura 2.8. Os resultados mostram a presença dos dopantes no vidro. Entretanto, mais uma vez nenhuma modificação nos espectros de absorção bem como na coloração das amostras é observada quando as mesmas são submetidas a diferentes tempos e temperaturas de tratamentos térmicos. Na figura 2.10 mostramos as amostras fundidas nas condições I, II e III, submetidas a um tratamento térmico de 600°C durante 2.0 horas. Todas as amostras apresentavam a mesma coloração após o tratamento térmico, indicando a ausência das nanoestruturas na matriz vítrea.

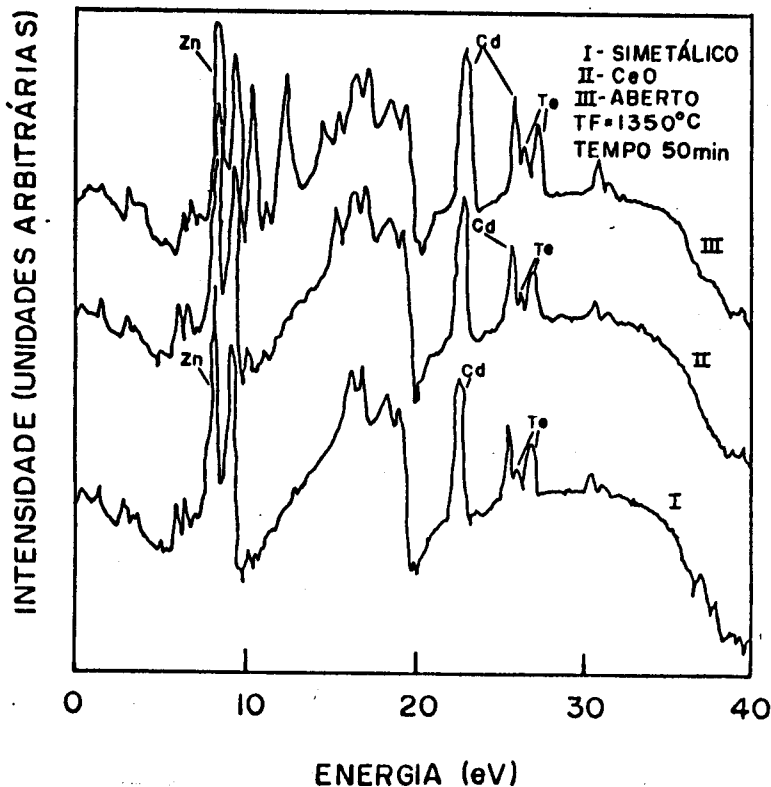


Figura 2.9: Análise de Fluorescência de raio-x para vidros dopados na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ fundidas em diferentes condições de atmosfera.

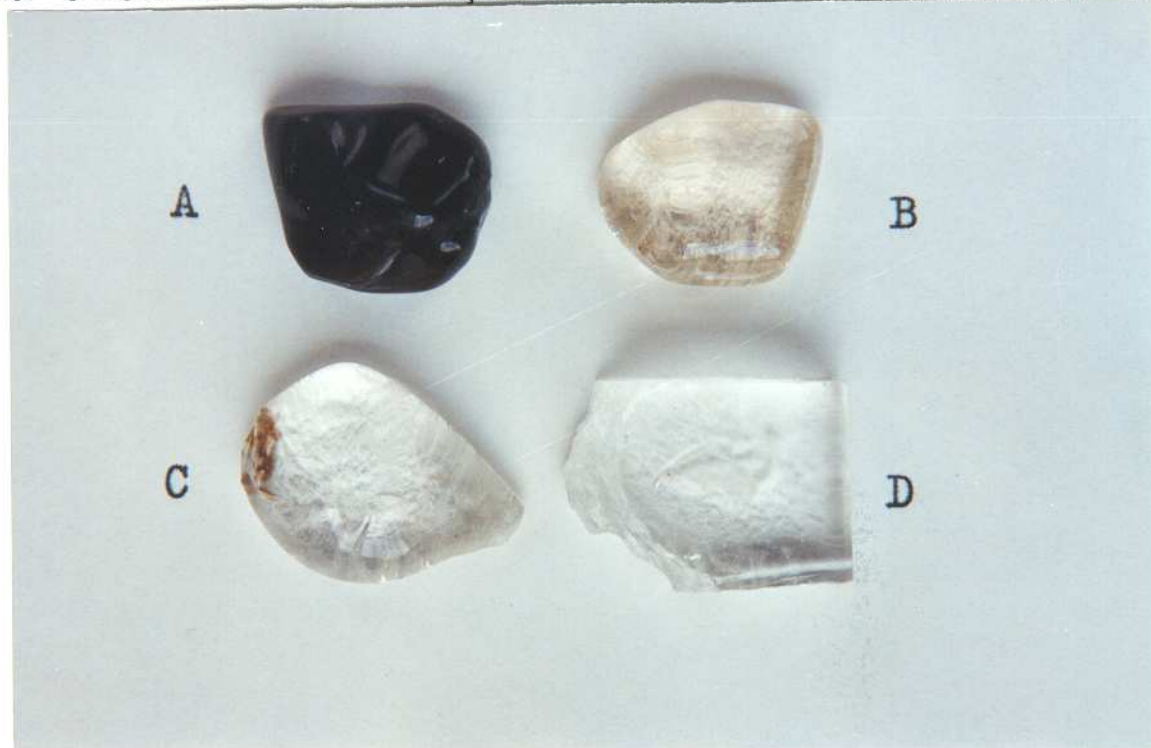


Figura 2.10: Amostras dopadas na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ fundidas em diferentes condições de atmosfera e tratadas térmicamente durante 2.0 hs à temperatura de $600^{\circ}C$.

2.5 O Estado de Oxi-Redução na Fusão dos Vidros Dopados

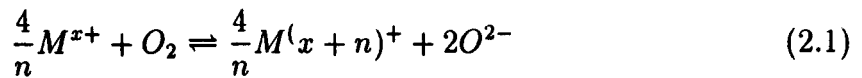
A dificuldade de se obter as estruturas semicondutoras nos vidros fundidos em diferentes condições de atmosfera conforme discussão anterior, pode ser explicada em termos dos possíveis estados de oxidação que os elementos dopantes Cd, Te e S se encontram na matriz vítrea devido a pressão parcial de oxigênio durante o processo de fusão.

Na tabela 2.7 os possíveis estados de oxidação para os elementos Te e S em vidros são listados [11]. O estado de oxidação e a quantidade relativa de cada espécie no vidro vai ser fundamentalmente determinado pela pressão de oxigênio presente no sistema durante o processo de fusão. Genericamente falando, podemos dizer que quanto maior for a quantidade de oxigênio no meio, maior será o grau de oxidação das espécies.

Telúrio	Enxôfre
Estado de oxidação	Estado de Oxidação
Telureto	Sulfitos
Politelureto	Polisulfitos
Telúrio Elementar	Enxôfre elementar
Telurito	Sulfetos
Telurato	Sulfatos

Tabela 2.7: Estados de Oxidação em vidros para Te e S segundo Dielzel[11].

A equação geral que descreve os possíveis estados de oxidação de um elemento M é descrita como[12]:



- n corresponde ao número de elétrons envolvidos na mudança de valência de M.
- x^+ corresponde à valência original

A equação 2.1 mostra que se o oxigênio disponível na atmosfera de fusão for controlado a um nível desejado, a quantidade de espécies oxidáveis e reduzidas pode ser controlada, em princípio, a qualquer nível desejado.

A partir dos resultados experimentais obtidos nas diferentes condições descritas nas seções 2.4.1 e 2.4.2, e baseando-se nos possíveis estados de oxidação dos elementos dopantes na matriz vítrea, importantes informações do ponto de vista experimental são obtidas.

Vamos considerar inicialmente o processo de fusão realizado em contato direto com a atmosfera ambiente (cadinho aberto). Neste caso, o processo de fusão ocorrerá em uma atmosfera com excesso de oxigênio, caracterizando um meio altamente oxidante. Os vidros obtidos nestas condições, apresentavam-se completamente transparentes, independentemente de qualquer tratamento térmico conforme vimos na seção 2.4.1

Uma possível explicação para a não formação das nanoestruturas se deve ao estado de oxidação em que se encontra o telúrio na matriz vítrea devido ao excesso de oxigênio no meio. Embora não possamos afirmar com certeza qual é o estado de oxidação específico, estudos realizados por Dielzel[11] mostraram que o telúrio

2.5. O ESTADO DE OXI-REDUÇÃO NA FUSÃO DOS VIDROS DOPADOS 47

em vidros fundidos em meios altamente oxidantes pode ser encontrado na forma de Te^{4+} . Isto torna claro que o processo de fusão de vidros dopados com elementos semicondutores do tipo $CdTe_xS_{1-x}$ não pode ser realizado em contato direto com a atmosfera do meio ambiente, uma vez que a única forma possível para a formação da nanoestrutura semicondutora em questão é que o telúrio esteja na matriz vítrea na forma Te^{2-} .

Considerando os resultados obtidos para o processo de fusão em um meio altamente redutor, vimos que os vidros obtidos nesta condição tinham como característica uma coloração quase preta, mesmo sem qualquer tipo de tratamento térmico. Novamente podemos ter uma idéia do papel desempenhado pela atmosfera na fabricação destes vidros. Neste caso, a insuficiência de oxigênio no meio poderá contribuir para a redução do CdO não para Cd^{2+} como desejado, mas para Cd metálico[13].

Estes resultados exemplificam de uma forma ilustrativa a importância da presença do oxigênio na atmosfera de fusão. Conseqüentemente, o controle da pressão de oxigênio vai ser o ponto fundamental na obtenção de um estado de equilíbrio que permitirá a existência dos elementos dopantes Cádmio (Cd), Telúrio (Te) e Enxôfre (S) nos estados de valência Cd^{2+} , Te^{2-} e S^{2-} , de forma a tornar possível a obtenção das nanoestruturas semicondutoras na matriz vítrea, após processos específicos de tratamento térmico.

A obtenção de um estado de equilíbrio de oxi-redução no meio pode ser alcançada através do uso criterioso de Carbono como meio redutor na atmosfera de fusão[14,15].

Na realidade, este é um problema bastante difícil de ser tratado experimentalmente, uma vez que, além da necessidade de se ter um controle de como o carbono deve ser fornecido ao meio, a manutenção deste estado de equilíbrio durante o processo de fusão depende de fatores como a composição da matriz vítrea, a temperatura e do tempo de fusão, de tal forma que a reprodutibilidade do processo dependerá criticamente da manutenção dessas variáveis no processo de fabricação do material.

Dentro deste contexto, várias experiências foram realizadas no sentido de se obter uma fonte de carbono que proporcionasse estabelecer as condições ótimas de trabalho. Após vários testes sistemáticos, excelentes resultados foram obtidos através da utilização de mantas de grafite como fonte de carbono para o meio.

Procurando manter como parâmetros fixos a quantidade de matéria prima a ser fundida, mantendo como padrão a curva de calibração para a temperatura de fusão mostrada em 2.4, e definindo um tempo de fusão fixo, foi possível obter qualitativamente uma situação de equilíbrio na atmosfera, que permitia a fusão do vidro

na proporção $CdT_e x S_{1-x}$ em uma pressão de oxigênio suficiente para que os dopantes na matriz vítrea apresentassem os estados de valência necessários ao desenvolvimento das nanoestruturas semicondutoras quando os vidros fossem submetidos a tratamentos térmicos.

Para fazer uso das mantas de grafite, nenhuma modificação se fez necessário na montagem experimental descrita na figura 2.1. As mantas eram colocadas dentro do tubo de quartzo em uma posição logo acima do susceptor de grafite que continha o cadinho com a matéria prima a ser fundida na região central da espira, e cobertas por mantas de zircônio.

2.6 Resultados Experimentais

Nesta seção apresentamos os resultados para os vidros fundidos em condições ideais, obtidos através do uso de mantas de grafite como fonte de carbono para o meio.

Os vidros eram fundidos em cadinhos de mulita contendo sempre 40 gramas de pó dopados na proporção $CdT_e x S_{1-x}$, com a temperatura evoluindo de acordo com a curva padrão definida na figura 2.4 e monitorada com o uso de um pirômetro óptico. O tempo de duração do processo foi fixado em 50 minutos. Encerrado o processo, o vidro era imediatamente vazado em uma placa de aço, onde era submetido a um "quenching" ultra-rápido e transferido rapidamente para um forno de resistência onde era submetido a um pré-tratamento a temperatura de 500°C.

Na figura 2.11 apresentamos uma análise qualitativa de fluorescência de raio-x para uma amostra fundida na presença da fonte de carbono, em dois tempos diferentes. Nesta figura podemos observar que o tempo de fusão influencia significativamente na retenção do dopante Telúrio na matriz vítrea. Do ponto de vista experimental este resultado é bastante significativo no sentido de que a reprodutibilidade do processo dentro das condições de equilíbrio, determinada pela presença da fonte de carbono no meio, dependerá do tempo de fusão do material. Assim, na fabricação dos vidros dopados é essencial fixar o período de tempo para a fusão. Dentro das nossas condições experimentais, o tempo de trabalho ideal foi fixado por volta de 60 minutos. Acima deste tempo, a tendência do telúrio era evaporar conforme análise de fluorescência de raio-x, indicando assim uma mudança na atmosfera de fusão seguramente para um meio oxidante.

Na figura 2.12 apresentamos os resultados para amostras dopadas em diferentes proporções e submetidas a um tratamento térmico de 560°C durante 40 minutos. Podemos observar que os vidros apresentam cores bem definidas, o que

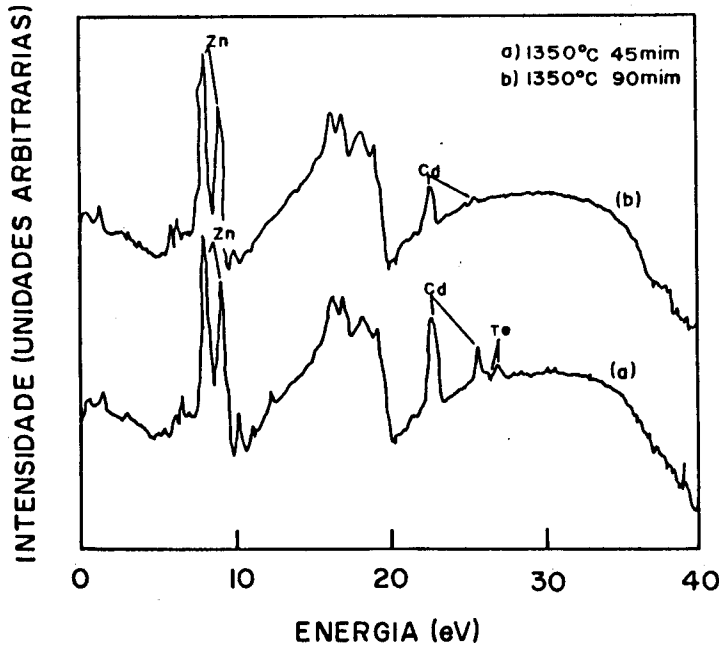


Figura 2.11: Fluorescência de raio-x para amostra dopada na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ fundida em condições ideais em dois tempos diferentes

pode ser associado à presença das nanoestruturas na matriz vítrea.

Na figura 2.13 podemos observar a evolução da mudança de coloração para uma amostra dopada na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ submetida a um tratamento térmico de $580^{\circ}C$ a diferentes tempos. Os espectros de absorção destas amostras são dados na figura 2.14. Podemos observar a existência de estruturas relativamente bem resolvidas nos espectros bem como um deslocamento para comprimentos de ondas maiores à medida que o tempo de tratamento térmico aumenta. Estas observações são evidências experimentais fortíssimas da presença de nanoestruturas na matriz vítrea.

A existência das nanoestruturas na matriz vítrea pode ser comprovada através de medidas de Microscopia Eletrônica por Transmissão - TEM. Com este objetivo realizamos medidas para duas amostras. A microscopia foi realizada em um microscópio Zeiss EM 902, equipado com um espectrômetro EELS. Na preparação das amostras, o vidro foi triturado em um almoxarife de ágata que tornava possível a obtenção de finas partículas. Após este processo, o material era disperso em n-

propanol e preparado para a medida em uma grade de cobre coberta por parlodium-carbono. As medidas eram feitas em áreas selecionadas de tal forma a permitir um bom contraste nanoestrutura-matriz.

