

**ESTUDO DE
RELAXAÇÕES ULTRA-RÁPIDAS
EM VIDROS DOPADOS COM CdTe**

por

José Manuel Martin Rios

Orientador: Prof. Dr. Hugo Luis Fragnito

*Este exemplar corresponde à versão final
da tese defendida pelo Sr. José Manuel Martin
Rios e aprovada pela comissão examinadora*

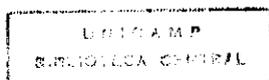
HLF

13/Jul/93

Hugo Luis Fragnito

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

Junho de 1993



BANCA EXAMINADORA:

Dr. Hugo Luis Fragnito (orientador - IFGW)

Dr. Lucio Hora Acioli (UFPe)

Dr. Jarbas Caiado de Castro (IFQSC USP)

Dr. Eliermes Arraes Menezes (IFGW)

Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz (IFGW)

Dr. Oswaldo Luis Alves (IQ - UNICAMP)

Dr. Fernando Ikawa (IFGW)

Este trabalho contou com o apoio financeiro da
CAPES, FINEP e FAEP-UNICAMP.

Resumo

Estudamos a dependência da taxa de recuperação da absorção com o tamanho em microcristalitos do semiconductor CdTe numa matriz vítrea. As amostras contém 1% de material semiconductor em seu volume, e as temperaturas de tratamento térmicos foram de 560 e 580 °C para diferentes tempos de controle do tamanho dos microcristalitos. Sete amostras foram estudadas, tendo raios médios de microcristalitos variando entre 2.5 nm e 4.2 nm, e caracterizadas com medidas de absorção e luminescência cw. Observamos, uma recuperação completa da absorção na amostra tendo 2.5 nm em uma escala de tempo de 200 fs. Amostras com microcristalitos maiores apresentam tempos de recuperação maiores, enquanto que o espalhamento do estado $1P$ ocorre em menos que 150 fs.

O experimento foi realizado utilizando-se um laser de corante do tipo "colliding pulse mode-locked" (CPM) com extração de pulsos de 60 fs centrados em 620 nm através da técnica de "cavity-dumping".

Abstract

We studied the size dependence of absorption bleaching recovery rate of CdTe microcrystallites embedded in a glass matrix. The samples contain 1% in volume of semiconducting material. Annealing the samples at a temperature between 560 and 580 °C for different times controls the microcrystal size. Seven samples were studied, having average microcrystal radius ranging from 2.5 nm to 4.2 nm, and characterized with absorption and cw luminescence measurements. We observed full recovery of sample having 2.5 nm radius in a time scale of 200 fs. Larger microcrystals exhibit longer recovery times, while $1P$ scattering occurs in less than 150 fs.

The experiment was done using a cavity-dumped colliding pulse mode-locked dye laser emitting 60 fs pulses at 620 nm.

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Hugo Luis Fragnito pela orientação neste trabalho e ao Prof. Carlos Henrique de Brito Cruz pela oportunidade de realizá-lo no Laboratório de Fenômenos Ultra-rápidos e pelas discussões. Ao Cesar Curvelo Mendonça e ao Prof. Eliermes Arraes de Menezes agradeço pelas medidas de luminescência aqui apresentadas, e ao Prof. Jorge Ivan Cisneros pela utilização do equipamento para os espectros de absorção. A Ligia do Instituto de Física e Química da USP de São Carlos pelos espectros de absorção a baixas temperaturas. Ao Raimundo, ao José Aparecido e ao Romano agradeço pelo suporte técnico neste trabalho.

Conteúdo

1	Introdução	3
2	Estrutura Eletrônica	9
2.1	Introdução	9
2.2	$E(\vec{k})$ e o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$	10
2.3	Função Envelope	14
2.4	Confinamento Quântico	15
2.5	Condições de Contorno	21
2.6	Bandas de Valência e o Modelo Esférico	24
2.7	Transições Ópticas	30
3	Caracterização das Amostras	35
3.1	Introdução	35
3.2	Crescimento das Amostras	35
3.3	Espectros de Absorção	40
3.4	Estimativas do tamanho dos microcristalitos	44
3.4.1	Comparação entre os modelos	44
3.4.2	Energia \times Raio para o elétron	48
3.4.3	Energia \times Raio para o buraco	52
3.4.4	Energia da Primeira Transição \times Raio	54
3.5	Alargamentos Homogêneo \times Inomogêneo	57
3.6	Luminescência cw	60
3.7	Resumo	68
4	Montagem Experimental	71
4.1	Introdução	71
4.2	O Laser CPM	72
4.3	Cavity-Dumping	76

4.4	A Técnica de “Excitação-e-Prova”	80
5	Medidas de Relaxação Ultra-rápida	85
5.1	Resultados Experimentais	85
5.1.1	Condições do Sistema	85
5.1.2	Recuperação da absorção	89
5.2	Discussão dos Resultados	102
5.2.1	Energia da transição 1P	102
5.2.2	Modelo Fenomenológico	107
5.2.3	Discussão	115
6	Conclusões	117

Lista de Figuras

2.1	Estrutura de bandas de um material zinc-blende.	13
2.2	Transição de estados delocalizados para localizados, com o confinamento tridimensional.	18
3.1	Espectros de absorção à temperatura ambiente, para as amostras de CdTe com tratamento térmico a 560°C. Graficamos também o espectro do laser CPM, que será apresentado na seção 4.2.	41
3.2	Espectros de absorção à temperatura ambiente, para as amostras de CdTe com tratamento térmico a 580°C.	42
3.3	Detalhe do início da absorção, nos espectros à temperatura ambiente, para as amostras de CdTe com tratamento térmico a 580°C.	43
3.4	Espectros de absorção de duas das amostras, e suas correspondentes derivadas, as quais determinam a posição da primeira transição óptica. (a) A amostra tem uma estrutura bem definida no espectro (580-25), e a derivada é nula no pico da primeira transição (639nm). (b) A amostra tem espectro suave (580-95), e a primeira transição é localizada no ponto intermediário entre as duas inflexões presentes na derivada do espectro (701 nm).	46
3.5	Espectro de absorção à temperatura ambiente para a matriz vítrea borossilicata sem CdTe.	49
3.6	Esquema da diferença entre os extremos das bandas do CdTe e o "gap" da matriz vítrea, gerando o potencial de confinamento finito V_0 para o elétron e infinito para os buracos.	50
3.7	Deslocamento da primeira transição do elétron, confinado por uma barreira de potencial finita V_0 , para dois valores diferentes de massa efetiva na barreira, acompanhado das estimativas com um potencial de confinamento infinito V_∞	51

3.8	Deslocamento da primeira transição do buraco confinado por uma barreira de potencial infinita, V_∞ com o modelo de banda simples, acompanhado das estimativas do modelo esférico com um potencial de confinamento infinito V_∞	53
3.9	Posição da primeira transição no espectro de absorção, em função do raio do microcristalito, para três modelos. O modelo de Brus com barreiras de potencial infinitas, o modelo esférico para buracos (bandas acopladas) com um potencial de confinamento infinito V_∞ para buracos e finito para elétrons ($V_0 = 2.5 \text{ eV}$), e o resultado de um cálculo de "tight-binding" realizado por Lippens e Lannoo.	55
3.10	Raio ao quadrado (cubo) do microcristalito em função do tempo de tratamento térmico, para as duas temperaturas utilizadas, 560 e 580 °C.	57
3.11	Espectros de absorção, a 9 K e a 300 K, para a amostra 580-25.	58
3.12	Deslocamento da primeira transição no espectro de absorção da amostra 580-25 em função da temperatura. As linhas apenas unem os pontos para melhor visualizar a alteração na inclinação.	59
3.13	Luminescência das amostras tratadas a 580 °C, tomada a 2 K	61
3.14	Luminescência das amostras tratadas a 580 °C, tomada a 300 K	62
3.15	Luminescências das amostras tratadas a 580 °C, tomadas a 2 K e 300 K, sobrepostas para comparação.	63
3.16	Ajuste dos espectros de luminescência a 2 K, com duas gaussianas, para determinar as posições energéticas dos dois picos existentes.	65
3.17	Posição, no espectro de energia, dos dois picos de luminescência e da absorção.	66
3.18	Superposição dos espectros de absorção e luminescência.	69
4.1	Esquema da montagem da cavidade do laser CPM.	73
4.2	Esquema da montagem da cavidade do laser CPM, com a extração dos pulsos pela técnica de cavity-dumping.	77
4.3	Traços do osciloscópio, mostrando o trem de pulsos dentro da cavidade do laser CPM e o pulso extraído através da técnica de cavity-dumping. Descrevemos no texto a maneira como foi realizada esta medida.	79
4.4	Esquema da montagem para medidas com a técnica de excitação-e-prova.	81

4.5	Sinais típicos de uma medida com a técnica de excitação-e-prova. No canal 1 temos o sinal de autocorrelação entre os pulsos de excitação-e-prova, no canal 2 o sinal que queremos medir e no canal 3 a intensidade média dos pulsos extraídos da cavidade do CPM.	83
5.1	Medidas da relaxação temporal na amostra 560-50. (a) decaimento rápido com ajuste por uma exponencial. (b) logaritmo natural do decaimento rápido com ajuste linear.	90
5.2	Medidas da relaxação temporal na amostra 560-90. (a) decaimento lento. (b) logaritmo natural do decaimento lento e ajuste linear. (c) decaimento rápido e integração da autocorrelação com a constante de tempo longa. (d) logaritmo natural do decaimento rápido e ajuste linear.	91
5.3	Medidas da relaxação temporal na amostra 560-90 com ajuste de dois decaimentos exponenciais. (a) decaimento rápido, (b) decaimento lento.	92
5.4	Medidas da relaxação temporal na amostra 560-180. (a) decaimento lento. (b) logaritmo natural do decaimento lento e ajuste linear. (c) decaimento rápido e integração da autocorrelação com a constante de tempo longa. (d) logaritmo natural do decaimento rápido e ajuste linear.	93
5.5	Medidas da relaxação temporal na amostra 560-180 com ajuste de dois decaimentos exponenciais. (a) decaimento rápido, (b) decaimento lento.	94
5.6	Medidas da relaxação temporal na amostra 580-25. (a) sinal do decaimento na escala mais curta e sinal da autocorrelação. (b) logaritmo natural do sinal e ajuste linear da componente de tempos longos. (c) mesmo que (a) com a adição da autocorrelação integrada com a componente de tempos longos. (d) logaritmo natural do sinal de decaimento sem a componente lenta e ajuste linear.	95
5.7	Medidas da relaxação temporal na amostra 580-25. (a) decaimento para atrasos relativos longos (<i>ps</i>), mostrando a recuperação total da absorção. (b) decaimento para atrasos relativos curtos (<i>fs</i>), com o ajuste por dois decaimentos exponenciais com as constantes de tempo dos ajuste lineares da figura anterior.	96
5.8	Medidas da relaxação temporal na amostra 580-50. (a) decaimento lento. (b) logaritmo natural do decaimento lento e ajuste linear. (c) decaimento rápido e integração da autocorrelação com a constante de tempo longa. (d) logaritmo natural do decaimento rápido e ajuste linear.	97

5.9	Medidas da relaxação temporal na amostra 580-50 com ajuste de dois decaimentos exponenciais. (a) decaimento rápido, (b) decaimento lento.	98
5.10	Medidas da relaxação temporal na amostra 580-95. (a) decaimento lento. (b) logaritmo natural do decaimento lento e ajuste linear. (c) decaimento rápido e integração da autocorrelação com a constante de tempo longa. (d) logaritmo natural do decaimento rápido e ajuste linear.	99
5.11	Medidas da relaxação temporal na amostra 580-95 com ajuste de dois decaimentos exponenciais. (a) decaimento rápido, (b) decaimento lento.	100
5.12	Medidas da relaxação temporal na amostra 580-170. (a) decaimento lento. (b) logaritmo natural do decaimento lento e ajuste linear. (c) decaimento rápido e integração da autocorrelação com a constante de tempo longa. (d) logaritmo natural do decaimento rápido e ajuste linear.	101
5.13	Ajuste do espectro de absorção experimental (a) da amostra 580-25 por distribuições gaussianas dos raios dos microcristalitos, centradas nas energias das primeiras transições estimadas através do modelo esférico (b) e do modelo de Brus (c).	103
5.14	Esquema para as transições $1S_e - 1S_b$ e $1P_e - 1P_b$ na amostra 560-50, e nas amostras tratadas a $580\text{ }^\circ\text{C}$, em conjunto com o tipo de sinal de excitação-e-prova e as autofunções no microcristalito.	105
5.15	Esquema para as transições $1S_e - 1S_b$ e $1P_e - 1P_b$ na amostra 560-50, e nas amostras tratadas a $580\text{ }^\circ\text{C}$ com a adição dos estados de luminescência L1 e L2 medidos a 2 K .	106
5.16	Esquema da excitação na amostra 560-50, com contribuições inhomogênea e homogênea para a absorção.	109
5.17	Componente lenta da recuperação da absorção em função dos raios médios dos microcristalitos nas amostras tratadas a $580\text{ }^\circ\text{C}$.	111
5.18	Comparação entre os espectros de absorção linear das amostras 580-25 e 560-90.	114

Lista de Tabelas

2.1	Valores dos parâmetros das bandas de valência γ_1, γ_2 e γ_3 . Também apresentamos os valores dos parâmetros ζ e δ introduzidos no modelo esférico.	26
2.2	Notação para os primeiros seis autoestados do buraco confinado, de acordo com a descrição do modelo esférico para as bandas de valência.	29
3.1	Características da matriz vítrea, e do crescimento das amostras de vidros dopados com o semicondutor CdTe.	36
3.2	Características de alguns materiais semicondutores "bulk", utilizados em diferentes técnicas de crescimento de nanoestruturas [34].	37
3.3	Posição da primeira transição do par elétron-buraco nas amostras de vidros dopados com microcristalitos de CdTe, obtida a partir dos espectros de absorção, e as estimativas para o raio médio destes microcristalitos, a partir dos modelos de Brus para confinamento intermediário e de Efros para os confinamentos fraco e forte.	45
3.4	Energias e largura total a meia altura dos dois picos de luminescência, tomada a 2 K, para as amostras tratadas a 580 °C. Os valores foram obtidos a partir do ajuste dos espectros por duas gaussianas.	64
4.1	Comparação entre três sistemas de obtenção de pulsos ultra-curtos a partir de um laser CPM: a saída convencional de sua cavidade em anel; a extração de pulsos pela técnica de cavity-dumping; e a amplificação por um laser de vapor de cobre.	80
5.1	Raios médios dos microcristalitos e energias correspondentes para os dois primeiros níveis confinados de elétrons e buracos. Para obter as energias das transições a 300 K somamos $E_g = 1.5 \text{ eV}$ e subtraímos o termo de interação Coulombiana.	102

- 5.2 Tempos de recuperação da absorção, raios médios dos microcristalitos, energias das duas primeiras transições e suas dessintonias para com o pulso do laser CPM, todas em eV , nas amostras de vidros dopados com CdTe tratadas a $580\text{ }^{\circ}C$ 104
- 5.3 Tempos de recuperação da absorção, raios médios dos microcristalitos, energias das duas primeiras transições e suas dessintonias para com o pulso do laser CPM, todas em eV , nas amostras de vidros dopados com CdTe tratadas a $560\text{ }^{\circ}C$ 104

-

Capítulo 1

Introdução

O estudo de microcristalitos semicondutores tornou-se um campo de crescente interesse nos últimos dez anos. Um dos objetivos iniciais era o estudo das alterações no potencial de ionização, e na afinidade eletrônica, de pequenas partículas semicondutoras em soluções coloidais aquosas [1]. As técnicas químicas de preparo de soluções coloidais em baixas temperaturas mostraram-se eficientes no controle do crescimento destas partículas semicondutoras, utilizando-se inicialmente o composto II-VI CdS. Logo ficou evidente que este era um sistema interessante para o estudo da transição molécula-bulk em agregados de poucas centenas ou milhares de átomos.

Ekimov iniciou simultaneamente a utilização da técnica de crescimento de pequenas partículas semicondutoras em uma matriz vítrea, controlando os processos de resfriamento e tratamento térmicos após a etapa de fusão de uma matriz contendo pequenas quantidades de materiais semicondutores das famílias I-VII e II-VI (CuCl e CdS) [2,3,4].

Visando explicar os resultados da caracterização experimental de Ekimov, espectros de absorção linear em função do tamanho das partículas. Éfros e Éfros [5] propuseram um modelo de confinamento quântico de portadores gerados opticamente nos microcristalitos. Ao mesmo tempo Brus [6] lançava mão desta argumentação para explicar seus resultados com o crescimento de pequenos cristalitos semicondutores em colóides. Ambos destacaram a importância do tamanho das partículas crescidas quando comparado ao raio de Bohr do éxciton característico de cada material semicondutor “bulk”.

Com a observação de não linearidades ópticas grandes e tempos de resposta relativamente curtos feita por Jain e Lind [7] em vidros vendidos como filtros ópticos de frequência de corte abrupto, cresce o número de trabalhos. Devido à facilidade de encontrar-se comercialmente estes vidros, muitos trabalhos passaram a ser realizados

estudando-se a liga ternária $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, pois os fabricantes utilizam a alteração na estequiometria como forma de controle da frequência de corte dos filtros. Vale destacar aqui o importante trabalho de Borrelli et.al. [8] caracterizando os vidros comerciais e alguns vidros experimentais da Corning, onde se destaca pela primeira vez a importância de amostras contendo apenas a liga binária CdSe. Este material possui um raio de Bohr para o éxciton maior que os demais até então crescidos, facilitando a observação dos efeitos de um confinamento mais forte.

Surge então a grande motivação que passa a nortear a maioria das pesquisas nestes materiais. A presença de altas não linearidades em conjunto com o confinamento de portadores gerados opticamente estabelece um paralelo entre estes microcristalitos semicondutores e os poços quânticos com confinamento unidimensional, que utilizam materiais da família III-V como o conhecido $\text{GaAs-Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, e são obtidos pelas sofisticadas técnicas de crescimento epitaxial (e.g. MBE). A descoberta de grandes não linearidades ópticas de origem excitônica em poços quânticos múltiplos de GaAs com confinamento entre suas camadas ultrafinas, à temperatura ambiente, é um grande passo na direção de dispositivos para chaveamento óptico e processamento de sinais. A compatibilidade de poços quânticos múltiplos com os lasers de semicondutor, em comprimentos de onda e níveis de potência de miliwatts, são de grande interesse visando uma aplicação tecnológica efetiva [9], utilizando para tanto mecanismos como a eletroabsorção, efeito Stark óptico confinado, etc.

O confinamento em mais direções através de estruturas como os "quantum-wires" com confinamento em duas dimensões, ou os "quantum-dots" com confinamento em três dimensões, tem despertado grande interesse no sentido de esclarecer-se se estes confinamentos apresentam alguma vantagem sobre o material "bulk" ou os poços quânticos unidimensionais para aplicações em óptica não linear [10].

Neste sentido, os vidros dopados com microcristalitos semicondutores tem sido estudados por representarem uma maneira simples e barata para a tentativa de observar-se os efeitos de um confinamento tridimensional. O crescimento de microcristalito ainda é no momento a única maneira de obter-se estruturas tão pequenas, com dimensões de poucos angstroms, pois as técnicas litográficas ainda não alcançaram a resolução necessária para o confinamento nas três dimensões. No entanto é claro, que as técnicas de controle de precipitação utilizadas no crescimento de microcristalitos semicondutores não são capazes de fornecer o nível de generalidade e controle atômico encontrados atualmente na tecnologia MBE de heteroestruturas. Podemos ainda adicionar como um interesse destes materiais sobre os poços quânticos múltiplos de GaAs,

uma provável facilidade de integração entre a tecnologia disponível de fibras-ópticas e a tecnologia de vidros dopados com microcristalitos.

Portanto a promessa dos microcristalitos como materiais ópticos reside no fato de que efeitos não lineares grandes são previstos teoricamente, alguns constatados experimentalmente, que o comprimento de onda de operação podem ser trabalhado através do tamanho e da forma, e que os tempos de resposta obtidos em alguns experimentos são menores do que no material "bulk". talvez resultado do efeito de confinamento ou de uma maior interação dos portadores com a superfície do microcristalito.

Por último, depois deste breve histórico, temos a pergunta: Mas o que podemos definir como um microcristalito semicondutor ? A partir de que tamanho um aglomerado de átomos pode ser considerado um microcristalito semicondutor ?

Não podemos definir um microcristalito simplesmente como um material arbitrariamente pequeno, que na forma "bulk" é um semicondutor cristalino. Afinal, moléculas e clusters possuem características muito diferentes do material "bulk" e não podemos esperar que uma teoria compreenda toda e qualquer estrutura, não importa quão pequena. Um conjunto de átomos ligados se arranja de modo a reduzir o número de ligações abertas, resultando em uma estrutura cristalina que não é necessariamente a mesma do cristal "bulk". Pesquisas recentes estimam que para o Si o número limite de átomos a partir do qual um agregado passa a ter a estrutura cristalina do material "bulk" é algo em torno de 10^3 [11]. Embebido num material como uma matriz vítrea pode-se esperar que este número seja menor ainda, devido a saturação das ligações de superfície. Conseqüentemente não podemos definir um microcristalito simplesmente pelo seu número de partículas. Nesta tese nos referiremos como microcristalitos semicondutores, a aquelas pequenas partículas com tamanho suficiente para desenvolver a mesma rede da estrutura cristalina do material "bulk", e que possuem assim as características físico-químicas do material semicondutor de que são formadas. No entanto, mesmo sendo grandes o suficiente (em geral algumas poucas vezes o parâmetros de rede) para que os núcleos atômicos de sua rede cristalina retenham as mesmas posições do material "bulk" estes microcristalitos possuem estados eletrônicos com comportamento substancialmente diferente.

Este trabalho dá seqüência aos estudos realizados por nosso grupo na dinâmica não linear de vidros dopados com microcristalitos semicondutores. A busca de novos materiais para aplicações na área de optoeletrônica, e os resultados instigadores nas publicações internacionais nos levaram ao interesse pela fabricação e caracterização

destes materiais. Os primeiros trabalhos estudaram as condições necessárias para tornar viável a fabricação em nossos laboratórios de amostras contendo o material II-VI CdTe, ou então a sua liga ternária $CdTe_{1-x}S_x$ [12.13], material não explorado até então. As primeiras medidas de tempos de resposta à excitação por um pulso laser ultracurto foram realizadas em amostras contendo a liga ternária (devido à presença do enxofre em sua composição eram mais facilmente crescidas) apresentando como resultado tempos de resposta que se alteravam com o tempo de exposição das amostras ao laser. Resultados preliminares mais animadores foram alcançados com o sucesso no crescimento das primeiras amostras contendo apenas a liga binária, e obtivemos tempos de resposta característicos de menos de 200 fs [14].

Nesta tese decidimos realizar um estudo do comportamento do tempo de recuperação da absorção óptica saturada por um pulso laser intenso, em amostras contendo apenas a liga binária CdTe. Para tanto foi crescido o primeiro conjunto de amostras de vidros dopados com microcristalitos do semiconductor CdTe, com temperaturas e tempos de tratamento térmicos controlados de maneira a possibilitar o estudo de várias propriedades em função do tamanho dos microcristalitos. Não temos conhecimento de nenhuma publicação até o momento, de um conjunto de amostras dopadas com CdTe com diferentes raios de microcristalitos. Apresentaremos os resultados da caracterização óptica destas amostras, e uma análise dos modelos propostos na literatura para explicar o comportamento destes materiais e como se aplicam a nossos resultados [15.16.17].

A seguir, apresentamos uma breve descrição do conteúdo dos próximos capítulos.

No Capítulo 2 apresentamos uma introdução teórica resumida, cujo objetivo é apenas o de orientar-nos sobre as principais ferramentas comumente utilizadas na análise dos estados delocalizados de energia de um material semiconductor. Os demais autores partem deste formalismo para desenvolver o estudo dos autoestados provenientes da localização de partículas elementares, na presença de um potencial de confinamento. Assim sendo, desenvolvemos rapidamente o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ para descrever o comportamento de uma partícula num semiconductor, e a partir daí as bandas que caracterizam as energias de um material "bulk". Em seguida, apresentamos o formalismo da função envelope, a partir do qual desenvolvem-se os modelos de confinamento em heteroestruturas. Isto nos levará à necessidade de estudar-mos as condições de contorno para o confinamento. Finalmente, veremos o que se pode esperar do comportamento dos espectros de absorção, como resultado deste confinamento na densidade

de estados de um microcristalito semicondutor.

No Capítulo 3 temos a caracterização óptica das amostras utilizadas neste trabalho. Descrevemos o processo de fabricação destas amostras, e comparamos o material semicondutor (CdTe) com os demais materiais utilizados por outros pesquisadores. Apresentamos os resultados das medidas de absorção óptica linear, e luminescência cw, a baixas temperaturas e na temperatura ambiente. Usamos os dados desta caracterização óptica para estimar as dimensões dos microcristalitos em nossas amostras, comparando as previsões dos modelos de confinamento da seção anterior com os dados experimentais.

No Capítulo 4 descrevemos a técnica de excitação-e-prova utilizada para as medidas de recuperação da absorção das amostras, com a qual obtemos os tempos ultra-rápidos de relaxação para as nossas amostras. Apresentamos o aparato experimental normalmente disponível, e a variante pela qual optamos para maior intensidade de bombeio das amostras: a extração de pulsos do laser CPM pela técnica de “cavity-dumping”.

No Capítulo 5 apresentamos e analisamos os resultados das medidas de recuperação da absorção nos vidros dopados com microcristalitos semicondutores de CdTe. A análise é feita em conjunto com os resultados de absorção óptica linear e luminescência cw, e propomos um modelo fenomenológico. Acreditamos ter encontrado fortes evidências da crescente importância de fenômenos relacionados à superfície do material em relação aos fenômenos relacionados ao volume do material, quando passamos de um regime “bulk” do semicondutor para a escala de tamanhos dos microcristalitos semicondutores

Finalmente, no Capítulo 6 apresentamos as conclusões deste trabalho e perspectivas futuras.

Capítulo 2

Estrutura Eletrônica

2.1 Introdução

As primeiras duas seções deste capítulo apresentam as aproximações básicas utilizadas no estudo de semicondutores, e tem apenas o objetivo de localizar aqueles que não estão em contato com esta área, podendo ser dispensadas pelos demais. Descrevemos rapidamente o formalismo que leva a aproximações como a da massa efetiva que caracteriza os portadores numa dada banda de energia, ou da função envelope para tratar de portadores em autoestados confinados.

Assumindo a validade destas aproximações para o tratamento do par elétron-buraco gerado opticamente em um microcristalito, na seção 2.4 apresentamos os modelos utilizados na literatura para analisar o confinamento de portadores nestes materiais. Veremos que são propostos três regimes de confinamento, onde o contínuo de absorção do material “bulk” se transforma em transições discretas. Estes regimes são de:

- confinamento forte, onde o raio do microcristalito, a , é muito menor que o raio de Bohr do éxciton no semicondutor “bulk”, a_{ex} ($a \ll a_{ex}$).
- confinamento fraco, onde $a \gg a_{ex}$.
- confinamento intermediário, onde $a \simeq a_{ex}$.

As energias destas transições apresentarão deslocamentos diferentes acima do “gap” do material “bulk”, E_g , para cada um dos regimes e serão dadas pelas expressões 2.24, 2.27 e 2.29 respectivamente.

Estes modelos para a posição das energias de transição, e alguns refinamentos analisados nas duas seções seguintes, serão importantes uma vez que a partir dos

espectros de absorção óptica de nossas amostras tentaremos determinar as dimensões dos microcristalitos presentes nelas. Na seção 2.5 tratamos das condições de contorno para o confinamento de partículas em heteroestruturas, e levantamos alguns problemas que surgem na aplicação do formalismo da função envelope para microcristalitos embebidos numa matriz vítrea. Já na seção 2.6 apresentamos o modelo esférico para tratar do acoplamento spin-órbita nas bandas de valência. Este modelo foi desenvolvido originalmente para o estudo de níveis de energias para impurezas aceitadoras e será utilizado no próximo capítulo para estimativas das energias de confinamento dos buracos em nossas amostras. Os principais resultados deste modelo serão que os autoestados de energia do buraco num “quantum-dot” serão caracterizados por uma mistura de autofunções de momentos angulares que diferem por dois, $\Delta l = 2$, e também por uma mistura de autoestados de buracos leves e buracos pesados. Portanto não teremos mais os níveis de energias característicos de um poço quântico unidimensional, de buracos leves e buracos pesados distintos. Finalmente na última seção apresentamos algumas idéias do que devemos esperar do estudo das transições ópticas nestes materiais.

2.2 $E(\vec{k})$ e o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$

O movimento do elétron de massa m_0 e momento p pode ser descrito, num semicondutor “bulk”, pela equação de Schrödinger para a função de onda da partícula

$$\left(\frac{p^2}{2m_0} + V_{per}(\vec{r}) \right) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.1)$$

onde desprezamos o efeito de spin, e assumimos que não temos interações de várias partículas. O elétron é a única partícula no sistema, e toda a interação com os ions da rede cristalina perfeita, e com os outros elétrons, está contida no potencial médio periódico $V_{per}(\vec{r})$.

A simetria translacional e o Teorema de Bloch permitem que a função de onda do elétron, que satisfaz a equação 2.1, seja escrita como

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.2)$$

onde \vec{k} é o vetor de onda do elétron, e portanto a função de onda será o produto de uma onda plana por uma função $u_{\vec{k}}(\vec{r})$, que tem a periodicidade da rede cristalina. O vetor de onda \vec{k} , não é definido de maneira única através da autofunção; a energia

é uma função periódica de \vec{k} , o que nos permite restringir o valor de \vec{k} à primeira zona de Brillouin no espaço recíproco. Portanto, reescrevemos a equação 2.2 como

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

para cada $E_n(\vec{k})$, com $|\vec{k}|$ entre $-\frac{2\pi}{a}$ e $+\frac{2\pi}{a}$, sendo que a é o parâmetro de rede do material e n indica o número de banda.

Para encontrarmos as energias $E_n(\vec{k})$ do elétron, e suas autofunções $\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$, usamos a aproximação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ [18], que consiste inicialmente em substituir 2.3 na equação de Schrödinger 2.1, obtendo assim uma equação para a parte periódica $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ da função de Bloch,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} (\nabla^2 - 2i\vec{k} \cdot \nabla) + V_{per}(\vec{r}) \right] u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \left[E_n(\vec{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \right] u_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.4)$$

Com excessão do termo $\mathcal{H}'(\vec{k}) = \frac{\hbar}{m_0} \vec{k} \cdot \vec{p}$, a equação 2.4 tem a mesma forma da equação 2.1, com a substituição $p \rightarrow -i\hbar\nabla$. Consideremos conhecidos os autovalores e autofunções para determinado vetor de onda \vec{k}_0 , que são $E_n(\vec{k}_0)$ e $\Psi_{n\vec{k}_0}(\vec{r})$ respectivamente. Se $\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$ for pequeno, conseqüentemente o termo de perturbação $\mathcal{H}'(\vec{k} - \vec{k}_0)$ será pequeno, e poderemos usar a teoria de perturbação. Como estamos interessados em fenômenos ópticos em semicondutores de gap direto, que ocorrem próximos aos extremos das bandas de condução e valência, o chamado vale Γ , usaremos $\vec{k}_0 = 0$, e para o espectro óptico $\vec{k} \ll \frac{2\pi}{a}$. Portanto, a teoria de perturbação não degenerada levará a

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \sum_{\alpha,\beta=1}^3 \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m_0} \sum_{m \neq n} \frac{p_{nm}^\alpha p_{mn}^\beta + p_{nm}^\beta p_{mn}^\alpha}{E_n(0) - E_m(0)} \right) k_\alpha k_\beta, \quad (2.5)$$

com $\alpha, \beta = x, y, z$, e

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n0}(\vec{r}) + \sum_{m \neq n} \frac{\vec{k} \cdot \vec{p}_{mn}}{m_0 (E_n(0) - E_m(0))} u_{m0}(\vec{r}) + \dots \quad (2.6)$$

onde $\vec{p}_{mn} = \int u_{n0}^*(\vec{r}) \vec{p} u_{m0}(\vec{r}) d^3r$.

Estas são então as aproximações para $E_n(\vec{k})$ e $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$, desprezando-se os termos de ordem superior. Podemos então obter a simplificação de que, para o caso de uma banda com extremo simples, isotrópico, não degenerado, 2.5 se reduz a

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2, \quad (2.7)$$

onde

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_0} + \frac{2}{m_0^2} \sum_{m \neq n} \frac{p_{nm}^\alpha p_{mn}^\alpha}{E_n(0) - E_m(0)}, \quad (2.8)$$

é o inverso do que chamaremos de "massa efetiva" do portador na banda n ($\alpha = x, y$ ou z).

Portanto a energia de um elétron é quadrática em k , e é dada pela energia do extremo da banda de condução mais um termo de energia cinética para a massa efetiva m^* da banda. Esta é a massa que caracterizará os portadores num semiconductor.

Logo, o movimento de um elétron originado no vale Γ da banda de condução, pode ser considerado relativamente simples, uma vez que pode ser explicado por teoria de perturbação não degenerada. Já o comportamento dos buracos será mais complicado. Tanto nos compostos III-V como nos II-VI, o topo da banda de valência origina-se nos orbitais p_x, p_y e p_z , e consiste de uma banda de valência superior, com o multiplete $J = \frac{3}{2}$, e uma banda de valência inferior, com $J = \frac{1}{2}$, deslocada pela interação spin-órbita (spin da partícula com o seu movimento translacional). Denotaremos por Δ_{so} a energia de deslocamento spin-órbita. Para o multiplete $J = \frac{3}{2}$ temos duas bandas que são degeneradas no centro da Zona de Brillouin, mas que são separadas para $k > 0$ devido a curvatura menor da componente $J_z = \pm \frac{3}{2}$, os chamados buracos pesados (bp), quando comparada com a curvatura da componente $J_z = \pm \frac{1}{2}$, chamada banda dos buracos leves (bl). Muito diferente, portanto, dos elétrons onde temos apenas uma banda originada nos orbitais s , e conseqüentemente com momento angular $J = \frac{1}{2}$.

Para levarmos em conta a interação spin-órbita, e a degenerescência da banda de valência, usamos o Hamiltoniano de Luttinger [19] para os buracos, válido para um material com a estrutura do diamante, com acoplamento spin-órbita forte.

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \left(\gamma_1 + \frac{5}{2} \gamma_2 \right) \frac{p^2}{2m_0} - \frac{\gamma_2}{m_0} \left(p_x^2 J_x^2 + p_y^2 J_y^2 + p_z^2 J_z^2 \right) \\ & - \frac{2\gamma_3}{m_0} \left(\{p_x p_y\} \{J_x J_y\} + \{p_y p_z\} \{J_y J_z\} + \{p_z p_x\} \{J_z J_x\} \right). \end{aligned} \quad (2.9)$$

onde $\{ab\} = (ab + ba)/2$, e γ_1, γ_2 e γ_3 são os parâmetros propostos por Luttinger para a relação de dispersão perto do centro da zona de Brillouin. \vec{p} é o operador momento

linear do buraco e \vec{J} é o operador de momento angular correspondente a um spin $J = \frac{3}{2}$.

Para o material zinc-blende, termos lineares em \vec{p} devem ser adicionados, mas podem ser tratados posteriormente como uma pequena perturbação.

Este hamiltoniano leva, em conjunto com a teoria de perturbação degenerada, às seguintes relações para as energias das bandas de valência,

$$E_{v1(v2)}(\vec{k}) = A\vec{k}^2 \pm [B^2\vec{k}^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)]^{1/2} \quad (2.10)$$

$$E_{v3}(\vec{k}) = A'\vec{k}^2 - \Delta_{so} \quad (2.11)$$

onde $E_{v1}(E_{v2})$ é dada pelo sinal $+(-)$. A, A', B e C, são constantes características de cada material semiconductor, dadas pelos elementos de matriz para as transições interbandas.

Na figura 2.1 temos como ficam as relações entre energia e vetor de onda num semiconductor com estrutura zinc-blende, de acordo com este modelo.

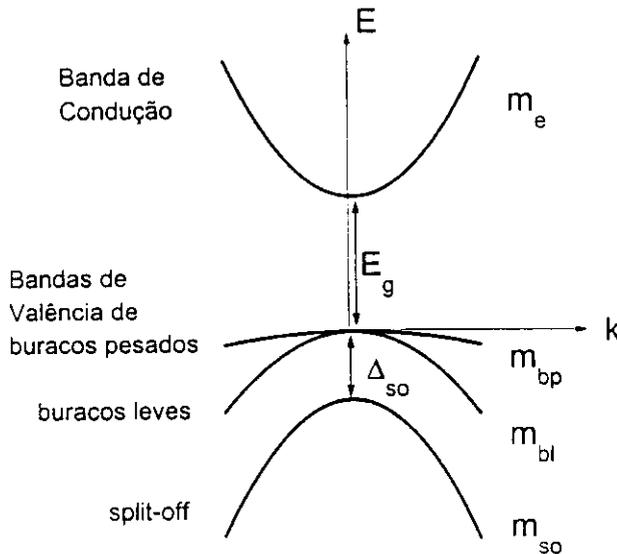


Figura 2.1: Estrutura de bandas de um material zinc-blende.

Temos então 4 bandas, duplamente degeneradas em spin, 1 de condução e 3 de valência, cada uma delas caracterizada por uma massa efetiva que dará a curvatura desta aproximação parabólica para a dispersão $E \times \vec{k}$ quando $k \simeq 0$. Estas massas

serão expressas como m_e para o elétron e m_b para o buraco, quando aproximado por uma banda simples, ou m_{bp} , m_{bl} e m_{so} para cada uma das bandas de valência. Quando não nos referirmos a uma partícula em específico, a massa efetiva será simplesmente m^* . E_g é o chamado “gap” do material, ou seja, a diferença de energia entre o topo da banda de valência dos buracos pesados e o fundo da banda de condução.

2.3 Função Envelope

O método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ e a massa efetiva são duas aproximações que descrevem bem a energia dos elétrons e buracos numa rede cristalina perfeita. No entanto, para descrevermos um semicondutor com impurezas, ou mesmo heteroestruturas como junções, super-redes e poços quânticos, precisamos incluir um potencial que represente estas interações [20].

A equação de Schrödinger da rede cristalina perfeita 2.1, que descreve os estados do elétron, passa a incluir um potencial adicional $U(\vec{r})$ característico da interação, por exemplo, um potencial Coulombiano para uma impureza ou um potencial de confinamento. Assim, escrevemos

$$\left(\frac{p^2}{2m_0} + V_{per}(\vec{r}) + U(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (2.12)$$

As soluções de 2.12 podem ser expressas como uma expansão das soluções conhecidas de 2.1,

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n \sum_{\vec{k}} \phi_n(\vec{k}) \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.13)$$

Tomando a Transformada de Fourier de 2.1 e levando em conta as expressões 2.5, 2.7 e 2.8, que dão $E_n(\vec{k})$ e $1/m^*$, encontra-se

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) F(\vec{r}) = (E - E_n(0)) F(\vec{r}), \quad (2.14)$$

onde $F(\vec{r})$ é a Transformada de Fourier de $\phi_n(\vec{k})$ e assumimos que $U(\vec{r})$ é suave, ou seja, varia pouco numa distância característica de um parâmetro de rede. Esta é a chamada “equação da massa efetiva” e $F(\vec{r})$ a “função envelope”.

Nesta aproximação, a função de onda total, em termos das funções de Bloch e de suas aproximações no método $\vec{k} \cdot \vec{p}$, fica

$$\begin{aligned}
\psi(\vec{r}) &= \sum_{\vec{k}} \phi_n(\vec{k}) \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \phi_n(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \\
&\simeq \sum_{\vec{k}} \phi_n(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left(u_{n0}(\vec{r}) + \sum_{m \neq n} \frac{\vec{k} \cdot \vec{p}_{mn}}{m_0 (E_n(0) - E_m(0))} u_{m0}(\vec{r}) \right) \\
&\simeq F(\vec{r}) u_{n0}(\vec{r}) + \sum_{m \neq n} \frac{-i(\vec{\nabla} F(\vec{r})) \cdot \vec{p}_{mn}}{m_0 (E_n(0) - E_m(0))} u_{m0}(\vec{r}), \quad (2.15)
\end{aligned}$$

ou simplesmente,

$$\psi(\vec{r}) \simeq F(\vec{r}) u_{n0}(\vec{r}). \quad (2.16)$$

Portanto podemos concluir que se o elétron for descrito por uma função envelope "suave", podemos aproximar sua função de onda pelo primeiro termo da equação 2.15, ou seja, o produto da função envelope pela parte $u_{n0}(\vec{r})$ da função de Bloch, que varia rapidamente. O comportamento do elétron passa a ser descrito pela evolução da função envelope na equação da massa efetiva, que é equivalente à equação de Schrödinger.

O segundo termo de 2.15 demonstra a importância de que $U(\vec{r})$, e conseqüentemente $F(\vec{r})$, sejam suaves. Na aproximação de $\psi(\vec{r})$ esse termo pode se tornar importante para variações muito abruptas, como pode ser o caso de heteroestruturas, e então devemos ter cuidado na análise das condições de contorno.

A equação da massa efetiva é muito importante, pois a evolução da partícula em diferentes semicondutores passa a ser descrita apenas por dois parâmetros característicos de cada material, a massa efetiva e a energia do extremo da banda.

2.4 Confinamento Quântico

De posse deste formalismo para descrever um semiconductor, queremos agora encontrar os autoestados, com suas correspondentes autofunções e autoenergias, para um elétron e um buraco gerados opticamente num microcristalito semiconductor. Consideraremos que o microcristalito tem uma extensão espacial de alguns parâmetros de rede, e que com isto seja grande o suficiente para que os núcleos atômicos mantenham substancialmente as mesmas posições que no material "bulk". Desta maneira, numa primeira aproximação, podemos usar o formalismo da equação da massa efetiva, e a aproximação da função envelope para descrever os autoestados de energia

destes sistemas, de modo semelhante ao utilizado em poços quânticos 2D (passaremos a nos referir aos conhecidos pocos quânticos planares com confinamento em uma dimensão, ou "quantum-wells", como pocos quânticos 2D em distinção ao confinamento tridimensional dos "quantum dots" que serão denominados a partir de agora como poços quânticos 0D, quando não nos referirmos simplesmente a microcristalitos semicondutores).

Os cuidados com as aproximações contidas no desenvolvimento do formalismo da função envelope serão discutidos mais tarde, na seção 2.5.

O confinamento das partículas no microcristalito é obtido através da adição de um potencial na equação 2.14 do tipo,

$$V(r) = \begin{cases} V_0 & r > a \\ 0 & r \leq a \end{cases}$$

onde a é o raio do microcristalito, suposto perfeitamente esférico, e V_0 é a diferença de potencial entre o gap do semicondutor e o gap do material que envolve o microcristalito, que tanto pode ser o vácuo como uma matriz vítrea.

As primeiras tentativas para a solução deste problema foram realizadas por Efros e Efros [5] e Brus [6]. Usando a aproximação da função envelope, o Hamiltoniano para um par elétron-buraco no microcristalito fica

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b} \nabla_b^2 - \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_b|} + V(\vec{r}_e) + V(\vec{r}_b) \quad (2.17)$$

onde m_e e m_b são as massas efetivas do elétron e buraco respectivamente, e \vec{r}_e e \vec{r}_b suas posições.

O primeiro e o segundo termos do Hamiltoniano são as energias cinéticas das partículas. Os últimos dois termos são os potenciais de confinamento que, numa primeira aproximação podem ser considerados infinitos, ou seja, um poço esférico infinito, $V_0 \rightarrow \infty$. O terceiro termo representa a interação Coulombiana entre o elétron e o buraco, blindada pela constante dielétrica do semicondutor, ϵ . No material "bulk" esta interação blindada dá origem a formação de um éxciton, que nos materiais III-V e II-VI, dado o alto valor de ϵ , tem uma autofunção que se estende por várias celas unitárias, sendo então chamado de éxciton de Wannier.

Portanto, os primeiros dois pontos importantes assumidos neste modelo são: a caracterização do elétron e buraco por bandas simples parabólicas, de curvaturas dadas pelas massas efetivas m_e e m_b , e o potencial infinito de confinamento.

As soluções para este problema podem ser divididas em tres grupos, cujo delimitador será o raio de Bohr do éxciton para o semiconductor (com o qual compararemos as dimensões dos microcristalitos), e que é dado por

$$a_{ex} = \frac{\hbar^2 \epsilon}{\mu e^2}, \quad (2.18)$$

onde μ é a massa reduzida do éxciton, definida como $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_b}$ e e é a carga do elétron.

Teremos então as situações :

$$a \ll a_{ex},$$

$$a \simeq a_{ex},$$

$$a \gg a_{ex}.$$

- Se $a \ll a_{ex}$.

Para um microcristalito com o raio muito menor que o raio de Bohr do éxciton, as energias cinéticas dos portadores são proporcionais a $1/a^2$, enquanto a interação Coulombiana é proporcional a $1/a$. Isto faz com que nesta região de tamanho dos microcristalitos, possamos desprezar o termo de interação Coulombiana e considerar as duas partículas, elétron e buraco, como independentes, sem correlação. Nesta aproximação, a função envelope fica

$$F_{nlm}(\vec{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi) \frac{1}{a} \left(\frac{2}{r}\right)^{1/2} \frac{J_{l+\frac{1}{2}}(k_{nl}r)}{J_{l+\frac{3}{2}}(k_{nl}a)} \quad (2.19)$$

e portanto, a função de onda das partículas

$$\Psi_{\nu nlm}(\vec{r}) = F_{nlm}(\vec{r}) u_{\nu 0}(\vec{r}). \quad (2.20)$$

Onde ν é o índice (*e. b.*), indicando que a função de Bloch do extremo da banda, $u_0(\vec{r})$, é a função do fundo da banda de condução (*e.*, $\vec{k} = 0$), ou do topo da banda de valência (*b.*, $\vec{k} = 0$) como vimos na seção anterior. J_ν são funções de Bessel, responsáveis pela solução da parte radial, e Y_{lm} são as funções esféricas normalizadas.

A condição de contorno para o poço infinito, é que a função de onda seja nula em $r = a$, na superfície do microcristalito. Portanto,

$$J_{l+\frac{1}{2}}(k_{nl}a) = 0 \quad (2.21)$$

com $-l \leq m \leq l$; $l = 0, 1, 2, \dots$; $n = 1, 2, 3, \dots$

As energias dos autoestados serão,

$$E_{\nu,n,l} = \pm \frac{E_g}{2} \pm \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_\nu}. \quad (2.22)$$

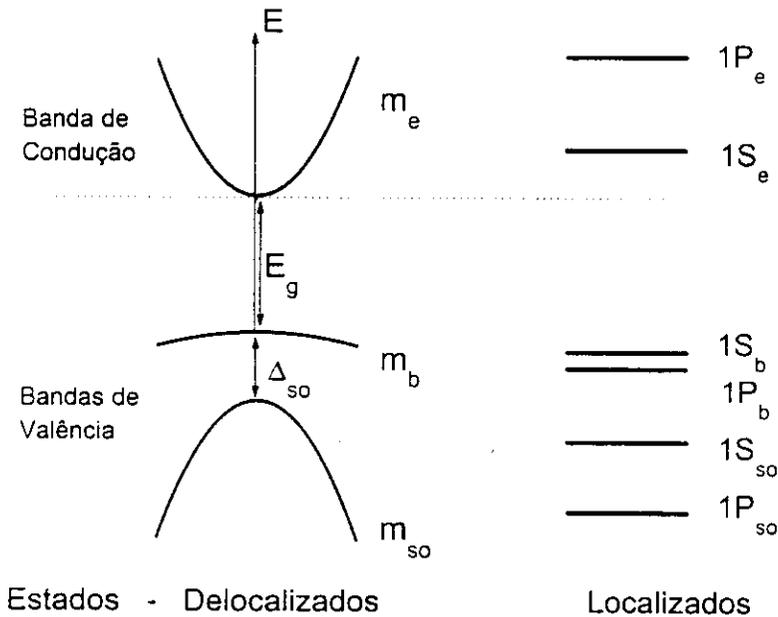


Figura 2.2: Transição de estados delocalizados para localizados, com o confinamento tridimensional.

Portanto em relação ao sólido vemos que os níveis ficam discretos, e podemos denotá-los por nL_ν , com n sendo o número principal de quantização orbital, L dando a simetria angular da função envelope (caracterizada pelo número quântico l), e ν como já vimos, dizendo se o estado é de condução (e) ou de valência (b). No caso da primeira transição, $1S_e - 1S_b$, temos para cada autoestado $1S$ $n = 1$ e $l = 0$, logo

$$J_{\frac{1}{2}}(k_{10}a) = 0 \quad (2.23)$$

A primeira raiz de $J_{\frac{1}{2}}$ é π , e portanto $k_{10} = \frac{\pi}{a}$ e

$$\begin{aligned}
\Delta E_{10} &= \Delta E_{1S_e-1S_b} = |E_{e10}| + |E_{b10}| \\
&= E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e a^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_b a^2} \\
&= E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}.
\end{aligned} \tag{2.24}$$

As raízes $k_{n0}a$ (tipo S , $l = 0$) são $k_{n0}a = n\pi$. Já para $l \neq 0$, não temos expressões analíticas, e os primeiros valores são $k_{11}a = 4.49$, $k_{12}a = 5.76$ e $k_{13}a = 6.99$.

- se $a \gg a_{ex}$

Neste caso considera-se a quantização do movimento do éxciton como uma partícula rígida, e não das partículas independentes. Escreve-se a função envelope como

$$F(\vec{r}_e, \vec{r}_b) = \phi(\mathbf{r})F_{nlm}(\mathbf{R}) \tag{2.25}$$

onde $\mathbf{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_b$; $\mathbf{R} = \frac{m_e \vec{r}_e + m_b \vec{r}_b}{m_e + m_b}$; e $\phi(\mathbf{r})$ é a função de onda do movimento relativo correspondendo aos estados fundamental ou excitado do éxciton.

Portanto, agora o confinamento é do centro de massa com posição \mathbf{R} e com massa total M . A função envelope do centro de massa, $F_{nlm}(\mathbf{R})$, terá a mesma forma da equação 2.19 e descreverá o movimento do centro de massa sujeito às condições de contorno da superfície da esfera.

A energia de ligação do éxciton confinado será dada por,

$$E_{n,l,m} = \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2M} - E_{ex} \tag{2.26}$$

ou, para a primeira transição,

$$\Delta E_{10} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2Ma^2} - E_{ex}, \tag{2.27}$$

portanto, proporcional ao inverso da massa total M , e maior que a energia do éxciton fundamental no semiconductor "bulk". E_{ex} é a energia de ligação do éxciton no material "bulk".

- se $a \simeq a_{ex}$.

Esta é a região de tratamento mais complicado, diferente das duas situações extremas que já tratamos. No caso em que $a \leq a_{ex}$ resta alguma correlação entre elétron e buraco, pois ainda não temos o limite $a \ll a_{ex}$. Isto faz com que o termo Coulombiano no Hamiltoniano 2.17 não seja desprezível.

Efros e Efros [5], e Brus [6] trabalharam este caso considerando que sendo o elétron mais leve que o buraco ($m_e < m_b$) sua energia cinética é maior, e ele está mais delocalizado. Portanto, sua função de onda estende-se com maior amplitude que a do buraco, até a superfície do microcristalito, e o potencial do elétron agindo sobre o buraco pode ser visto como uma média sobre o movimento do elétron (aproximação adiabática).

O movimento do elétron continua descrito por uma função de onda do tipo da equação 2.19, e com isto o buraco experimenta um potencial de simetria esférica,

$$V_{nlm}(\vec{r}) = \frac{-e^2}{\epsilon} \int \frac{|\Psi_{nlm}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'. \quad (2.28)$$

Utilizando as funções de onda não correlacionadas de elétron e buraco (as mesmas soluções de $a \ll a_{ex}$) como uma primeira aproximação, Brus [6] avaliou a energia de interação Coulombiana por teoria de perturbação, e obteve para a energia da primeira transição elétron-buraco o valor

$$\Delta E_{10} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon a}. \quad (2.29)$$

Como esperado, o termo Coulombiano cresce com $1/a$ quando diminuimos o raio a do microcristalito, em comparação com $1/a^2$ da energia cinética. Isto faz com que este termo seja desprezível quando $a \ll a_{ex}$.

Brus [6] avaliou também a influência de mais um termo na energia do primeiro par elétron-buraco, pois o potencial Coulombiano por ele utilizado levava em conta a interação das partículas (e,b) com a carga induzida por elas na superfície do microcristalito com constante dielétrica ϵ_2 em relação ao meio externo com constante ϵ_1 . No entanto, suas estimativas demonstraram que esta correção é de menor importância em relação ao termo já incluído, e que será menor ainda se considerarmos o meio exterior como sendo uma matriz vítrea, cuja

constante dielétrica é maior que a do vácuo (meio considerado por Brus em sua estimativa).

Ainda neste regime de confinamento, $a \simeq a_{ex}$, encontramos outras aproximações, mais apropriadas para o caso em que $a \geq a_{ex}$ mas não $a \gg a_{ex}$.

Este regime é interessante nos casos de microcristalitos de CdS, cujo raio de Bohr do éxciton é de 30 Å, ou mais ainda para microcristalitos de CuCl, com raio de Bohr de apenas 7 Å. Dada a dificuldade no controle do crescimento dos microcristalitos, nestes materiais o raio médio termina sendo de alguns raios de Bohr. Os principais trabalhos neste regime são os de Kayanuma [21,22], tendo ele utilizado o método variacional, ou seja, assume-se que a função de onda que descreve o éxciton confinado é uma variante da função de onda do par elétron-buraco para o caso conhecido de confinamento forte, do tipo

$$\Psi(r_e, r_b) = \Psi(r_e)\Psi(r_b)e^{-\frac{r_e-r_b}{\alpha}}, \quad (2.30)$$

onde α é o parâmetro que variaremos para minimizar a energia do Hamiltoniano com o potencial Coulombiano 2.17. Note que quando $\alpha \rightarrow \infty$, $\Psi(r_e, r_b) \rightarrow \Psi(r_e)\Psi(r_b)$, como no caso em que $a \ll a_{ex}$. Este tipo de função apresenta o comportamento assintótico correto para os limites em que $a \ll a_{ex}$ ou $a \gg a_{ex}$, e espera-se que explique bem as regiões intermediárias.

A energia para o primeiro par elétron-buraco dependerá de α . e Kayanuma [21] mostrou que para raios $a \geq 4a_{ex}$, o éxciton tem o comportamento de uma quasi-partícula. Para $a \leq 1a_{ex}$, o comportamento é o de partículas não correlacionadas, e entre $2a_{ex}$ e $3a_{ex}$ há uma mudança abrupta mas contínua entre os dois regimes.

2.5 Condições de Contorno

Temos então que a aproximação da função envelope é de extrema utilidade para o estudo de heteroestruturas, pois as autofunções dos estados confinados podem ser determinadas apenas em termos das funções envelope de elétron e buraco. É importante observar que na equação da massa efetiva 2.14, toda a referência a estrutura microscópica do semiconductor está condensada na massa efetiva m^* de cada banda, e nas energias da borda de banda $E_n(0)$. Este formalismo no entanto, baseia-se na hipótese de que o potencial $U(\vec{r})$ é fraco e varia lentamente.

Mas será que podemos realmente aplicar este formalismo ao estudo de microcristalitos? Como as principais hipóteses assumidas neste formalismo se comportam no caso de um microcristalito imerso numa matriz vítrea?

Num sistema com confinamento, como os poços quânticos 2D, 1D, ou 0D, o potencial de confinamento é dado pela diferença entre as energias da borda das bandas dos diferentes materiais que compõe a barreira e o poço, $E_n^B(0) - E_n^P(0)$ (onde os índices B e P se referem a barreira e poço respectivamente). Este, então, é o potencial incluído na equação da massa efetiva, um potencial finito. Além da diferença nas energias, teremos também uma diferença nas massas efetivas m_B^* e m_P^* .

Incluimos estas variações de potencial e massa efetiva, no caso de um poço quântico 2D com o crescimento das camadas ao longo do eixo z e com uma interface poço-barreira em $z = 0$, escrevendo o potencial na equação da função envelope como uma função de z , $U(\vec{r}) + E_n(0, z)$, e o mesmo para a massa efetiva $m^*(z)$ com valores diferentes para $z < 0$ ou $z > 0$.

Com isto escrevemos a equação para a função envelope como:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} \cdot \left[\frac{1}{m^*(z)} \vec{\nabla} \right] + U(\vec{r}) + E_n(0, z) \right\} F(\vec{r}) = EF(\vec{r}). \quad (2.31)$$

Embora esta maneira de escrever a massa devolva o caráter hermitiano do Hamiltoniano, temos um problema sério que é a variação muito rápida do potencial $E_n(0, z)$ em poucas camadas atômicas, ao passar de E_n^P para E_n^B na interface $z = 0$. Isto contraria o que foi assumido no desenvolvimenmo da aproximação da função envelope, a suavidade do potencial.

Contornamos o problema, tomando o limite em que as variações da massa efetiva e das energias de borda da banda ocorrem numa largura infinitesimal 2ε na interface, e integrando a equação anterior entre $z = -\varepsilon$ e $z = +\varepsilon$. Obtemos assim as condições de contorno, que quando satisfeitas garantirão a validade da aproximação :

$$F^P(-\varepsilon) = F^B(+\varepsilon). \quad (2.32)$$

$$\left. \frac{1}{m_P^*} \frac{\partial F^P}{\partial z} \right)_{-\varepsilon} = \left. \frac{1}{m_B^*} \frac{\partial F^B}{\partial z} \right)_{+\varepsilon}. \quad (2.33)$$

Estas condições de contorno, em conjunto com a equação 2.15 que expressa a função envelope, significam que para que Ψ seja contínua na interface quando F o é, devemos ter

$$u_{n0}^P \simeq u_{n0}^B . \quad (2.34)$$

Também a dependência da função de Bloch $u_{n\vec{k}}$ em torno de $\vec{k} = 0$ deve ser pequena, para que o segundo termo da expansão da função envelope 2.15, que contém o gradiente de F , também o seja. Esta segunda condição é satisfeita na maioria dos casos, pois estamos lidando com fenômenos ópticos, portanto muito próximos ao extremo das bandas.

Todo este raciocínio é válido para um poço quântico 0D também, para as três coordenadas x , y e z , ou para a coordenada radial r .

Portanto, observamos que entre as hipóteses que assumimos ao derivar o formalismo da função envelope utilizando a equação da massa efetiva, algumas parecem ser severas. A principal é que as variações da função envelope e potenciais são suaves, e no entanto para um nível confinado profundo (próximo a borda da banda no poço, $E_n^P(0)$) a variação de sua função envelope dentro da barreira será rápida. Como a amplitude desta função de onda será pequena dentro da barreira, podemos esperar que a influência (ou erro) nas estimativas das posições dos níveis de energia seja pequena. Isto é o que ocorre em poços quânticos 2D, mas num microcristalito como trataremos a penetração da função de onda na barreira se perdemos a periodicidade da rede e temos uma matriz amorfa?

Desta maneira a limitação mais severa, e com a qual não temos como lidar, está na consequência 2.34 das condições de contorno. A condição $u_{n0}^P \simeq u_{n0}^B$ pode ser considerada aproximadamente correta para um poço quântico 2D, mesmo com uma barreira composta por uma liga ternária, como é o caso de GaAs-GaAsAl. Mas é difícil de ser aceita no caso de um microcristalito imerso numa matriz vítrea com penetração da função de onda na barreira. Mesmo para os poços quânticos 2D, um aprofundamento na condição 2.34 exigiria o conhecimento de parâmetros experimentais que resultariam num trabalho exagerado em vista de outras limitações que teremos, como veremos mais tarde. Desta maneira, o potencial infinito de confinamento apresenta-se como a maneira mais conveniente de contornarmos este problema.

Para finalizar, concluímos dizendo que usaremos a aproximação da função envelope e a equação da massa efetiva, por serem modelos consagrados no tratamento de heteroestruturas, com resultados teóricos em muito bom acordo com os resultados experimentais. Mas devemos ter em mente as restrições do formalismo da função envelope para o caso de vidros dopados com microcristalitos semicondutores, onde o tunelamento dos portadores torna-se um problema difícil de ser tratado. No próximo

capítulo utilizaremos este formalismo para estimar a influência que um potencial finito de confinamento teria nas energias das transições, e decidiremos qual o enfoque final que daremos para esta questão, o potencial finito ou infinito.

2.6 Bandas de Valência e o Modelo Esférico

Temos então que as primeiras tentativas para a solução do comportamento do par elétron-buraco gerado opticamente em um microcristalito lançaram mão dos formalismos da massa efetiva e função envelope, utilizando um potencial infinito de confinamento. Mas além desta última aproximação, também foi assumido nos modelos de Brus [6] e Efros [5], que o buraco poderia ser descrito por uma banda parabólica simples de massa efetiva isotrópica.