Na figura 2.15 apresentamos o resultado da microscopia para a amostra tratada durante 40 minutos. Podemos verificar a existência de um contraste muito bem definido entre regiões escuras de formato esférico imersas aleatoriamente em uma extensa região clara. Através de uma medida de difração de elétrons em uma das regiões escuras podemos obter a respectiva figura de difração e verificar claramente a existência de uma estrutura cristalina conforme podemos observar da figura 2.16, associada sem dúvida alguma á estrutura semicondutora presente no vidro.

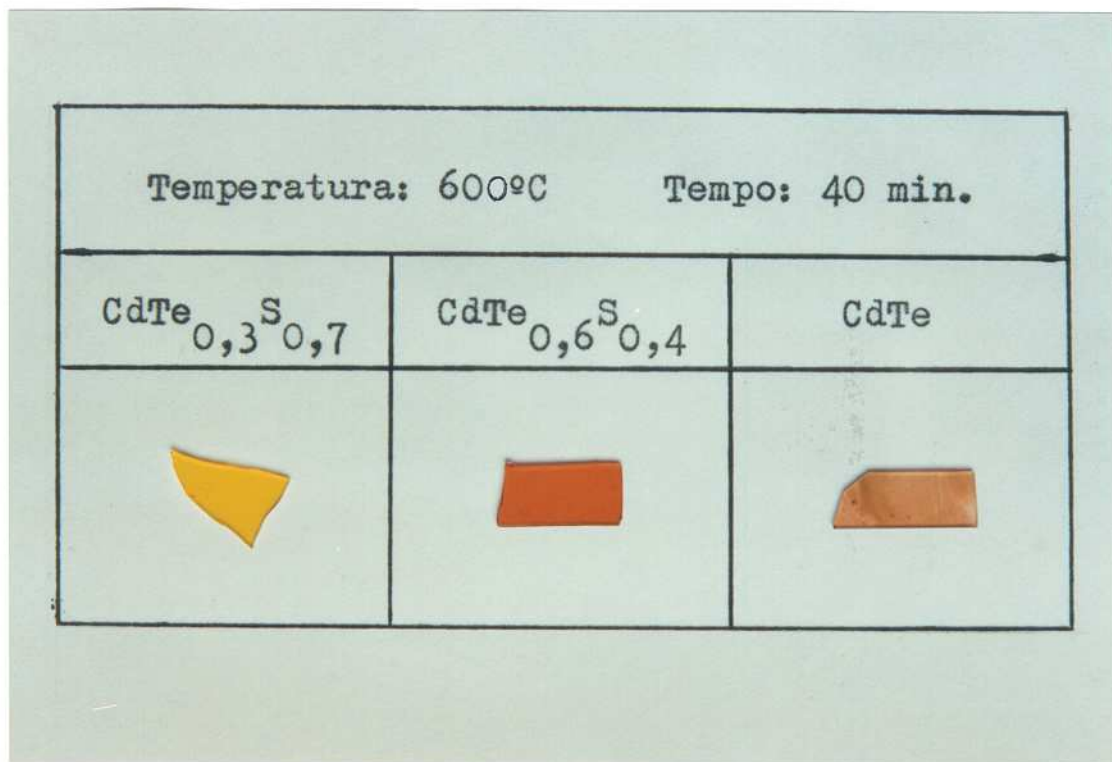


Figura 2.12: Vidros Dopados na proporção $CdTe_xS_{1-x}$ submetidos a tratamento térmico de $560^\circ C$ durante 40min. fabricados em condições ideais de oxi-redução

- a) Amostra dopada na proporção $CdTe_{0,3}S_{0,7}$
- b) Amostra dopada na proporção $CdTe_{0,6}S_{0,4}$
- c) Amostra dopada na proporção CdTe

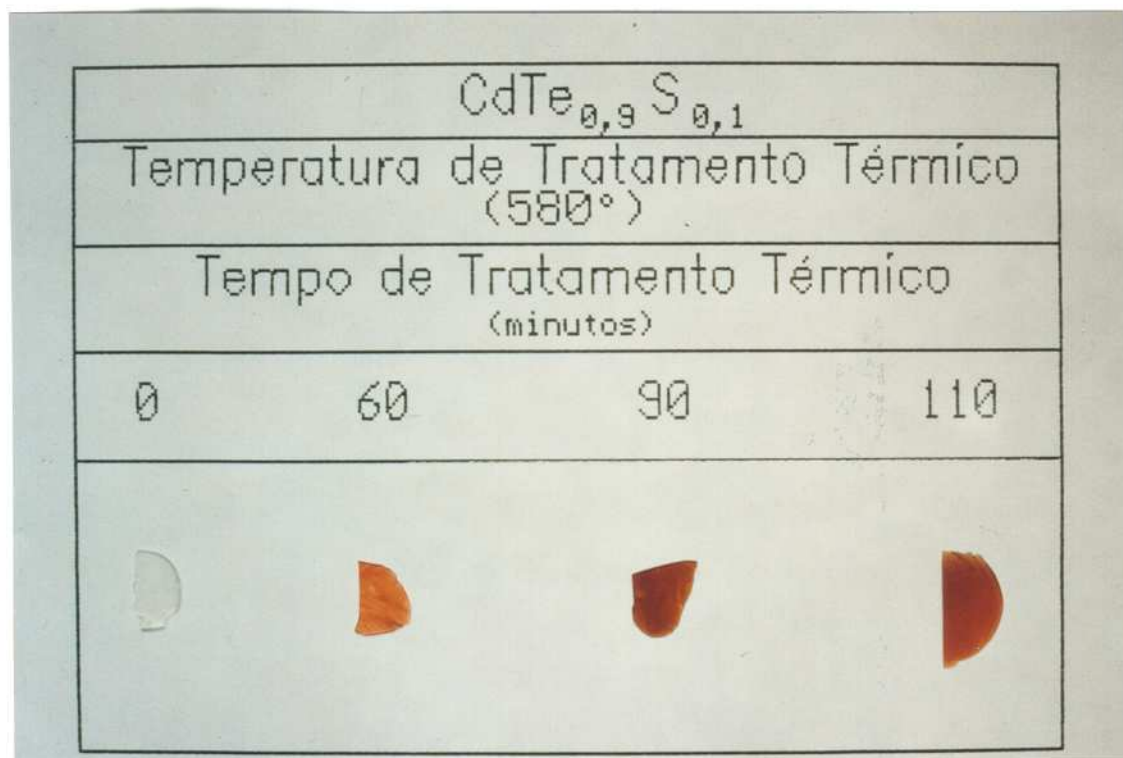


Figura 2.13: Evolução da coloração do vidro dopado na proporção $CdTe_{0,9}S_{0,1}$ submetido a um tratamento térmico de 580°C

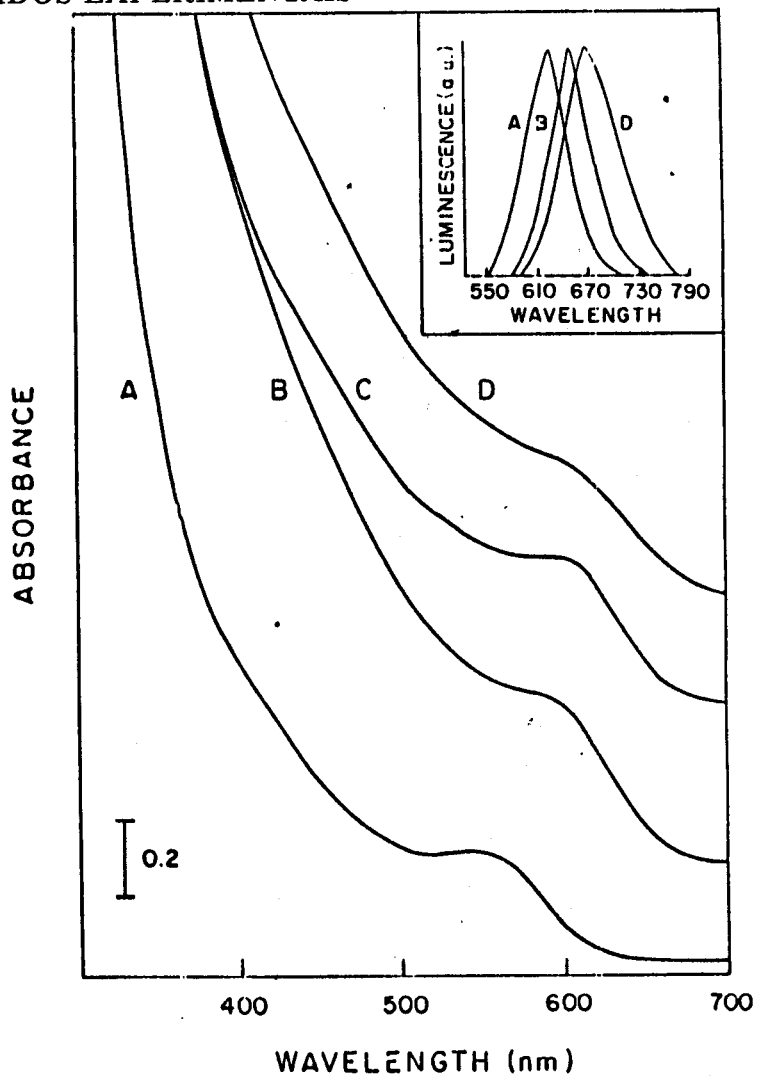


Figura 2.14: Evolução do espectro de absorção em função do tempo de tratamento térmico para as amostras descritas na figura 2.11



Figura 2.15: Microscopia Eletrônica por Transmissão em um vidro borossilicato dopado na proporção $CdT_{e_{0.9}}S_{0.1}$, mostrando a presença de nanoestruturas, obtidas através de tratamento térmico de 580°C durante 40 minutos

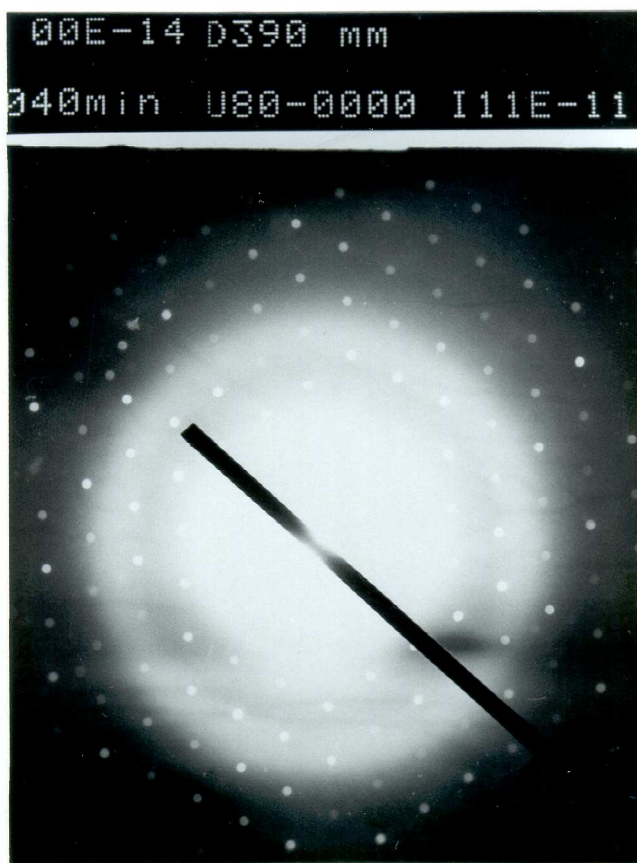


Figura 2.16: Difração de Eletrons de uma nanoestrutura presente na matriz vítrea

Bibliografia

- [1] Barret G.Potter,Jr. e Joseph H.Simmons,"Quantum size effects in optical properties of CdS-glass composites", Phys.Rev.B, 37, 10838(1988).
- [2] Li-Chi e Subhash H.Risbud, "Quantum-Dot size-distribution analysis and precipitation stages in semiconductor doped glasses", J.Appl.Phys. 68(1), 28(1990).
- [3] J.A.Medeiros Neto, L.C.Barbosa, O.L.Alves e F.M.S.Garrido, "Preparation and characterization of borosilicate glasses containing the semiconductor phase $CdT_e_xS_{1-x}$, Glasses for electronic application, American Ceramic Transaction, 20, 161(1990).
- [4] Handbook of Glass Properties, by Naarottam P.Bansal and R.H.Doremus (1986).
- [5] N.F.Borrelli, D.W.Hall, H.J.Holland e D.W.Smith, "Quantum confinement effects of semiconducting microcrystallites in glass", J.Appl.Pyhs. 61,5399(1987)
- [6] Silicate Science vol-II, R.H.Doremus (1986)
- [7] A.Vidal, Glastech.Ber, 36, 305(1963)
- [8] H.J.T.Ellingham, J.Soc.Chem.Ind, 63, 125(1944)
- [9] A.Paul,"Mechanism of selenium in glass", Journal of Material Science, 10, 415(1975)
- [10] Y.Hasigawa e S.Kawakubo, Glastech.Ber.,30,332(1957)
- [11] Von.A.Dieltez, "Ueber das Verhalten von schwefel, Sele and Tellur in Glass", Glastechm.Ber, 292(1938)
- [12] W.D.Johnston, "Oxidation-reduction equilibrium en molten Na_2SiO_2 , J.Am.Ceram.Soc., 48, 184(1965)

- [13] Foster Halding, "The development of colors in glass"- Introduction to glass science, ed.by Pye, Stevens e LaCouse, pag. 424(1972)
- [14] E.L.Swarts, Melting in Glass pag 290.
- [15] G.R.Bamford, Color Generation and control in glass, Glass science and tecnologia 2, pag.85(1977)

Capítulo 3

Processos Cinéticos

O estudo dos processos cinéticos envolvidos no desenvolvimento de nanoestruturas semicondutoras em uma matriz vítrea é de fundamental importância do ponto de vista experimental no possível controle das dimensões dessas estruturas e em última análise na obtenção de um sistema com características típicas de confinamento quântico.

Em linhas gerais, o desenvolvimento dessas estruturas segue processos cinéticos bem definidos, através de mudanças de fases, que vão desde um estágio inicial de precipitação onde flutuações termodinâmicas favoráveis vão dar origem a pequenos núcleos estáveis que crescerão até alcançar o último estágio de precipitação denominado de coalescência ou "coarsening".

Os processos de precipitação e desenvolvimento dessas estruturas é uma consequência direta do tratamento térmico ao qual estes materiais são submetidos. Assim, a sua inter-relação com os parâmetros de temperatura e tempo de tratamento térmico, sem dúvida alguma, desempenham um papel fundamental na natureza estrutural das nanoestruturas e principalmente na eficiência do confinamento quântico apresentado por estes materiais, conforme veremos em discussões posteriores.

3.1 Considerações Teóricas

O processo de precipitação e desenvolvimento das nanoestruturas semicondutoras ocorre a partir de uma solução supersaturada. Neste processo, dois estágios básicos podem ser distinguidos entre si:

O primeiro estágio, compreende uma etapa de nucleação e simples crescimento, onde flutuações térmicas provocarão variações estatísticas na concentração

dos elementos dopantes, originando núcleos estáveis que crescerão em uma nova fase diretamente do meio supersaturado.

A segunda etapa do processo cinético terá origem quando as nanoestruturas formadas alcançam dimensões apreciáveis e o grau de supersaturação do meio tenha diminuído significadamente. Em tais circunstâncias, o processo dominante será o "coarsening", onde o crescimento das nanoestruturas dar-se-á através da incorporação das nanoestruturas de raios menores por aquelas de raios maiores. Nesta etapa, os efeitos de flutuações praticamente deixam de existir, uma vez que o processo de "coarsening" é observado somente nos últimos estágios do processo de precipitação, onde o grau de supersaturação da matriz com respeito aos átomos do soluto é extremamente baixo de tal forma que a nucleação de novas partículas se torna improvável.