No entanto sabemos que nos semicondutores II-VI a banda de valência é composta por três subbandas devido a forte interação spin-órbita do buraco. Podemos elaborar um pouco melhor este ponto assumindo para o buraco o Hamiltoniano da seção 2.2, com a forma proposta por Luttinger

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \left(\gamma_1 + \frac{5}{2} \gamma_2 \right) \frac{p^2}{2m_0} - \frac{\gamma_2}{m_0} \left(p_x^2 J_x^2 + p_y^2 J_y^2 + p_z^2 J_z^2 \right) \\ & - \frac{2\gamma_3}{m_0} \left(\{p_x p_y\} \{J_x J_y\} + \{p_y p_z\} \{J_y J_z\} + \{p_z p_x\} \{J_z J_x\} \right) - \frac{e^2}{\epsilon r}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

para explicar a dispersão de energias na banda de valência, onde incluímos o último termo para estudar o comportamento de um buraco na presença de uma impureza aceitadora (veremos a seguir o porque disto).

Como podemos observar, este Hamiltoniano estabelece uma relação complexa entre as várias direções do vetor de onda \vec{k} . Este Hamiltoniano é válido para cristais com a estrutura do diamante, e no limite de um forte acoplamento spin-órbita, ou seja, quando a energia de separação Δ_{so} entre as bandas $J = \frac{3}{2}$ e $J = \frac{1}{2}$, no centro da zona de Brillouin, é muito maior que a energia de ligação de um aceitador ou, no nosso caso, que a energia de um autoestado num poço quântico 0D.

Para o caso de materiais zinc-blende, que é o que mais nos interessa no estudo de vidros dopados com materiais II-VI, devemos adicionar termos lineares em \vec{p} a este Hamiltoniano, mas pode-se provar que a contribuição é pequena e desprezível [23], e assim não nos preocuparemos com esta correção.

Baldereschi e Lipari [23] mostraram que devido a interação spin-órbita, o Hamiltoniano 2.35 tem uma semelhança muito grande com o formalismo atômico do acoplamento $L - S$. A equação 2.35 descreve uma partícula de spin $\frac{3}{2}$ num potencial Coulombiano, cujo primeiro termo é a energia cinética, o segundo e o terceiro representam um tipo de interação "spin-órbita" e o último termo é o "potencial externo".

Aqui destacamos o nosso interesse nesta descrição das bandas de valência. Baldereschi e Lipari desenvolveram este modelo para um potencial Coulombiano devido a uma impureza aceitadora como o potencial externo, e que tem portanto uma simetria esférica. Em nosso caso, usaremos o fato de que estamos aproximando nossos microcristalitos como sendo perfeitamente esféricos, portanto um confinamento com simetria esférica. Sendo assim, o modelo será válido para o estudo do confinamento dos buracos em nossos microcristalitos, e levará a questões qualitativas muito interessantes, para isso bastando substituir o potencial Coulombiano da impureza pelo potencial esférico de confinamento.

Continuando então o desenvolvimento de Baldereschi e Lipari, reescreve-se o Hamiltoniano 2.35 usando tensores de segunda ordem, uma vez que os operadores \vec{p} e \vec{J} só aparecem em segunda ordem. Desta maneira pode-se decompor os tensores, e utilizando argumentos de simetria encontram-se e desprezam-se os termos de simetria apenas cúbica, ficando-se somente com os termos principais que são esféricamente invariantes. Este é o fundamento do modelo esférico, e assim chegamos à seguinte forma compacta para o Hamiltoniano,

$$\mathcal{H}_{esf} = \frac{1}{2m_0} [\gamma_1 p^2 - \frac{1}{9} \zeta (P^{(2)} \cdot J^{(2)})] - \frac{e^2}{\epsilon r}, \quad (2.36)$$

onde $P^{(2)}$ e $J^{(2)}$ são tensores de segunda ordem, e ζ é um parâmetro que representa a intensidade da interação spin-órbita, sendo definido por

$$\zeta = \frac{4\gamma_2 + 6\gamma_3}{5\gamma_1}. \quad (2.37)$$

Ainda temos mais um parâmetro, δ , que é definido por

$$\delta = \frac{\gamma_3 - \gamma_2}{\gamma_1}. \quad (2.38)$$

e que dá uma estimativa de o quanto é correto desprezarmos a contribuição cúbica para um determinado material semiconductor, pois quanto menor δ ($\gamma_3 - \gamma_2 \ll \gamma_1$), melhor será a aproximação do modelo esférico para as bandas de valência. Portanto, é através destes parâmetros, característicos de cada semiconductor, que ajustamos este

Baldereschi e Lipari [23] mostraram que devido a interação spin-órbita, o Hamiltoniano 2.35 tem uma semelhança muito grande com o formalismo atômico do acoplamento $L - S$. A equação 2.35 descreve uma partícula de spin $\frac{3}{2}$ num potencial Coulombiano, cujo primeiro termo é a energia cinética, o segundo e o terceiro representam um tipo de interação "spin-órbita" e o último termo é o "potencial externo".

Aqui destacamos o nosso interesse nesta descrição das bandas de valência. Baldereschi e Lipari desenvolveram este modelo para um potencial Coulombiano devido a uma impureza aceitadora como o potencial externo, e que tem portanto uma simetria esférica. Em nosso caso, usaremos o fato de que estamos aproximando nossos microcristalitos como sendo perfeitamente esféricos, portanto um confinamento com simetria esférica. Sendo assim, o modelo será válido para o estudo do confinamento dos buracos em nossos microcristalitos, e levará a questões qualitativas muito interessantes, para isso bastando substituir o potencial Coulombiano da impureza pelo potencial esférico de confinamento.

Continuando então o desenvolvimento de Baldereschi e Lipari, reescreve-se o Hamiltoniano 2.35 usando tensores de segunda ordem, uma vez que os operadores \vec{p} e \vec{J} só aparecem em segunda ordem. Desta maneira pode-se decompor os tensores, e utilizando argumentos de simetria encontram-se e desprezam-se os termos de simetria apenas cúbica, ficando-se somente com os termos principais que são esféricamente invariantes. Este é o fundamento do modelo esférico, e assim chegamos à seguinte forma compacta para o Hamiltoniano,

$$\mathcal{H}_{esf} = \frac{1}{2m_0} [\gamma_1 p^2 - \frac{1}{9} \zeta (P^{(2)} \cdot J^{(2)})] - \frac{e^2}{\epsilon r}, \quad (2.36)$$

onde $P^{(2)}$ e $J^{(2)}$ são tensores de segunda ordem, e ζ é um parâmetro que representa a intensidade da interação spin-órbita, sendo definido por

$$\zeta = \frac{4\gamma_2 + 6\gamma_3}{5\gamma_1}. \quad (2.37)$$

Ainda temos mais um parâmetro, δ , que é definido por

$$\delta = \frac{\gamma_3 - \gamma_2}{\gamma_1}, \quad (2.38)$$

e que dá uma estimativa de o quanto é correto desprezarmos a contribuição cúbica para um determinado material semicondutor, pois quanto menor δ ($\gamma_3 - \gamma_2 \ll \gamma_1$), melhor será a aproximação do modelo esférico para as bandas de valência. Portanto, é através destes parâmetros, característicos de cada semicondutor, que ajustamos este

modelo para o material que nos interessa. Na tabela 2.1 apresentamos os valores destes parâmetros para alguns materiais semicondutores de maior interesse. Observe que justamente o silício é uma exceção para este modelo.

Tabela 2.1: Valores dos parâmetros das bandas de valência γ_1 , γ_2 e γ_3 . Também apresentamos os valores dos parâmetros ζ e δ introduzidos no modelo esférico.

	γ_1	γ_2	γ_3	ζ	δ	Δ_{so} (eV)
Si	4.22	0.39	1.44	0.483	0.249	0.05
GaAs	7.65	2.41	3.28	0.767	0.114	0.34 ^a
InSb	35.08	15.64	16.91	0.935	0.036	0.81 ^a
CdS	-	-	-	-	-	0.065 ^b
CdSe	-	-	-	-	-	0.42 ^b
CdTe	5.29	1.89	2.46	0.844	0.108	0.90 ^a

(a) veja [24]

(b) veja [25], os parâmetros de Luttinger não são definidos para materiais hexagonais como o CdS e o CdSe.

A relação de dispersão da energia, na banda de valência, é dada no modelo esférico por

$$E(k) = - \left(\frac{\gamma_1}{2m_0} \right) p^2 - \frac{1}{9} \zeta (P^{(2)} \cdot J^{(2)}) . \quad (2.39)$$

Considerando que J é o operador de momento angular correspondendo a um spin $\frac{3}{2}$, resolve-se 2.39 e encontram-se, para o material "bulk", duas bandas parabólicas com curvaturas independentes da direção de \vec{k} .

$$E_{\pm} = - \left(\frac{\hbar^2 \gamma_1}{2m_0} \right) (1 \pm \zeta) k^2 . \quad (2.40)$$

O Hamiltoniano 2.36 é válido para o caso de forte interação spin-órbita, que é o caso no qual estaremos interessados (CdTe). Mas Balderechi e Lipari [23] desenvolveram a aproximação também para o caso em que a interação spin-órbita é fraca e tende a ser nula. Este é um caso importante também, pois pode ser aplicado ao CdS.

Portanto, no modelo esférico mantemos duas bandas esféricas com curvaturas diferentes, correspondendo a massas efetivas diferentes (m_{h_l} e m_{h_p}) mas cujas curvaturas não dependem da direção de \vec{k} , ou seja, k_x , k_y e k_z .

Observamos então que a aplicação deste modelo, para o confinamento de buracos, leva a que o Hamiltoniano esférico seja considerado como o Hamiltoniano de

confinamento 2.17, com a adição de um termo esférico de perturbação

$$\zeta(P^{(2)} \cdot J^{(2)}) . \quad (2.41)$$

Este termo é interpretado como a interação spin-órbita, com o operador de spin, J , assumindo os valores de $\frac{3}{2}$ e 1 para os limites de energia de separação spin-órbita grande e pequena, respectivamente.

Para $\zeta = 0$, o Hamiltoniano esférico é igual ao Hamiltoniano de confinamento na aproximação de uma banda parabólica, e temos as soluções conhecidas para o elétron.

Para $\zeta \neq 0$, a adição deste termo de acoplamento spin-órbita simplificado, ao invés da expressão 2.9, faz com que o Hamiltoniano de confinamento fique esféricamente simétrico nos espaços de spin e orbital acoplados, e com isto o momento angular total $\vec{F} = \vec{J} + \vec{L} = (\vec{S} + \vec{L}_B) + \vec{L}$ é uma constante de movimento. Aqui \vec{S} é o spin da partícula, \vec{L}_B é o operador de momento angular de "Bloch", cujos autoestados denotam a natureza s, p_x, p_y ou p_z da função de onda de Bloch, $u_0(\vec{r})$, perto da borda das bandas no semiconductor zinc-blende. \vec{L} é o operador de momento angular orbital, associado com a parte espacial da função envelope das partículas.

Como vimos na seção 2.3, a função de onda de um estado pode ser escrita em termos da função envelope como

$$\Psi = \sum_{JJ_z} F_{JJ_z}(\vec{r}) |J, J_z\rangle . \quad (2.42)$$

onde aqui utilizaremos a notação de "bra-ket". $|J, J_z\rangle$ é a função da borda de banda $u_{n0}(\vec{r})$, e é caracterizada por argumentos de simetria como autoestados do momento angular \vec{J} , que é a soma do momento angular de Bloch, \vec{L}_B , com o spin \vec{S} .

Quando utilizamos a equação da massa efetiva, o Hamiltoniano age apenas sobre a função envelope $F(\vec{r})$, e esta será caracterizada por um momento angular orbital espacial \vec{L} . Com isto, estamos tratando $F(\vec{r})$ e $|J, J_z\rangle$ como funções de coordenadas espaciais correspondendo a espaços de estado diferentes. E assim chegamos aos autoestados e autoenergias para buracos leves ($J = \frac{3}{2}, J_z = \pm\frac{1}{2}$), buracos pesados ($J = \frac{3}{2}, J_z = \pm\frac{3}{2}$), spin-órbita ($J = \frac{1}{2}, J_z = \pm\frac{1}{2}$) e de elétrons ($J = \frac{1}{2}, J_z = \pm\frac{1}{2}$), com $F(\vec{r})$ de caráter S($l = 0$), P($l = 1$), etc... para cada sub-banda. Temos portanto que o momento angular de Bloch \vec{J} comuta com o Hamiltoniano.

É neste ponto que reside a diferença do modelo esférico. Com a simetria esférica do potencial de confinamento, e portanto do Hamiltoniano, o momento an-

gular total \vec{F} passa a comutar com o Hamiltoniano. Com isto, caracterizamos um autoestado com o conjunto de operadores (H, F^2, F_z) , e escrevemos os autoestados de energia como

$$\Psi' = \sum F_{F, F_z}(\vec{r}) |J, L, F, F_z\rangle, \quad (2.43)$$

ou seja, os autoestados de energia para um poço quântico 0D serão caracterizados na base do momento angular total \vec{F} , e não \vec{J} . O mesmo não ocorre num poço quântico 2D, onde o crescimento em camadas não nos permite a utilização destes argumentos de simetria.

O desenvolvimento em maior profundidade deste ponto, pode ser encontrado nas referências [23,26,27,28,29,30], mas os resultados mais importantes ressaltaremos aqui.

O principal é que não temos mais os primeiros autoestados de energia de um buraco confinado sendo um buraco pesado com função envelope S ($l = 0, 1S_{bp}$) e um buraco leve, também S ($l = 0, 1S_{bl}$). Na verdade os autoestados em F misturarão não só as autofunções da função envelope, misturando o momentos angulares com $\Delta l = 2$, mas também $J_z = \pm \frac{3}{2}$ com $J_z = \pm \frac{1}{2}$, ou seja, buracos pesados com buracos leves. Na tabela 2.2 apresentamos os primeiros autoestados de um buraco confinado, de acordo com o modelo esférico.

As funções radiais $f_i(r)$ e $g_i(r)$ são obtidas na diagonalização do Hamiltoniano esférico nesta base, e com o potencial externo determinam-se as posições dos níveis de energia. Vemos então que temos os autoestados com $\Delta l = 0, \pm 2$ sendo acoplados pelo termo de spin-órbita, e através das combinações geradas por $\vec{F} = \vec{L} + \vec{J}$ temos mistura entre buracos pesados e buracos leves. Os autoestados no modelo esférico são designados pela notação nL_F , onde n é o número principal de quantização, F designa o momento total da partícula (\vec{F}) e L designa a parte principal da função envelope do buraco, ou seja, a componente que entra com maior peso na autofunção e dá o caráter do autoestado.

Esta característica é muito importante, pois se temos uma mistura de buracos leves e pesados, isto poderá levar a um deslocamento maior da energia do primeiro nível confinado em relação ao topo da banda de valência, quando comparado com o esperado para um nível com características de buraco pesado apenas.

Efros estima em seus trabalhos [31] que para o caso de um semiconductor com acoplamento de spin-órbita forte ($\Delta_{so} \rightarrow \infty$), com $m_{bl} \ll m_{bp}$, na aproximação de

Tabela 2.2: Notação para os primeiros seis autoestados do buraco confinado, de acordo com a descrição do modelo esférico para as bandas de valência.

Nível	Estado da banda de valência	Função de onda
0	$1S_{3/2}$	$f_0(r) L = 0, J = 3/2, F = 3/2, F_z > +$ $g_0(r) L = 2, J = 3/2, F = 3/2, F_z >$
1	$1P_{3/2}$	$f_1(r) 1, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, F_z > +g_1 3, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, F_z >$
2	$2S_{3/2}$	$f_2(r) 0, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, F_z > +g_2 2, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, F_z >$
3	$1P_{5/2}$	$f_3(r) 1, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, F_z > +g_3 3, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, F_z >$
4	$1D_{5/2}$	$f_4(r) 2, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, F_z > +g_4 4, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, F_z >$
5	$2P_{3/2}$	$f_5(r) 1, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, F_z > +g_5 3, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, F_z >$

uma barreira de potencial infinita ($V_0 \rightarrow \infty$), e para $a \ll a_{ex}$, a energia do primeiro nível confinado na banda de valência será dada por

$$E_{\frac{3}{2}} = \frac{\hbar^2 \varphi_2^2}{2m_b p a^2} . \quad (2.44)$$

onde $\varphi_2 \approx 5.76$ é a primeira raiz da função de Bessel $J_{2+\frac{1}{2}}$ ($l=2$).

A parte radial da função de onda normalizada deste estado tem a forma analítica

$$F(r) = \frac{6.044}{a^{\frac{7}{2}}} \left(j_{\frac{1}{2}}(\varphi_2 \frac{r}{a}) - j_{\frac{1}{2}}(\varphi_2) + j_{\frac{3}{2}}(\varphi_2 \frac{r}{a}) \right) . \quad (2.45)$$

onde j são as funções esféricas de Bessel.

No caso de um acoplamento de spin-órbita fraco ($\Delta_{so} \simeq 0$) o primeiro nível será

$$E_{\frac{1}{2}} = \frac{\hbar^2 \varphi_1^2}{2m_b p a^2} . \quad (2.46)$$

com $\varphi_1 \simeq 4.49$, a primeira raiz de $J_{1+\frac{1}{2}}$, e a função de onda será formada apenas pela função esférica harmônica $Y_{l,m}$ com simetria tipo P.

As aproximações de Efros levam ao resultado de que para o caso de $\Delta_{so} \simeq 0$, o caso mais apropriado para os microcristalitos de CdS, haverá uma inversão na ordem dos estados S e P da banda de valência, levando a uma situação de transição óptica proibida para o nível mais baixo do buraco confinado. Isto pode explicar a ausência de luminescência para microcristalitos muito pequenos em vidros dopados com CdS, o que não ocorre para outros materiais II-VI, onde em geral a aproximação $\Delta_{so} \rightarrow \infty$ é válida.

No próximo capítulo compararemos os resultados deste modelo com os do modelo mais simples em nossas amostras. Veremos assim quais as possíveis diferenças quantitativas, além das qualitativas.

Mas adiantamos que a intensidade relativa das transições ópticas em microcristalitos semicondutores com transição de dipolo permitida, a ser discutida na seção a seguir, é determinada pelo quadrado da integral de "overlap" das funções de onda do elétron Ψ_e e do buraco Ψ_b ,

$$K = \left| \int \Psi_e(\vec{r}) \Psi_b(\vec{r}) d^3r \right|^2, \quad (2.47)$$

e com isto fica claro que o modelo esférico levará a uma mudança no perfil do espectro das transições [30].

2.7 Transições Ópticas

Temos então que para um microcristalito, com o confinamento do par elétron-buraco observamos o surgimento de níveis discretos no espectro de energia. Com isto, a densidade de estados conjunta, que no material "bulk" era um contínuo proporcional a $(w - E_g)^{\frac{1}{2}}$, passa a ser um conjunto de funções delta centradas nas autoenergias dos autoestados para o par elétron-buraco, calculadas pelos modelos das seções anteriores.

A absorção óptica esta relacionada com a parte imaginária da susceptibilidade óptica, e sendo assim representamos a absorção do microcristalito por

$$Im \chi = \frac{C}{V} \sum_{n,l} (2l + 1) \delta(E - E_{enl} - E_{bnl}), \quad (2.48)$$

com

$$C = \frac{2\pi e^2 \hbar^2 |p_{cv}|^2}{m_0^2 E^2}, \quad (2.49)$$

sendo que,

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\omega}{cn(\omega)} \text{Im}\chi. \quad (2.50)$$

Nestas expressões, V é o volume do microcristalito ($4\pi a^3/3$), E é a energia do fóton. E_{ent} e E_{bnt} são as energias de confinamento dos elétrons e buracos respectivamente, e p_{cv} é o elemento de matriz interbandas do material semiconductor "bulk". ω é a frequência correspondente à energia E do fóton, c a constante de velocidade da luz e $n(\omega)$ o índice de refração do meio.

A expressão 2.48 é válida como aproximação no caso em que temos um microcristalito esférico, com barreiras de confinamento infinitas, com $a \ll a_{ex}$, e considerando-se o modelo de banda parabólica simples para os buracos. Ou seja, não temos interação Coulombiana entre o par elétron-buraco, nem acoplamento entre as bandas de valência. Por isso temos o termo de degenerescência $(2l + 1)$ como peso na intensidade de cada transição.

Na expressão para a constante C , o valor do elemento de matrix interbandas p_{cv} para materiais II-VI é tipicamente $\simeq 20 \text{ eV}$ [32].

Portanto para determinar o perfil de absorção de um microcristalito, podemos reduzir as etapas a :

- encontrar todos os possíveis autoestados Ψ do par elétron-buraco, e suas autoenergias $E = E_j + E_e + E_b$, resolvendo o Hamiltoniano relevante.
- determinar os elementos da matriz de dipolo.
- somar sobre todas as transições.

A partir das expressões obtidas nos modelos anteriores de confinamento, vemos que a expressão 2.48 consistirá de uma série de linhas discretas que se deslocam para energias maiores, e se separam, conforme o raio do microcristalito decresce.

Num material "bulk", quando introduzimos a interação Coulombiana elétron-buraco, para obter as linhas de transições excitônicas, a susceptibilidade óptica é dada por,

$$\text{Im}\chi \propto \sum_n | \langle g | \hat{p} | \varphi_n \rangle |^2 \delta(E - E_n). \quad (2.51)$$

Para o éxciton no material "bulk", o quadrado do elemento de matrix do operador de dipolo \hat{p} , entre o estado fundamental do cristal $|g\rangle$ e o estado do éxciton $|\varphi_n\rangle$,

pode ser aproximado por $|p_{cv}|^2 |\phi_n(r=0)|^2$, onde ϕ_n é a função de onda do éxciton no estado n , e temos então

$$Im\chi = C \sum_n |\phi_n(r=0)|^2 \delta(E - E_n), \quad (2.52)$$

para $|p_{cv}|$ constante quando $k \approx 0$.

No espaço r , sem confinamento por barreiras, temos que

$$\phi_{1S}^{3D} = \frac{1}{\pi^2 a_{ex}^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{r}{a_{ex}}\right), \quad (2.53)$$

e portanto, $|\phi_{1S}^{3D}(r=0)|^2 \sim a_{ex}^{-3}$. Logo, para a primeira transição confinada, devemos esperar uma intensidade em relação ao material "bulk" de,

$$\frac{(Im\chi)_{microcristalito}}{(Im\chi)_{bulk}} \sim \frac{a_{ex}^3}{a^3}. \quad (2.54)$$

A conclusão quanto ao peso espectral de uma transição, é de que elas são proporcionais ao inverso do volume de confinamento, seja ele originado por uma interação Coulombiana ou por um confinamento externo imposto. Conseqüentemente, fazendo o microcristalito menor que o éxciton do material "bulk", podemos obter ressonâncias com peso espectral maior que o do éxciton no "bulk", e correspondentemente podemos esperar a realização de não-linearidades ópticas maiores.

Devemos ressaltar que as conclusões foram obtidas com barreiras de potencial infinitas e interação Coulombiana desprezada para o caso em que $a \ll a_{ex}$. Portanto é de se esperar que a inclusão de uma interação Coulombiana leve a um pequeno deslocamento das estruturas de absorção para energias menores (red shift), e uma pequena renormalização do peso espectral.

Se considerarmos uma barreira de potencial finita, como a massa efetiva do elétron é menor que a massa efetiva do buraco, cada partícula penetrará quantidades diferentes na barreira. Com isto, as funções de onda de elétrons e buracos não serão mais exatamente iguais como no caso de barreiras infinitas, e o resultado é que transições antes tidas como "proibidas" passam a ter agora algum peso espectral, o mesmo ocorrendo com a inclusão da interação Coulombiana.

Além disto, a consideração do modelo esférico com o acoplamento entre bandas de valência, deve promover alterações mais drásticas. O fato da primeira transição passar a ser entre um estado S, do elétron, e uma mistura S-D, do buraco, e ainda termos uma mistura de buracos leve e pesado, pode deslocar consideravelmente a

primeira transição para energias maiores e mudar a relação entre os pesos espectrais, pois as degenerescências dos autoestados serão outras.

Estes cálculos, para um poço quântico 0D esférico de GaAs, foram realizados por Sercel e Vahala [26] para as energias com um potencial de confinamento finito, e Pan [30] para os pesos espectrais das várias transições com barreiras infinitas.

Concluimos portanto, que devemos esperar resultados experimentais melhores para microcristalitos de materiais semicondutores com gap pequeno, como alguns III-V e II-VI (e.g. GaAs, CdTe), pois nestes materiais as massas efetivas dos portadores, m_e e m_b , são suficientemente pequenas para que seus éxcitons sejam genuínos “éxcitons de Wannier”, ou seja, fortemente delocalizados e quase que hidrogênicos. Com isto, obtém-se facilmente microcristalitos com um tamanho $a \ll a_{ex}$, com algumas dezenas de Å e portanto, ainda mantendo a estrutura cristalina, o que valida a utilização dos formalismos como a massa efetiva e a função envelope.

Capítulo 3

Caracterização das Amostras

3.1 Introdução

Neste capítulo apresentaremos a caracterização básica de nossas amostras. Iniciaremos com uma breve explanação sobre a técnica de fabricação das amostras, seguida pelos espectros de absorção linear.

A partir destes espectros e assumindo os modelos de estrutura eletrônica apresentados no capítulo 2, faremos uma estimativa das dimensões dos microcristalitos em nossas amostras, e assim tentaremos determinar qual o modelo mais compatível com os resultados encontrados.

Veremos que fatores como a dispersão de tamanhos, em torno do raio médio dos microcristalitos, tem uma influência grande sobre os os espectros para a caracterização óptica.

Finalmente, apresentaremos os resultados de medidas de luminescência cw a partir dos quais tentaremos identificar os estados responsáveis por absorção e emissão.

3.2 Crescimento das Amostras

Os vidros dopados com semicondutores são obtidos através da mistura de um pó de vidro silicato com componentes (geralmente óxidos) de elementos semicondutores, tais como Cd, S, Se, Te, Cu, Cl, etc. e fundindo a mistura a temperaturas que variam entre 1100 °C e 1400 °C, até que os componentes sejam dissolvidos no vidro. Tipicamente, a proporção é de apenas poucos % de material semicondutor na massa molar da mistura [12.13.33].

A solução é então resfriada o mais rapidamente possível, para a temperatura ambiente, num processo conhecido como "quenching". Se este processo é realizado o

suficientemente rápido, teremos uma matriz vítrea com os átomos que irão compor o material semicondutor uniformemente distribuídos.

A etapa seguinte é a de "annealing", ou seja, um tratamento térmico a temperaturas relativamente baixas quando comparadas a temperatura de fusão do semicondutor, tipicamente de $\approx 400^\circ\text{C}$. A função desta etapa é retirar as tensões do vidro induzidas durante o processo de "quenching".

Finalmente chegamos à etapa mais importante, que é onde controlamos a nucleação e crescimento dos microcristalitos. Em geral, quando nos referimos a etapa de tratamento térmico, é a esta etapa que desejamos nos referir. Aqui utilizam-se temperaturas que variam de 500°C a 800°C , ficando assim acima da temperatura de fusão do material semicondutor com o qual se dopou a matriz. O objetivo é conferir mobilidade dentro da matriz vítrea aos átomos do material semicondutor.

Na tabela 3.1 apresentamos as características do crescimento das amostras utilizadas neste trabalho. Na tabela 3.2 apresentamos as características do material semicondutor escolhido, CdTe, em comparação com outros das famílias II-VI e III-V [34].

Tabela 3.1: Características da matriz vítrea, e do crescimento das amostras de vidros dopados com o semicondutor CdTe.

<i>Matriz Vítrea</i>	Borosilicata SiO_2 (38%) B_2O_3 (13%) Na_2CO_3 (42%) ZnO (4%)
<i>Tratamento Térmico</i>	Temperatura $560\&580^\circ\text{C}$ Tempo 25 - 180 minutos
<i>Densidade de Microcristalitos</i>	$\approx 1\%$ do volume
<i>Tamanho dos Microcristalitos</i>	2.5 ~ 4.2 nm de raio

Para a fusão do vidro deve-se adicionar um excesso de material semicondutor, de maneira a compensar antecipadamente as perdas por evaporação, e reter material suficiente para chegar-se a densidades razoáveis de microcristalitos. As condições

Tabela 3.2: Características de alguns materiais semicondutores "bulk", utilizados em diferentes técnicas de crescimento de nanoestruturas [34].

		CdS	CdSe	CdTe	GaAs
m_e	(m_0)	0.2	0.13	0.10	0.07
m_b	(m_0)	0.7	0.8	0.40	0.57
ϵ		8.9	9.4	10.5	12.6
$\hbar\omega_{LO}$	(meV)	38	26	21	37
a_{ex}	(\AA)	30	45	70	107
E_g (2 K)	(eV)	2.53	1.84	1.61	1.50
E_g (300 K)	(eV)	2.4	1.74	1.5	1.40

de fusão, determinadas pela matriz vítrea e material semicondutor, juntamente com questões como a atmosfera oxi-redutora mais apropriada, são pontos chaves na obtenção de vidros dopados com CdTe, e estão detalhados nas referências [12,13]. As referências [8.2.3.35,36] descrevem o crescimento de amostras com outros materiais semicondutores.

Temos então as etapas de crescimento divididas em:

- fusão .
- quenching .
- annealing (stress-free) .
- tratamento térmico para crescimento .

Esta última etapa pode ser dividida em três estágios:

- nucleação .
- crescimento normal .
- coalescência.

No primeiro estágio, ao darmos mobilidade aos átomos do material semicondutor, inicia-se a nucleação de átomos formando os microcristalitos, de CdTe no nosso caso. Assim formasse uma nova fase além da matriz vítrea, a fase semicondutora.

A característica do estágio de nucleação é que a precipitação se dá em microcristalitos com um raio médio $a_m \ll a_{ex}$, com apenas poucos angstroms, e em

realidade são mais clusters do que microcristalitos. O material semiconductor na forma atômica, presente na matriz vítrea, está numa quantidade de saturação e tende a precipitar formando novos microcristalitos (sementes). A distribuição do raio dos microcristalitos, em torno de um raio médio, é dada por uma gaussiana, como [37]

$$P(a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}(\Delta a)^{-1} \exp\left(-\frac{(a - a_m)^2}{2(\Delta a)^2}\right) \quad (3.1)$$

onde a função $P(a)$ é a probabilidade de flutuação, normalizada, do raio a em torno do raio médio a_m . Δa é dado por,

$$\Delta a = \left(\frac{3kT}{8\pi\sigma}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.2)$$

onde T é a temperatura de tratamento térmico, em graus Kelvin, k é a constante de Boltzmann e σ é a energia livre de interface por unidade de área. Portanto, a largura da distribuição é $2\Delta a$.

Decorrido algum tempo de nucleação, se prolongamos o tempo de tratamento térmico, o material semiconductor continua a precipitar-se, agregando-se aos microcristalitos e aumentando o raio médio da distribuição. Temos então o estágio de crescimento normal, que é dado por [37]

$$a^2 = K_1 t + a_0^2 \quad (3.3)$$

onde a é o raio do microcristalito após um tempo t de tratamento térmico, a_0 é o raio inicial do microcristalito ($\simeq a_m$ da nucleação) e K_1 é o coeficiente de crescimento normal. Portanto a característica principal desta etapa é que a área da superfície do microcristalito cresce linearmente com o tempo.

Após um tempo muito grande de crescimento (horas), não temos mais material semiconductor na forma atômica, dissolvido na matriz vítrea. Isto faz com que o equilíbrio termodinâmico seja deslocado de tal forma que os microcristalitos menores começam a se redissolver na matriz vítrea, e fornecer assim material para que os microcristalitos maiores continuem crescendo. Esta é a etapa de coalescência (ou "coarsening", "Ostwald ripening", ou crescimento competitivo) e é caracterizada pela distribuição de tamanhos de Lifshitz-Slyozov [37].

$$P(u) = 3^4 2^{-\frac{5}{2}} \epsilon u^2 (u+3)^{-\frac{7}{2}} \left(\frac{3}{2} - u\right)^{-\frac{11}{2}} \exp\left(\frac{2u}{3} - 1\right)^{-1} \quad \text{para } u < \frac{3}{2}$$

$$P(u) = 0 \quad \text{para } u > \frac{3}{2}. \quad (3.4)$$

onde $u = \frac{a}{a_m}$, a é o raio do microcristalito e a_m é o raio médio do microcristalito, também chamado de raio crítico nesta distribuição e dado por

$$a_m = \left(\frac{4\alpha Dt}{9} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3.5)$$

onde,

$$\alpha = 2\sigma v^2 \frac{C_e}{kT}, \quad (3.6)$$

e

$$D = D_0 e^{-\frac{\Delta E_{coal}}{RT}}. \quad (3.7)$$

Nestas expressões, v é o volume atômico, ΔE_{coal} é a energia de ativação da coalescência, R é a constante dos gases ideais, D_0 é o coeficiente de difusão e C_e é a concentração de equilíbrio do semiconductor, no limite de solubilidade.

Portanto, a característica deste último estágio é que o volume do microcristalito cresce linearmente com o tempo.

Temos assim, uma breve descrição da teoria de crescimento destas amostras de vidros dopados com semicondutores. Vários trabalhos [35,36,13] apresentam os resultados de medidas de microscopia eletrônica de transmissão, TEM, utilizada para determinar-se a distribuição no tamanho dos microcristalitos, e assim determinar-se quão bem os modelos descrevem a cinética de crescimento das diferentes amostras. Todos estes trabalhos levam à conclusão de que os tratamentos realizados a temperaturas relativamente baixas, durante tempos mais curtos, seguem a distribuição gaussiana enquanto que a distribuição de Lifshitz-Slyozov, descrevendo a etapa de crescimento competitivo, só ocorre após muito tempo (horas) de tratamento a baixas temperaturas, ou em tempos um pouco menores a temperaturas mais altas.

Em alguns artigos tenta-se determinar o tamanho dos microcristalitos através da técnica de espalhamento de Raios-X a baixo ângulo [33], utilizando para isto a relação de Scherrer [38] entre o tamanho das partículas e a largura dos picos de espalhamento. No entanto o espalhamento de raios-x é utilizado principalmente para determinar a cristalinidade do material semiconductor, uma vez que seus picos característicos não apenas provam a existência do material semiconductor cristalino, mas também assinam os planos característicos de crescimento em estruturas cúbicas ou hexagonais, ou seja, zinc-blende ou wurtzita. Alguns materiais "bulk", como o CdS e o

CdSe, podem crescer em qualquer uma das duas estruturas dependendo das condições a que foram submetidos.

Voltaremos mais tarde à questão do regime de crescimento de nossas amostras. Mas observando a tabela 3.2, vemos que o CdTe é o material com maior raio de Bohr do éxciton, dentre os materiais II-VI cujo crescimento em matrizes vítreas pode ser controlado. Outros materiais, como os III-V GaAs e InSb, tem o raio de Bohr maior mas não são viáveis de se crescer com as técnicas disponíveis atualmente. Todos os demais materiais já crescidos, tanto a altas temperaturas em matrizes vítreas, como a baixas temperaturas por técnicas coloidais, tem os seus raios de Bohr menores que o do CdTe. Portanto, devemos esperar a obtenção de efeitos de confinamento com maior facilidade, crescendo microcristalitos de dimensões mais acessíveis aos meios de controle disponíveis.

3.3 Espectros de Absorção

A primeira medida que tomamos para a caracterização de nossas amostras foi a realização de espectros de absorção óptica linear. Esperávamos, de acordo com os modelos apresentados no capítulo 2, encontrar indícios de que a densidade de estados nos microcristalitos tende a ser discreta, refletindo-se em um espectro de absorção com estruturas e deslocamento do início da absorção para energias maiores que o gap do CdTe "bulk", ou seja, acima de 1.5 eV (300 K) ou 827 nm .

As amostras foram polidas, de modo que todas apresentam uma espessura variando entre 500 e $700 \mu\text{m}$. Os espectros de absorção a temperatura ambiente podem ser vistos nas figuras 3.1 e 3.2, para duas temperaturas de tratamento térmico, 560 e $580 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente. Para cada temperatura foram escolhidos 5 tempos de tratamento térmico, entre 15 e 180 minutos, estando apresentados nas figuras apenas os resultados para as amostras com uma absorção significativa, pois a amostra tratada a $560 \text{ }^\circ\text{C}$ e apenas 15 minutos não chegou a desenvolver uma densidade suficiente de microcristalitos, com tamanhos razoáveis para apresentar densidade óptica significativa. Estas medidas foram realizadas num Espectrofotômetro $\lambda-9$ (Perkin-Elmers) com aquisição de dados digitalizada.

Na figura 3.3 apresentamos a região do início da absorção dos microcristalitos crescidos a $580 \text{ }^\circ\text{C}$, ampliada apenas para tornar mais clara a diferença entre as várias amostras. Incluímos a amostra tratada por 50 minutos e não incluída na figura 3.2 para não sobrecarregá-la. A partir de agora, nos referiremos a estas amostras como

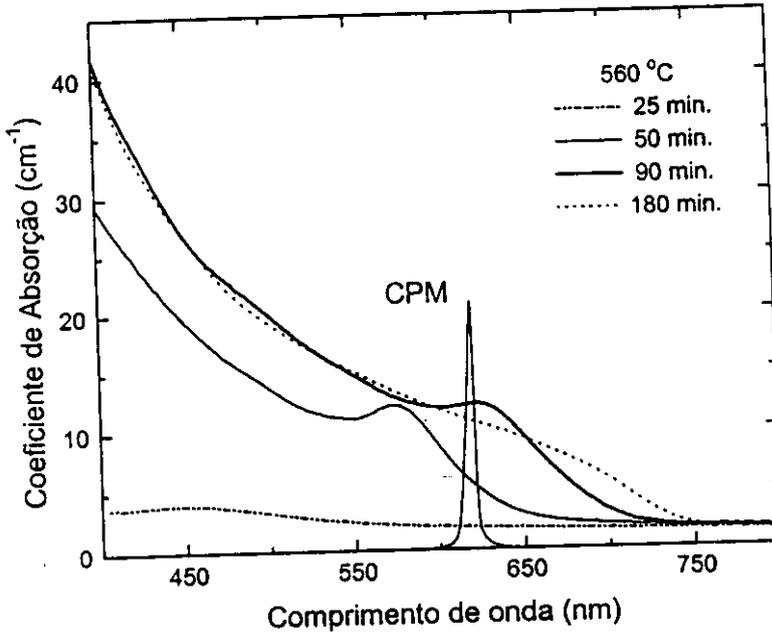


Figura 3.1: Espectros de absorção à temperatura ambiente, para as amostras de CdTe com tratamento térmico a 560 °C. Graficamos também o espectro do laser CPM, que será apresentado na seção 4.2.

580-25, 580-95, 560-90, etc.

Observando as figuras, vemos que o início da absorção em nossos vidros dopados com microcristalitos, encontra-se em energias bem maiores que a energia de gap do CdTe "bulk" (827 nm, 1.5 eV). A amostra 560-50 é a que primeiro desenvolve uma absorção significativa, e o pico de absorção no início de seu espectro está deslocado de 660 meV acima do gap do material "bulk". As demais amostras, por terem sido tratadas por períodos mais prolongados, ou a uma temperatura mais elevada, tem os seus espectros deslocando-se para energias mais baixas, em direção ao valor do gap do CdTe "bulk". Além disto, conforme se deslocam para energias menores, as amostras vão adquirindo um espectro de absorção mais suave, ou seja, as estruturas vão sendo perdidas.

Notamos que para a temperatura de 560 °C e tempos de tratamento de 15 e 25 minutos, as amostras não chegam a desenvolver uma absorção significativa, pois ou a densidade de microcristalitos é muito baixa, ou talvez estes pequenos agregados ainda não tenham se estabilizado, na forma cristalina e com o parâmetro de rede do material "bulk". Note-se que a temperatura mais elevada implica numa evolução mais rápida das amostras.

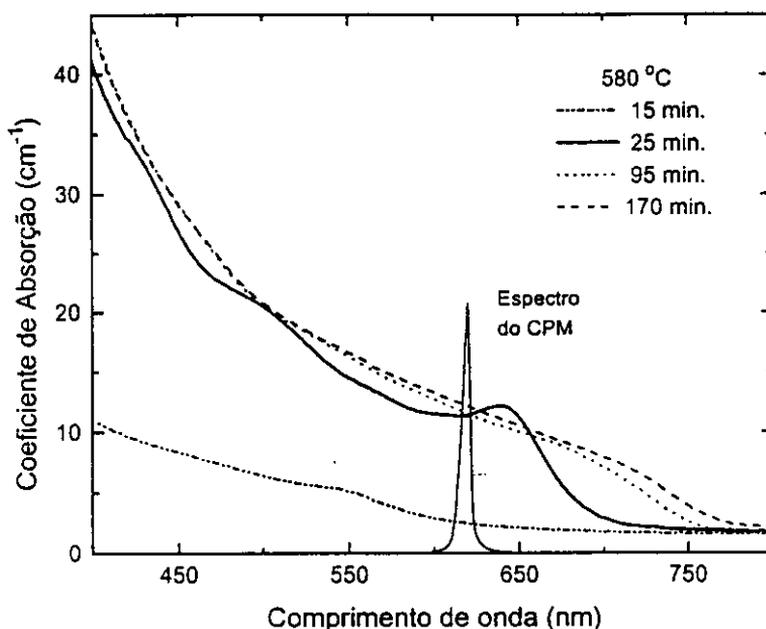


Figura 3.2: Espectros de absorção à temperatura ambiente, para as amostras de CdTe com tratamento térmico a 580 °C.

Assumindo que o deslocamento da energia de início da absorção está relacionado ao tamanho dos microcristalitos nas amostras, de maneira que o deslocamento se dá para energias maiores nos microcristalitos menores, e para os microcristalitos maiores o deslocamento é menor, se aproximando do valor do gap do material "bulk". Concluímos que as amostras estão comportando-se qualitativamente como o previsto pelos modelos de crescimento de microcristalitos em matrizes vítreas. Ou seja, o tamanho do cristalito cresce, com o aumento do tempo e da temperatura de tratamento térmicos. No entanto, faltam-nos as dimensões destes microcristalitos para saber qual o modelo de crescimento que estão seguindo, o de crescimento normal ou o de crescimento competitivo.

Mas tão importante, ou mais, que as características anteriores de deslocamento do início da absorção, é o surgimento de picos, ou seja, estruturas no espectro de absorção linear. Isto está evidente nas amostras 560-50, 560-90 e 580-25. Para explicarmos a existência destas estruturas, devemos recorrer a alguma alteração nas características intrínsecas de densidade de estados do semiconductor. Brus [39] mostrou que a simulação do espectro de absorção pensando-se em termos de espalhamento de Mie por pequenas partículas, na aproximação dipolar, não resolve a questão do surgimento de estruturas para a faixa de tamanho de partículas que temos ($a \ll \lambda$).

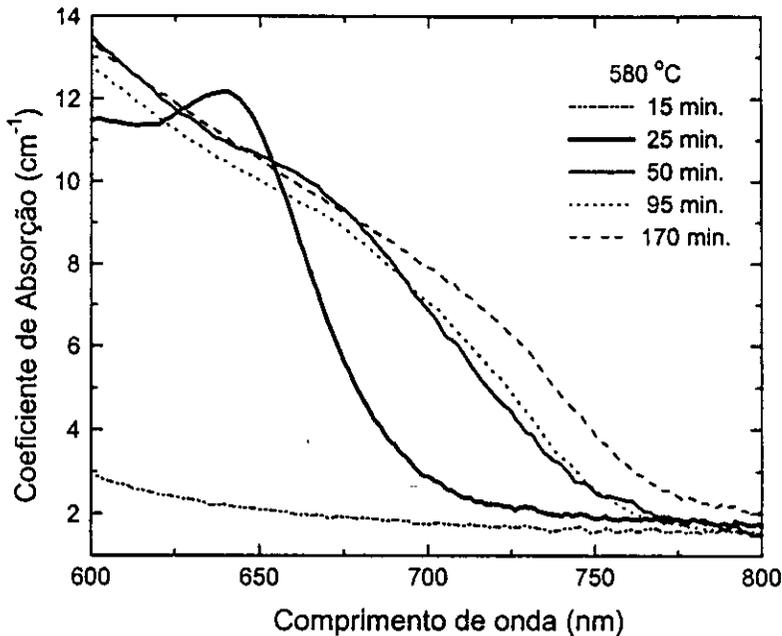


Figura 3.3: Detalhe do início da absorção, nos espectros à temperatura ambiente, para as amostras de CdTe com tratamento térmico a 580 °C.

Uma curva de absorção por espalhamento de Mie, apenas “suaviza” o crescimento da absorção em relação ao crescimento abrupto que caracteriza um material semiconductor “bulk”, onde os valores do coeficiente de absorção chegam a $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ em poucas centenas de meV . Em nossos vidros este coeficiente é de apenas $10 - 100 \text{ cm}^{-1}$, devido a diluição do material semiconductor nas amostras, mas obtivemos estruturas além da suavização. Além disto, o espectro por espalhamento de Mie sempre se iniciaria na energia do gap do material, sem deslocamentos.

Uma das críticas mais freqüentes aos trabalhos iniciais com estes tipos de materiais, era a de que a origem destes efeitos no espectro de absorção poderia estar relacionada com a estequiometria das amostras. Ocorre que muitos dos primeiros trabalhos eram feitos com microcristalitos da liga ternária $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, pois utilizavam-se para os experimentos os filtros comerciais fabricados com esta liga, ou então as amostras eram fabricadas em laboratório com a utilização também da liga ternária, a exemplo dos materiais mais conhecidos. Mas em pouco tempo esta hipótese foi abandonada, uma vez que amostras contendo apenas CdSe, CdS, ou CdTe no nosso caso, passaram a ser crescidas e apresentaram as mesmas características ópticas.

Portanto, os espectros de absorção óptica linear são uma primeira indicação de que temos microcristalitos com características de confinamento, cujo tamanho pode

ser controlado através do tempo e temperatura da etapa de tratamento térmico, de acordo com os modelos da seção anterior.

3.4 Estimativas do tamanho dos microcristalitos

3.4.1 Comparação entre os modelos

Com estes resultados da absorção linear, temos fortes indicações de controle do tamanho das partículas, com a possibilidade de confinamento dos portadores. Além do que, vários grupos já cresceram amostras equivalentes com materiais II-VI, e mesmo o nosso grupo já realizou medidas de TEM em amostras semelhantes crescidas em nossos laboratórios [12], confirmando a presença de microcristalitos de poucos angstroms de diâmetro com deslocamento do início da absorção para diferentes diâmetros medidos. Tentaremos assim utilizar os espectros de absorção em conjunto com os modelos apresentados no capítulo 2 para estimar o tamanho dos microcristalitos em nossas amostras. O procedimento que utilizaremos será o seguinte :

1. Determinaremos a posição da primeira transição no espectro de absorção, utilizando o critério de que esta transição se encontra:
 - no máximo do pico de absorção para as amostras que apresentam esta estrutura, ou seja, no ponto em que a derivada do espectro de absorção é nula,
 - no ponto intermediário entre os dois pontos de inflexão que a derivada apresenta no início do espectro de absorção, para as amostras com tempos maiores de tratamento e espectros sem estruturas.

Este procedimento é apresentado na figura 3.4. A utilização de apenas uma derivada tem a precisão suficiente para o nosso caso.

2. Assumimos um dos modelos apresentados no capítulo 2, para descrever a posição das transições em função do raio dos microcristalitos, e utilizamos os parâmetros de nosso material, CdTe, para graficar a curva teórica de *Energia da 1ª transição × Raio do microcristalito*.
3. Procuramos no gráfico anterior, quais os raios de microcristalitos que apresentam as energias de transição obtidas a partir de nossos espectros de absorção.

4. Repetimos os passos 2 e 3 com os vários modelos do capítulo 2, e tentamos determinar qual deles produz os resultados mais coerentes.

Ou seja, ao invés de calcularmos a posição dos níveis de energia usando um dos modelos de confinamento, e valores medidos através de TEM dos raios dos microcristalitos, faremos o caminho inverso. Na falta de medidas TEM, usamos a energia da primeira transição no espectro de absorção, assumimos um modelo, e calculamos o raio necessário para aquele deslocamento da transição.

A posição da primeira transição, obtida através da derivada dos espectros de absorção, é apresentada na segunda coluna da tabela 3.3.

Tabela 3.3: Posição da primeira transição do par elétron-buraco nas amostras de vidros dopados com microcristalitos de CdTe, obtida a partir dos espectros de absorção, e as estimativas para o raio médio destes microcristalitos, a partir dos modelos de Brus para confinamento intermediário e de Efros para os confinamentos fraco e forte.

Amostra	1ª Transição nos espectros experimentais (eV)	Estimativas dos raios (nm) com Modelos de Confinamento		
		Forte	Intermediário	Fraco
560-50	2.15	2.7	2.5	1.1
560-90	2.00	3.1	2.8	1.2
580-25	1.95	3.2	3.0	1.3
560-180	1.85	3.7	3.3	1.4
580-50	1.80	3.9	3.5	1.5
580-95	1.75	4.3	3.8	1.6
580-170	1.70	4.8	4.2	1.8

O primeiro passo para podermos escolher um modelo, que relacione o tamanho dos microcristalitos com as posições das transições energéticas nas amostras é tentar definir qual o regime de confinamento em que nos encontramos. Estamos interessados essencialmente em saber se temos $a < a_{ex}$ ou $a > a_{ex}$.

Se utilizarmos numa primeira aproximação o modelo proposto por Efros [5] e Brus [6], baseados na validade da teoria da massa efetiva, derivada do modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$, de uma banda parabólica para elétrons e buracos, temos que as energias da primeira transição podem ser dadas por:

- se $a \ll a_{ex}$, vimos que

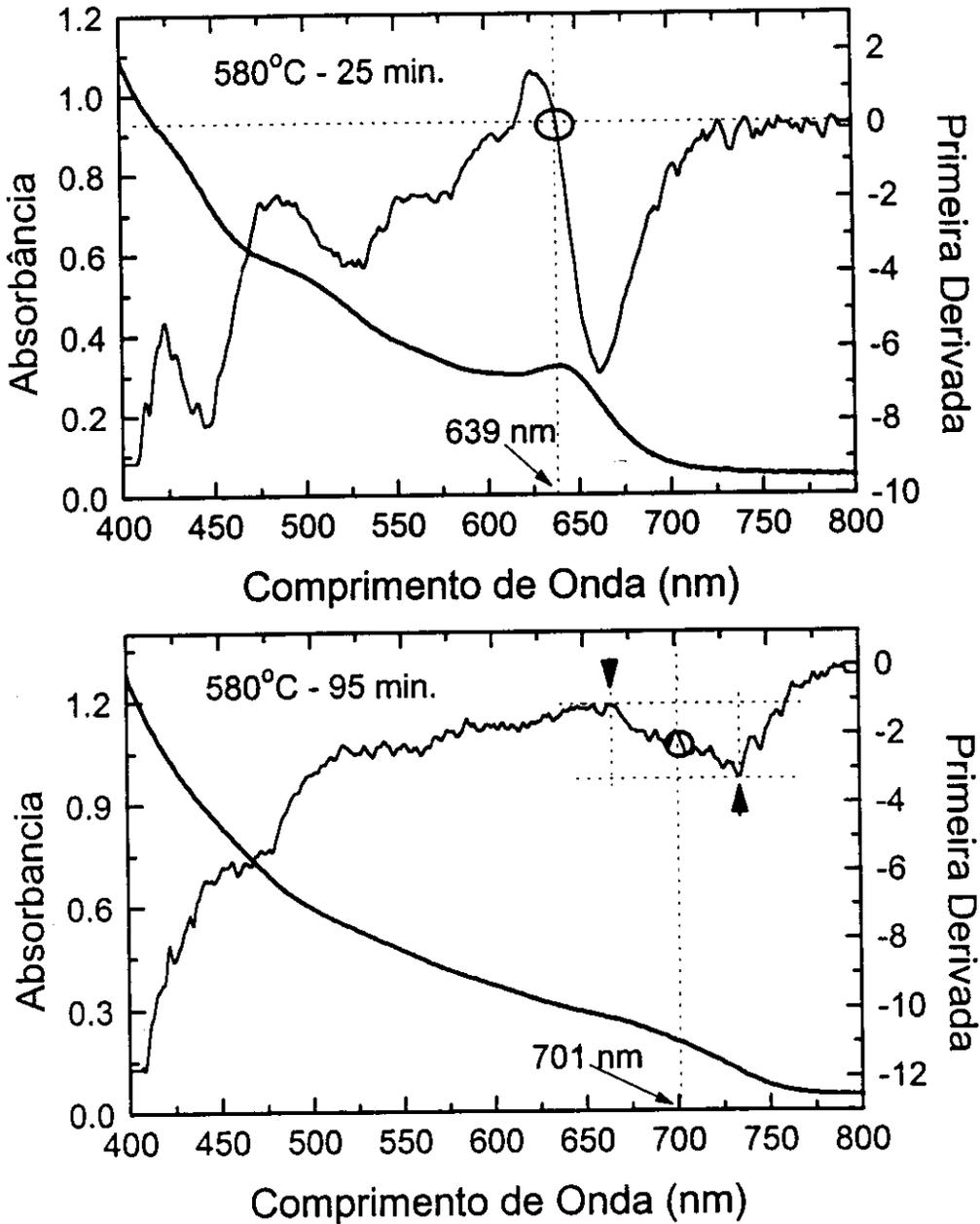


Figura 3.4: Espectros de absorção de duas das amostras, e suas correspondentes derivadas, as quais determinam a posição da primeira transição óptica. (a) A amostra tem uma estrutura bem definida no espectro (580-25), e a derivada é nula no pico da primeira transição (639 nm). (b) A amostra tem espectro suave (580-95), e a primeira transição é localizada no ponto intermediário entre as duas inflexões presentes na derivada do espectro (701 nm).

$$\Delta E_{10} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2}, \quad (3.8)$$

- se $a \simeq a_{ex}$, podemos escrever

$$\Delta E_{10} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon a}, \quad (3.9)$$

- se $a \gg a_{ex}$, finalmente

$$\Delta E_{10} = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2Ma^2}. \quad (3.10)$$

Utilizando os dados da tabela 3.2 para o CdTe, e o valor de 25 meV para E_{ex} , apresentamos na tabela 3.3 os raios estimados para nossos microcristalitos. Observando a tabela, vemos que os resultados da coluna 3, para o confinamento forte, e os resultados da coluna 5 para o confinamento fraco, não são coerentes. Podemos ver que os raios médios obtidos nestas duas aproximações, não estão de acordo com as hipóteses assumidas, ou seja, $a \ll a_{ex}$ e $a \gg a_{ex}$, uma vez que para o CdTe $a_{ex} \simeq 7 \text{ nm}$.

Portanto, conseguimos a partir dos espectros de absorção óptica estimar as dimensões dos nossos microcristalitos assumindo os diferentes modelos teóricos para os três regimes de confinamento propostos na literatura. Concluimos que devemos estar no regime de confinamento intermediário, satisfazendo a condição $a \leq a_{ex}$, e que o modelo de Brus é um bom ponto de partida para tentarmos aprofundar nossa análise. Notemos que a diferença entre os valores dos raios nos modelos de confinamento forte e intermediário é de apenas $\simeq 10\%$, no entanto a falha do modelo de confinamento forte está em que os resultados (raios) contrariam a hipótese assumida.

Existem dois pontos que não foram levados em conta neste modelo, que podem ser importantes, e que foram apresentados no capítulo anterior.

- o potencial finito de confinamento, e
- a estrutura das bandas de valência.

Trataremos destes dois pontos agora, nas seções 3.4.2 e 3.4.3, tentando avaliar qual a influência que podem ter em nossos resultados.

3.4.2 Energia \times Raio para o elétron

A questão do potencial finito de confinamento, surge quando observamos o espectro de absorção da matriz borossilicata [12], apresentado na figura 3.5. A partir deste espectro podemos estimar o gap da matriz como algo em torno de $4eV$, energia a partir da qual excitamos níveis localizados nesta matriz amorfa, em comparação aos $1.5 eV$ do CdTe, energia a partir da qual excitamos estados delocalizados no material “bulk”. O comportamento é semelhante ao dado aos poços quânticos de GaAs-AlGaAs. O problema que temos aqui é a questão do “band-offset”, pois os poços quânticos de GaAs-AlGaAs foram estudados extensamente, para aceitar-se com segurança que 60 % da diferença entre os gaps está na banda de condução, e os demais 40 % na banda de valência confinando os buracos. No nosso caso, com uma matriz vítrea, não dispomos de argumentos seguros para localizar estas diferenças entre os gaps. Podemos aceitar que o elétron seja ejetado para fora do microcristalito, ficando “trapeado” na interface semiconductor-matriz ou ocupando algum estado localizado na matriz vítrea. Já no caso dos buracos temos uma situação muito complicada, pois precisaríamos no mínimo ter informações sobre os estados eletrônicos ocupados na matriz. Por isso, como é mostrado no esquema da figura 3.6, assumiremos que a diferença entre os gaps esta toda na banda de condução do CdTe, gerando uma barreira de $2.5 eV$ de altura. Os buracos por outro lado estarão confinados por um potencial infinito, não podendo tunelar para fora do microcristalito.

Calcularemos agora os níveis energéticos para um elétron num poço de potencial esférico e finito [40], com o intuito de tentarmos adquirir alguma informação de quão significativas podem ser as alterações promovidas em nossos resultados. No capítulo 2, vimos que a energia de um autoestado é obtida fazendo-se cumprir as condições de contorno para o confinamento com barreiras infinitas, ou seja, que a autofunção seja nula na interface poço-barreira ($R(r) = 0$ para $r \geq a$, onde R é a parte radial da função envelope F). Para um potencial finito V_0 , as condições de contorno foram apresentadas na seção 2.5. e reescrevendo-as em termos da parte radial $R(r)$ da função de onda na interface $r = a$, temos

$$R_P(r)|_{r=a} = R_B(r)|_{r=a} \quad (3.11)$$

$$\left. \frac{1}{m_P} \frac{1}{R_P} \frac{dR^P}{dr} \right)_{r=a} = \left. \frac{1}{m_B} \frac{1}{R_B} \frac{dR^B}{dr} \right)_{r=a} \quad (3.12)$$

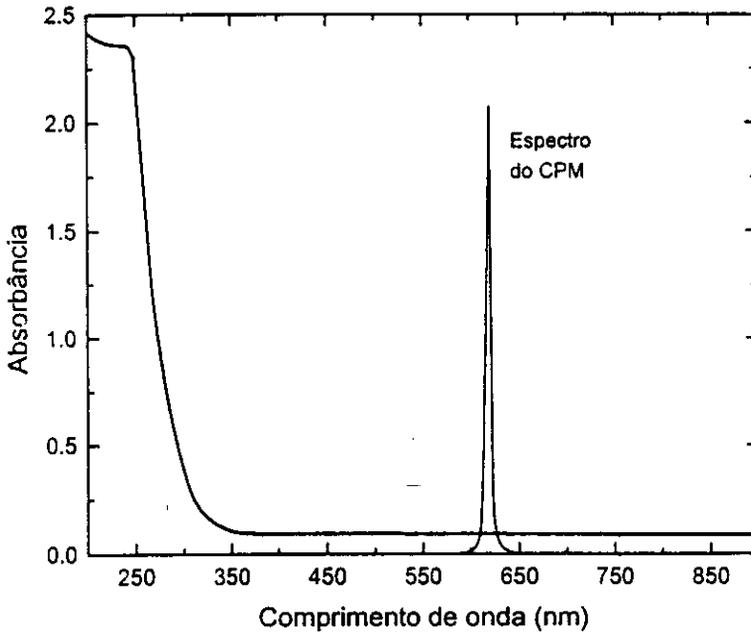


Figura 3.5: Espectro de absorção à temperatura ambiente para a matriz vítrea borossilicata sem CdTe.

Como vimos em 2.4, a parte radial $R(r)$ é dada por funções esféricas de Bessel que dependem do momento angular L (numero quântico l). No momento estamos interessados na primeira transição, e portanto a parte radial será uma função do tipo $\frac{1}{r} \sin r$, dentro do poço. Já na barreira, $R(r)$ terá uma forma exponencial e^{-r} , e teremos portanto que satisfazer condições de continuidade tanto da função de onda, como de sua derivada na superfície do microcristalito.

Com estas condições de contorno, os autoestados no microcristalito terão suas energias dadas pela equação transcendental [40]

$$(\alpha a) \cot \alpha a = 1 - (1 + \beta a) \frac{m_e P}{m_e B}, \quad (3.13)$$

onde

$$\alpha = \left(\frac{2m_e P}{\hbar^2} E \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.14)$$

e

$$\beta = \left(\frac{2m_e B}{\hbar^2} (V_0 - E) \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.15)$$

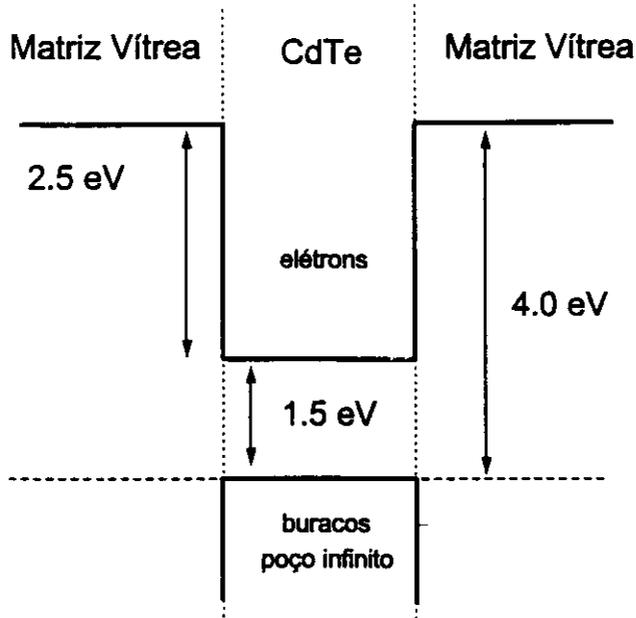


Figura 3.6: Esquema da diferença entre os extremos das bandas do CdTe e o “gap” da matriz vítrea, gerando o potencial de confinamento finito V_0 para o elétron e infinito para os buracos.