Toda esta discussão pode ser muito bem descrita através da análise da figura 3.1, onde a evolução do raio médio \bar{R} da liga Ni-Cu [1] em função do tempo de tratamento térmico é mostrada.

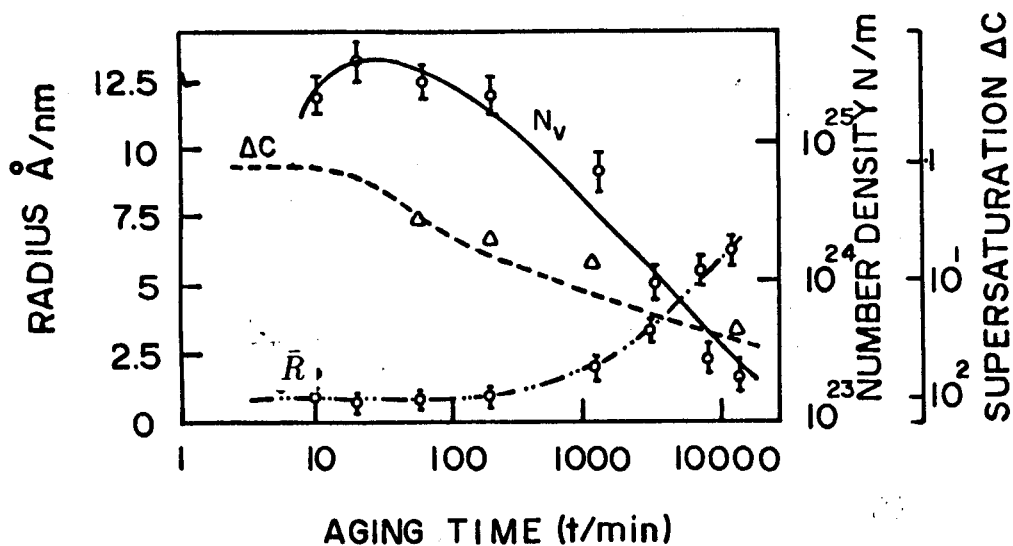


Figura 3.1: Evolução do raio médio \bar{R} para a liga Ni-Cu submetido a um tratamento térmico de 500°C[1]

- \bar{R} ↔ Raio médio
- Δc ↔ Supersaturação do meio

- $N_v \leftrightarrow$ Densidade de Partículas

Podemos observar que durante os estágios iniciais de precipitação, ocorre um aumento muito lento do raio médio \bar{R} e um acréscimo significativo da densidade de partículas N_v . Em um determinado instante a supersaturação do meio, definida por Δc começa a decrescer. Esta pequena redução em Δc vai interromper o processo de nucleação de novas partículas conforme indicado pelo máximo de N_v . A partir deste ponto podemos observar que a densidade de partículas diminui acentuadamente. Isto caracteriza o início do processo de coarsening, o qual provocará um aumento significativo no raio médio das partículas no meio.

3.2 Modêlos Teóricos

3.2.1 Teoria Clássica de Nucleação

Define-se nucleação como o processo de formação de pequenas estruturas cristalinas precipitadas em uma nova fase originada a partir de uma fase já existente e separadas desta por uma superfície bem definida[2]. Esta definição é válida tanto para a transição líquido-sólido como para sólido-sólido.

A estabilidade de um núcleo na fase precipitada dependerá essencialmente de duas contribuições: a primeira é proveniente da diferença na energia livre entre as duas fases e a segunda da energia interfacial. Considerando o processo somente em termos das propriedades macroscópicas do material, a mudança na energia livre do sistema para a formação de um núcleo pode ser expressa como[2].

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi R^3 \Delta G_v + 4\pi R^2 \sigma \quad (3.1)$$

- $\Delta G_v \leftrightarrow$ diminuição da energia livre do bulk por unidade de volume.
- $\sigma \leftrightarrow$ energia livre na interface por unidade de área.
- $R \leftrightarrow$ raio do núcleo

O primeiro termo na direita da equação 3.1, variando com R^3 , representa a mudança na energia associada com a transformação líquido-sólido e é sempre negativa abaixo da temperatura do líquido. O segundo termo, variando com R^2 , representa a energia necessária para formar a interface sólido-líquido e é sempre positivo. Na

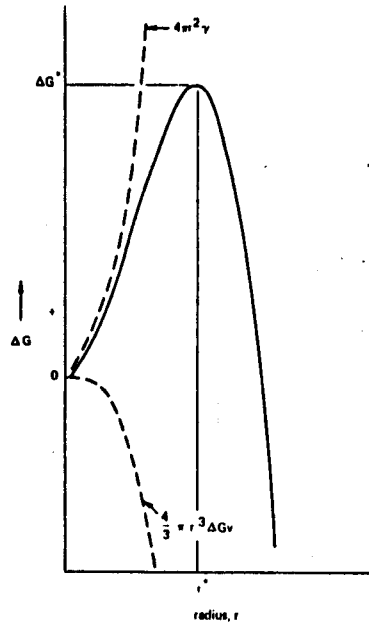


Figura 3.2: Mudança na energia livre associada a formação de um núcleo estável em função do raio R [3].

figura 3.2 as duas contribuições são plotadas em função do raio da partícula. A linha sólida representa a soma das duas contribuições.

Para partículas muito pequenas, onde a razão da área superficial para o volume da partícula é grande, o segundo termo na equação 3.1 predomina e a mudança na energia livre é positiva. Para partículas de raio grande, o termo da energia interfacial é pequeno comparado com o termo da energia de volume, e a mudança na energia livre total é negativa. Da figura 3.2, temos que a energia livre resultante para formação de um núcleo possui um máximo para $R = R^*$ tal que:

$$R^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (3.2)$$

- $R^* \leftrightarrow$ raio crítico.

Se $R < R^*$, a energia livre do sistema aumenta com R e o processo é desfavorável. Neste intervalo, ocorre o aparecimento de pequenas regiões termodinamicamente instáveis denominadas de "embryos", originadas momentaneamente

devido a flutuações estatísticas na estrutura do líquido e desaparecem, isto é, são redissolvidas no meio sem conseguir alcançar um raio crítico R^* . Ocasionalmente, uma sequência favorável de flutuações energéticas dará origem a regiões cristalinas estáveis, com raio $R > R^*$, denominadas de núcleos.

Substituindo 3.2 em 3.1, pode-se determinar o aumento na energia livre ΔG_c necessário para a formação de núcleos com dimensões críticas.

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (3.3)$$

A probabilidade para que se dê a formação de núcleos estáveis é bastante pequena, uma vez que é necessário que ocorra um aumento na energia livre. Por outro lado, uma vez alcançados as dimensões críticas, os mesmos crescerão, resultando na diminuição da energia livre.

A probabilidade de que ocorram flutuações que resultem no aumento da energia livre igual a ΔG_v é dada pelo fator de Boltzmann.

$$P \propto \exp\left[-\frac{\Delta G_c}{kT}\right] \quad (3.4)$$

com o número de "clusters" sendo dado por:

$$n_c = n \exp\left[-\frac{\Delta G_c}{kT}\right] \quad (3.5)$$

Por outro lado, para um átomo sair da fase líquida e se incorporar ao núcleo, o mesmo tem que vencer uma barreira com energia livre de ativação ΔG_a . O número de vezes por segundo que o átomo tenta atravessar esta barreira na interface é dado por $\nu_o = \frac{kT}{h}$, e a probabilidade de que uma tentativa tenha sucesso igual a $\exp\left[-\frac{\Delta G_a}{kT}\right]$. Somente os átomos que se encontram na vizinhança da interface conseguem atravessar esta barreira, portanto, se este número n_s , estão o número de átomos que atravessa a interface por segundo será igual a:

$$\frac{dn}{dt} = n_s \nu_o \exp\left[-\frac{\Delta G_a}{kT}\right] \quad (3.6)$$

- $\Delta G_a \leftrightarrow$ Energia de Ativação
- $n_s \leftrightarrow$ número de átomos nas vizinhanças da interface
- $\nu_o \leftrightarrow$ número de tentativas por segundo.

Assim, a taxa de nucleação será dada pelo produto da equação 3.4 e 3.5, ou seja [4,5].

$$I = A \exp\left[-\frac{\Delta G_a}{kT}\right] \exp\left[-\frac{\Delta G_c}{kT}\right] \quad (3.7)$$

- com $A = n n_s \frac{kT}{h}$

Após a nucleação e considerando que o grau de supersaturação da matriz ainda seja elevado, a taxa de crescimento pode ser controlada através da taxa na qual os átomos são fornecidos à interface núcleo-matriz por difusão ou através da taxa que eles atravessam a interface. Se o tempo de difusão para repor os átomos que atravessam a barreira é muito maior que o tempo que os átomos leva para atravessar a barreira, o processo de difusão dominará a dinâmica de crescimento. Yan e Parker [6] mostra que para vidros dopados com elementos semicondutores II-VI, difusão é o processo predominante na dinâmica de crescimento das nanoestruturas semicondutoras na matriz vítrea.

A equação que descreve o processo cinético pode ser escrita como [7,8].

$$D \nabla^2 C = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.8)$$

- $D \rightarrow$ Coeficiente de difusão na matriz
- $C = C(r,t) \rightarrow$ concentração na matriz na vizinhança do precipitado

Uma solução para a equação 3.8 é dada por Zenon [7]. Uma solução mais completa é encontrada no trabalho de Aaron [8], onde através de várias aproximações e com as condições de contorno descritas a seguir, mostra-se que o raio médio das partículas evoluem de acordo com a relação $R \propto t^{1/2}$.

Condições de contorno para a equação 3.8 segundo [8].

- $C(r=R,t) = C_I$ para $0 < t \leq \alpha$
- $C(r,t=0) = C_M$ para $r \geq R$

Ou

- $C(r=\alpha,t)$ para $0 \leq t \leq \alpha$

onde:

- $r = R$ na interface núcleo-matriz

- $C_I \rightarrow$ Concentração na matriz para a interface precipitado-matriz
- $C_M \rightarrow$ Composição da Liga.

bem como a condição de que:

$$(C_P - C_I) \frac{dR}{dt} = D \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (3.9)$$

- $C_S \rightarrow$ composição do precipitado, sendo considerado constante e independente de r ou R .

Com essas condições e considerando que as partículas que crescem são esféricas, a equação 3.8 é escrita como:

$$D \left[\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right) + (2/r) \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.10)$$

e a seguinte solução para $C(r,t)$ é segundo Aaron[8]

$$C(r,t) - C_M = \frac{2\lambda(C_I - C_M)}{\exp(-\lambda^2) - \lambda\pi^{1/2} \operatorname{erfc}\lambda} \times \left[\frac{(Dt)^{1/2}}{r} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) - 1/2(\pi)^{1/2} \operatorname{erfc}\left(\frac{r}{2(Dt)^{1/2}}\right) \right] \quad (3.11)$$

Com os raios médios das partículas evoluindo de acordo com a expressão:

$$\bar{R} = \lambda(Dt)^{1/2} \quad (3.12)$$

- $\lambda \leftrightarrow$ Constante que depende do grau de supersaturação do meio.
- $D \leftrightarrow$ Coeficiente de difusão no meio.
- $t \leftrightarrow$ tempo de tratamento térmico.

3.3 A função de Distribuição

A taxa de nucleação definida pela expressão (3.7) pode ser escrita em função do raio crítico dado pela equação 3.2 como:

$$I = A \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \exp\left(-\frac{4\pi\sigma R_c}{3kT}\right) \quad (3.13)$$

Com a probabilidade de flutuação dos raios em torno do raio crítico R_c podendo ser expresso como [10]:

$$P(r) = P_o \exp\left[-\frac{4\pi\sigma(R - R_c)^2}{3kT}\right] \quad (3.14)$$

– R é o raio flutuante em torno R_c

A função $P(r)$ possui uma distribuição gaussiana e pode ser normalizada como:

$$P(r) = (2\pi)^{\frac{1}{2}} \Delta R^{-1} \exp\left[-\frac{(R - R_{med})^2}{2\Delta R^2}\right] \quad (3.15)$$

Esta expressão descreve então a função de distribuição das nanoestruturas no estágios iniciais de crescimento, com o raio médio sendo dado por:

$$R_{med} = R_c = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (3.16)$$

Com a largura da curva de distribuição sendo dada por:

$$2\Delta R = 0.691\left(\frac{kT}{\sigma}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.17)$$

3.4 O Processo de "Coarsening" e a Lei de Lifshitz-Slyozov-Wagner

Nos últimos estágios de precipitação a equação 3.12 não mais será válida para descrever a evolução dinâmica das nanoestruturas, uma vez que o grau de supersaturação da matriz com respeito aos átomos do soluto tornou-se suficientemente pequeno, de tal forma que a nucleação de novas partículas é improvável.

Nesta etapa dar-se-à o início do processo de coarsening, onde partículas de raios maiores são instáveis com respeito ao grau de supersaturação e crescerão por precipitação do soluto da matriz. Por outro lado, as partículas de raios menores, também instáveis com respeito a concentração do soluto serão redissolvidas na matriz. A taxa de precipitação domina o processo e o grau de supersaturação diminui, resultando em um aumento dependente do tempo nas dimensões críticas das nanoestruturas, definindo a fronteira entre crescimento e dissolução. Com a continuidade do processo, um número cada maior de partículas apresentaram raios abaixo de um

tamanho crítico, causando um agregamento e fazendo com que os raios médios das partículas estáveis alcancem altos valores.

Em essência, o processo de coarsening de partículas dispersas aleatoriamente em uma fase precipitada é um problema que envolve difusão de multi-partículas e conseqüentemente bastante difícil de ser tratado teoricamente. Um modelo clássico que descreve este tipo de processo em meios supersaturados foi proposto por Lifshitz e Slyozov [10] e independentemente por Wagner [11], sendo conhecido como teoria de coarsening de LSW.

Considerando que o grau de supersaturação do meio definido por $\Delta = c - c_{\infty}$ é muito pequeno, i.é, $\Delta \ll 1$ e admitindo que os diâmetros dos grãos são pequenos se comparados com a distância inter-granular, os autores mostram que a taxa de crescimento resultante será expressa como:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \left[\Delta - \frac{\alpha}{R} \right] \quad (3.18)$$

- $D \leftrightarrow$ coeficiente de difusão do meio
- $\alpha \leftrightarrow$ coeficiente determinado pela tensão superficial na superfície.
- $\Delta \leftrightarrow$ grau de supersaturação do meio

Da equação 3.18 podemos observar que para cada valor de Δ existe um raio crítico definido por $R_{cr} = \frac{\alpha}{\Delta}$, tal que o grão estará em equilíbrio com a solução. Assim, quando $R > R_{cr}$ os grãos crescerão e se $R < R_{cr}$ os mesmos serão redissolvidos na matriz. Levando em consideração a condição da conservação da massa da fração precipitada bem como as condições cinéticas envolvidas no problema, os autores mostram a partir da equação 3.18, que o sistema evoluirá assintoticamente para uma distribuição de dimensões, cuja função é expressa como [10]:

$$F(u) = 3^4 2^{-\frac{5}{3}} u^2 (u+3)^{-\frac{7}{3}} \left(\frac{3}{2} - u\right)^{-\frac{11}{3}} \exp\left[\left(\frac{2u}{3} - 1\right)^{-1}\right] \quad (3.19)$$

onde $P(u) = 0$ para $u > \frac{3}{2}$

$$u = \frac{\bar{R}}{R^*} \quad (3.20)$$

- $R \leftrightarrow$ Raio da Partícula

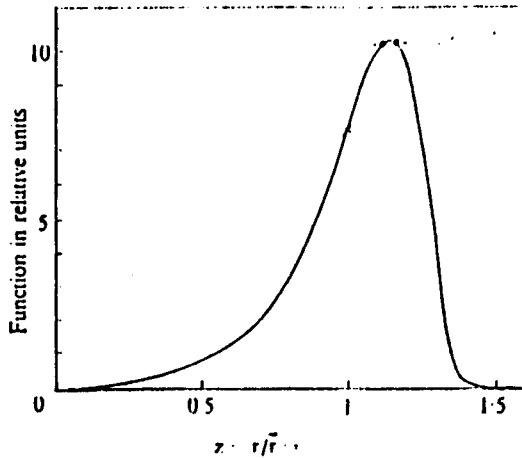


Figura 3.3: Função de distribuição das partículas no processo de coarsening segundo modelo de LSW

- $R^* \leftrightarrow$ Raio crítico da partícula

A curva representando a função $F(u)$ é mostrada na figura 3.3.