Usando os valores de $m_{eP} = 0.1m_0$ e $V_0 = 2.5 eV$, apresentamos na figura 3.7 um gráfico da posição do primeiro nível ($1S$, $n = 1$ e $l = 0$) do elétron confinado, em função do raio a de um microcristalito esférico de CdTe para dois valores de massa efetiva do elétron na barreira. Para efeito de comparação apresentamos a posição do mesmo nível para uma barreira de potencial infinita, V_∞ .

Vemos que, caso tenhamos penetração da função de onda na barreira, o modelo da barreira infinita pode superestimar o confinamento, prevendo deslocamentos excessivos do primeiro estado em microcristalitos com raios muito pequenos. O potencial finito V_0 posiciona os níveis de energia em valores muito menores que o potencial infinito. O potencial finito leva à questão de que a posição do nível dependerá da massa do elétron fora do cristalito, ou seja, na barreira (m_{eB}). Este é um ponto importante que surge das condições de contorno discutidas no capítulo anterior, e diferente da condição de contorno do potencial infinito de confinamento, onde a função envelope se anula na superfície não trazendo a necessidade de tratar com a diferença entre as massas do portador no poço e na barreira. No nosso caso, uma matriz vítrea não temos bandas como no material cristalino e os estados dos elétrons serão fortemente localizados fora do microcristalito, isto implica em uma massa efetiva grande na barreira. Para sentir este efeito, utilizamos dois valores de massa efetiva na bar-

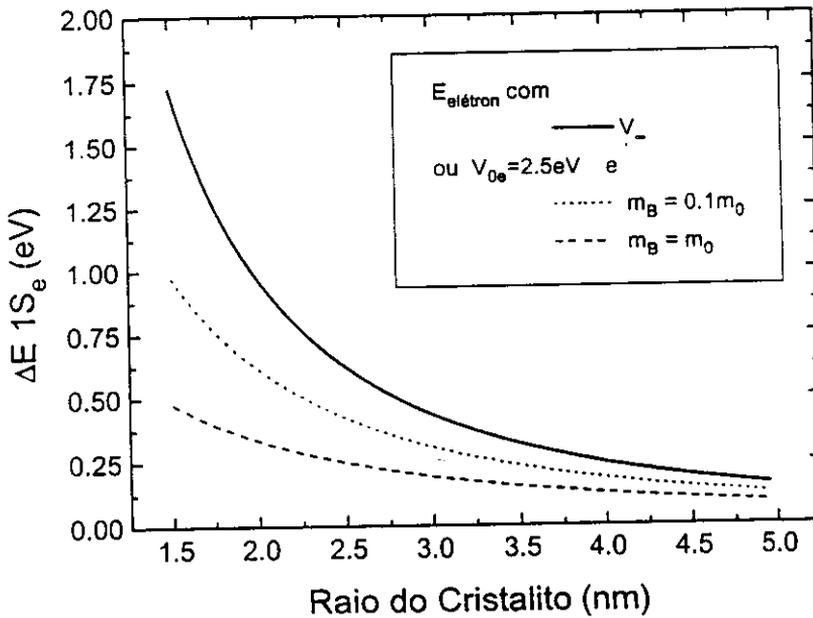


Figura 3.7: Deslocamento da primeira transição do elétron, confinado por uma barreira de potencial finita V_0 , para dois valores diferentes de massa efetiva na barreira, acompanhado das estimativas com um potencial de confinamento infinito V_{∞} .

reira, m_{eB} , igual a do poço ($m_{eB} = m_{eP}$), e dez vezes maior ($m_{eB} = 10m_{eP} \simeq m_0$), o que resulta na massa do elétron livre. O aumento da massa funciona como uma diminuição do potencial de confinamento, puxando o nível de energia para valores menores e afastando-o do resultado de um potencial de confinamento infinito. Numa matriz vítrea podemos esperar valores possivelmente maiores que m_0 .

É interessante notar que para alguns raios de microcristalitos muito pequenos, no caso de massas efetivas iguais no poço e na barreira, não conseguiremos ter autoestados confinados a partir de certas energias (e.g. $1P$), pois a altura finita da barreira limita o número de estados confinados. Mas podemos concluir de nossa figura que com o aumento da massa efetiva na barreira, os níveis tendem a descer para o fundo do poço afastando-se do topo (2.5 eV) e assim aumentamos o número de autoestados confinados para um dado potencial finito V_0 . Esta é uma conseqüência importante e que não é prevista pelo modelo do potencial infinito.

Para encontrarmos as posições espectrais da primeira transição na absorção, em função do raio do microcristalito, assumiremos que a aproximação $m_{eB} = 10m_{eP} = m_0$ é razoável, e utilizaremos sua curva na figura 3.7 para determinar a posição do

primeiro nível para elétrons. Devemos então adicionar E_g e a energia de confinamento do primeiro nível para os buracos.

3.4.3 Energia \times Raio para o buraco

Para o confinamento dos buracos estudaremos o efeito da estrutura da banda de valência e do acoplamento spin-órbita, aplicando o modelo esférico da seção 2.6. Em seguida compararemos o resultado com o do outro modelo, ou seja, o poço infinito com banda de valência parabólica e única.

Nosso interesse neste modelo vem de sua utilização em trabalhos recentes de microcristalitos [31,28], demonstrando sua importância para a compreensão de alguns resultados experimentais de espectroscopia Raman. O modelo esférico, apresentado no capítulo 2, foi aplicado também por Sercel-Vahala [26] para estimar os níveis de energia do buraco confinado num poço quântico 0D de GaAs-AlGaAs. Para esta estimativa dos níveis de energia utilizando simultaneamente o modelo esférico e o potencial finito de acoplamento, é necessário um aprofundamento na parte computacional do problema, resolvendo numericamente a diagonalização do Hamiltoniano. Como vimos no capítulo anterior, a questão do tunelamento de buracos é mais complicada ainda que a de elétrons no caso da matriz vítrea, e por isso utilizaremos um potencial infinito de confinamento para os buracos no formalismo do modelo esférico.

Neste caso, ao considerarmos $V_{0b} = \infty$ para os buracos podemos utilizar algumas aproximações desenvolvidas por Efros [28,29] para o primeiro nível do buraco confinado, nesta aproximação do modelo esférico.

Para um material semiconductor com acoplamento de spin-órbita forte nas bandas de valência ($\Delta_{so} \rightarrow \infty$), $m_{bl} \ll m_{bp}$ e barreira infinita, o primeiro nível para os buracos, de acordo com a seção 2.6, está em

$$E_b = \frac{\hbar^2(5.76)^2}{2m_{bp}a^2}, \quad (3.16)$$

e, no nosso caso o CdTe tem estas características, pois $\Delta_{so} \text{ CdTe} = 900 \text{ meV}$, o que como veremos é maior que as energias de confinamento do buraco, e $m_{bl} \simeq 0.1m_0 \ll m_{bp} \simeq 1.2m_0$.

Com esta aproximação vemos na figura 3.8 a energia de confinamento do buraco, em conjunto com o limite de confinamento para 1 banda parabólica com V_∞ ($m_k = 0.4m_0$).

Observamos então que o modelo esférico leva a uma energia próxima à de uma

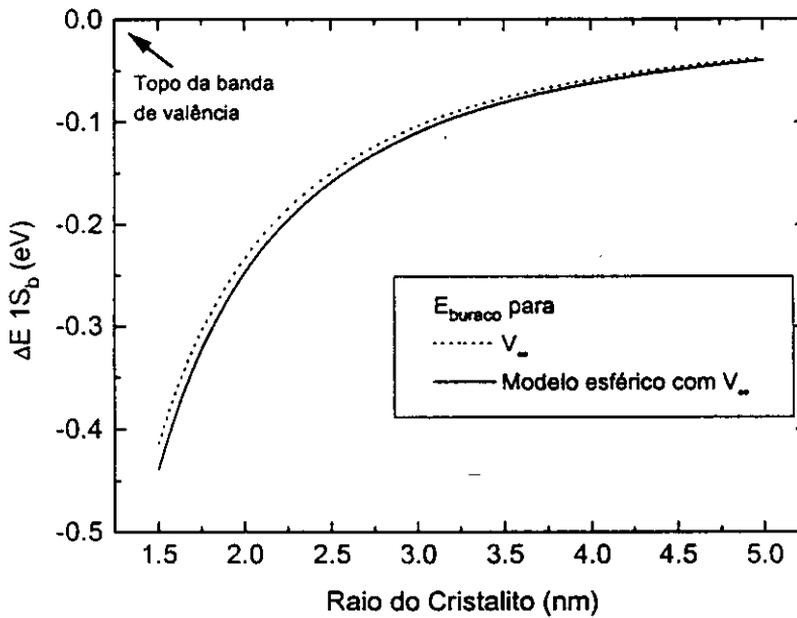


Figura 3.8: Deslocamento da primeira transição do buraco confinado por uma barreira de potencial infinita, V_∞ com o modelo de banda simples, acompanhado das estimativas do modelo esférico com um potencial de confinamento infinito V_∞ .

banda parabólica com potencial infinito. Isto se deve ao fato de que embora as raízes da função de Bessel utilizadas nas expressões sejam diferentes, 3.14 no modelo de banda simples, de Brus, e 5.76 na aproximação de Efros para o modelo esférico, as massas utilizadas para o buraco também o são. Só que as massas são respectivamente $0.4m_0$ e $1.2m_0$, pois no modelo de Brus utilizamos a massa isotrópica do buraco e no modelo esférico a massa do buraco pesado dada pelos parâmetros de Luttinger para as bandas de valência. Desta maneira um fator termina compensando o outro.

A aproximação sugerida por Efros [28], resulta da simplificação da equação das condições de contorno. A função envelope do buraco, que é dada por uma mistura de estados $S - D$, deve ser nula na superfície do microcristalito:

$$j_0(k_{bp}a)j_2(\sqrt{\beta}k_{bp}a) + j_0(\sqrt{\beta}k_{bp}a)j_2(k_{bp}a) = 0. \quad (3.17)$$

Se ao invés desta aproximação resolvemos numericamente a equação 3.17, para os valores do CdTe ($m_{hl} \simeq 0.1$ e $m_{hp} \simeq 1.2$, logo $\beta \ll 1$) obtemos $k_{bp}a \simeq 5.61$, um valor muito próximo da aproximação pela raiz da função de Bessel j_2 , $\varphi_2 = 5.76$, e que não resultaria em alterações significativas em nosso gráfico. Com os parâmetros

para o GaAs obteríamos $k_{ppa} = 5.15$ e o erro subiria para mais de 15%, o que indica que no caso do CdTe a aproximação de Efros funciona melhor, pois a razão necessária entre as massas de buracos leves e buracos pesados é melhor satisfeita ($\beta \ll 1$). Os resultados para o GaAs podem ser encontrados em [26].

Embora não tenhamos grandes diferenças quantitativas para a primeira transição no caso do CdTe, as conseqüências qualitativas são consideráveis do ponto de vista da distribuição radial das funções de onda, devido à mistura de orbitais $S-D$ e de buracos leves e pesados. As transições para autoestados de energias maiores devem se alterar, e de acordo com os resultados de Pan [30] as intensidades destas transições são diferentes pois algumas deixam de ser proibidas devido às novas regras de seleção.

3.4.4 Energia da Primeira Transição \times Raio

A seguir somamos as contribuições do confinamento de elétrons por um potencial finito de 2.5 eV, do confinamento de buracos por um potencial infinito com as bandas de valência descritas pelo modelo esférico, e do gap do CdTe, E_g .

Na figura 3.9 apresentamos os resultados de três modelos para a estimativa da energia da primeira transição elétron-buraco em função do raio do microcristalito. Observamos que o modelo de Brus com barreiras de confinamento infinitas e bandas parabólicas simples para elétrons e buracos, pode superestimar a energia de confinamento levando a um "blue-shift" muito grande da transição em relação ao gap do "bulk". Com isto, para uma dada energia no espectro de absorção, os raios estimados parecem ser maiores do que realmente podem ser.

Utilizando uma barreira finita para o elétron e o modelo esférico (multibandas) para o buraco, o deslocamento da energia em função do raio do microcristalito é menor. Uma vez que a energia do buraco é praticamente a mesma nos dois modelos, temos que a maior contribuição para a diferença na energia da primeira transição é devida a penetração da função de onda do elétron na barreira. Isto significa que para um dado deslocamento de energia observado, o raio médio dos microcristalitos na amostra pode ser menor do que o estimado pelo modelo de Brus devido ao tunelamento do elétron.

Graficamos também alguns pontos retirados de uma curva calculada por Lipkens e Lannoo [41] para a posição da primeira transição em microcristalitos de CdTe, utilizando o método de "tight-binding". Temos então dois limites nas previsões teóricas da posição do primeiro nível de energia do elétron confinado. O cálculo

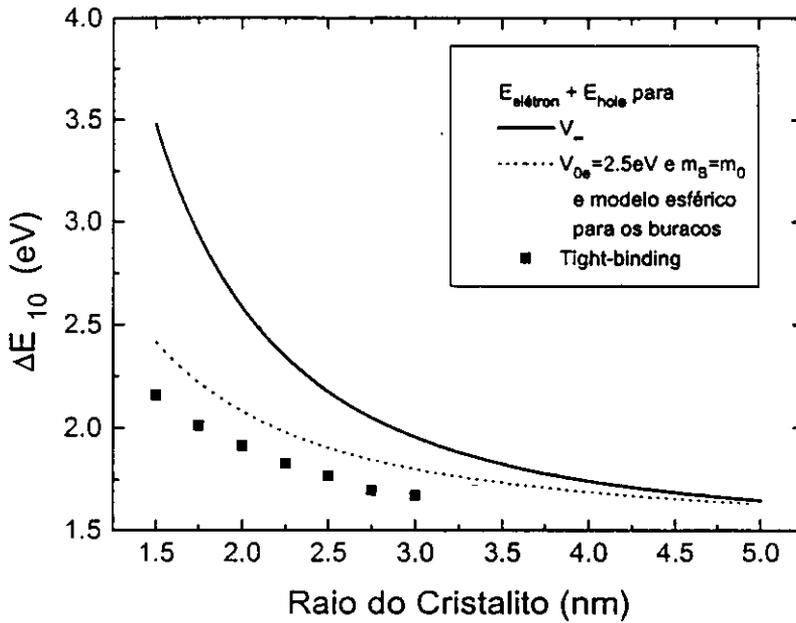


Figura 3.9: Posi\u00e7\u00e3o da primeira transi\u00e7\u00e3o no espectro de absor\u00e7\u00e3o, em fun\u00e7\u00e3o do raio do microcristalito, para tr\u00eas modelos. O modelo de Brus com barreiras de potencial infinitas, o modelo esf\u00e9rico para buracos (bandas acopladas) com um potencial de confinamento infinito V_{∞} para buracos e finito para el\u00e9trons ($V_0 = 2.5 \text{ eV}$), e o resultado de um c\u00e1lculo de "tight-binding" realizado por Lippens e Lannoo.

de "tight-binding" apresenta o menor deslocamento em fun\u00e7\u00e3o do raio, e o modelo de Brus apresenta o maior. Observa-se na literatura que mas amostras em que foram realizadas medidas de TEM para determinar-se os raios dos microcristalitos, os deslocamento da energia da primeira transi\u00e7\u00e3o \u00e9 menor do que o previsto pelo modelo de Brus. Lippens e Lannoo comparam seus resultados para o CdS com alguns dados experimentais e encontram um melhor acordo. No nosso caso n\u00e3o conseguimos realizar medidas de TEM at\u00e9 o momento, pois por motivos ainda n\u00e3o compreendidos as amostras com liga bin\u00e1ria se fundem ao ser atingidas pelo feixe de el\u00e9trons para energias muito menores que as amostras contendo a liga tern\u00e1ria.

Optaremos por utilizar para nossas amostras os valores dos raios estimados atrav\u00e9s do modelo de Brus, do po\u00e7o de potencial infinito com banda de val\u00eancia parab\u00f3lica e simples. Embora os resultados sejam razoavelmente diferentes, o potencial finito de confinamento tem seu desenvolvimento baseado na periodicidade da rede na barreira e penetra\u00e7\u00e3o da fun\u00e7\u00e3o de onda a\u00ed. Como j\u00e1 discutimos no cap\u00edtulo anterior, acreditamos que estas aproxima\u00e7\u00f5es s\u00e3o muito severas para o caso de uma matriz

vítrea e a maneira mais conveniente de contorná-las é a barreira de potencial infinita. Os resultados do cálculo de tight-binding foram incluídos apenas para informação, uma vez que consiste num método sofisticado de cálculo de estrutura de bandas e está fora da proposta deste trabalho.

Além destes pontos, o potencial finito leva a valores tão pequenos para o raio dos microcristalitos que passamos a ter que questionar pontos mais fundamentais, ou seja, a validade da própria aproximação da massa efetiva de onde derivamos o formalismo da função envelope. Os valores encontrados para os raios nos dois últimos modelos levam a valores para a amostra 560-50, dado o deslocamento da primeira transição para 2.15 eV , menores que 1.8 nm . Já no modelo de Brus esta amostra teria um raio característico de 2.5 nm , portanto ao menos um parâmetro de rede a mais. Pode parecer pouco, mas nestas dimensões isto significa dobrar o número de átomos no microcristalito. Devemos acrescentar que descartamos o tunelamento dos buracos apenas por ser difícil de tratar, mas se na realidade tivermos alguma penetração de sua função de onda na barreira também as estimativas serão de raios menores ainda.

Temos que levar em conta também que temos incertezas na determinação das energias de transição dos espectros, pois sua localização pela derivada tem uma precisão limitada. Assim o modelo simples proposto por Brus parece ser o tratamento mais razoável a seguirmos.

Embora passemos a caracterizar a banda de valência por uma banda simples, devemos ter em mente os conceitos de mistura de bandas no modelo esférico. Mesmo não trazendo muita diferença quantitativa à posição da primeira transição, dentro de nossa precisão, pode haver uma alteração significativa para a posição das demais transições. No entanto, o forte alargamento inhomogêneo das amostras impede que resolvamos estes níveis com a precisão desejada. Este formalismo tem sido explorado na literatura recentemente e traz respostas para algumas questões importantes no entendimento dos microcristalitos [31,28,39].

Finalmente, na figura 3.10 graficamos o quadrado e o cubo do raio dos microcristalitos, obtido através do modelo de Brus, em função do tempo de tratamento térmico para as duas temperaturas utilizadas no crescimento de nossas amostras (560 e $580 \text{ }^\circ\text{C}$). Este gráfico tem apenas a função de esclarecer que estamos obtendo "razoavelmente" o esperado, pois os resultados são semelhantes. Ocorre que por termos poucas amostras para cada temperatura, e portanto poucos pontos, não podemos notar uma diferença que descarte o crescimento competitivo, ou o crescimento nor-

mal das amostras. No entanto, as dimensões estimadas para nossos microcristalitos ($a \leq a_{ex}$), em conjunto com os dados disponíveis na vasta literatura sobre o crescimento deste tipo de partículas II-VI em vidros, nos fazem crer que ainda devemos estar no estágio de crescimento normal.

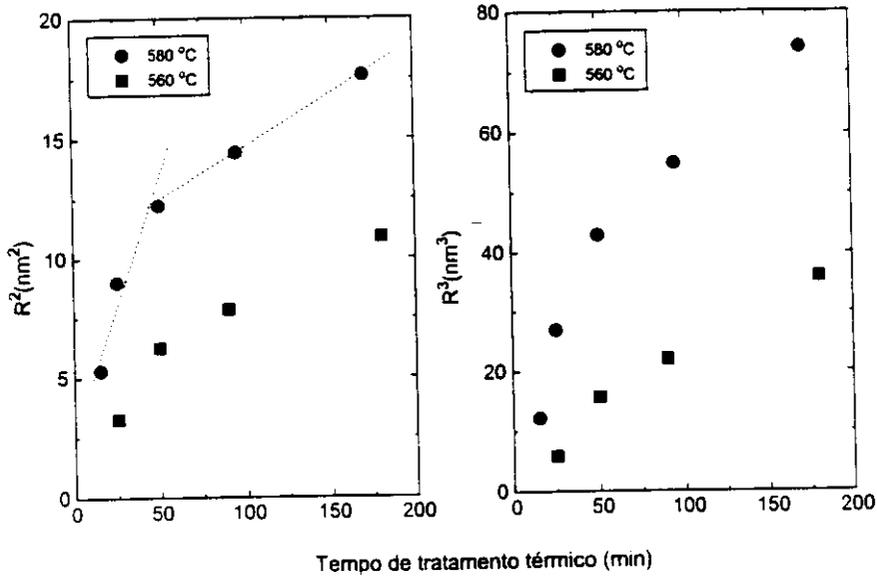


Figura 3.10: Raio ao quadrado (cubo) do microcristalito em função do tempo de tratamento térmico, para as duas temperaturas utilizadas, 560 e 580 °C.

3.5 Alargamentos Homogêneo \times Inomogêneo

A tentativa de estimar os raios dos microcristalitos através dos espectros de absorção linear, nos mostra que as diferenças de resultados entre alguns modelos para cálculo da estrutura eletrônica são muito sutis e difíceis de distinguir. Isto se deve ao alargamento das linhas de transição, que tanto pode ter caráter inomogêneo, proveniente dispersão de raios dos microcristalitos, como homogêneo, devido a um forte acoplamento elétron-fônon.

Na figura 3.11 podemos observar os espectros de absorção da amostra 580-25, obtidos a duas temperaturas diferentes, 9 K e 300 K. As medidas a baixas temperaturas foram realizadas num espectrofotômetro Cary 17 do Instituto de Físico-Química de São Carlos. A ausência de uma alteração significativa na estrutura do

espectro, ou na largura a meia altura do pico da primeira transição, mostra que o alargamento inhomogêneo predomina sobre o alargamento homogêneo por fônons nestas amostras, como é o usual em vidros dopados com semicondutores, ou mesmo no crescimento por técnicas coloidais [42].

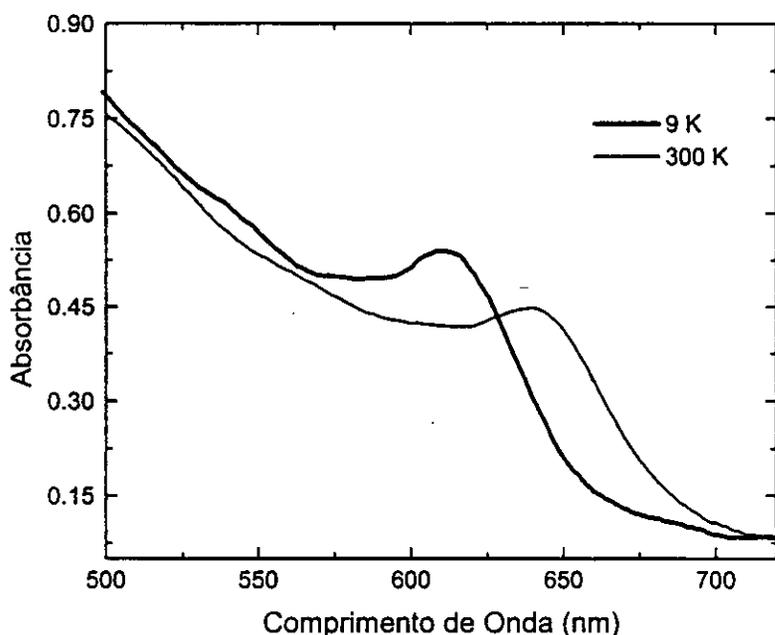


Figura 3.11: Espectros de absorção, a 9 K e a 300 K, para a amostra 580-25.

Aproveitamos as medidas dos espectros de absorção da amostra 580-25 em diferentes temperaturas e determinamos a posição da primeira transição para os quatro valores escolhidos. Isto pode ser visto na figura 3.12, e a amostra apresenta o deslocamento típico do gap de um semiconductor em função da temperatura, ou seja, uma diminuição rápida e linear para temperaturas maiores, seguida de uma diminuição mais lenta em temperaturas muito baixas. Este resultado será utilizado em discussões posteriores.

Já mostramos que o alargamento que predomina é o inhomogêneo, cuja origem está na distribuição de tamanho dos microcristalitos presentes na amostra, assunto este discutido na seção 3.2 que trata dos modelos para o crescimento dos microcristalitos. Falaremos então um pouco sobre alguns resultados existentes na literatura para o alargamento homogêneo nestas amostras.

Schmitt-Rink [43] conjecturou que o acoplamento entre elétrons e fônons ópticos deveria se anular nos microcristalitos, e muitos autores assim pensaram até

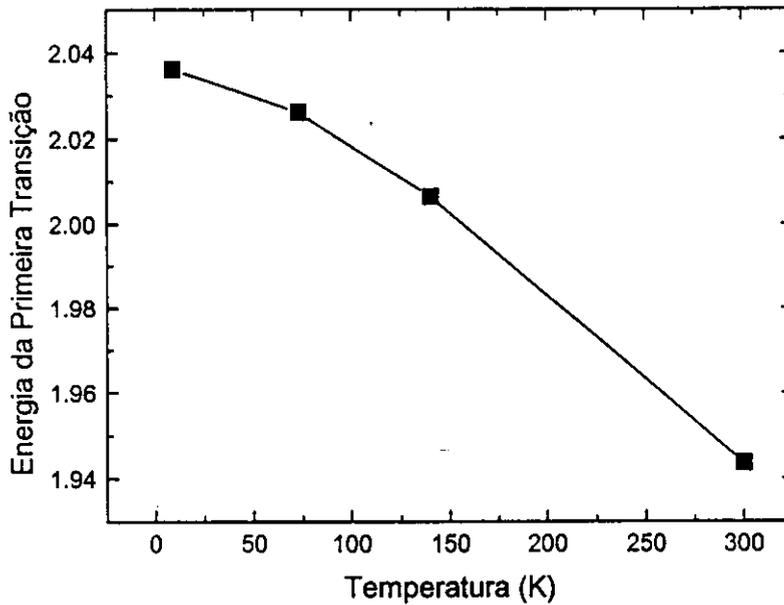


Figura 3.12: Deslocamento da primeira transição no espectro de absorção da amostra 580-25 em função da temperatura. As linhas apenas unem os pontos para melhor visualizar a alteração na inclinação.

recentemente. Ocorre que em materiais bulk II-VI, o acoplamento elétron-fônon é dado pela interação de Fröhlich ou interação polar, ou seja, o momento de dipolo do par elétron-buraco interage com o campo dos ions da rede cristalina. Baseado no modelo de Brus [6], de bandas simples e parabólicas, Schmitt-Rink concluiu que em microcristalitos com $a \ll a_{ex}$, sendo as autofunções confinadas de elétron e buraco idênticas, sua sobreposição espacial seria muito grande levando a uma anulação da distribuição espacial da carga líquida em todo o microcristalito. Desta maneira, teríamos uma anulação do momento de dipolo do par elétron-buraco confinado, levando à diminuição e até anulação do acoplamento entre elétrons e fônons ópticos.

Já Flytzanis [44] desenvolveu um modelo baseado nos modos presentes num cristal finito e chegou à conclusão de que o acoplamento permanece constante com a diminuição do raio a partir do momento em que distribuição de carga tiver as dimensões do microcristalito. Mas conclui que não pode comparar a intensidade de acoplamentos nos microcristalitos com o 'bulk'. Os resultados do estudo de espectroscopia Raman em microcristalitos, nas referências [44,45] mostram a diminuição deste acoplamento, mas não o desaparecimento, uma vez que o pico da primeira-ordem de espalhamento diminui, com a diminuição do raio do microcristalito, mas para raios

menores que determinado valor, a intensidade permanece constante.

Este é um dos pontos em que o modelo esférico para as bandas de valência traz contribuições. Uma vez que neste modelo temos uma mistura entre os autoestados S-D da banda de valência, as autofunções de elétron e buraco não serão mais idênticas, e deveremos ter um acoplamento residual entre elétrons e fônons, mesmo para microcristalitos muito pequenos.

Já os fônons acústicos, de energias menores, passam a ter uma participação maior na largura de linha homogênea, em conjunto com o tempo de vida curto dos autoestados, devido ao rápido decaimento para estados de superfície, como mostra o recente trabalho de Schank et al. [46].

Voltaremos a falar do acoplamento elétron-fônon na próxima seção, quando teremos resultados de luminescência para comparar com os de absorção.

3.6 Luminescência cw

Para completar a caracterização das propriedades ópticas lineares de nossas amostras, realizamos medidas de luminescência cw, para obter alguma informação sobre os estados finais emissores, ou de recombinação radiativa, presentes em nossos microcristalitos.

Na seqüência de figuras 3.13, 3.14 e 3.15, apresentamos estes resultados. As medidas foram realizadas num criostato de imersão a He líquido, às temperaturas de 2 K e 300 K. O bombeamento foi feito por um laser de argônio cw, operando em 514,5 nm e com a potência de bombeio controlada através de filtros ópticos de densidade neutra. A detecção foi realizada com instrumentação de photon-counting, e com fotomultiplicadora com catodo de GaAs, que tem um corte abrupto de resposta em 860 nm, como fica visível no espectro da amostra 580-25 a 300 K, onde se inicia uma banda de estados de armadilhas (traps).

Na figura 3.13 temos a luminescência de 4 amostras tomada a 2 K, e na figura 3.14 as mesmas amostras a 300 K. Na figura 3.15 graficamos os oito sinais juntos, sobrepondo os espectros a 2 K e a 300 K de cada amostra, para podermos comparar os efeitos da temperatura. Nestas figuras a intensidade dos sinais está em unidades arbitrárias, não havendo uma relação precisa entre as escalas para os resultados a 2 K e a 300 K. A luminescência a 300 K foi obtida com potência de bombeio de 20 mW, contra 16 mW a 2 K, e as fendas do sistema monocromador de detecção tinham uma largura de mais que o dobro para as medidas a 300 K (500 μm para 300 K, contra

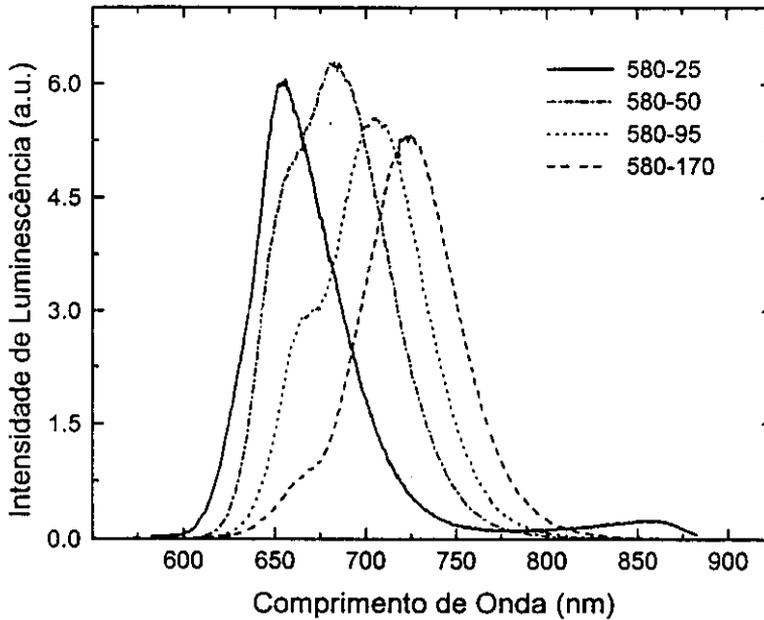


Figura 3.13: Luminescência das amostras tratadas a $580\text{ }^{\circ}\text{C}$, tomada a 2 K

$200\text{ }\mu\text{m}$ a 2 K). Assim sendo, podemos assegurar com estas condições de bombeio e detecção, que a eficiência de luminescência a 2 K é bem maior, como era de se esperar.

Da comparação entre os espectros a 2 K e a 300 K tiramos algumas conclusões interessantes. Como sabemos, o material “bulk” CdTe tem uma mudança de $\sim 110\text{ meV}$ no valor de E_g com a mudança de temperatura de 300 K para 2 K , aumentando de 1.5 eV para 1.61 eV . De acordo com as figuras 3.11 e 3.12, onde graficamos os espectros de absorção da amostra 580-25 e a posição do pico da primeira transição em função da temperatura, constatamos que os microcristalitos mantem esta característica de comportamento do material “bulk”, com suas transições deslocando-se da mesma quantia, de maneira a acompanhar $E_g \times T$.

Seria de se esperar que os espectros de luminescência demonstrassem este comportamento também. Mas a primeira vista o comportamento parece mais complexo, pois podemos ver que o perfil dos espectros muda significativamente e o deslocamento da emissão em função da temperatura é menor. Devemos ter em mente que as emissões a 300 K são menos eficientes em realidade, e não de mesma intensidade como aparecem na figura (maior bombeio e fendas mais abertas).

Observando os espectros tomados a 2 K , notamos a presença de dois picos de emissão radiativa em cada amostra. Ao aumentarmos a temperatura para 300 K

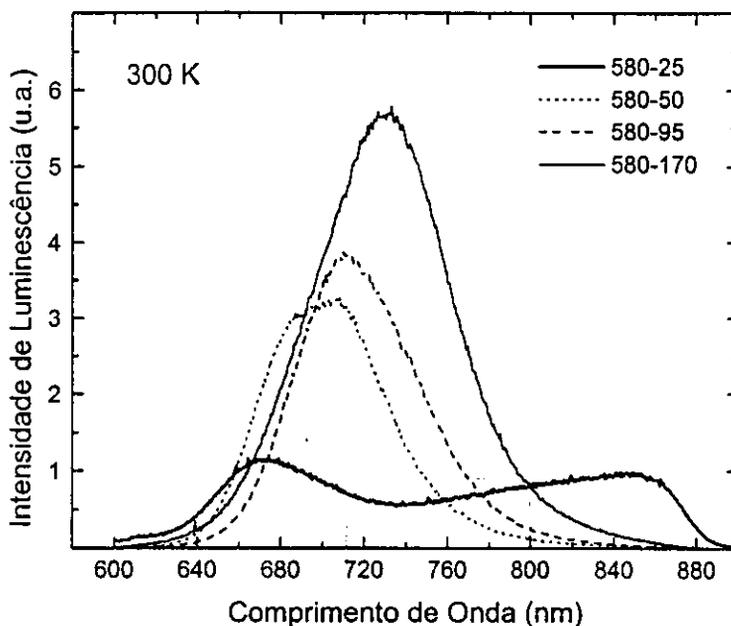


Figura 3.14: Luminescência das amostras tratadas a 580 °C, tomada a 300 K

alguns espectros estão visivelmente mais alargados a meia altura, e pouco deslocados ($< 70 \text{ meV}$) em relação à mudança de E_g (110 meV). Portanto, o peso destas duas componentes parece se alterar invertendo a ordem da componente mais intensa, e este é o motivo do deslocamento aparentemente menor em função da temperatura.

O resultado do ajuste dos espectros de luminescência a 2 K por duas curvas gaussianas é apresentado na figura 3.16. Tentamos assim, determinar com maior rigor as posições energéticas dos dois picos existentes nestes espectros. Podemos ver que o pico de maior energia desloca-se muito menos, com o crescimento dos microcristalitos, do que o pico de menor energia. Ao mesmo tempo, as intensidades relativas são alteradas, uma vez que temos uma razão de 1/2 do pico de maior energia para o de menor energia na amostra 580-25, e com o crescimento dos microcristalitos o pico de energia maior perde intensidade em relação ao pico de energia menor e terminamos com uma razão de 1/10 entre suas intensidades na amostra 580-170.

Os resultados para um ajuste dos espectros obtidos a 300 K, não são tão claros, pois a luminescência como um todo perde intensidade e os espectros não apresentam dois picos de forma tão evidentes, dificultando a obtenção de um bom ajuste. Pode-se observar que o espectro da amostra 580-25 passa a ter uma emissão mais importante em comprimentos de onda maiores que 860 nm. Esta é uma banda normalmente

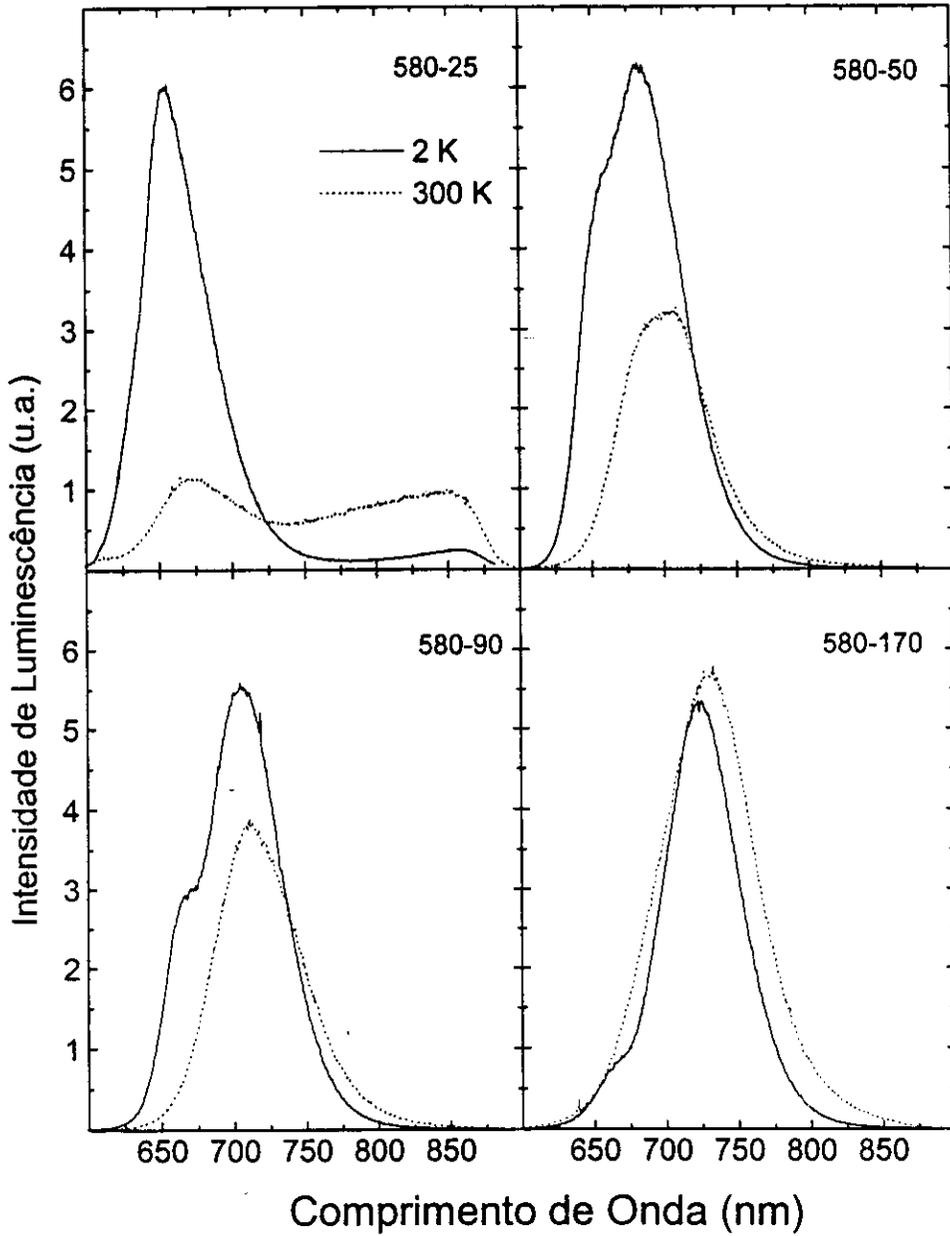


Figura 3.15: Luminescências das amostras tratadas a 580 °C, tomadas a 2 K e 300 K, sobrepostas para comparação.

atribuída na literatura a armadilhas (defeitos), pois sua emissão está muito deslocada para baixas energias, com valores sempre menores que E_g . Aparece freqüentemente em microcristalitos muito pequenos, ou então fabricados com ligas ternárias como CdS_xSe_{1-x} , e portanto sujeitos a um número maior de defeitos profundos. Ao que parece, os microcristalitos tendem a melhorar a sua cristalinidade nos primeiros momentos de crescimento, diminuindo o número destes defeitos profundos oriundos de deslocamentos dos planos da rede cristalina [38].

Tabela 3.4: Energias e largura total a meia altura dos dois picos de luminescência, tomada a 2 K, para as amostras tratadas a 580 °C. Os valores foram obtidos a partir do ajuste dos espectros por duas gaussianas.

Amostra		580-25	580-50	580-95	580-170
Energia de L1	(eV)	1.90	1.91	1.88	1.88
Largura de L1	(meV)	71	53	62	78
Energia de L2	(eV)	1.87	1.81	1.76	1.71
Largura de L2	(meV)	151	146	130	124
Razão entre intensidades	L1/L2	0.53	0.24	0.30	0.10

Na tabela 3.4 temos as energias onde os picos de luminescência estão centrados, e as larguras totais a meia altura das gaussianas. Para facilitar denominamos os dois picos de L1 e L2. Na amostra 580-25 as duas gaussianas estão muito superpostas, e a decisão de qual a denominação que devemos dar aos picos foi tomada a partir das larguras a meia altura de cada um. Ou seja, como saber se a energia do pico L2 é 1.87 e de L1 é 1.90, ou o contrário, a de L2 é 1.90 e a de L1 1.87, indicando que os picos teriam invertido a ordem com que aparecem cruzando para algum raio entre as amostras 580-25 e 580-50. Para resolver esta questão, relacionamos a cada pico a energia que correspondesse a uma largura a meia altura da gaussiana em melhor acordo com os ajustes das demais amostras.

Na figura 3.17 graficamos a evolução das energias de emissão destes dois picos de luminescência, em função do inverso do raio ao quadrado dos microcristalitos. Adicionamos pontos representando os valores da energia da primeira transição $1S_e - 1S_b$. Estes valores foram projetados somando-se 110 meV ao valor obtido a partir dos espectros de absorção tomados à temperatura de 300 K. Como já vimos, este valor de aumento de E_g com a diminuição da temperatura característico de "bulk", pode ser extrapolado para nossas amostras de microcristalitos, uma vez que as medidas de

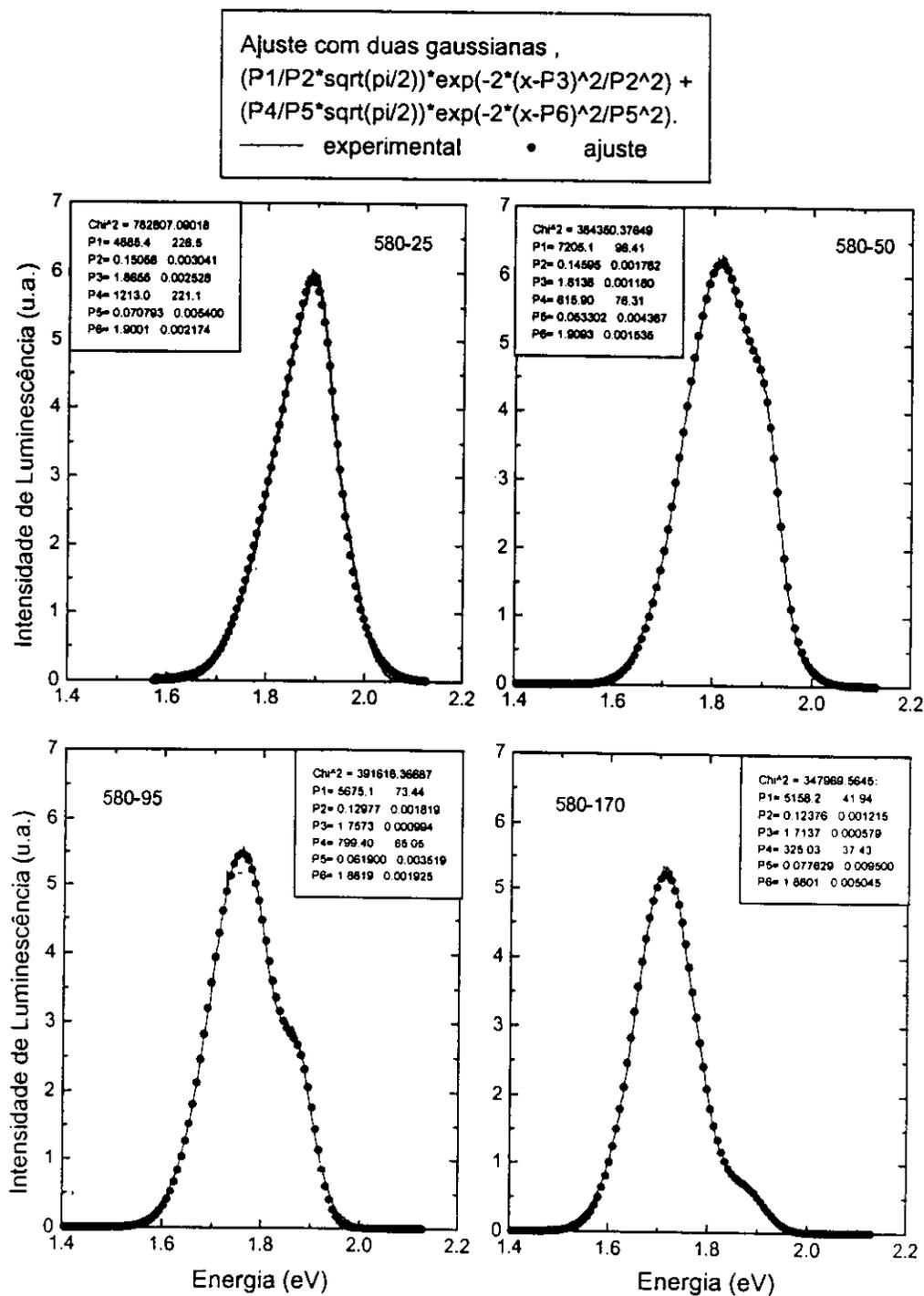


Figura 3.16: Ajuste dos espectros de luminescência a 2 K, com duas gaussianas, para determinar as posições energéticas dos dois picos existentes.

$(1S_e - 1S_b) \times T$ para a amostra 580-25 comportam-se assim.

A partir destes resultados da luminescência, temos duas hipóteses iniciais para a origem destes dois picos nos espectros de luminescência. A primeira é que a origem é extrínseca aos microcristalitos, e devida às condições de crescimento destas amostras. A segunda, é que a origem seria intrínseca aos microcristalitos, e designaria a presença de algum estado emissor nas amostras. Nas duas hipóteses, o comportamento do pico de menor energia, L2 nas figuras, sugere que esta emissão está relacionada à emissão dos estados “bulk” confinados no microcristalito. Seu deslocamento é praticamente o mesmo da primeira transição nos espectros de absorção. Já o pico de maior energia, L1, tem um deslocamento significativamente menor com o crescimento dos microcristalitos. Tanto pode ser devido à existência de duas fases diferentes, por exemplo, uma fase cúbica e uma hexagonal, portanto uma causa extrínseca, como pode ser devido à emissão de um estado relacionado com a superfície do microcristalito, e portanto uma causa intrínseca. No primeiro caso, a perda de intensidade deste pico estaria relacionada à diminuição de partículas na fase associada a ele, devido a um deslocamento do equilíbrio cinético favorecendo a outra fase. No segundo caso, a diminuição seria devida a uma diminuição na razão superfície/volume com o crescimento dos microcristalitos.

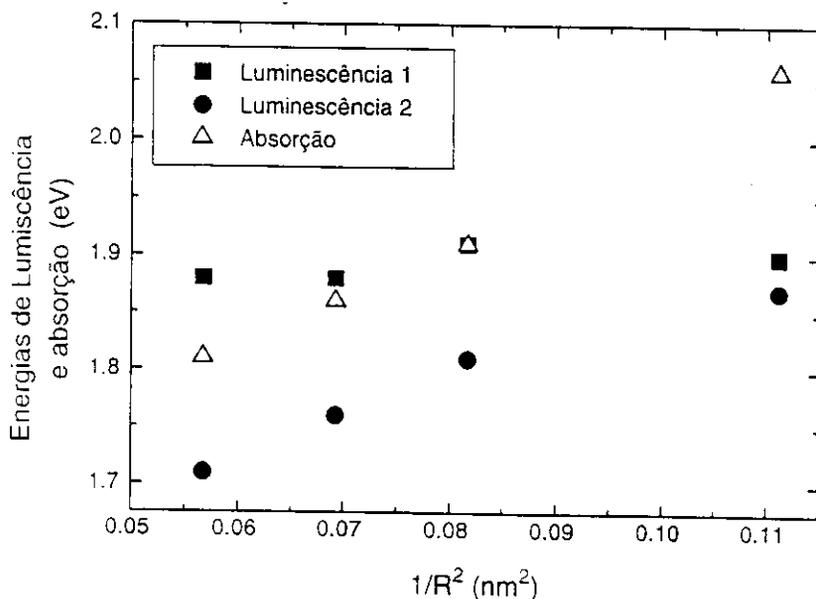


Figura 3.17: Posição, no espectro de energia, dos dois picos de luminescência e da absorção.

Descartaremos a causa extrínseca, pois embora não tenhamos medidas de TEM que resolvam o tamanho dos microcristalitos, o padrão de difração dos elétrons a baixas energias em alguns resultados preliminares indica que temos apenas a fase cúbica presente em nossas amostras. Isto era de se esperar pois é a fase mais comum para o CdTe. Além do que, como podemos ver pelo ajuste de duas gaussianas, o pico L1 fica quase que na mesma posição ($\sim 1.9 eV$) deslocando-se levemente para energias menores com o aumento do tempo de tratamento térmico, e portanto aumento do raio médio da distribuição de microcristalitos. Este comportamento contraria a hipótese de causa extrínseca, pois se tivéssemos uma fase (e.g. hexagonal) dando lugar a outra fase (e.g. cúbica) o comportamento do pico L1 seria inverso. Caso o material hexagonal permanecesse numa fração constante do material precipitado na etapa de nucleação, a intensidade de luminescência não diminuiria tão drasticamente como diminui para este pico. Se o material na fase hexagonal estiver sendo diluído (como na etapa de crescimento competitivo) para dar lugar ao crescimento da fase cúbica, o pequeno deslocamento do pico L1 deveria ser na direção oposta. L1 iria para energias maiores com o tempo de tratamento, uma vez que o microcristalito condensado na fase hexagonal durante a nucleação começaria a perder átomos para os outros na fase cúbica, diminuindo de tamanho e aumentando o confinamento dos portadores, e por conseqüência a energia de recombinação radiativa.

Ficamos então com as causas intrínsecas. Uma poderia ser o crescimento dos microcristalitos na forma de bastonetes. Mas como o material é preferencialmente cúbico, e não hexagonal, não temos um eixo principal para favorecer este crescimento. Também, se os microcristalitos crescessem em forma de bastonetes o pico L2, de maior deslocamento, estaria associado à dimensão que cresce. Mas como esta é apenas uma, a degenerescência da transição associada a ela deveria ser a metade da degenerescência da outra transição que está associada a duas dimensões mantidas constantes. Portanto o pico L2 deveria ser menos intenso que o pico L1.

Sendo assim, ficaremos por enquanto com a hipótese de que este nível de energia, associado ao pico de luminescência L1, está relacionado algum tipo de autoestado do microcristalito ligado à sua superfície. Uma origem intrínseca para o nível de energia. Já o pico L2 será associado à emissão do autoestado de origem "bulk" confinado $1S_e - 1S_b$. Utilizaremos os resultados desta interpretação no capítulo de análise dos resultados de nossas medidas de relaxações ultra-rápidas nestas amostras.

Além dos picos de emissão L1 e L2 presentes em todas as amostras, observamos outra emissão, L3, aparente apenas na amostra 580-25 e muito mais deslocada para

energias menores. Esta última emissão deve se originar na recombinação de pares elétron-buraco fortemente localizados em defeitos e vacâncias, que recombinam por tunelamento ou “hopping”.

Na figura 3.18 graficamos os espectros de absorção e emissão juntos. Podemos notar que devido ao forte alargamento inhomogêneo das amostras, estes dois espectros aparecem consideravelmente sobrepostos. Por terem uma espessura de apenas $700\mu m$, e baixo coeficiente de absorção, a correção dos espectros de luminescência para a reabsorção não modifica o perfil de nossas medidas significativamente.

A diferença entre o pico de emissão L2 e a primeira transição no espectro de absorção aumenta de $\sim 100 meV$ para $\sim 200 meV$ com a diminuição do raio dos microcristalitos, de acordo com a figura 3.17. Para um Hamiltoniano que represente o acoplamento de dipolo entre campo eletromagnético e transição do par elétron-buraco, o máximo da linha de emissão estará deslocado com respeito à linha de absorção pela energia de um ou mais fônons, $\hbar\omega_{LO}$. Em geral este deslocamento é definido em termos da constante de Huang-Rhys S como $\Delta E = -2S\hbar\omega_0$ [47]. Em nossas amostras encontramos que S é de aproximadamente 2.5-5, pois para o CdTe temos um fônon óptico longitudinal de $\hbar\omega_0 = 21 meV$.

Aparentemente o acoplamento está aumentando ao diminuirmos o raio do microcristalito, ao contrário esperado. No entanto o alargamento inhomogêneo das amostras, e a superposição das réplicas de fônons, podem ser os responsáveis por esta impressão. Isto também nos leva a que o valor de S pode ser menor, algo em torno de 1 [39].

Concluimos que o forte alargamento inhomogêneo dos espectros de absorção é transladado para os espectros de emissão também, e por isso emissões ressonantes como L2 tem uma largura a meia altura tão grande quando comparadas a valores típicos de um material “bulk”.

3.7 Resumo

Resumindo os resultados deste capítulo, na falta de medidas de TEM para determinar os tamanhos dos microcristalitos em nossas amostras, utilizamos os espectros de absorção linear para determinar as posições da energia da primeira transição para cada amostra. Com estas energias, e utilizando os modelos do capítulo 2, obtivemos estimativas para os raios dos microcristalitos presentes em cada amostra.

Analisando a coerência entre os valores apresentados por cada modelo e as

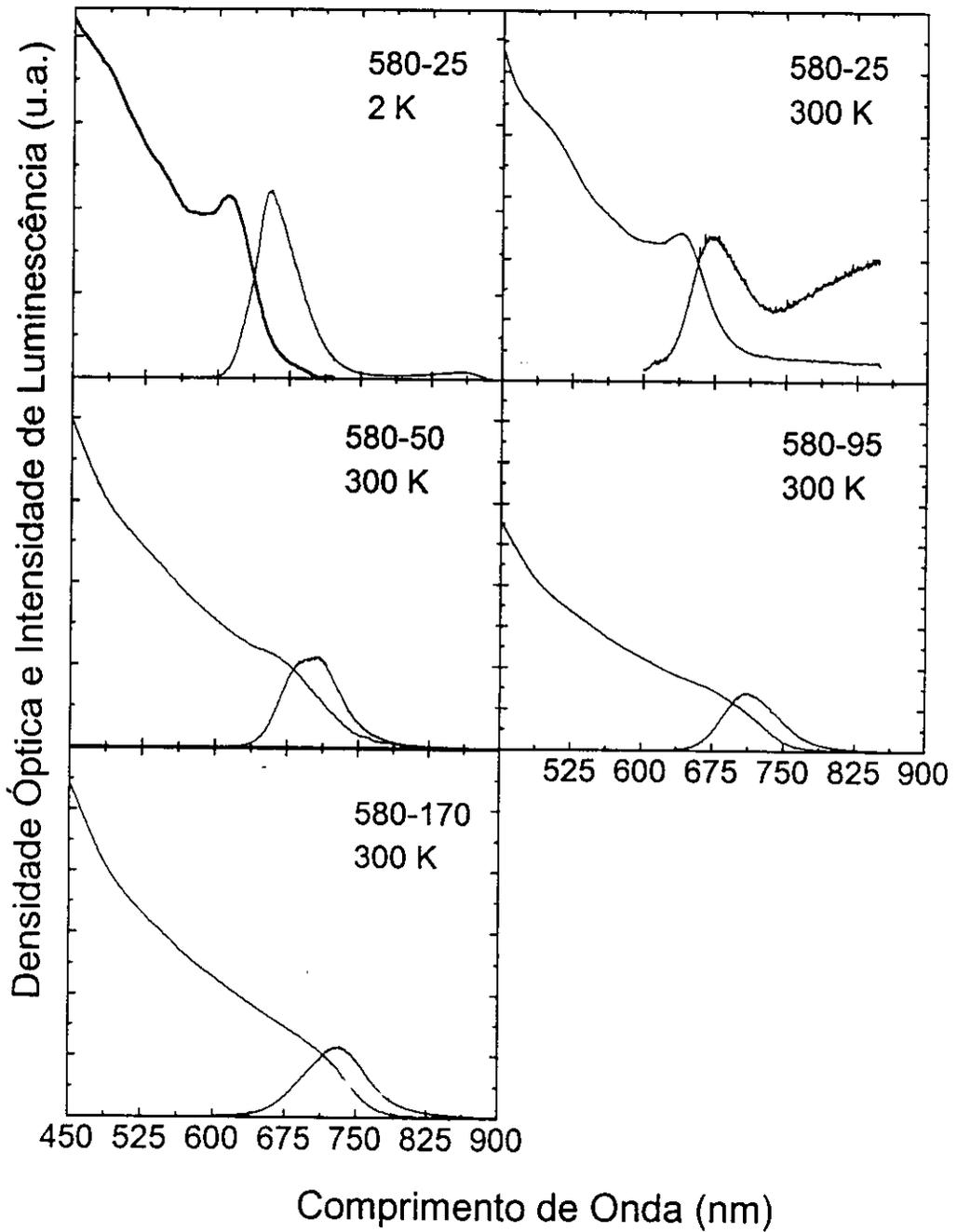


Figura 3.18: Superposição dos espectros de absorção e luminescência.

hipóteses contidas em seu desenvolvimento, descartamos alguns e escolhemos aquele que melhor representa as amostras, concluindo que estamos no regime de confinamento intermediário com $a < a_{ex}$.

Neste regime, nos aprofundamos na comparação de dois modelos:

- o modelo de Brus com barreiras de potencial de confinamento infinitas para elétron e buraco, e bandas parabólicas simples para elétrons e buracos, e
- um modelo de potencial finito de confinamento para o elétron numa banda simples parabólica, associado ao formalismo do modelo esférico para o acoplamento de bandas de valência sujeitas a uma barreira de potencial infinita.

Optamos por utilizar o modelo de Brus pois o potencial finito leva ao tunelamento na barreira, o que exigiria uma periodicidade da rede cristalina, e isto não é satisfeito pois temos uma matriz vítrea na barreira. Já o modelo esférico foi posto de lado uma vez que seus resultados para o confinamento do buraco são semelhantes aos do modelo de Brus, e assim mantemos a coerência utilizando apenas um modelo. No entanto qualitativamente este modelo é superior uma vez que resultados experimentais não previstos pelo outro modelo como a manutenção de algum acoplamento elétron-fônon óptico mesmo para microcristalitos muito pequenos.

Os espectros de absorção a baixas temperaturas mostram a predominância do alargamento inhomogêneo devido à dispersão no raio dos microcristalitos. Os espectros de luminescência corroboram este resultado, sendo sensivelmente sobrepostos aos de absorção.

Nos espectros de luminescência a baixa temperatura, 2 K , percebemos a existência de dois picos de emissão, um com o deslocamento atrelado ao deslocamento da primeira transição nos espectros de absorção, e o outro com um deslocamento consideravelmente menor. A partir de aí inferimos a existência de mais níveis de energia, não aparentes na absorção e responsáveis pela estrutura da luminescência.

Capítulo 4

Montagem Experimental

4.1 Introdução

Apresentaremos neste capítulo o sistema utilizado em nossas medidas para o estudo dos tempos de relaxação ultracurtos nas amostras de vidros dopados com microcristalitos do semicondutor CdTe. Iniciaremos com uma breve descrição dos princípios de funcionamento do laser CPM e da montagem típica para a realização de experimentos com a técnica conhecida por excitação-e-prova. No entanto, antes de descrever a técnica de excitação e prova, descreveremos a alteração realizada em nosso CPM para extrair pulsos com maior intensidade.

O laser CPM é um laser que gera pulsos ultracurtos utilizando-se da técnica conhecida por “Colliding Pulse Mode-locking”. Daí vem seu nome. Até recentemente, este era o laser capaz de gerar os pulsos mais curtos diretamente de sua cavidade ($27 fs$). Com a amplificação e compressão fora da cavidade, alcançou-se o resultado de $6 fs$ em 1987 [48], resolução temporal que até hoje não foi melhorada. Nos últimos dois anos, entretanto, este laser passou a ter a companhia do laser de $Ti:Al_2O_3$ (Ti:sapphire), que já é capaz de gerar pulsos de até $12 fs$ diretamente de sua cavidade, com a vantagem de ser um laser de estado-sólido mais estável. Mesmo assim, o CPM continua sendo muito utilizado pois cada um destes lasers tem seu funcionamento em regiões diferentes do espectro óptico: $620 nm$ ($2 eV$) para o CPM e em torno de $800 nm$ ($1.55 eV$) para o Ti:sapphire (na verdade tem uma faixa de sintonia um pouco maior que o CPM, algo em torno de $200 nm$). A seguir descrevemos seu funcionamento.