Se $R_i = R_{max} = \frac{3}{2}\{\bar{R}\}$, substituindo em 3.19, obtem-se a expressão para a evolução do raio médio da população em função do tempo de tratamento térmico durante o processo de "coarsening".

$$\bar{R} = \frac{4}{3}(\sigma D)t^{1/3} \quad (3.21)$$

3.5 Análise Experimental

Com o objetivo de estudar a evolução cinética do processo de desenvolvimento das nanoestruturas nos vidros borosilicatos desenvolvidos neste trabalho, várias amostras foram preparadas com a dopagem na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ e submetidas a diferentes tempo e temperatura de tratamento térmico. Seguindo a evolução do tamanho médio das nanoestruturas em função desses parâmetros, e utilizando os modelos teóricos discutidos nos parágrafos precedentes, importantes informações do ponto de vista termodinâmicos foram obtidas, permitindo estabelecer as condições experimentais ideais que devem ser utilizadas

na obtenção de vidros semicondutores com nanoestruturas suficientemente pequenas de tal forma que os efeitos de confinamento sejam significativos.

Amostras dopadas na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ foram submetidas a tratamentos térmicos a temperatura de $600^{\circ}C$, $590^{\circ}C$ e $580^{\circ}C$ com duração variando entre 40min a aproximadamente 4.0 horas. Os procedimentos adotados nesta etapa do trabalho consistiam em fixar a temperatura desejada, usando como controle um termopar do tipo Pt. Após a temperatura no forno ficar estabilizada, colocava-se as amostras no sistema. Com o término do tratamento térmico, as amostras eram imediatamente retiradas do forno e resfriadas á temperatura ambiente. Encerrado o processo de tratamento térmico, as amostras eram polidas e caracterizadas através de espectroscopia de absorção.

A partir dos espectros de absorção e usando os modelos teóricos que relacionam o tamanho das nanoestruturas com o deslocamento para o azul dos espectros devido ao efeito de confinamento, como veremos em uma discussão detalhada no capítulo 4, podemos fazer uma estimativa dos raios médios das nanoestruturas presentes na matriz vítrea[12,13].

3.6 Resultados e Discussões

As análises experimentais foram baseadas inicialmente no modelo de LSW [10,11], onde o raio médio das nanoestruturas evolui no tempo com a dependência $R^3 \propto t$ conforme a equação 3.21. Na fig 3.4, temos um gráfico de $R^3 \propto t$ para as três temperaturas em consideração.

A primeira observação importante que podemos fazer a partir da figura 3.4 é com respeito á temperatura de tratamento térmico. Se levarmos em consideração a evolução dos raios médios para as três diferentes temperaturas de tratamento, verificamos que um pequeno aumento na temperatura já é o suficiente para que os raios médios alcancem valores significativos. Por exemplo, considerando especificamente as amostras submetidas a uma temperatura de tratamento de $600^{\circ}C$, num intervalo de tempo entre 40 a 110 minutos, podemos verificar uma dependência linear entre $R^3 \propto t$. Esta dependência linear sugere que a esta temperatura de tratamento térmico o processo de desenvolvimento das nanoestruturas na matriz vítrea rapidamente alcança o estágio de "coarsening". Como consequência, os raios médios das nanoestruturas precipitadas deverão possuir altos valores. Um comportamento idêntico foi observado

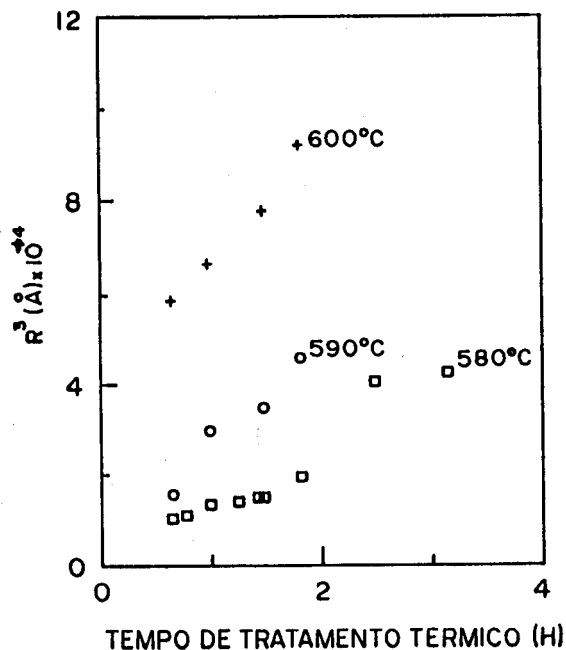


Figura 3.4: Evolução do raio médio para 3 diferentes temperatura em função do tempo de tratamento térmico para os vidros dopadas na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$

por Ekimov e colaboradores[14] para nanocristais do tipo CuCl com diâmetros acima de 100Å .

Entretanto, se baixarmos a temperatura para 580°C um comportamento completamente distinto da evolução dos raios médios em função do tempo é observado. Da figura 3.4 temos que a evolução dos raios médios em função do tempo de tratamento térmico dar-se-á de uma forma muito mais lenta quando comparadas com a evolução das amostras submetidas a tratamento térmico de 590°C e 600°C respectivamente.

Considerando as amostras submetidas a uma temperatura de tratamento térmico de 580°C , podemos verificar da figura 3.4 que o comportamento assintótico da forma $R^3 \propto t$ previsto pela teoria de LSW deixa de ser válido para um intervalo de tempo de tratamento abaixo de 2 horas. Isto sugere que o processo cinético de desenvolvimento das nanoestruturas se encontra em uma etapa de transição, onde as dimensões ainda não alcançaram um tamanho crítico

o suficiente para ter início o processo de coarsening.

Na figura 3.5, descrevemos a evolução do raio médio ao quadrado em função do tempo para as amostras submetidas a um tratamento térmico de 580°C .

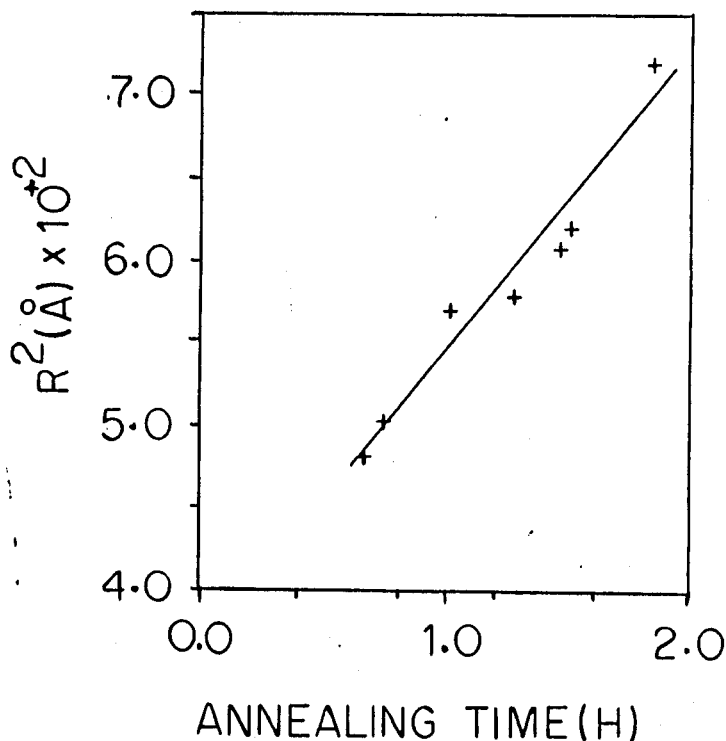


Figura 3.5: Evolução do raio médio em função do tempo para vidros dopados na proporção $\text{CdTe}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ para temperatura de tratamento térmico de 580°C

E evidente da figura 3.5 que uma dependência linear muito bem definida entre $R^2 \propto t$ é obtida num ajuste dos pontos experimentais. Isto sugere que o processo cinético de desenvolvimento das nanoestruturas na matriz vítrea, a esta temperatura de tratamento térmico vai ser dominado pelo mecanismo de nucleação e simples crescimento. Consequentemente, as dimensões das nanoestruturas evoluirão com o tempo muito mais lentamente, tornando possível obter nanocristais com tamanhos médios suficientemente pequenos de tal forma que os efeitos de confinamento sejam muito mais significativos.

Este comportamento pode ser muito bem observado quando comparamos os espectros de absorção de duas amostras submetidas a um mesmo tempo

de tratamento térmico à temperaturas diferentes. Na figura 3.6 temos os respectivos espectros para duas amostras submetidas a temperaturas de tratamento térmico de 580°C e 600°C durante 40 minutos.

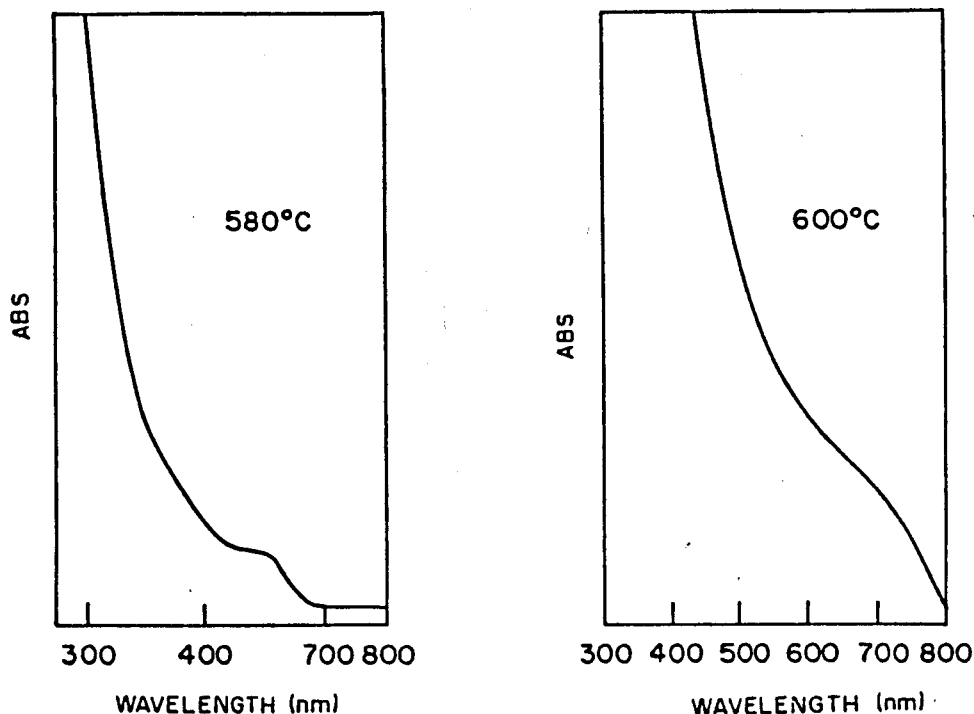


Figura 3.6: Espectro de absorção de vidro dopado na proporção $\text{CdTe}_{0.9}\text{S}_{0.1}$, submetido a temperatura de 580°C e 600°C durante 40min

Comparando os dois espectros, podemos observar uma nítida diferença entre ambos. Verificamos que o espectro de absorção da amostra submetida a uma temperatura menor de tratamento térmico apresenta um deslocamento muito mais significativo para o azul do corte de absorção, além de apresentar picos relativamente bem mais definidos. Tais observações podem ser associadas em princípio a uma distribuição de tamanho relativamente mais uniforme, bem como raios médios menores das nanoestruturas presentes na matriz vítrea, no qual contribui para que os efeitos de confinamento sejam mais proeminentes[12,13]

De nossas análises experimentais temos que a evolução do processo cinético no desenvolvimento das nanoestruturas na matriz vítrea, caracterizado

3.7. ANÁLISE EXPERIMENTAL NOS ESTÁGIOS INICIAIS DE CRESCIMENTO 073

por nucleação, simples crescimento e "coarsening", vai diferir de acordo com a temperatura e tempo de tratamento térmico. Isto é bastante ilustrativo quando comparamos a evolução dos raios médios das amostras submetidas a diferentes temperaturas de tratamento conforme descrição da figura 3.4. e da análise da figura 3.6.

É importante ressaltar que, devido à complexidade do problema do ponto de vista termodinâmico, o período de tempo necessário para o sistema evoluir de uma etapa de crescimento a outra não depende somente da temperatura, mas também do grau de supersaturação inicial e principalmente dos núcleos formados inicialmente[2]. Assim, a dimensão média final alcançada pelas nanoestruturas vai variar de acordo com as condições de "quenching" que os vidros forem submetidos logo após o processo de fusão.

3.7 Análise experimental nos estágios iniciais de crescimento a partir da função de Distribuição

As etapas envolvidas no processo cinético de desenvolvimento das nanoestruturas na matriz vítrea, definidas por nucleação, simples crescimento e coarsening, podem ser estudadas através do uso da técnica de microscopia eletrônica, a qual permite a obtenção direta das imagens das nanoestruturas, devido a existência de um nítido contraste entre as mesmas e a matriz vítrea.

Na figura 3.7 apresentamos uma imagem obtida através de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), para uma amostra dopada na proporção $CdT_{e_{0,9}}S_{0,1}$, submetida a um tratamento térmico de $580^{\circ}C$ durante 110 minutos. Na figura 3.8 temos o respectivo histograma mostrando a distribuição de tamanhos, levantada a partir da imagem de TEM.

Na teoria proposta pelo modelo de LSW, temos que, se o grau de supersaturação do meio diminui o suficiente para que ocorra o início do processo de "coarsening", a distribuição das partículas na matriz tenderá assintoticamente para uma distribuição de tamanho descrita na figura 3.3., com o raio médio evoluindo de acordo com a relação $R \propto t^{1/3}$.

Na figura 3.9 a distribuição de nanoestruturas descrita pelo histograma da figura 3.8 é comparada com a função de distribuição prevista pela teoria

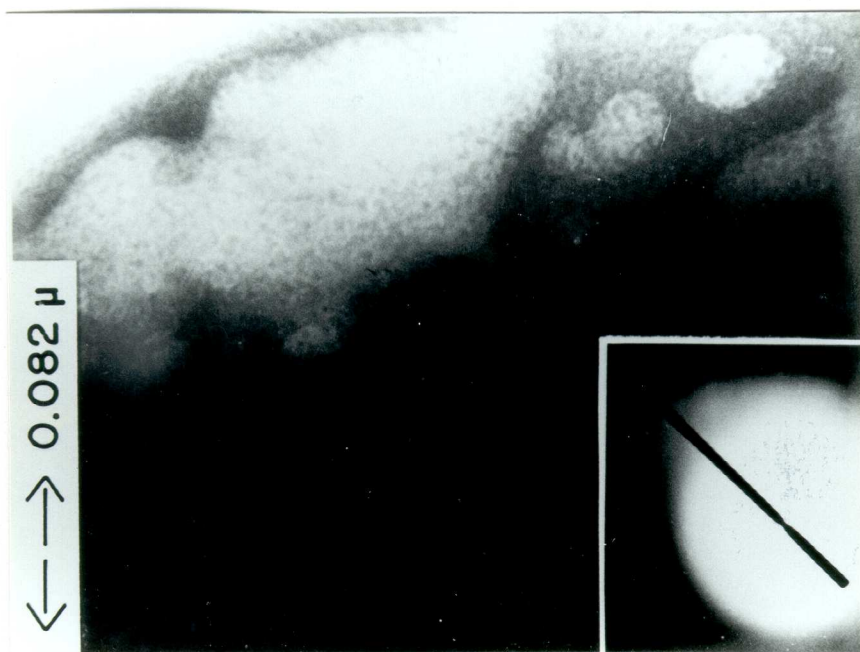


Figura 3.7: TEM para amostra dopada na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$, submetida a um tratamento térmico de $580^{\circ}C$ durante 110min.

clássica de nucleação descrita pela equação 3.15 e com a função de distribuição proposta pela teoria de LSW. Podemos observar a distribuição de tamanho obtida difere do comportamento previsto pela teoria de LSW. Este resultado vai de encontro com as discussões realizadas anteriormente, onde mostramos que, na temperatura de 580° , a evolução dos raios médios das nanoestruturas vai ser proporcional a $t^{1/2}$ se o tratamento térmico for realizado a $580^{\circ}C$.

Uma vez que o desenvolvimento das nanoestruturas ainda não evoluiu para o processo de coarsening, vamos utilizar a função de distribuição dada por 3.15 neste estágio de transição para determinar importantes parâmetros que caracterizam o processo de crescimento das nanoestruturas semicondutoras.

Como podemos observar, existe uma excelente concordância entre os dados experimentais e a função $P(r)$, descrita pela teoria clássica de nucleação, mostrando que neste estágio de crescimento das nanoestruturas, a teoria clássica de nucleação pode ser utilizada para descrever o processo de precipitação nos estágios anteriores ao início do processo de "coarsening". Este resultado mais a

3.7. ANÁLISE EXPERIMENTAL NOS ESTÁGIOS INICIAIS DE CRESCIMENTO 75

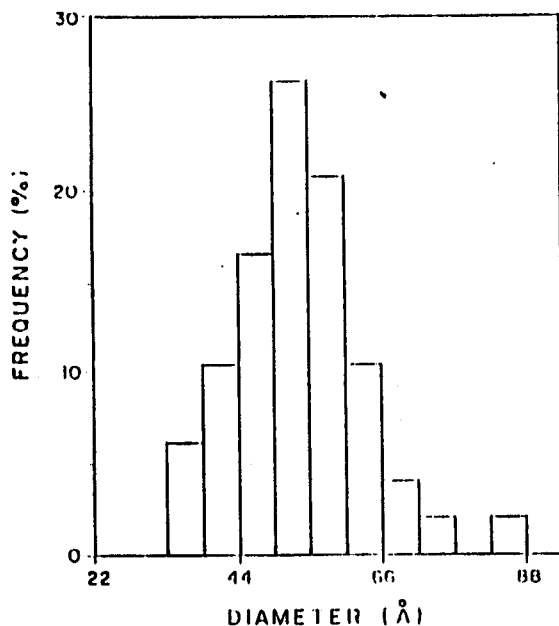


Figura 3.8: Histograma obtido a partir da imagem de TEM da fig.3.7

observação da dependência da evolução do raio médio proporcional a $t^{1/2}$ mostra que a difusão será o processo predominante no crescimento das nanoestruturas na matriz vítrea dopada com a liga $CdTe_{x}S_{1-x}$.

A Partir da figura 3.9, considerando a função $P(r)$ podemos fazer uma estimativa do valor médio das nanoestruturas na matriz vítrea bem como a sua dispersão. Assim, o raio médio das nanoestruturas é da ordem de $26^{\circ}A$ e a dispersão ΔR , determinada pela largura a meia altura, sendo aproximadamente igual a $10^{\circ}A$. Substituindo estes valores nas expressões 3.16 e 3.17 poderemos fazer uma estimativa de importantes parâmetros termodinâmicos que caracterizam o processo cinético de desenvolvimento das nanoestruturas na matriz vítrea.

Na tabela 3.1, os resultados obtidos para σ , ΔG_v e ΔG_c são apresentados para a amostra dopada na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ e submetida a um tratamento térmico de $580^{\circ}C$ durante 110 minutos e comparados com os valores obtidos para amostra $CdSe_{0.9}S_{0.1}$ segundo [15].

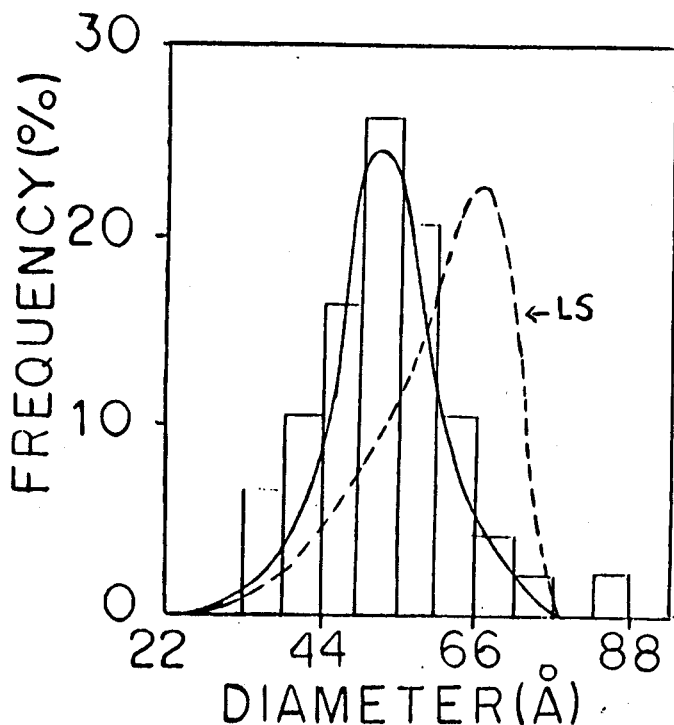


Figura 3.9: Distribuição de tamanho para amostra dopada na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ comparada com a distribuição prevista pela teoria clássica de nucleação e a distribuição de LSW

Em relação a tabela 3.1 podemos verificar que os valores encontrados para σ , ΔG_v e ΔG_c para o vidro dopado na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ são praticamente os mesmos dos vidros dopados com $CdSe_xS_{1-x}$ determinado por Li e colaboradores[15].

Na obtenção dos vidros semicondutores fundidos em condições ideais de oxi-redução, após o processo de fusão ser completado, os mesmos eram vazados em uma placa de aço. Neste processo de vazamento observávamos que, quando os vidros não eram submetidos a um "quenching", no intervalo de tempo de poucos segundos, entre a transição líquido-sólido, os mesmos adquiriam quase que instantaneamente uma coloração que variava de acordo com a dopagem x da liga $CdTe_xS_{1-x}$, indicando a formação de nanoestruturas na matriz vítrea.

Da tabela 3.1 podemos verificar que o valor para a energia interfacial σ é da ordem de $0.00097 \frac{J}{m^2}$. Este pequeno valor para a energia interfacial sig-

3.7. ANÁLISE EXPERIMENTAL NOS ESTÁGIOS INICIAIS DE CRESCIMENTO 77

Parâmetro	$CdT_{e_{0.9}}S_{0.1}$	$CdSe_xS_{1-x}$
σ	$9,4 \cdot 10^{-4} J/m^2$	$8,7 \cdot 10^{-4} J/m^2$
ΔG_v	$8,5 \cdot 10^5 J/m^3$	$7,0 \cdot 10^5 J/m^3$
ΔG_c	$1,3 \cdot 10^4 J/moles$	$1,4 \cdot 10^4 J/moles$

Tabela 3.1: Parâmetros termodinâmicos determinados experimentalmente para a amostra dopada na proporção $CdT_{e_{0.9}}S_{0.1}$ e comparados com a amostra $CdSe_xS_{x-1}$

nifica uma barreira de nucleação baixa de tal forma que o processo de nucleação e crescimento começa imediatamente após o processo de fusão. Consequentemente, a única forma de obtermos um vidro em que possamos ter controle das dimensões, é realizando um "quenching" imediatamente após o término da fusão do material. Neste caso obtem-se um vidro completamente transparente, e as nanoestruturas serão desenvolvidas a posteriori através de processos de tratamentos térmicos elaborados.

Bibliografia

- [1] Liu.Z.G,
Wagner.R, "Early Stage Decomposition of Ni-Cu ", J.Phys.Colloq. C9,
441(1984)
- [2] S.Glasstone, K.J.Laider e H.Eyring, "The Theory of Rate Processes",
(MacGraw-Hill Book Company, Inc, N.York, 1941)
- [3] L.D.Pye, H.J.Stevens e W.L.LaCoure, "Introduction to Glass Science", pag
175, Plenum Press-N.York-London (1972)
- [4] D.Turnbull, Solid State Phy, N° 3, pag 226(1956)
- [5] D.Turnbull e J.C.Fisher, "Rate of Nucleation in Condensed Systems",
J.Chemical Phys., 17(1), 71(1949)
- [6] F.Yan, J.M.Parker e B.J.Ainslie, "Kinetics Study of Growth of Cd(Se,S)
Microcrystals in a Glass Matrix", J.Phys.C D Apply Phys, S 82, 21(1988)
- [7] Zener,C."The Theory of Growth of Spherical Precipitates from Solid Solu-
tion", J.Apply. Phys. 20, 950 (1949)
- [8] Howard B.Aaron, D.Fainstein e Gerald R.Kotler, "Diffusion-limited Phase
Transformation: A comparison and Critical Evolution of the Mathemati-
cal Approximations", J.Appl.Phys., 41(11), 4404(1970)
- [9] L.D.Landau e E.M.Lifshitz, Physical Kinetics, Course of Theoretical
Physics, Pergamon, N.York, 1981, pag.427
- [10] M.Lifshitz e V.V.Slezov, "Kinetics of Diffusive Decomposition of Super
Saturated Solid Solutions", Soviet.Physics JETP, 35(8), N° 2, 331(1959)
- [11] Wagner.C, Z.Elektrochem, 65,581(1961)
- [12] Al.L.Éfros e A.L.Éfros, "Interband Absortion of Light in a Semiconductor
Sphere", Sov.Phys.Semicond. 16,772(1981)

- [13] "Electron-Electron and Electron-Hole Interaction in small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State", *J.Chem.Phys.* 80, 4403(1986)
- [14] A.I.Ekimov e A.A.Onushchenko, "Quantum Size Effects in the Optical Spectra of Semiconductor Microcrystals", *Sov.Phys. Semicond.* 16(7), 775(1982)
- [15] L.C.Liu e S.H.Risbud, "Quantum Dot Size-Distribution Analysis and Precipitation Stages in Semiconductor Doped Glass", *J.Appl.Phys.* 68(1), 28(1990)

Capítulo 4

Confinamento Quântico em Vidros Semicondutores

Efeitos de confinamento quântico em semicondutores são originados quando as dimensões do material são da mesma ordem ou menores do que o raio de Bohr de um par elétron-buraco. Exemplo típico de sistemas que apresentam efeitos de confinamento em uma dimensão e que são estudados intensivamente são as estruturas múltiplas de poços quânticos, cujas técnicas de fabricação têm alcançado níveis de precisão e sofisticação incomparáveis[1]. Estimulados pelas propriedades não usuais apresentadas por essas estruturas, inúmeras pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de se obter estruturas que apresentem confinamento tridimensional(3D)

Embora não se tenha chegado ao nível de qualidade das amostras de múltiplos poços quânticos, uma técnica relativamente simples e amplamente utilizada na obtenção de sistemas com propriedades de confinamento tri-dimensional é através da fabricação de vidros dopados, que sob determinadas condições experimentais, como vimos em discussões detalhadas no capítulo anterior, podem desenvolver estruturas cristalinas com dimensões da ordem de poucos angstroms, criando condições para confinar em todas as direções elétrons, buracos e excitons.

Os efeitos de confinamento provocam a transformação dos níveis contínuos de energias que existem na banda de condução de um sólido em estados discretos de energias. Através da figura 4.1 podemos observar a mudança nos estados de energias disponíveis para um elétron a medida que os efeitos de tamanho se tornam relevantes. Os elétrons em um semicondutor "bulk" movem-

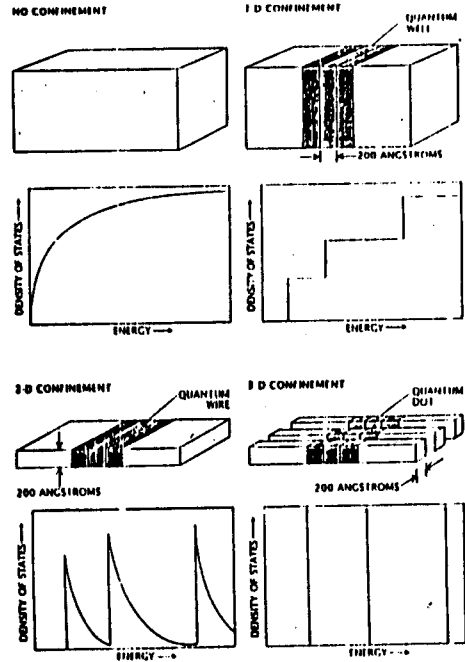


Figura 4.1: modificação da densidade de estado de energia devido ao efeito de tamanho[2]

se livremente através de estados de energias contínuos, com a função de onda sendo escrita como.

$$\Psi = e^{iK_x X} e^{iK_y Y} e^{iK_z Z} u_n K(\vec{r}) \quad (4.1)$$

- Com $u_n (K + \vec{R}) = u_n K(\vec{r})$

Se o movimento dos elétrons é quantizado em uma direção (K_z), duas direções (K_z, K_y) e por último em três (K_z, K_y, K_x) temos respectivamente as Estruturas Múltiplas de Poços Quânticos (MQW), Fios Quânticos (WQ) e Pontos Quânticos (QD), com os níveis de energias modificados gradativamente de acordo com o grau de quantização e sendo completamente discreto para o confinamento tri-dimensional.

As funções de ondas para os elétrons nos QW, WQ e PQ podem ser escritas como o produto de uma função de onda de Bloch, que é periódica com o espaçamento atômico da rede, e uma função de onda envelope que descreve o comportamento não-periódico na direção de confinamento, isto é,

– I - Poço Quântico - QW

$$\Psi = e^{iK_x x} e^{iK_y y} \xi(z) u_n K(\vec{r}) \quad (4.2)$$

– II - Fios Quânticos - QW

$$\Psi = e^{iK_x x} \xi(z, y) u_n K(\vec{r}) \quad (4.3)$$

– III - Pontos Quânticos - PQ

$$\Psi = \xi(z, y, x) u_n K(\vec{r}) \quad (4.4)$$

A possibilidade do controle das dimensões das nanoestruturas através de uma escolha criteriosa dos parâmetros físicos que regem o processo cinético de crescimento, permite por sua vez estabelecer a energia de confinamento bem como uma observação detalhada do comportamento eletrônico desses sistemas em relação ao efeito de tamanho, uma vez que os efeitos de confinamento diminuem significadamente para dimensões de poucas dezenas de angstroms.

Várias evidências experimentais de efeitos de confinamento em três dimensões em vidros dopados com $CdSe_xS_{1-x}$ [3,10] $CuCl$ [11,12] tem sido observadas. No que segue, mostraremos pela primeira vez evidências experimentais de efeitos de confinamento em vidros borosilicatos com nanoestruturas semicondutoras do tipo $CdT_e_xS_{1-x}$ [13,14].

4.1 Considerações Teóricas

Os modelos teóricos que descrevem as propriedades das nanoestruturas em uma matriz vítrea são baseadas na aproximação da massa efetiva. A Hamil-

84CAPÍTULO 4. CONFINAMENTO QUÂNTICO EM VIDROS SEMICONDUTORES

toniana para a função envelope dos portadores é expressa como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + -\frac{\hbar^2}{2m_b} \nabla_b^2 + V(r_e) + V(r_b) - \frac{e^2}{\epsilon|r_e - r_b|} \quad (4.5)$$

- $-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \rightarrow$ energia cinética do eletrôn e buraco respectivamente.
- $V(r_i) \rightarrow$ Potencial experimentado pelo eletrôn e buraco respectivamente.
- $-\frac{e^2}{\epsilon|r_e - r_b|} \rightarrow$ interação coulombiana entre eletrôn e buraco.
- $\epsilon \rightarrow$ constante dielétrica do semicondutor

As primeiras investigações teóricas de efeitos de confinamento em vidros dopados com elementos semicondutores foram realizadas por Efros e Efros[15]. No modelo proposto, admite-se que os parâmetros que caracterizam o material semicondutor permanecem os mesmos, i.é, massa efetiva, parâmetro de rêde e energia do gap não são alterados.