4.2 O Laser CPM

Apresentaremos nesta seção uma descrição resumida do funcionamento do laser CPM. Informações mais detalhadas, com uma bibliografia extensa, podem ser encontradas nas dissertações de teses anteriores do nosso grupo de trabalho, que tratam desde o estudo da formação e geração de pulsos curtos [49,14], até a sua amplificação e compressão com a utilização de um Laser de Vapor de Cobre (LVC) [50], para a realização de medidas de espectroscopia resolvida no tempo [51].

Na figura 4.1 podemos observar um esquema da cavidade do laser CPM. É uma cavidade em anel formada por três espelhos dielétricos planos, dois refletores totais e um acoplador de saída ($\simeq 3\%$ de transmitância). Dois pares de espelhos côncavos são adicionados, o primeiro par forma a cavidade do meio de ganho, e o segundo par, a cavidade do meio absorvedor saturável. O bombeamento é realizado por um laser de argônio em 514.5 nm , ou em multilinhas, a uma potência de 3 Watts . No nosso caso, utilizamos um laser de Argônio da Coherent, Série INNOVA 200-15. Temos também quatro prismas dentro da cavidade, e dois fora, para a compensação da dispersão de velocidade de grupo. Sendo assim, os principais fenômenos que determinam o funcionamento deste laser podem ser divididos como:

- Acoplamento de modos passivo (mode-locking);
- Dispersão da velocidade de grupo;
- Automodulação de fase;
- Absorvedor saturável;
- Ganho saturável.

O acoplamento de modos passivo é o principal responsável pela formação dos pulsos curtos, pois ele efetua o controle dos modos que oscilam na cavidade ressonante do laser. O acoplamento fará com que os modos que oscilam na cavidade mantenham uma relação fixa, e constante no tempo, entre as suas amplitudes e fases relativas. O resultado será que na saída da cavidade teremos um trem de pulsos, separados pela razão entre o comprimento da cavidade ressonante e a velocidade da luz, $2L/c$ (o valor típico para um CPM é 10 ns , ou seja, 100 MHz de taxa de repetição), e com uma duração temporal para cada pulso dada por aproximadamente $2L/Nc$, onde N é o número de modos acoplados e oscilando na cavidade ressonante.

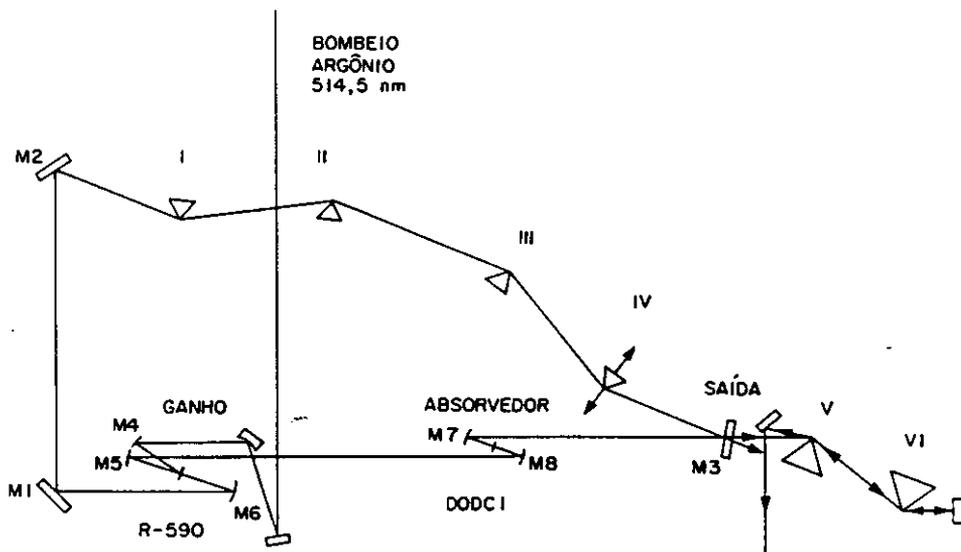


Figura 4.1: Esquema da montagem da cavidade do laser CPM.

Vemos que nos interessa portanto ter o maior número possível de modos oscilando e acoplados. O acoplamento dos modos no CPM é efetuado pela ação conjunta de saturação do meio de ganho e do meio absorvedor saturável, em seu devido tempo, modulando desta maneira as perdas da cavidade.

O absorvedor saturável é um jato de $50 \mu\text{m}$, do corante DODCI dissolvido no solvente Etileno Glicol. A absorção saturável é um fenômeno que consiste na redução do coeficiente de absorção de um meio, à medida que a intensidade de luz incidente nele aumenta. Isto se deve ao estabelecimento de uma alteração não desprezível das populações dos níveis de energia envolvidos na transição.

O ganho saturável é obtido com um jato de $300 \mu\text{m}$, do corante Rodamina 6G dissolvido no solvente Etileno Glicol. De modo análogo à absorção saturável, o ganho diminui depois que uma certa intensidade de luz incidente é alcançada. Esta combinação de corantes encontrada frequentemente nos lasers do tipo CPM, Rodamina 6G e DODCI, é a que resulta nos pulsos mais curtos e de maior estabilidade entre várias combinações possíveis.

É a atuação em conjunto do absorvedor saturável e do ganho saturável que provoca uma modulação das perdas na cavidade, efetuando o acoplamento dos modos oscilantes. Ao mesmo tempo, a saturação destes dois meios realizará o encurtamento do pulso originado da amplificação do ruído na cavidade. Isto ocorre, pois quando o

pulso chega ao absorvedor saturável tem a sua frente absorvida, saturando o meio e deixando que seu pico e cauda passem inalterados, ou seja, um absorvedor saturável lento. Já no meio amplificador, a frente e o pico do pulso sofrem a amplificação saturando o ganho, de modo que a cauda do pulso não sofre a mesma amplificação. Este processo, realizado durante centenas de voltas na cavidade, leva a um encurtamento dos pulsos, pois estamos amplificando o pico e eliminando a frente e a cauda dos pulsos. Aparentemente deveríamos continuar neste processo infinitamente, e encurtar assim o pulso sem limites. Mas na verdade, estaremos limitados pela largura de banda oscilante da cavidade, dada pela largura de banda do meio de ganho e dos espelhos refletores da cavidade, que funcionarão assim como um filtro. Deste modo, atingimos a menor duração do pulso ao atingirmos o limite de toda a banda de frequências, e portanto número de modos, oscilando acoplados na cavidade.

Neste ponto entram a automodulação de fase, e a dispersão de velocidade de grupo. No laser CPM, mesmo com os pulsos tendo apenas poucos *nanojoules* dentro da cavidade, devido a sua largura temporal de apenas poucas dezenas de *femtosegundos*, obtem-se facilmente intensidades de dezenas de *kilowatts* por cm^2 . A automodulação de fase é um fenômeno que ocorre quando um pulso de luz muito intenso atravessa um meio, alterando seu índice de refração. Esta alteração no índice de refração provocará uma alteração na fase dependente do tempo de uma onda que se propague no meio, e como isto a frequência instantânea será desviada. A frequência instantânea desviada é o equivalente ao surgimento de novas frequências no espectro deste pulso que atravessa o meio [51]. No laser CPM, este fenômeno ocorre no absorvedor saturável, pois é neste meio que o feixe está mais fortemente focalizado, apenas $5\mu m$ de raio na cintura do feixe. Esta geração de novas frequências está portanto diretamente ligada à não linearidade do meio, e desta maneira, a banda de frequências é alargada, colaborando para a geração de pulsos mais curtos.

A dispersão de velocidade de grupo é um fenômeno que consiste no fato de que as diferentes componentes de frequência geradas pela automodulação de fase, e que formam o pulso laser, possuem diferentes velocidades de fase. Ao atravessar os jatos e espelhos dielétricos na cavidade, as diferentes componentes de frequência do pulso sofrerão diferentes atrasos temporais. É para controlar este fenômeno, que se introduz dentro da cavidade do CPM os quatro prismas que vemos no esquema da figura 4.1. Os prismas funcionam de maneira a introduzir atrasos temporais diferentes para as diferentes componentes de frequências, fazendo com que estas percorram caminhos ópticos levemente diferentes dentro da cavidade. O que se faz, é ajustar a quantidade

de material de um dos prismas atravessados pelo feixe, como pode ser visto na figura, de maneira a compensar exatamente o atraso de cada componente, introduzido pela automodulação de fase e propagação dentro da cavidade.

Além destes quatro prismas, é usual a utilização de mais dois prismas fora da cavidade, que são atravessados duas vezes (ida e volta) pelo feixe que é levemente deslocado na altura ao refletir num espelho. O objetivo destes prismas é corrigir o alargamento temporal introduzido pela dispersão de velocidade de grupo, quando o pulso atravessa o espelho acoplador de saída da cavidade do CPM. Desta maneira comprime-se os pulsos ao máximo antes da montagem para as medidas de excitação-e-prova, obtendo-se uma maior resolução temporal nas medidas.

Temos portanto que o laser CPM é um laser em anel com dois feixes de saída, cada um com uma potência média de 10 mW . Os pulsos são emitidos a uma taxa de repetição de aproximadamente 100 MHz , com duração típica na saída de 50 fs . Logo, temos uma energia de 100 pJ por pulso e intensidade de pico de 2 kW . Como já dissemos, o CPM funciona no comprimento de onda central de 620 nm (2 eV) e largura de banda total a meia altura (FWHM) de 8 nm (26meV).

Podemos por fim adicionar que, para uma monitoração permanente da estabilidade de nosso CPM, utilizamos as frações do feixe laser que escapam pelos espelhos dielétricos que formam a cavidade em anel. Acontece que os espelhos dielétricos refletores totais, na verdade refletem 99.9% , e com isto em cada um dos três espelhos da cavidade em anel temos duas frações do feixe escapando, uma para cada direção de propagação dentro da cavidade. Estas perdas terminam sendo úteis para a monitoração do comportamento do laser CPM. Quatro, dos seis, feixes são utilizados. O primeiro é dirigido para uma grade de difração, e sua primeira ordem é dirigida para um anteparo. Desta maneira, controlamos visualmente a largura espectral do CPM, que como vimos, deve ser de cerca de 8 nm . O controle é apenas qualitativo, mas o suficiente para termos uma idéia da necessidade de adição de mais corante absorvedor saturável, DODCI, para que o espectro se desloque mais para o vermelho (620 nm) onde o CPM funciona de maneira mais estável. O segundo feixe é direcionado para uma lente esférica divergente, e projetado num anteparo. Desta maneira monitoramos a qualidade do modo TEM_{00} do feixe laser, avaliando o alinhamento da cavidade do CPM. O terceiro feixe é direcionado para uma montagem de autocorrelação que monitora a largura temporal dos pulsos ópticos [51]. Esta montagem consiste basicamente num interferômetro de Michelson modificado, onde o feixe é dividido em dois feixes de mesma intensidade, e um dos braços tem seu espelho posicionado sobre um

alto-falante que oscila a 60 Hz . Estes dois feixes são focalizados num cristal gerador de segundo harmônico (KDP ou LiIO_3), e com uma fotomultiplicadora monitora-se num osciloscópio o sinal gerado, levando-se em conta que o perfil dos pulsos do laser CPM é o de uma secante hiperbólica ao quadrado. O quarto feixe será utilizado no sincronismo do cavity-dumping.

4.3 Cavity-Dumping

Como vimos, o laser CPM produz tipicamente pulsos de 50 fs com uma energia de uns 100 pJ , energia esta que pode ser insuficiente para certos experimentos. Na maioria das aplicações de lasers de femtossegundos, estamos interessados em fenômenos não-lineares, e para estudar alguns destes fenômenos é desejável uma intensidade por pulso maior do que a de uma saída convencional de um CPM. Podemos escolher entre duas técnicas diferentes para conseguir isto: a amplificação dos pulsos do CPM, ou a extração dos pulsos da cavidade do CPM pela técnica de cavity dumping.

A primeira opção é complexa e oferece mais possibilidades do que o simples aumento da intensidade por pulso, uma vez que o aumento será realmente muito grande. O principal exemplo, é o alargamento do espectro dos pulsos num meio não-linear, como uma fibra óptica, e sua posterior compressão obtendo assim sintonia numa banda larga em torno dos 620 nm originais, e maior resolução temporal [50.52.53], como foi feito em nosso laboratório.

A segunda opção, da qual trataremos de agora em diante, é muito mais simples de ser implementada experimentalmente, e tem a vantagem de oferecer-nos pulsos algumas dezenas de vezes mais intensos, e o que pode ser muito interessante para algumas aplicações, a uma taxa de repetição variável [54].

A extração de pulsos da cavidade do laser CPM, pela técnica de cavity-dumping, consiste inicialmente na inserção de um elemento modulador acusto-óptico nesta cavidade. O esquema da montagem pode ser visto na figura 4.2.

Como vemos na figura, adicionamos à cavidade original um par de espelhos dielétricos côncavos, formando um Z. Estes espelhos estão separados um do outro por uma distância de 20 cm , e possuem distância focal de 10 cm . É neste foco comum aos dois espelhos que posicionamos o modulador acusto-óptico, cuja função será difratar o feixe laser da cavidade, extraíndo desta maneira os pulsos que nos interessam. Para nosso sistema, utilizamos o conjunto da Spectra-Physics composto pelo acoplador modelo 365, e driver modelo 465.

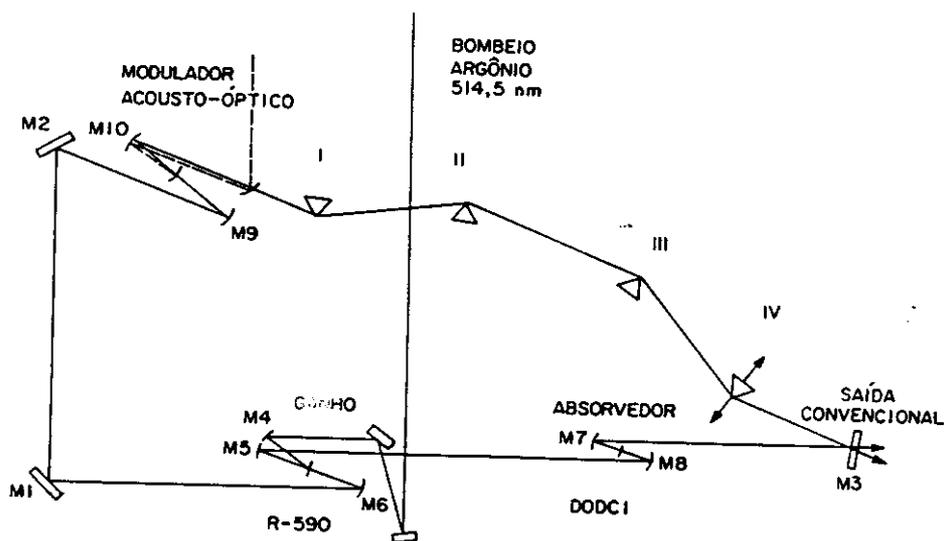


Figura 4.2: Esquema da montagem da cavidade do laser CPM, com a extração dos pulsos pela técnica de cavity-dumping.

O driver é uma fonte de rádio frequência (RF) que gera uma onda de 470 MHz , a qual será aplicada ao modulador. O modulador é constituído por um material transdutor piezoelétrico, aderido a um bloco de quartzo de 4 mm . Este transdutor transforma as ondas de RF em ondas acústicas que se propagam no quartzo, formando desta maneira uma grade de fase que irá difratar o feixe do laser CPM que passa através do material. Vemos esquematizada na figura 4.2 a saída do feixe difratado. Na verdade o feixe sai na mesma direção do feixe do CPM no plano da cavidade, mas desviado para baixo, e é coletado por um espelho colocado sob o feixe propagante no anel. São duas saídas, pois no CPM temos pulsos girando nos dois sentidos do anel.

Para extrairmos um pulso da cavidade, e escolhermos a taxa de repetição dos pulsos de 50 fs , basta modularmos esta onda de RF aplicada ao transdutor com um gerador de pulsos. No nosso caso, utilizamos um gerador de pulsos Hewlett-Packard, modelo 1901A, com tempo de subida de 7 ns . Deste modo, se aplicarmos um pulso de RF o suficientemente curto e no momento correto, extrairemos um pulso apenas do CPM e na taxa desejada. Quando dizemos suficientemente curto, estamos querendo lembrar que o CPM tem uma taxa de repetição de 100 MHz , ou seja, os pulsos se propagam dentro da cavidade com uma separação temporal de 10 ns . Portanto, para extrairmos apenas um pulso de dentro da cavidade, de cada vez, devemos aplicar

ao driver um pulso com duração total à meia altura (FWHM) de menos de 10 ns. Além disto, o pulso deve ser aplicado no momento exato, ou seja, sincronizado com o laser CPM para evitar flutuações na potência de pico dos pulsos extraídos. Este sincronismo é obtido através da leitura, com um detetor de avalanche rápido (EG&G), de uma fração do feixe CPM que sai por um dos espelhos dielétricos da cavidade em anel. O sinal da saída do detetor de avalanche, é amplificado e aplicado a um circuito divisor de frequências feito em nosso laboratório, e em seguida aplicamos este sinal ao gerador de pulsos HP passando antes por um módulo gerador de atraso deste mesmo gerador de pulsos, para ajustar a posição ideal do pulso de RF.

A eficiência obtida com este modulador acusto-óptico não é a melhor, pois ele é projetado para ser utilizado em um laser de argônio. Ele deve alcançar, em condições ideais, uma eficiência máxima de 50% em 514.5 nm, e isto pode ser obtido da expressão.

$$\frac{P_d}{P_i} \simeq \pi^2 \left(\frac{n^6 p^2}{\rho v_s^2} \right) \frac{L^2}{2\lambda^2} \frac{P_a}{A}, \quad (4.1)$$

onde P_d/P_i é a fração de potência incidente que é difratada, $n^6 p^2 / \rho v_s^2$ é uma figura de mérito acusto-óptica, na qual n é o índice de refração, p é a constante fotoelástica, ρ é a densidade do material e v_s é a velocidade do som neste material. L é o comprimento de interação, λ é o comprimento de onda da luz e P_a/A é a densidade de potência acústica.

Como o CPM trabalha em 620 nm, a eficiência para nosso laser será sempre menor que os 50% nominais. Num teste realizado com um laser de He-Ne, que tem comprimento de onda próximo ao CPM (632.8 nm), com uma taxa de repetição de 1 MHz e um pulso de 10 ns FWHM no gerador HP, obtivemos uma eficiência de difração de 27%. A potência de RF média aplicada ao transdutor era de 0.7 W com uma lente de distância focal de 10 cm, para simular os espelhos da cavidade do CPM.

Para termos a maior energia possível dentro da cavidade, e assim extrairmos o máximo através do cavity-dumping, substituímos o espelho acoplador de saída da configuração original do CPM, um espelho com $\simeq 3\%$ de transmitância, por um espelho dielétrico de reflexão total. Além disto, o modulador acusto-óptico foi posicionado sobre um translador XYZ com ajuste de ângulos em três direções. Todos os parafusos do posicionador são diferenciais. Desta maneira, conseguimos posicionar o transdutor exatamente no foco dos espelhos côncavos, e o ajustamos para que fique em ângulo de Brewster, de modo a diminuir as perdas na cavidade. Além deste ângulo, a posição

deve satisfazer também o ângulo de Bragg para obtermos a maior eficiência possível de difração,

$$\sin \theta_B = \frac{\lambda}{2\Lambda} \quad (4.2)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação, Λ é o comprimento de onda acústico e θ_B é o ângulo de Bragg. Este ângulo deve satisfazer a conservação de momento ou condição de casamento de fase. A velocidade do som no quartzo é de 5.97 km/s , e assim, para uma onda de 470 MHz temos $\Lambda = 12.7 \mu\text{m}$. Portanto, o ângulo de Bragg será $\theta_B = 2^\circ 45'$.

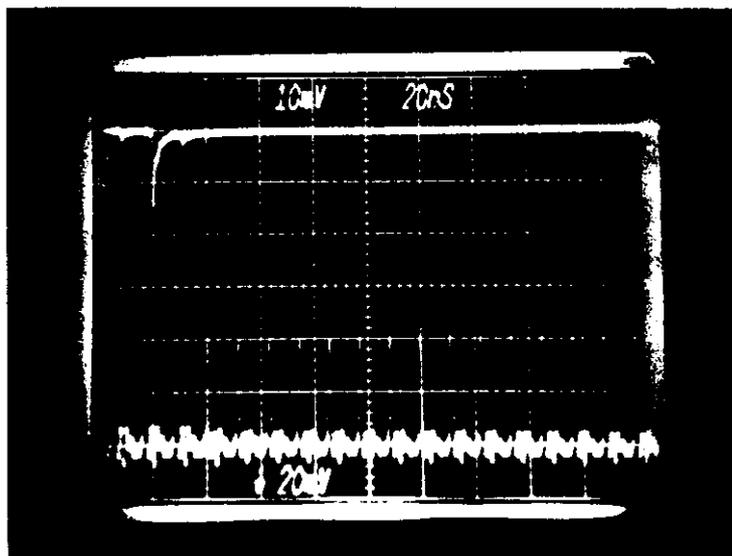


Figura 4.3: Traços do osciloscópio, mostrando o trem de pulsos dentro da cavidade do laser CPM e o pulso extraído através da técnica de cavity-dumping. Descrevemos no texto a maneira como foi realizada esta medida.

Na figura 4.3 vemos o resultado de um pulso extraído da cavidade do CPM, com pulsos de RF de 10 ns de duração FWHM a uma taxa de repetição de 1 MHz . Observamos que a energia do CPM intracavidade cai cerca de 30% quando um pulso é extraído, e levará cerca de $1 \mu\text{s}$ para se recuperar. O pulso extraído foi monitorado com um detetor rápido TIXL 57, e os pulsos intracavidade são monitorados através da perda por um dos espelhos refletores totais do anel do CPM. Utilizamos um osciloscópio Tektronix 7904 com gaveta de dois canais 7A24. Temos também na tabela

Tabela 4.1: Comparação entre três sistemas de obtenção de pulsos ultra-curtos a partir de um laser CPM: a saída convencional de sua cavidade em anel; a extração de pulsos pela técnica de cavity-dumping; e a amplificação por um laser de vapor de cobre.

<i>Pulso Utilizado</i>	<i>Saída Convencional</i>	<i>Cavity Dumping</i>	<i>Amplificado</i>
Energia por pulso	100 pJ	1.6 nJ	2 μ J
Duração (FWHM)	50 fs	50 fs	50 fs
Potência de Pico	2 kW	32 kW	> 40 MW
Taxa de Repetição	100 MHz	< 1.5 MHz (variável)	6 kHz
Potência Média	10 mW	< 2.4 mW	12 mW

4.3 uma comparação entre as três maneiras possíveis de obtermos os pulsos de um CPM, através de resultados obtidos em nosso laboratório.

Observamos então, que com a técnica de cavity-dumping é possível obtermos pulsos com até 16 vezes mais energia que numa saída convencional do CPM, e de uma maneira relativamente simples de ser implementada. A duração do pulso fica inalterada, desde que tomemos o cuidado de reajustar os prismas que corrigem a dispersão de velocidade de grupo dentro da cavidade, pois temos a adição de material no caminho óptico do feixe com o acoplador acusto-óptico. A taxa de repetição dos pulsos extraídos está limitada a 1.5 MHz, pois para taxas maiores o CPM não tem tempo de recuperar a energia intracavidade perdida na extração dos pulsos, e perde a estabilidade. Portanto, com a utilização de um modulador com maior eficiência (> 50%) a taxa de repetição limite deve ser menor ainda.

4.4 A Técnica de “Excitação-e-Prova”

A técnica de Excitação e Prova que utilizamos aqui, é uma técnica para monitoração da transmitância da amostra. Como as ferramentas de maior resolução temporal de que dispomos são os pulsos ópticos, teremos que nos valer do estudo da variação das propriedades ópticas dos materiais, para daí extrairmos informações sobre os fenômenos físicos mais elementares que ocorrem nestes materiais. A técnica consiste basicamente em excitarmos uma amostra com um pulso óptico curto e intenso, criando assim uma diferença de população entre os estados do material que estão em ressonância com o campo de radiação. Este é o chamado pulso de “excitação”. Em

seguida, um pulso óptico curto e de baixa intensidade atinge a amostra no mesmo ponto do pulso anterior, testando a transmitância do meio material. Este é o pulso conhecido como "prova". O atraso temporal entre estes dois pulsos é controlado e variado, de maneira a que o pulso de prova faça uma varredura temporal indo de atrasos negativos, ou seja, chegando antes do pulso de excitação, até atrasos positivos longos o suficiente para acompanhar a evolução temporal da dinâmica destes estados.

Na figura 4.4 podemos ver a montagem experimental que utilizamos para nossas medidas de excitação-e-prova. A montagem é semelhante à do sistema de autocorrelação para monitorar a duração dos pulsos do CPM, e consiste basicamente num interferômetro de Michelson modificado. As diferenças para com a montagem de autocorrelação estão no fato de que na montagem de excitação-e-prova usamos um motor de passo no lugar do alto-falante, e o divisor de feixe, com coating anti-refletor em 620 nm , divide numa razão de $1/10$ do feixe de prova para o de excitação. Portanto, excitamos e testamos transições de uma amostra na mesma energia.

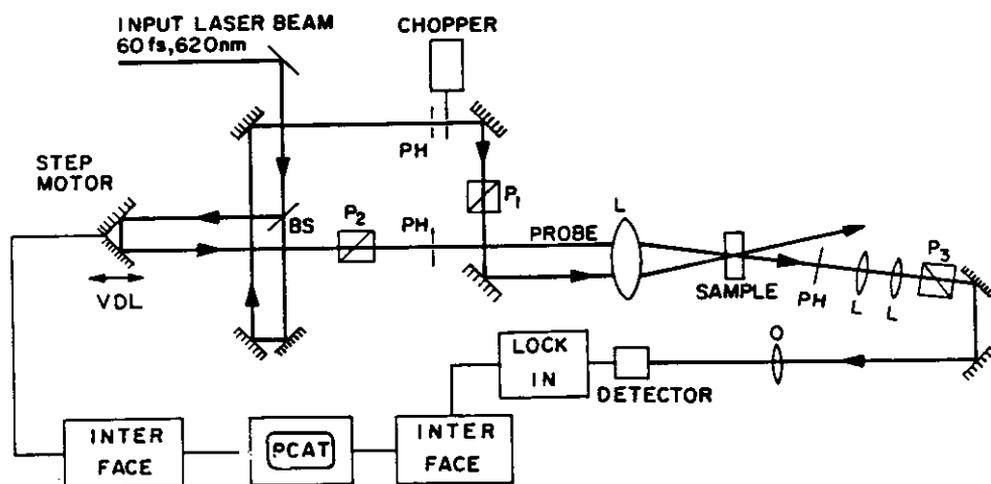


Figura 4.4: Esquema da montagem para medidas com a técnica de excitação-e-prova.

O feixe de entrada é o da saída do cavity-dumping, e desta maneira incidimos com um pulso intenso na amostra, e logo a seguir com o pulso de prova cujo atraso será controlado pelo motor de passo, transformando desta maneira uma diferença de caminho óptico em atraso temporal. No nosso sistema temos um motor de passo

Klinger UT50 capaz de deslocar-se apenas $0.1 \mu\text{m}$, o que resultará numa precisão de 0.67 fs . No entanto, o limite de resolução temporal será dado pela duração dos pulsos utilizados, e não pela precisão do motor de passo.

Para que os dois pulsos atinjam a amostra no mesmo ponto, utilizamos uma lente esférica posicionando a amostra em seu foco. A escolha da distância focal é dada por um compromisso entre a intensidade por cm^2 desejada, e o fato de que devemos ter uma excitação homogênea na amostra. Ou seja, a espessura da amostra limita a intensidade disponível, pois a espessura deve ser no máximo igual ao dobro do parâmetro confocal da lente. Se satisfizermos esta exigência, podemos considerar o volume excitado como sendo aproximadamente um cilindro de raio igual a cintura do feixe ("beam waist") e de comprimento igual à espessura da amostra, sem uma variação significativa no sentido transversal da excitação.

Podemos ver que o feixe de excitação passa por um chopper, cuja função é modular este feixe para que possamos detectar o sinal utilizando a técnica de detecção em fase, com um detetor "Lock-in". No nosso sistemas contamos com um lock-in e um chopper da Stanford Research Systems, modelos SR530 e SR540 respectivamente. Este é um método poderoso para obtenção de médias e detecção de sinais de altas taxas de repetição, com sensibilidade para variações muito pequenas nas propriedades em estudo.

Logo após atravessar a amostra, o feixe de excitação é bloqueado por um anteparo. Já o sinal do feixe de prova é medido com um detetor lento PIN10, e enviado ao lock-in. Mas, para nos assegurarmos de que não teremos uma fração do feixe de excitação sendo espalhada na direção do feixe de prova, e incidindo no detetor de sinais, adicionamos à montagem três polarizadores e um filtro espacial. Dois dos polarizadores são posicionados antes da lente: o do feixe de excitação com o sentido de polarização paralelo ao sentido original do CPM, e o do feixe de prova com a polarização a 45 ou 90 graus da do feixe de excitação. O terceiro polarizador é colocado após a amostra e com o sentido de polarização perpendicular ao do feixe de excitação, e portanto, como um analisador melhorando a relação sinal-ruído. O filtro espacial é colocado no caminho do feixe de prova, depois de passar pela amostra, para filtrar espalhamentos devidos à inhomogeneidades da amostra.

Todos os espelhos da montagem de excitação-e-prova são metálicos de reflexão na primeira camada, não dielétricos, para evitar que o pulso ultracurto sofra um alargamento temporal por dispersão de velocidade de grupo atravessando meios dielétricos, antes de chegar até a amostra.