Na solução da equação de Schroedinger para a hamiltoniana (4.5), os autores admitem que as bandas de condução (eletróns) e valência (buracos) são parabólicas, com massas m_e e m_b respectivamente, onde $m_e \ll m_b$. Com esta aproximação, o processo de quantização é governado pela relação entre os comprimentos do raio da esfera semicondutora (R); do raio de Bohr do eletrôn (r_e) e do raio de Bohr do buraco (r_b), onde a relação entre os raios dos eletrons e buracos e o raio de Bohr do átomo de hidrogênio é dada por:

$$r_{e,b} = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 m_{e,b}} = \frac{e}{\frac{m_{e,b}}{m_o}} r_o \quad (4.6)$$

- $m_o \rightarrow$ massa do eletrôn livre
- $\epsilon \rightarrow$ constante dielétrica do meio.
- $e \rightarrow$ carga do eletrôn
- $m_{e,b} \rightarrow$ massa efetiva do portadores.
- $r_o \rightarrow$ raio de Bohr do átomo de Hidrogênio.

Dependendo da relação entre o raio R das nanoestruturas semicondutoras, do raio de Bohr dos eletrons e dos buracos, três regimes de confinamento são definidos:

- I) Se $R < r_b < r_e$ - Regime de forte confinamento - Quantização de eletrons e buracos.
- II) Se $r_e > R > r_b$ - Regime de confinamento intermediário - - Quantização de eletrons.
- III) $R > r_b > r_e$ - Regime de fraco confinamento - Quantização de excitons.

A seguir faremos uma discussão das soluções proposta por Efros[15] para os regime de forte e fraco confinamento bem como da solução proposta por Brus[16] para a região de confinamento intermédiano.

4.1.1 Regime de Forte Confinamento

Neste regime, com a condição $R < r_e < r_b$, temos o confinamento dos eletrons e buracos. A separação entre os níveis quânticos de confinamento para eletrons e buracos é da ordem de $\frac{\hbar^2}{m_e R^2}$ e $\frac{\hbar^2}{m_h R^2}$ respectivamente. Esta separação de energia quando comparada com a energia de interação coulombiana entre o eletron e buraco, da ordem de $\frac{e^2}{R}\chi$ é bastante grande. Logo em uma primeira aproximação a interação coulombiana é desprezada e com isto não existe a formação de excitons neste regime de confinamento. Com esta aproximação, obtem-se uma separação da banda de condução e valência em um conjunto de níveis discretos de energias, onde os portadores se comportam como particulas livres, consistente com o modelo de um poço potencial esférico infinito, satisfazendo as seguintes condições de contorno.

$$V_r = 0, r_{e,b} < R$$

$$V_r = \infty, r_{e,h} > R$$

A equação de Schroedinger para a hamiltoniana 4.5 pode ser escrita como:

$$H\xi = E\xi \quad (4.7)$$

Para um poço de potencial esférico infinito, as autofunções ξ são dadas por[18].

$$\xi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (4.8)$$

Substituindo ξ em 4.5 a parte radial é descrita pela seguinte equação radial.

$$r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dt} + \left[\frac{2m}{\hbar^2} E r^2 - l(l+1) \right] R = 0 \quad (4.9)$$

86CAPÍTULO 4. CONFINAMENTO QUÂNTICO EM VIDROS SEMICONDUTORES

Cuja soluções são as funções de Bessel esféricas dadas por:

$$J_l(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{l+\frac{1}{2}}(z) \quad (4.10)$$

Desta forma ξ pode ser escrita com:

$$\xi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = J_l(K_{nl}r) Y_{lm}^m(\theta, \phi) \quad (4.11)$$

$$\text{com } J_l(K_{nl}R) = 0$$

Se χ_{nl} é a enésima raiz de J_z então temos:

$$K_{nl}R = \chi_{nl} \rightarrow K_{nl} = \frac{\chi_{nl}}{R}$$

Com a energia de confinamento para os portadores sendo dada por:

$$E_{nl}^e = E_g + \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_e} \quad (4.12)$$

$$E_{nl}^b = -\frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_e} \quad (4.13)$$

ou seja;

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_e} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2\mu R^2} \quad (4.14)$$

- E_g → Energia do gap do material bulk

- $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_b}$ → massa reduzida.

Assim, o efeito de confinamento aumenta a energia cinética dos portadores provocando um deslocamento dos estados quantizados para o azul.

Na figura 4.2, as cinco primeiras funções de Bessel são mostradas com as respectivas raízes sendo listadas na tabela 4.1 e

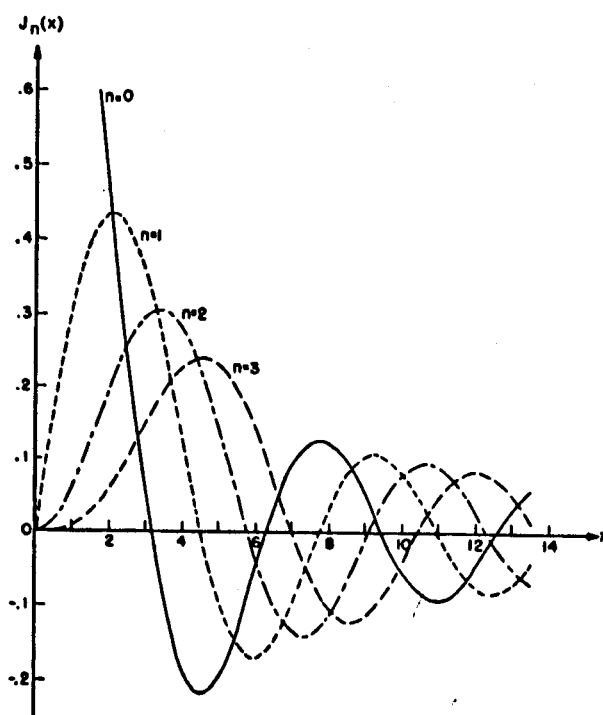


Figura 4.2: Cinco Primeiras Funções de Bessel Esféricas [19]

4.1.2 Transição Óptica

A força do oscilador pode ser escrita como:

$$f = A |\langle \Psi_{fin} | \vec{e} \cdot \vec{p} | \Psi_{in} \rangle|^2 \quad (4.15)$$

- * $\vec{e} \rightarrow$ Polarização da Luz
- * $\vec{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla$
- * $\Psi_{in} \rightarrow \xi_{in} u_{ni}(\vec{r})$
- * $\Psi_{fin} \rightarrow \xi_{fin} u_{fin}(\vec{r})$

Os elementos de matriz para as transições de momento de dipolo é dado por:

$$\langle \Psi_{fin} | \vec{e} \cdot \vec{p} | \Psi_{in} \rangle = \langle \xi_{in} u_{fin} | \vec{e} \cdot \vec{p} | \xi_{in} u_{ni} \rangle \quad (4.16)$$

A função de Bloch $u_n(\vec{r})$ se repete a cada célula unitária e a função envelope ξ praticamente não varia dentro de uma célula unitária. Então

88CAPÍTULO 4. CONFINAMENTO QUÂNTICO EM VIDROS SEMICONDUTORES

Raiz	χ_{nl}	Degenerescência ($2l + 1$)
1ª	$\chi_{l=0,n=1} = \pi$	1
2ª	$\chi_{l=1,n=2} = 4.493409$	3
3ª	$\chi_{l=2,n=2} = 5.763459$	5
4ª	$\chi_{l=0,n=2} = 2\pi$	1
5ª	$\chi_{l=3,n=2} = 6.987932$	7

Tabela 4.1: Valores para as cinco primeiras raízes das funções de Bessel esféricas

podemos quebrar a integral 4.16 em uma integral dentro de uma célula unitária e outra na esfera inteira, logo:

$$\langle \Psi_{fin} | \vec{e} \cdot \vec{p} | \Psi_{in} \rangle = \langle \xi_{fin} | \xi_{in} \rangle \langle u_{n'fin} | \vec{e} \cdot \vec{p} | u_{nin} \rangle + \langle \xi_{fin} | \vec{e} \cdot \vec{p} | \xi_{in} \rangle \langle u_{n'fin} | u_{ni} \rangle \quad (4.17)$$

O segundo termo da expressão acima é zero para $n \neq n'$ e dá origem as transições intersubbandas. No primeiro termo, a integral da direita é a mesma que aparece nas transições ópticas do "bulk". Como os poços são infinitos, as funções envelope são ortonormais, e o termo da esquerda é igual a:

$$\langle \xi_{fin} | \xi_{in} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (4.18)$$

Assim, as cinco primeiras transições ópticas são denotadas por:

$$\begin{aligned} 1S - 1S &\rightarrow n=1, l=0 \\ 1P - 1P &\rightarrow n=2, l=1 \\ 1D - 1D &\rightarrow n=2, l=2 \\ 2S - 2S &\rightarrow n=2, l=0 \\ 1F - 1F &\rightarrow n=2, l=3 \end{aligned}$$

Com o coeficiente de absorção óptico sem alargamento sendo dado por[20]:

$$\alpha = \frac{a^3}{R} \sum_{n,l} g(l) \delta(E - E_g - \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2\mu R^2}) \quad (4.19)$$

- * $R \rightarrow$ raio da nanoestrutura
- * $g(l) = 2l + 1 \rightarrow$ degenerescência

4.1.3 Regime de Confinamento Intermediário

Este tipo de confinamento é definido para a condição $r_b < R < r_e$. Neste caso somente os eletrons estarão confinados, uma vez que a massa efetiva do buraco é bastante grande se comparada com a massa efetiva do eletron. Um modelo que descreve este regime de confinamento foi proposto por Brus[16]. Considerando a interação coulombiana com uma perturbação, o autor mostra que a energia cinética do eletron é consideravelmente maior que a energia do buraco de tal forma que o potencial do eletron e buraco pode ser considerado como uma média sobre o movimento do eletron (aproximação adiabática).

Neste caso as energias para as transições ópticas serão dadas por:

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon r} \quad (4.20)$$

Da análise da equação 4.20 temos que primeiro termo corresponde exatamente a equação obtida por Efros para o regime de forte confinamento. O termo adicional está associado então a correção devido a interação coulombiana.

4.1.4 Regime de Fraco Confinamento

No regime de fraco confinamento, onde a condição $R > r_e$ e $R > r_b$ deve ser satisfeita, a interação coulombiana predomina. Isto significa que o par eletron-buraco pode formar um exciton no sentido usual, cujo movimento é quantizado. A energia do exciton sendo dada por[15]:

$$E_{nl} = E_g + \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2(m_e + m_b)} - E_{ex} \quad (4.21)$$

* E_{nl} corresponde a energia de ligação do exciton no material bulk.

Com a energia da primeir

90CAPÍTULO 4. CONFINAMENTO QUÂNTICO EM VIDROS SEMICONDUTORES

Assim, o deslocamento de um nível do exciton vai ser governado pela massa total e não mais pela massa reduzida como nos regimes de confinamento forte e intermediário.

Na figura 4.3 temos uma representação simplificada das modificações introduzidas nos diagramas de níveis de energia devido ao efeito de tamanho.

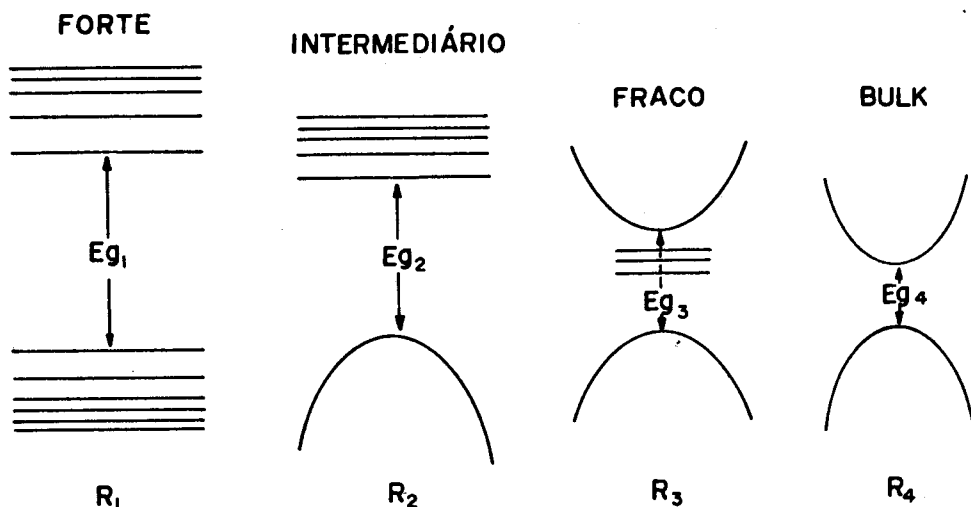


Figura 4.3: Representação do Diagrama de energia para os diferentes regime de confinamento devido ao efeito de tamanho

A redução no tamanho do material semicondutor, provoca uma progressiva passagem de estados contínuos à discretos nos níveis de energia, com um aumento da energia do "gap" para as transições ópticas permitidas. É importante resaltar que uma vez que temos níveis discretos a banda deixa de existir, conseqüentemente a denominação "gap" é inapropriada para os casos de confinamento forte e intermediário, mas será mantida por questão de praticidade.

Outra característica a ser ressaltada é a presença dos níveis de exciton logo abaixo da banda de condução para o regime de fraco confi-

namento. Estes níveis não ocorrem para os regimes de confinamento forte e intermediário, devido a alta energia cinética dos portadores, que impede que os mesmos fiquem num estado ligado.

Na figura 4.4 temos um exemplo bastante ilustrativo mostrando a modificação no gap devido ao efeito de confinamento para quatro compostos diferentes determinado por Brus[16].

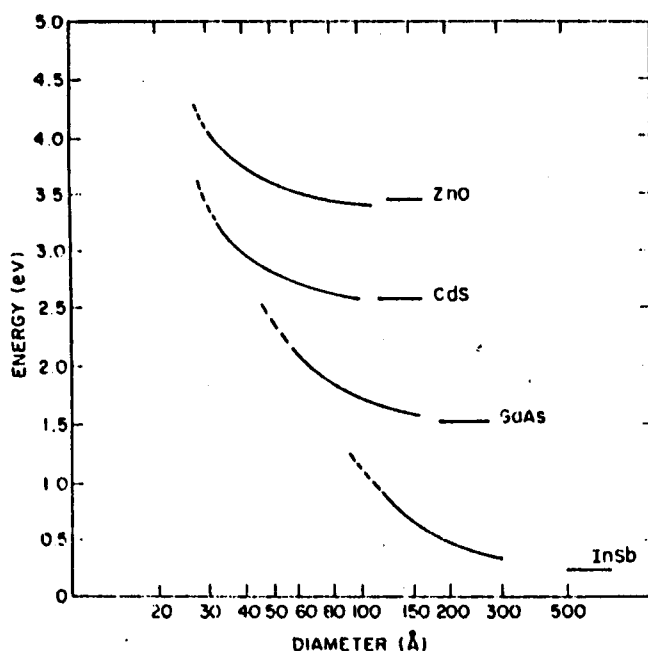


Figura 4.4: Energia do mais baixo estado eletrônico excitado em função do diâmetro da nanoestrutura para quatro diferentes compostos. Com a linha horizontal no lado direito de cada curva indicando o valor do gap do material bulk

Podemos observar da figura que a medida que o diâmetro da nanoestrutura começa a diminuir, a energia do primeiro estado excitado, inadequadamente denominada de gap, aumenta significadamente (da ordem de algumas centenas de meV) em relação ao valor da energia de gap do material "bulk". A região tracejada indica as dimensões das nanoestruturas a partir dos quais a aproximação da massa efetiva deixa de ser válida.

92CAPÍTULO 4. CONFINAMENTO QUÂNTICO EM VIDROS SEMICONDUTORES

Uma representação mais realística correlacionando os estados de uma nanoestrutura no regime de forte confinamento com os estado de bulk pode ser visto na figura 4.5.

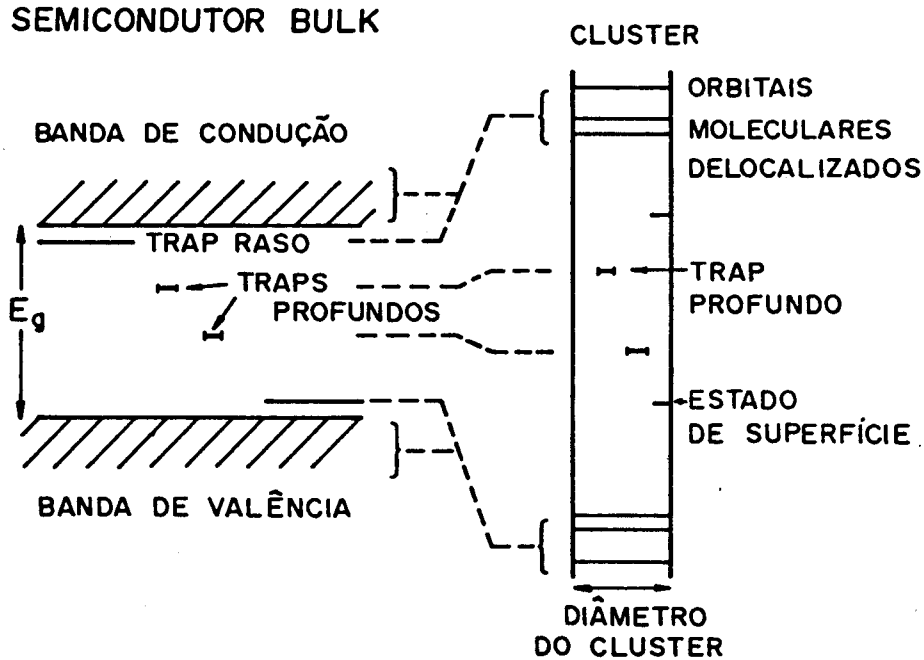


Figura 4.5: Diagrama de correlação entre estados de um semicondutor "bulk" com os estados de uma nanoestrutura do mesmo material[12,13]

A medida em que se reduz as dimensões de um "cristal" semicondutor, as propriedades físicas modificam-se significativamente. Uma consequência é a modificação dos estados contínuos(banda) para níveis discretos de energia,de tal forma que os eletrons passam a ocupar orbitais moleculares. Em adição, os traps rasos sendo estados deslocalizados vão fazer parte dos níveis discretos que são originados a partir das bandas. Outra consequência importante é que os efeitos de superfície se tornam relevantes, uma vez que a fração de átomos na superfície será bastante alta, de tal forma a provocar uma interrupção na rede cristalina e originar estados de superfície.

4.1.5 O efeito de Confinamento e os Compostos II-VI

Nas seções anteriores foi mostrado que os tres regimes de confinamento são distinguidos entre si de acordo com a relação entre o raio(R) da nanoestrutura, o raio de Bohr do eletrón (r_e) e o raio de Bohr do buraco (r_b) respectivamente. Usando este critério, faremos uma estimativa das dimensões necessárias que as nanoestruturas devem possuir nas respectivos regiões de confinamento.

4.1.6 Características da Liga $CdTe_xS_{1-x}$

A energia do gap para a liga $CdTe_xS_{1-x}$ "bulk" em função da fração de enxôfre é mostrada na figura 4.6. Os círculos abertos são medidas feitas por Hill et al[23] e os fechados resultados devido a Bonnet[22].

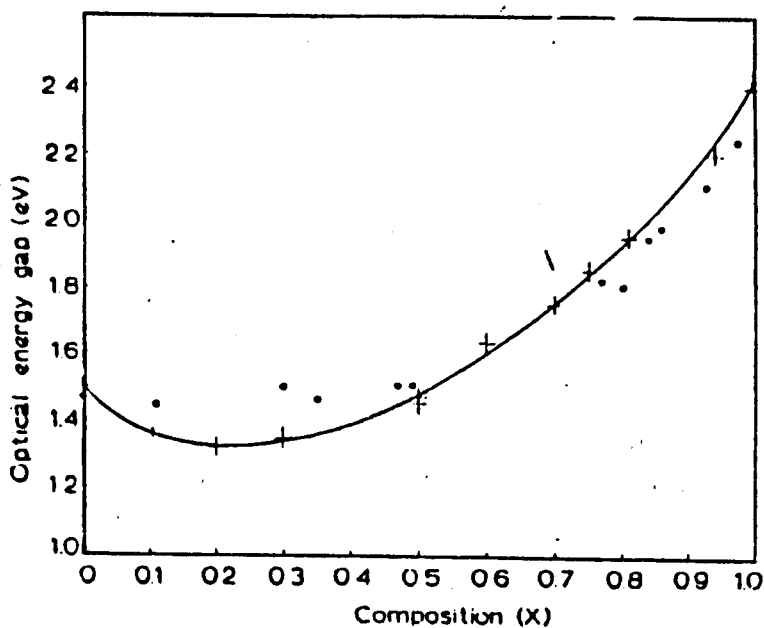


Figura 4.6: Energia do gap para $CdTe_xS_{1-x}$ "bulk" em função do enxôfre[23]

O traço contínuo corresponde ao ajuste de uma expressão quadrática

94CAPÍTULO 4. CONFINAMENTO QUÂNTICO EM VIDROS SEMICONDUTORES

aos pontos medidos, a qual é usado convenientemente para descrever a variação do gap de energia direto com a composição da liga semicondutora, ou seja:

$$E(x) = E_{CdTe} + (E_{CdTe} - E_{CdS} - b)x + bx^2 \quad (4.23)$$

onde E_{CdTe} e E_{CdS} são os "gaps" das ligas binárias, $E(x)$ é o gap de energia da liga ternária e b é o parâmetro de curvatura, que para $CdTe_xS_{1-x}$ é igual a $2,0 \pm 0,1$ eV. Na tabela 4.2 apresentamos os dados que caracterizam a liga $CdTe_xS_{1-x}$.

propriedades	$CdTe$	CdS
Massa efetiva do eletron	$m_e = 0.11m_o$	$m_e = 0.2m_o$
Massa efetiva do buraco	$m_b = 0.35m_o$	$m_b = 0.7m_o$
Constante Dielétrica	$\epsilon = 10.9$	$\epsilon = 8.9$
Raio de Bohr do exciton	$r_{ex} = 74^\circ A$	$r_{ex} = 30^\circ A$
Raio de Bohr do eletron	$r_e = 53^\circ A$	$r_e = 24^\circ A$
Raio de Bohr do Buraco	$r_b = 17^\circ A$	$r_b = 7^\circ A$
Energia do gap	$E_g = 1.5eV$	$E_g = 2.4eV$

Tabela 4.2: Propriedades do CdTe e CdS para o material "bulk"

Considerando a liga $CdTe_xS_{1-x}$ para $x = 1$ e $x = 0$ e usando os dados que caracterizam os respectivos materiais "bulk"[21], podemos calcular o raio de Bohr dos portadores através da equação 4.6 e estimar o tamanho mínimo das nanoestruturas para cada região de confinamento.

Na tabela 4.3 apresentamos os intervalos dos raios críticos máximos e mínimos para cada um dos compostos em consideração nas respectivas regiões de confinamento.

Devido a grande diferença entre as massas efetivas dos portadores, as dimensões máxima das nanoestruturas para apresentar forte confinamento se tornam acentuadamente reduzidas.

Da tabela 4.2, podemos observar que entre os compostos II-VI, o CdTe requer um raio R máximo da ordem de $17^\circ A$ para apresentar forte confinamento. Este fator é extremamente importante do ponto de vista

Regime de confinamento	CdT_e	CdS
Forte	$R < 17$	$R < 7$
Intermediário	$17 < R < 54$	$7 < R < 24$
Fraco	$R > 53$	$R > 24$

Tabela 4.3: Intervalo de valores para o tamanho do raio(\AA) da nanoestrutura em cada uma das regiões de confinamento

experimental, uma vez que o processo cinético de precipitação e desenvolvimento das nanoestruturas impõe condições termodinâmicas que limitam as dimensões mínimas das nanoestruturas. Dentro deste contexto, a obtenção de nanoestruturas com características de forte confinamento em vidros será mais favorável com a dopagem de $CdTe_xS_{1-x}$.

4.2 Resultados Experimentais

O estudo de efeitos de confinamento foram realizados em amostras tratadas termicamente a temperatura de 580°C com duração abaixo de duas horas. A razão desta escolha está fundamentada nas discussões dos resultados experimentais obtidos ao estudarmos o processo cinético de desenvolvimento das nanoestruturas conforme vimos no capítulo 3.

Na figura 4.7 apresentamos o espectro de absorção a temperatura ambiente para vidros dopados na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ submetidos a tratamento térmico de 580°C durante 40min, 60min, 90min e 110min respectivamente. Na parte superior a direita temos o espectro de fotoluminescência a temperatura ambiente para as amostras tratadas a 40min, 90min e 110min.

Considerando a amostra submetida ao menor tempo de tratamento térmico (40min.), podemos observar que o respectivo espectro apresenta um pico relativamente bem resolvido, seguido por um degrau e um ombro. É bastante claro da figura 4.7 que a medida que aumentamos o tempo de tratamento térmico, ocorre um deslocamento dos espectros para comprimento de ondas maiores, porém com uma separação menor entre o pico e o degrau. Comportamento este também observado nos respec-

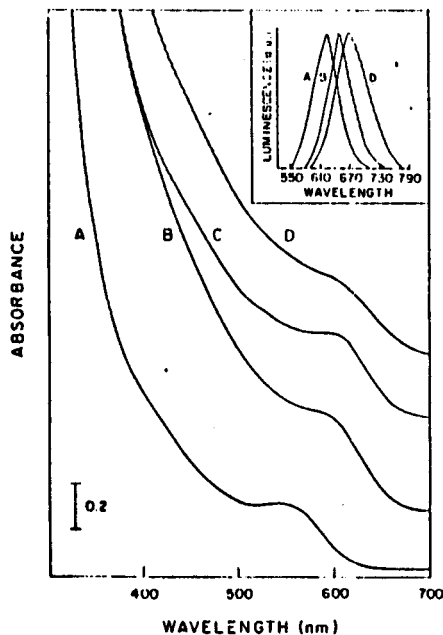


Figura 4.7: Evolução do espectro de absorção em função do tempo de tratamento térmico para amostra dopada na proporção $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ tratadas a $580^{\circ}C$ durante 40, 60, 90 e 110 minutos

tivos espectros de fotoluminescência. O deslocamento para o vermelho dos espectros de absorção e fotoluminescência bem como a presença de picos relativamente bem resolvidos são evidências experimentais claras do efeito de confinamento devido a presença de nanoestruturas com dimensões suficientemente pequenas na matriz vítrea[3,11].

Os dados experimentais serão analisados considerando que o nosso sistema esteja na região de forte confinamento. Neste caso podemos desprezar a interação coulumbiana entre os portadores e a energia E_j da j 'essima transição óptica vai ser dada por:

$$E_j = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_j^2}{2\mu R^2} \quad (4.24)$$

Em particular, as energias das duas primeiras transições ópticas

sendo dadas por:

$$E_S = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_S^2}{2\mu R^2} \quad (4.25)$$

com;

$$* \chi_s = 3.1416$$

$$E_P = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_P^2}{2\mu R^2} \quad (4.26)$$

com;

$$* \chi_p = 4.493$$

Subtraindo 4.26 de 4.27 podemos verificar que a diferença de energia entre as duas primeiras transições (1S - 1S) e (1P - 1P), depende somente da massa reduzida e do raio da partícula, isto é:

$$\Delta E_{ps} = E_P - E_S = (\chi_p^2 - \chi_s^2) \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \quad (4.27)$$

Substituindo 4.28 em 4.26 podemos reescrever E_S em termo de Δ_{sp} , isto é:

$$E_S = E_g + \frac{\chi_s^2}{\chi_p^2 - \chi_s^2} (E_p - E_s) \quad (4.28)$$

onde:

$$* \frac{\chi_s^2}{\chi_p^2 - \chi_s^2} = 0.96$$

A partir dos espectros de absorção da figura 4.7 podemos fazer uma estimativa das energias de confinamento para as duas primeiras transições óptica definidas respectivamente como (1S - 1S) e (1P - 1P), tomando a primeira derivada dos respectivos espectros e fazendo a média entre o máximo e mínimo como sendo as respectivas energias.

Na figura 4.8 mostramos o espectro de absorção e sua respectiva derivada para a amostra tratada termicamente durante 40min.

Na tabela 4.4 temos os valores para as energias equivalentes as duas primeiras transições quantizadas estimadas a partir das derivadas dos respectivos espectros de absorção.

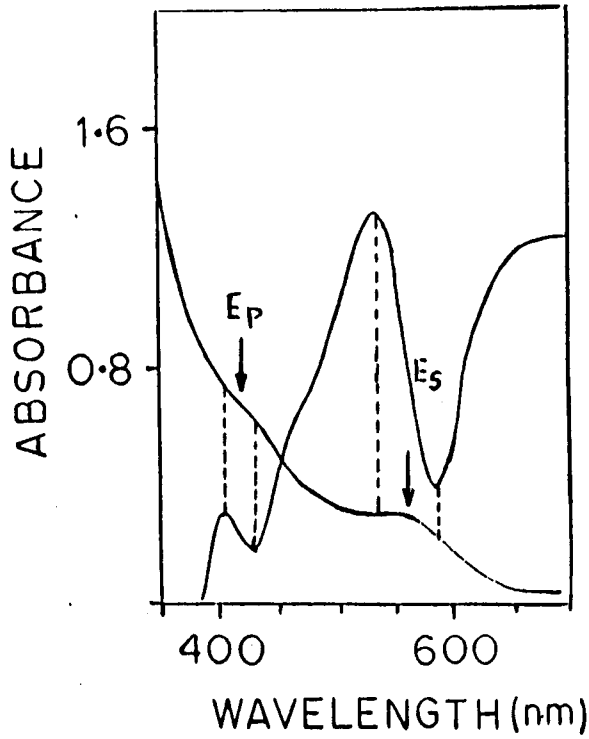


Figura 4.8: Espectro de absorção e a primeira derivada para amostra tratada termicamente durante 40min. a temperatura de 580°C

Na figura 4.9 apresentamos o gráfico de E_s versus $E_p - E_s$, utilizando os valores da tabela 4.3. A barra de erro corresponde ao desvio dos valores médios levantados a partir da primeira derivada de cada espectro.

A partir da figura 4.9, temos que os dados experimentais fitam muito bem uma reta, o que concorda com o resultado teórico da equação 4.29. Determinando a inclinação da reta definida por $\frac{x_2^2}{x_p^2 - x_s^2}$ obtemos um valor igual a 0.93, valor este muito próximo ao valor teórico esperado de 0.96. O termo constante é igual a 1.45 eV. Este valor corresponde então a energia do gap para o "bulk" da liga $\text{CdTe}_{0.9}\text{S}_{0.1}$, no qual por sua vez concorda com o valor medido por Bonnet[23].

Considerando o valor do gap como sendo de 1.45 eV, e admitindo $\mu = 0.1$, podemos fazer uma estimativa dos raios médios das nanoestruturas para os diferentes tempos de tratamento térmico usando a equação 4.19. Os resultados são apresentados na tabela 4.5 com as respectivas energias de confinamento.

Tempo de Tratamento	E_{1s-1s} (eV)	E_{1p-1p} (eV)	$E_p - E_s$ (eV)
40 min	2.25	3.10	0.85
60 min	2.09	2.78	0.69
90 min	2.05	2.72	0.67
110 min	2.03	2.63	0.60

Tabela 4.4: Energias de transição (1S-1S) e (1P-1P) para as nanoestruturas do tipo $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ presente na matriz vítrea determinadas a partir dos espectros de absorção.

Tempo de Tratamento	Raio Médio \AA	Energia de Confinamento (eV)
40 min	22	0.80
60 min	24	0.64
90 min	25	0.60
110 min	27	0.58

Tabela 4.5: Estimativa do raio médio e a respectiva energia de confinamento para nanoestruturas do tipo $CdTe_{0.9}S_{0.1}S$ obtida a temperatura de $580^\circ C$ com diferentes tempo de tratamento térmico

4.2.1 Análise Experimental a partir da Microscopia Eletrônica de Transmissão

Através de medidas de Microscopia Eletrônica por Transmissão (TEM), podemos determinar os raios médios das nanoestruturas presente na matriz vítrea e comparar com os valores estimados através dos espectros de absorção . Na figura 4.10 temos os respectivos histogramas levantados a partir dos dados do TEM, descritas nas figuras 2.16 e 3.7 para as amostras submetidas a um tratamento térmico de 580° durante 40 minutos e 110 minutos respectivamente.

Na tabela 4.5 os valores médios das nanoestruturas obtidos a partir dos histogramas são apresentados e comparados com os valores determinados a partir dos espectros de absorção e o modelo de forte confinamento.

Os valores médios das nanoestruturas presentes na matriz vítrea

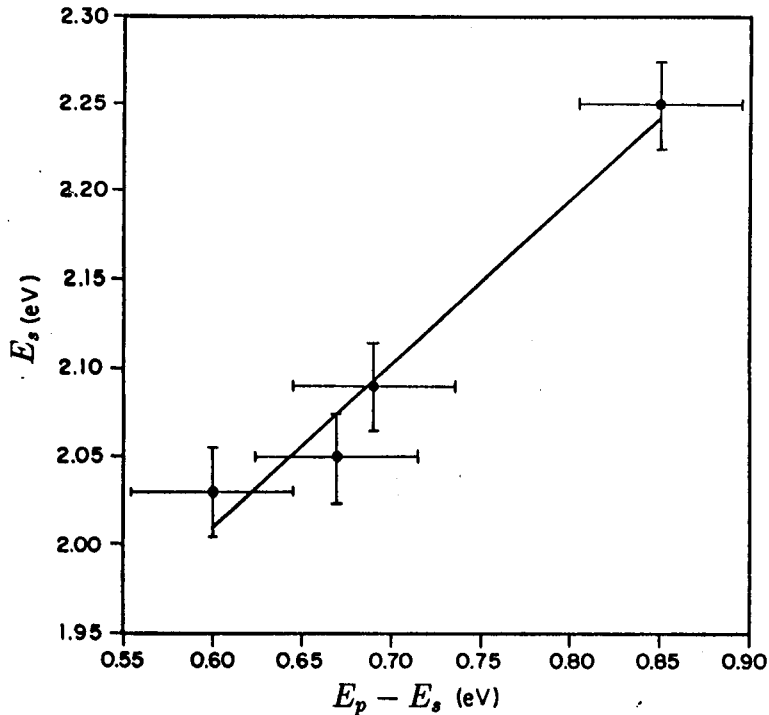


Figura 4.9: Gráfico de E_s versus $E_p - E_s$ para as nanoestruturas presente na matriz vítrea dopada na proporção $CdT_{e_{0.9}S_{0.1}}$ submetida a uma temperatura de tratamento $580^\circ C$ com diferentes tempo de tratamento térmico

determinados através da técnica de microscopia eletrônica por transmissão, mostra uma boa concordância com os valores determinados a partir dos espectros de absorção. A partir desse resultado, fica evidente que o tratamento térmico realizado a $580^\circ C$ com duração abaixo de duas horas favorece a obtenção de nanoestruturas suficientemente pequenas de tal forma que o sistema apresente propriedades de confinamento quântico significativos.

Observando o histograma descrito na figura 4.10, é altamente ilustrativo verificar que embora as duas distribuições se misturem quando consideramos os valores dos diâmetros como sendo $39 + 7\text{Å}$ e $55 - 10\text{Å}$ para as amostras tratadas a 40 minutos e 110 minutos respectivamente, temos que a separação entre ambos é da ordem de 16Å . Este valor por sua vez é muito maior que a dispersão média que é aproximadamente igual a $\sqrt{10}\text{Å} \sim 3\text{Å}$.

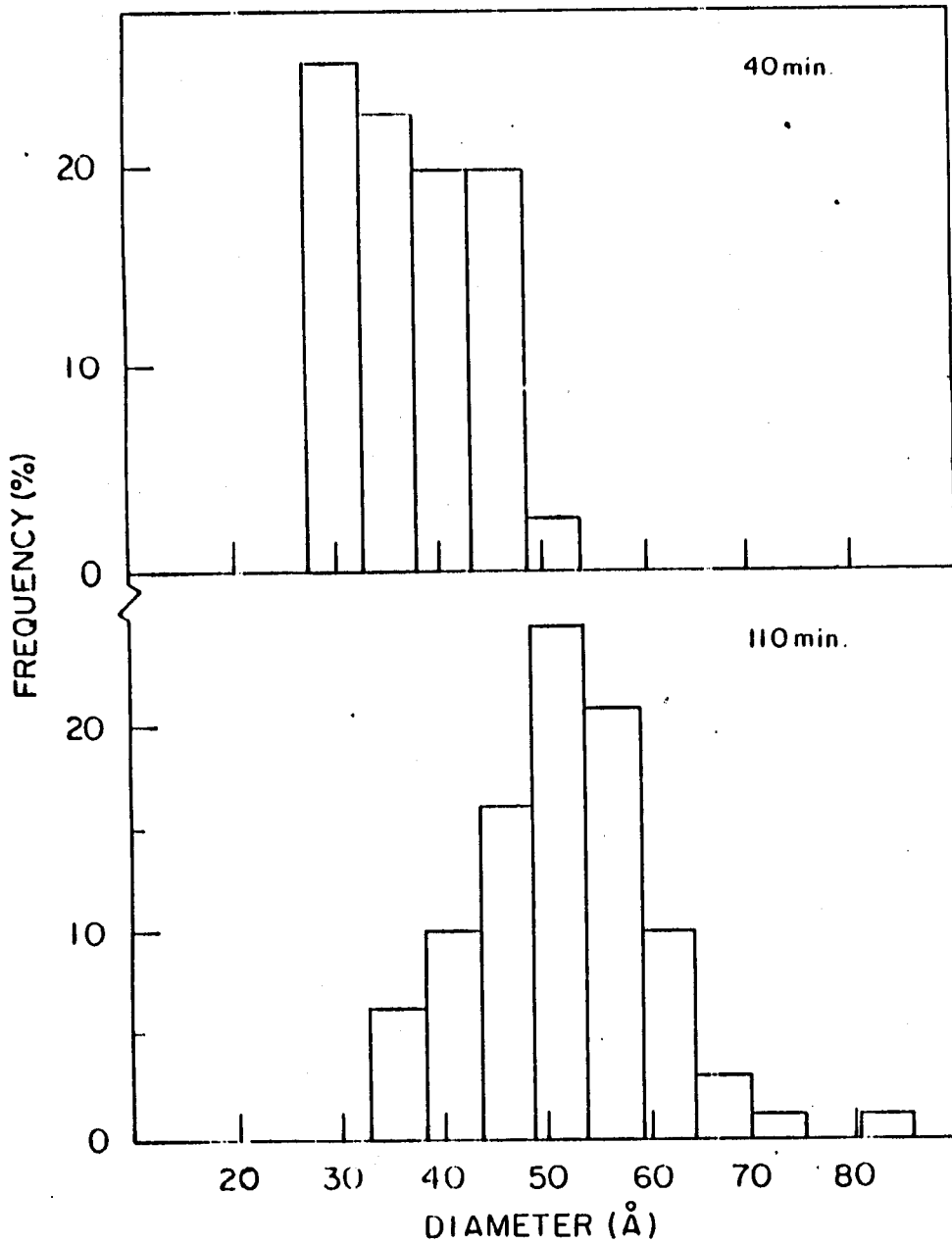


Figura 4.10: Histograma de tamanho de nanoestruturas do tipo $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ presentes em uma matriz vítrea, obtidas com tratamento térmico de $580^{\circ}C$ durante 40 e 110 min.

102CAPÍTULO 4. CONFINAMENTO QUÂNTICO EM VIDROS SEMICONDUTORES

Tempo de Tratamento	Diâmetro p/ Absorção	Diâmetro p/ TEM
40 minutos	44°A	39 ± 7°A
110 minutos	54°A	55 ± 10°A

Tabela 4.6: Valores médios dos diâmetros das nanoestruturas do tipo $CdTe_{0.9}S_{0.1}$ para dois tempos de tratamento diferentes, determinados por TEM e absorção

Esta diferença de dimensões para diferentes tempos de tratamento térmico associado por sua vez com um deslocamento nítido nos espectros de absorção para o azul são evidências experimentais claras de efeito de tamanho no qual provoca o confinamento nos níveis de energias dos elétrons e buracos.

Bibliografia

- [1] S.Chimit-Rink, D.S.Chemla e D.A.B.Miller, "Linear and Nonlinear Optical Properties of Semiconductor Quantum Well", *Advances in Physics*, 38(2), 89(1989)
- [2] R.T.Bate, "The Quantum-Effects Devices: Tomorrow's Transistor?", *Scientific American*, March, 78(1988)
- [3] N.F.Borelli, D.W.Hall, H.J.Holland and D.W.Smith, "Quantum Confinement Effects of Semiconducting Microcrystallites in Glass", *J.Appl.Phys.* 61, 5399(1987).
- [4] B.G.Potter, Jr. and J.H. Simmons, "Quantum Size Effects in Optical Properties of CdS-Glass Composite", *Phys.Rev.B.* 37, 10838(1988).
- [5] F.Yan and J.M.Parker, "Quantum Size Effects in a Heat-Treated CdS-Doped Glass", *Journal of non-Crystalline Solids* 112, 277(1987)
- [6] J.Zhang, F.Gan, C.Qi, "Spectral Properties of CdS(Se) Microcrystallites in Amorphous Media" *Journal of Luminescence* 40 - 41, 741(1988)
- [7] Y.Wang and N.Herron, "Quantum Size Effects on the Exciton Energy of CdSe Clusters", *Phys.Rev.B.* 42, 7253(1990)
- [8] J.Warnock and D.D.Awschalom, "Quantum Size Effects in Simple Colores Glass", *Phy.Rev.B.*,32, 5529(1985)
- [9] T.Yanagana, Y.Sasaki and H.Nakano, "Quantum Size Effects and Obsevation of Microcrystallites in Colores Glasses", *Appl.Phys.Lett.*, 54(16), 1495(1989)
- [10] S.Nomura and T.Kobayashi, "Clealy Resolved Exciton Peaks in $CdSe_xS_{1-x}$ Microcrystallites by Modulation Spectroscopy" *Solid State Communication*, Vol 73(6), 425(1990)
- [11] A.I.Ekimov and A.A.Onushchenko, "Quantum Size Effects in the Optical Spectra of Semiconductor Microcrystals", *Sov.Phy.Semicond.*

16(7), 755(1982)

- [12] T.Iton, Y.Iwabuchi and M.Kataoka, "Study on the Size and Shape of CuCl Microcrystals Embedded in Alkali-Chloride Matrices and Their Correlation with Exciton Confinement", Phys.Stat.Sol(b), 145, 567(1988)
- [13] J.A.Medeiros Neto, L.C.Barbosa, C.L.Cesar, O.L.Alves and F.Galemberg, "Quantum Box Doped Glass", Technical Digest Series Volume 10, 88(1991) CuTe
- [14] J.A.Medeiros Neto, L.C.Barbosa, C.L.Cesar, O.L.Alves and F.Galemberg, "Quantum Size Effects on $CdTe_xS_{1-x}$ Semiconductor-Doped Glass", Appl.Phys.Lett., 59(21), 2715(1991) CuTe
- [15] A.L.Efros and A.L.Efros, "Interband Absorption of Light in a Semiconductor Sphere", Sov.Phys.Semicond. 16, 772(1981)
- [16] L.Brus, "Zero-Dimensional "Excitons" in Semiconductor Clusters", IEEE Journal of Q.Electronics, Vol.QE-22(9), 1909(1986)
- [17] L.Banyai, Y.Z.Hu, M.Lindberg and S.W.Hoch, "Third-Order Optical Nonlinearities in Semiconductor Doped-Glass", Phys.Rev.B. 38, 8142(1988)
- [18] "Quantum Mechanics-Second Edition, Wiley Int. Edition"
- [19] "Handbook of Mathematical Function", Edited by Milton Abramowitz and Irene A.Stegun
- [20] Wei-Yu Wu, J.N.Schulman, T.Y.Hsu, and Uzi Efron, "Effect of size nonuniformity on the absorption spectrum of a semiconductor quantum dot system", Appl.Phys.Lett 51(10), 710(1987)
- [21] J.I.Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Prenattice-Hall Inc, (1971) 621.38152 p1046
- [22] D.Bonnet, Phys.Status Solids(a), 3, 913(1970)
- [23] R.Hill, D.Richardson, " Energy Gap Variations and Structural Phase Changes in CdS-Te Alloy Thin Films", Thin Solid Films, 18, 25(1973)

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho descrevemos o desenvolvimento e caracterização de um novo vidro semiconductor com nanoestruturas semicondutoras do tipo $CdTe_xS_{1-x}$. As seguintes conclusões são descritas a seguir:

* Desenvolvimento dos Vidros com Nanoestruturas Semicondutoras

Devido as altas temperaturas de fusão requerida para fabricação dos vidros dopados, bem como a facilidade de oxidação dos elementos dopantes em estados que não favorecem a formação das nanoestruturas semicondutoras é de fundamental importância a otimização completa dos parâmetros como temperatura, tempo de fusão e principalmente das condições de oxi-redução na atmosfera de fusão, de tal forma a torna possível a retenção dos elementos semicondutores em estados redutores que permitam a formação das nanoestruturas na matriz vítrea.

* Processos Cinéticos

Seguindo a evolução dos raios médios das nanoestruturas semicondutoras em função de diferentes tempos e temperaturas de tratamento térmicos foi possível identificar a sequência de estágios no processo de desenvolvimento das nanoestruturas na matriz vítrea. Observamos que durante o estágio de nucleação e crescimento, os raios médios das nanoestruturas evoluem de acordo com a relação $R \propto t^{\frac{1}{2}}$ no qual caracteriza um processo de crescimento via difusão e que no estágio de "coarsening" os raios médios evoluem com a dependência $R \propto t^{\frac{1}{3}}$, no qual esta de acordo com o modelo

de lifshift at all. O estudo dos processos cinéticos permitiu determinar experimentalmente importantes parâmetros termodinâmicos. Em particular, o pequeno valor da energia interfacial da ordem de $0.00097 \frac{J}{m^2}$, mostra a importância do "quenching" no vidro logo após o término do processo de fusão. O controle das dimensões das nanoestruturas para este tipo de material só será possível com o processo de "quenching"

* Confinamento Quântico

Usando os modelos teóricos de efeitos de confinamento tri-dimensional e através de medidas de absorção foi possível determinar as energias de confinamento. Vimos que os valores médios das nanoestruturas presentes na matriz vítrea determinadas através de microscopia eletrônica por transmissão são similares aos valores determinados através de medidas de absorção e do modelo de Efros para forte confinamento. Os histogramas que descrevem a distribuição de tamanhos para duas amostras tratadas a mesma temperatura e a diferentes tempos, mostram que, embora as duas distribuições se misturem, a separação entre os valores médios é muito maior que a sua dispersão média. Esta observação, associada com o claro deslocamento dos espectros de absorção com a temperatura e tempo de tratamento térmico para qualquer x na liga $CdTe_xS_{1-x}$ estaria sem dúvida nenhuma associada com os efeitos de confinamentos presentes neste novo vidro semiconductor.

* Perspectivas

Estudos realizados no laboratório de fentosegundo registraram os tempos de recuperação mais curtos medidos até hoje em vidros semicondutores. Segundo M.R.Xavier de Barros (ref.18 cap1) este tempo pode estar relacionado com a relaxação do portador entre os níveis da "banda" de condução ou com a captura dos portadores pelos traps devido aos defeitos do material. Assim é necessário um estudo de espectroscopia resolvida no tempo de tal forma a permitir obter informações sobre o processo de relaxação, estudo este que se encontra em andamento. Outro trabalho na caracterização das propriedades não lineares deste material vêm sendo realizado por A.S.Duarte, onde seus resultados preliminares apresentam um grande valor para o índice de refração não-linear.

Uma sequência natural deste trabalho será a construção de guias de ondas bem como a obtenção de outros materiais vítreos que possam apresentar propriedades não-lineares ideais para dispositivos fotônicos.