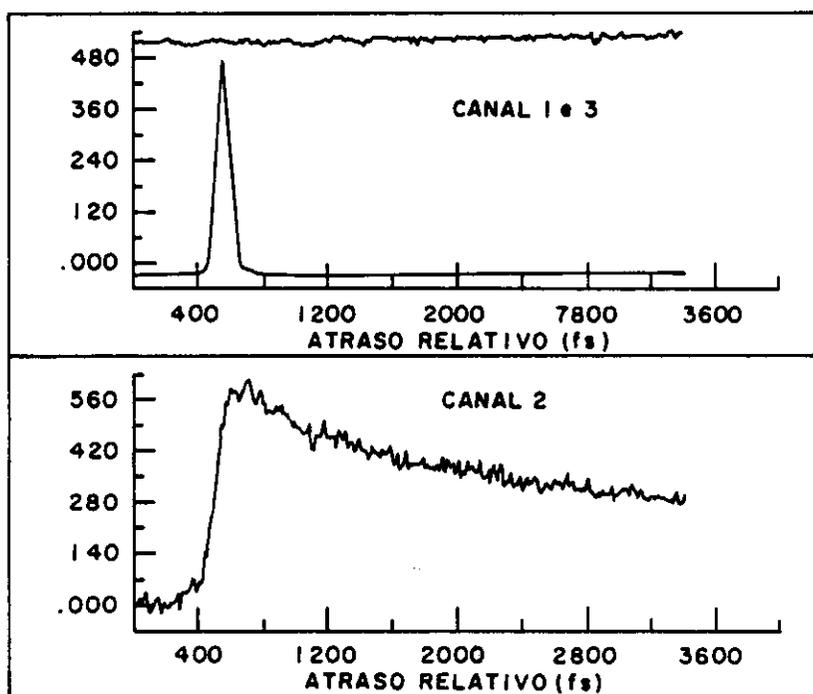


Figura 4.5: Sinais típicos de uma medida com a técnica de excitação-e-prova. No canal 1 temos o sinal de autocorrelação entre os pulsos de excitação-e-prova, no canal 2 o sinal que queremos medir e no canal 3 a intensidade média dos pulsos extraídos da cavidade do CPM.

Além desses elementos para a detecção do sinal de excitação-e-prova, temos um divisor de feixe antes da lente, que desvia uma pequena fração dos dois feixes paralelos para um sistema de autocorrelação de modo que podemos monitorar a duração do pulso simultaneamente à realização do experimento, e controlar o atraso entre os pulsos de excitação-e-prova em relação ao sinal observado na amostra. Ao mesmo tempo um detetor lento, do tipo PIN10 também, monitora a estabilidade do feixe extraído por cavity-dumping, utilizando o segundo feixe difratado pelo modulador acusto-óptico.

Todo este sistema de aquisição de dados é controlado por um micro IBM-PC 386, 20 MHz, através de interfaces A/D da STD, modelo S502, com padrão GPIB. O software utilizado foi desenvolvido em nosso laboratório, e utilizamos o pacote aplicativo ASYST. Na figura 4.5 podemos observar um conjunto típico de sinais armazenados por este sistema. São três arquivos de dados, um com o sinal da variação da transmitância da amostra em função do atraso, outro com a intensidade do sinal de autocorrelação e assim marcando o momento de atraso zero entre os pulsos, e finalmente um último arquivo com a monitoração da potência média do sinal de excitação para sabermos se o CPM estava estável durante a medida.

Esta é a técnica, e a montagem, utilizadas em nossas medidas de tempos de relaxação em vidros dopados com microcristalitos do semicondutor CdTe. A seguir apresentamos os resultados das medidas nestas amostras, e as condições de operação do sistema.

Capítulo 5

Medidas de Relaxação Ultra-rápida

5.1 Resultados Experimentais

Inicialmente descreveremos as condições de nossa montagem experimental durante a realização dos experimentos. Parâmetros importantes, como a energia por pulso de bombeio, a frequência do chopper, etc. devem ser conhecidos e controlados.

Em seguida apresentamos os resultados das medidas dos tempos de recuperação da absorção obtidos com a técnica de excitação-e-prova nas amostras descritas no capítulo 3.

Por fim, analisamos estes resultados em conjunto com a estrutura de níveis dos microcristalitos obtidos a partir dos espectros de absorção e luminescência, discutidos nas seções anteriores.

5.1.1 Condições do Sistema

As figuras das medidas de excitação-e-prova (5.1 a 5.12) mostram essencialmente a recuperação da absorção de cada amostra na energia de 2 eV (620 nm) do CPM em duas escalas temporais. Uma escala curta, de poucas centenas de *femtosegundos*, onde podemos observar a evolução em tempos mais rápidos, e uma escala de tempo mais longa, de mais de três dezenas de *picosegundos*, onde observamos a evolução em tempos mais lentos. Na escala de tempo curta graficamos o sinal da autocorrelação entre os pulsos de excitação-e-prova tomado durante cada medida. Este sinal é importante, pois nos garante a resolução temporal com que contávamos a cada medida, e a posição do zero, ou seja, do instante em que o pulso de excitação e o de prova incidem simultaneamente na amostra.

Para estas medidas o sistema foi alinhado com o cavity-dumping sincronizado e funcionando a uma taxa de repetição de 426 kHz . O chopper foi estabilizado a uma frequência de 2 kHz , e as constantes de tempo dos Lock-in's, de sinal e de autocorrelação, foram sempre iguais, na maioria das vezes 100 ms e apenas para duas amostras (580-50 e 580-95) onde tivemos um pouco mais de ruído foram aumentadas para 300 ms . Com isto o tempo de aquisição de cada ponto na curva foi mantido sempre em 3 constantes de tempo do lock-in, ou seja, 300 ms na maioria das vezes, chegando a 900 ms nas situações de relação de sinal ruído pior. As curvas de recuperação da absorção foram tomadas com um total de 256 ou 512 pontos, com 10, 50 ou 100 passos, do motor de passo, entre cada ponto. Isto resulta em variações do atraso entre os pulsos de 6.7 fs , 33.5 fs ou 67 fs , com varredura total de 1.7 ps a 34 ps .

As medidas foram realizadas com as polarizações dos feixes de excitação-e-prova a 45° , e o analisador cruzado (90°) com a polarização do feixe de excitação. Desta maneira, diminuimos o espalhamento do feixe de excitação na direção do sinal, e conseguimos observar o sinal de autocorrelação, que não seria observável com as polarizações cruzadas. Mesmo assim, foram realizadas algumas varreduras com as polarizações cruzadas, para determinar-se se tínhamos alguma influência nos tempos medidos devida ao acoplamento entre os feixes, resultante do artefato coerente [51]. Estas varreduras mostraram que não precisamos nos preocupar com este fenômeno coerente, pois as curvas de recuperação da absorção permaneceram idênticas. Para certificar-nos sempre de que o sinal observado não é parte da excitação espalhada, basta localizar o sinal no lock-in e em seguida obstruir os feixes de prova e excitação, um de cada vez, antes da amostra. Desta maneira, o sinal do lock-in deve anular-se nas duas situações, pois caso parte do sinal seja correspondente a um espalhamento do feixe de excitação modulado pelo chopper, o sinal do lock-in não se anulará totalmente ao bloquearmos o feixe de prova. Este cuidado deve ser tomado sempre, pois estas amostras podem apresentar inomogeneidades na matriz vítrea que provocam pequenos espalhamentos, não perceptíveis a primeira vista. Por isso temos a amostra colocada em um posicionador XYZ, assim ao encontrar-mos um sinal podemos maximizá-lo deslocando a amostra suavemente em torno do ponto focal da lente. Caso seja um sinal devido a espalhamento, deslocamos a amostra para um outro ponto de melhor qualidade.

Como vimos na seção anterior, efetuamos um acompanhamento constante da estabilidade do laser CPM durante cada varredura. Isto é muito importante, pois

algumas varreduras chegam a durar $512 \times 3 \times 300 \text{ ms}$, ou seja, quase 8 minutos.

A duração temporal dos pulsos esteve em torno de 65 fs nas medidas de tempos mais curtos, e foi minimizada ajustando-se os prismas que compensam a dispersão de velocidade de grupo fora da cavidade, ao mesmo tempo em que fazíamos varreduras no sistema de excitação-e-prova para observar o sinal de autocorrelação, e assim obtermos a mínima duração dos pulsos nas amostras. Ou seja, os prismas introduziram dispersão espacial suficiente para compensar qualquer dispersão material adicionada aos pulsos até o ponto em que está a amostra.

A energia de excitação que atingiu a amostra esteve sempre em torno de 300 pJ . Ou seja, mesmo com todas as perdas por reflexões e polarizadores, com o sistema de cavity-dumping conseguimos excitar a amostra com uma energia 3 vezes maior que a existente na saída de um CPM convencional. Esta energia foi monitorada constantemente, fazendo-se a medida antes e após cada varredura, com um medidor de potência da Coherent, modelo 212.

Com as polarizações cruzadas, a relação de intensidades do feixe de prova para o de excitação ficou em $1/300$. Mas para as medidas com as polarizações a 45° a relação foi para $1/7$, por isso adicionamos um filtro de densidade neutra de 67% de transmitância no caminho do feixe de prova. Com isto a relação caiu para o valor mais próximo do ideal ($1/11$).

Como nossas amostras foram polidas com uma espessura de até $700 \mu\text{m}$, a profundidade de foco da lente do sistema de excitação-e-prova terá de satisfazer este limite. O raio do feixe gaussiano é dado por,

$$w_2 = w_0 \left(1 + \left(\frac{\lambda \Delta z}{\pi w_0^2} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.1)$$

onde w_2 é o raio do feixe a uma distância Δz do ponto focal, w_0 é o raio do feixe no ponto focal, ou seja, a cintura do feixe, e λ é o comprimento de onda em que estamos trabalhando.

Para o nosso sistema, escolhemos o critério de que a excitação será homogênea no volume excitado se tivermos que w_2 nas superfícies da amostra é no máximo $w_2 \simeq 1.1 \times w_0$, ou seja, 10% de tolerância. Para uma amostra de $700 \mu\text{m}$ de espessura $\Delta z = 350 \mu\text{m}$, e portanto isto nos limita a cintura do feixe, w_0 , a no máximo $12.3 \mu\text{m}$. Por outro lado, o raio na cintura do feixe já é estabelecido pela expressão

$$w_0 = \frac{\lambda f}{\pi w_1} \quad (5.2)$$

onde f é a distância focal e w_1 é o raio do feixe colimado na superfície da lente que está focalizando o feixe gaussiano. Com esta expressão, o resultado anterior para a cintura do feixe, e uma vez que o raio do nosso feixe na lente é de $\simeq 0.9\text{ mm}$, obtemos que a lente a ser usada deve ter uma distância focal mínima de 5.6 cm .

Optamos por trabalhar com uma lente de 6.0 cm , o que resultou em intensidades de excitação da ordem de 810 MW/cm^2 em nossas amostras.

Um parâmetro que nos interessa conhecer é o número de pares elétron-buraco excitados em cada microcristalito. Para estimar este número devemos saber o número de microcristalitos existentes no volume excitado pelo feixe de bombeio. Uma vez que medimos a potência do feixe de bombeio, e o coeficiente de absorção linear das amostras, podemos estimar o número de fótons absorvidos e então o número de pares elétron-buraco por microcristalito.

Como utilizamos uma lente de distância focal de 6.0 cm , o raio do feixe de bombeio no ponto focal será de $w_0 \simeq 13\mu\text{m}$. Aproximamos a espessura das amostras pelo valor médio de $600\mu\text{m}$, e com isto o volume excitado uniformemente pelo bombeio é de $\simeq 3.2 \times 10^{-7}\text{ cm}^3$.

Agora teremos que fazer uma estimativa da densidade de microcristalitos nas amostras. Ocorre que como não temos fotografias de TEM das amostras, somos forçados a utilizar a aproximação de que cada microcristalito encontra-se a uma distância de cerca de 4 diâmetros dos microcristalitos mais próximos, em média. Esta aproximação baseia-se em medidas de TEM de amostras fabricadas anteriormente em laboratórios de nosso grupo, em condições semelhantes às atuais [13]. Assim, utilizando o raio médio de 3.3 nm para nossas amostras, chegamos a uma densidade de $[(4/3)\pi(4 \times 3.3\text{ nm})^3]^{-1} = 1.04 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$.

Como nossa energia por pulso é de 300 pJ , a 2 eV , e nossas amostras absorvem algo em torno de 40% dos fótons (coeficientes de absorção em torno de 12 cm^{-1} , menos a reflexão) chegamos ao resultado de que estamos criando apenas 1 par elétron-buraco em cada 100 microcristalitos a cada pulso de bombeio. Ou seja, o pulso de bombeio excita apenas 1% dos microcristalitos, ou no máximo 2% devido às aproximações realizadas para esta estimativa. Fica evidente então, a sensibilidade de detecção de técnicas como a de excitação-e-prova, que utilizam os benefícios de um sistema baseado em amplificadores "lock-in".

5.1.2 Recuperação da absorção

Apresentamos a seguir os resultados das medidas de recuperação da absorção, excitando e testando a transmissão das amostras em 2 eV .

Para a amostra 560-50 temos apenas um tempo rápido de recuperação, pois a partir de pouco mais de 1 ps de atraso relativo entre os pulsos de bombeio e prova a amostra já recuperou toda a absorção original. Por isso graficamos apenas a mudança de intensidade do pulso de prova transmitido, e o sinal de autocorrelação (que indica o atraso zero e a resolução temporal da medida) na figura 5.1(a). Em 5.1(b) graficamos o logaritmo natural do sinal graficado em (a) e fazemos um ajuste linear, de onde tiramos o tempo rápido de recuperação. A curva de ajuste numérico para o decaimento exponencial graficada em (a) utiliza este tempo rápido de decaimento como parâmetro fixo.

Para a amostra 560-90, temos a figura 5.2 dividida em quatro quadros. Em 5.2(a) graficamos a recuperação da absorção na escala de tempo longa (atrasos relativos de ps) juntamente com o sinal de autocorrelação. Em 5.2(b) graficamos o logaritmo natural desse sinal, e com um ajuste linear obtemos a componente lenta do tempo de recuperação da absorção. Para isto, excluimos a parte inicial da curva e utilizamos apenas os pontos medidos para atrasos temporais suficientemente longos, ou seja, a partir de onde notamos visualmente que o logaritmo do sinal está linear. De posse deste tempo longo (de 7.0 ps) passamos ao quadro 5.2(c) onde integramos o sinal de autocorrelação utilizando este tempo lento como constante de integração. Assim obtemos o "pedestal" que está graficado em linha tracejada, e ajustamos sua altura de modo que para tempos longos (vários ps) esta altura coincida com a componente longa graficada em 5.2(a). Em 5.2(d) subtraímos o pedestal do sinal medido com atrasos pequenos, na escala de 1500 fs . Resta então apenas a componente de tempo rápido, e graficamos então o logaritmo deste sinal resultante. Fazemos um ajuste linear e obtemos a componente rápida do tempo de recuperação da absorção (350 fs). Na figura 5.3(a) graficamos o sinal medido para atrasos longos (ps) com o sinal de autocorrelação, e mais um ajuste com dois decaimentos exponenciais utilizando os tempos obtidos pelos ajustes lineares anteriores. Em 5.3(b) fazemos o mesmo para a escala de atrasos relativos curtos (fs). Com isto mostramos como o sinal é bem reproduzido pelos tempos extraídos dos ajustes lineares.

Nas demais figuras repetimos os mesmos procedimentos, apenas com pequenas alterações para a amostra a amostra 580-170 cuja componente rápida não é resolvida pelo pulso do CPM nesta medida.

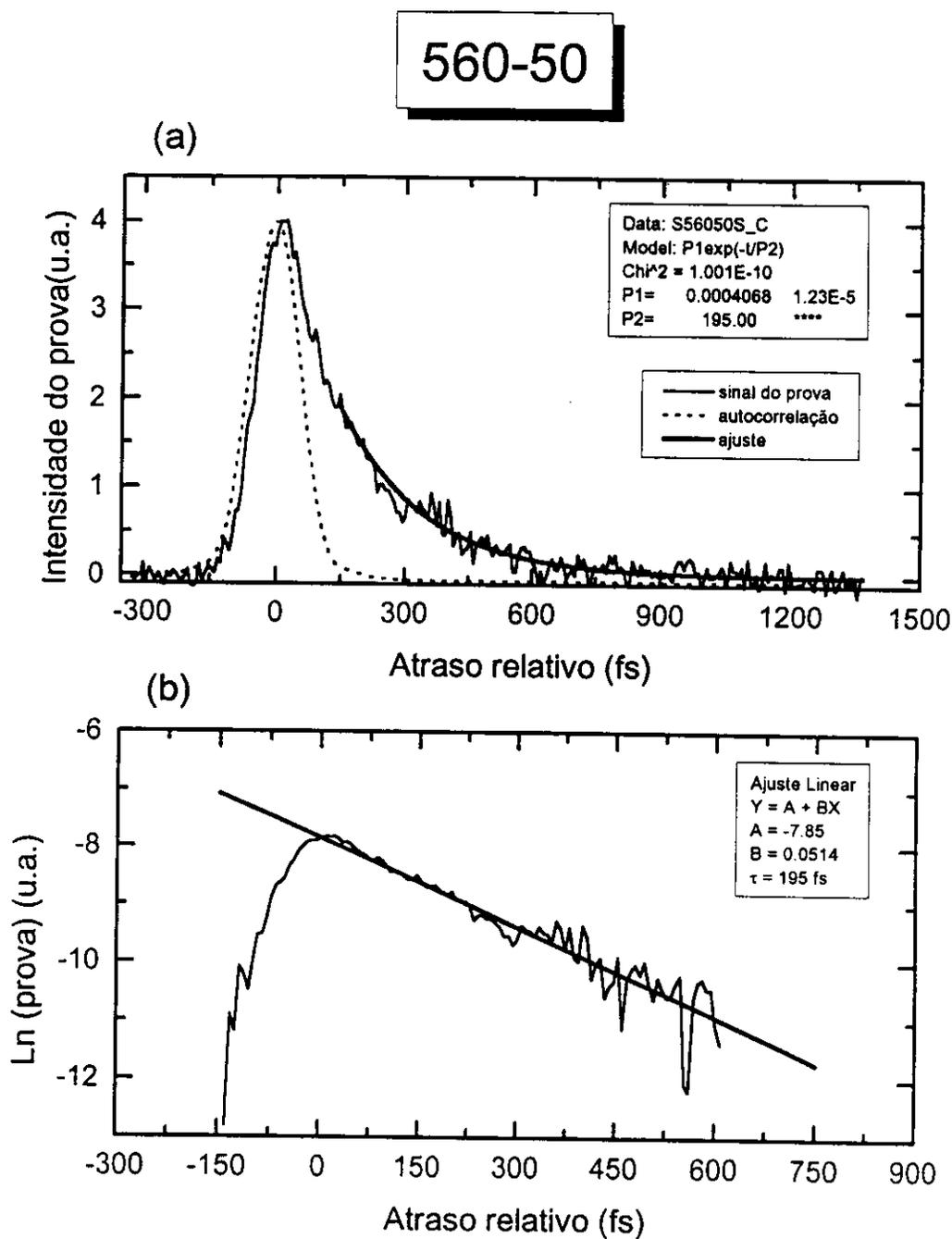


Figura 5.1: Medidas da relaxação temporal na amostra 560-50. (a) decaimento rápido com ajuste por uma exponencial. (b) logaritmo natural do decaimento rápido com ajuste linear.

560-90

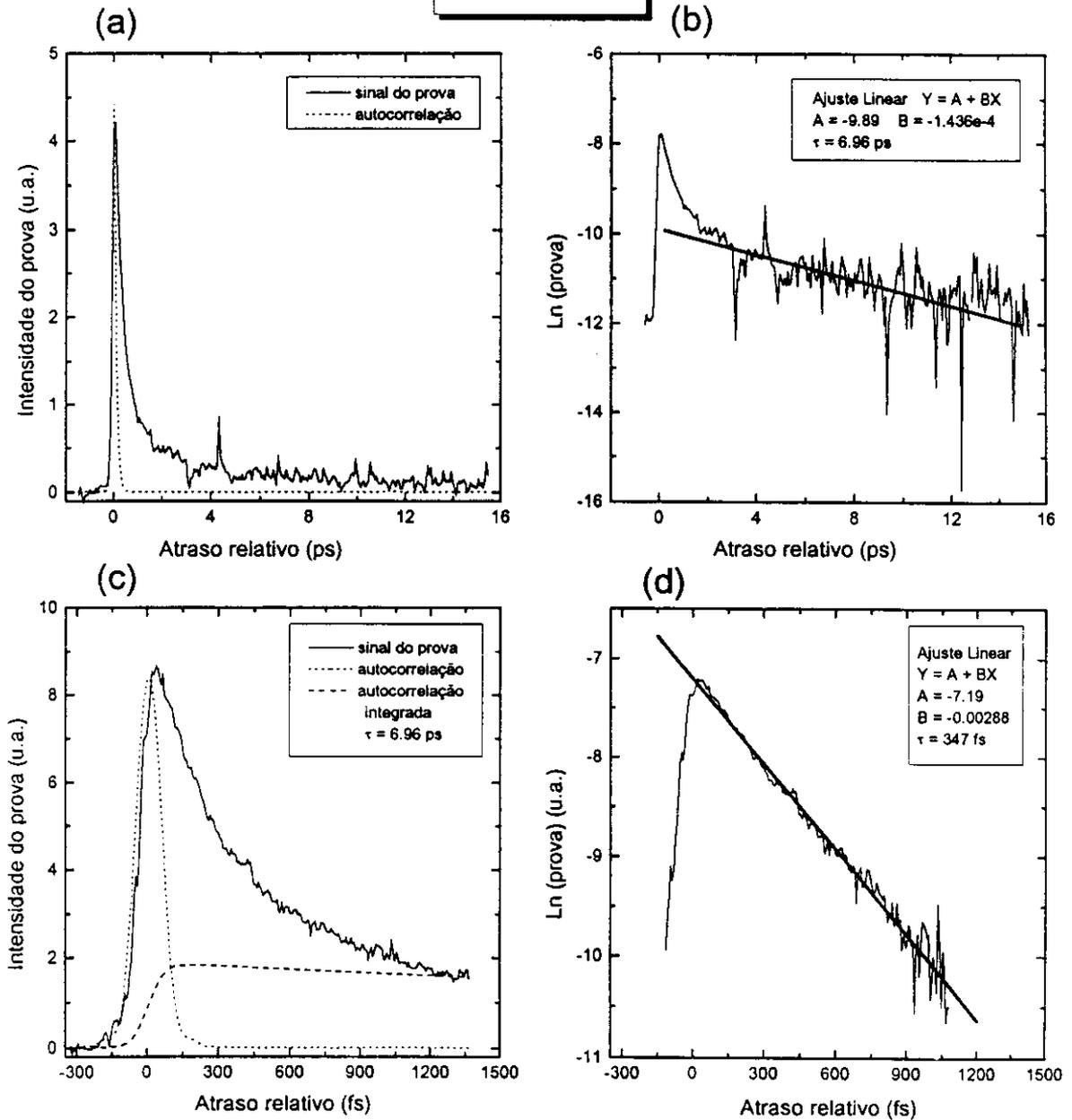


Figura 5.2: Medidas da relaxação temporal na amostra 560-90. (a) decaimento lento. (b) logaritmo natural do decaimento lento e ajuste linear. (c) decaimento rápido e integração da autocorrelação com a constante de tempo longa. (d) logaritmo natural do decaimento rápido e ajuste linear.

560-90

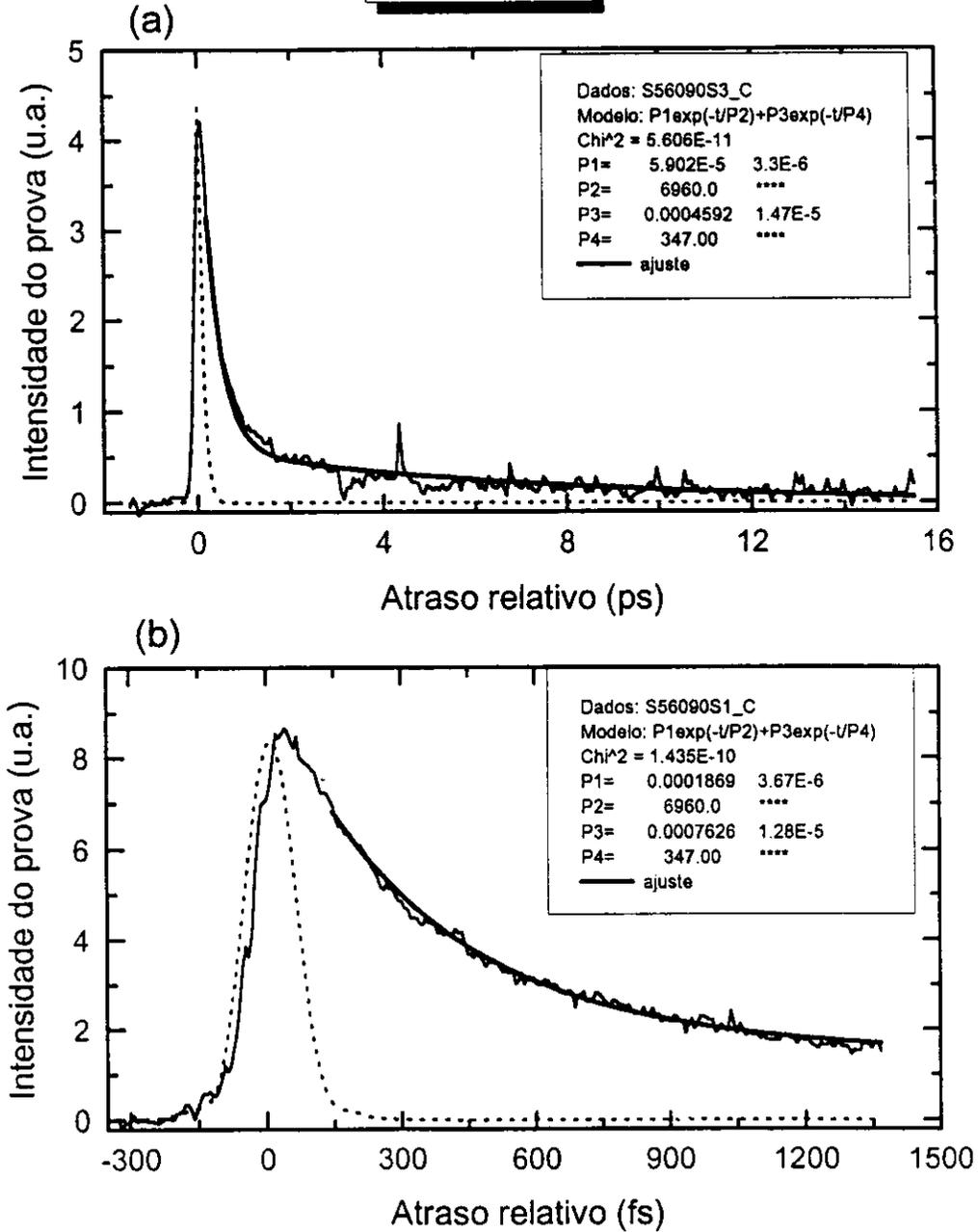


Figura 5.3: Medidas da relaxação temporal na amostra 560-90 com ajuste de dois decaimentos exponenciais. (a) decaimento rápido. (b) decaimento lento.

560-180

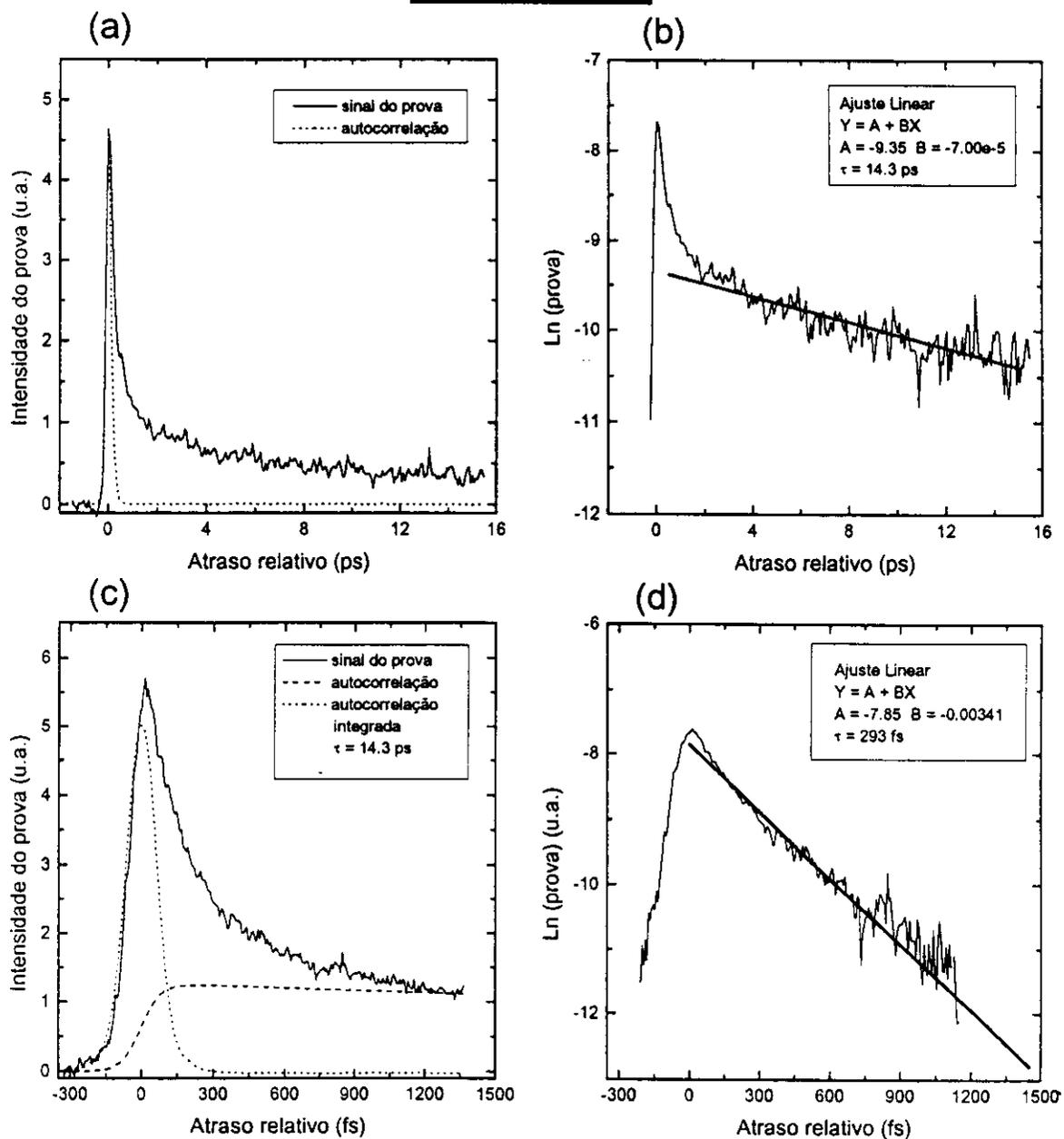


Figura 5.4: Medidas da relaxação temporal na amostra 560-180. (a) decaimento lento. (b) logaritmo natural do decaimento lento e ajuste linear. (c) decaimento rápido e integração da autocorrelação com a constante de tempo longa. (d) logaritmo natural do decaimento rápido e ajuste linear.

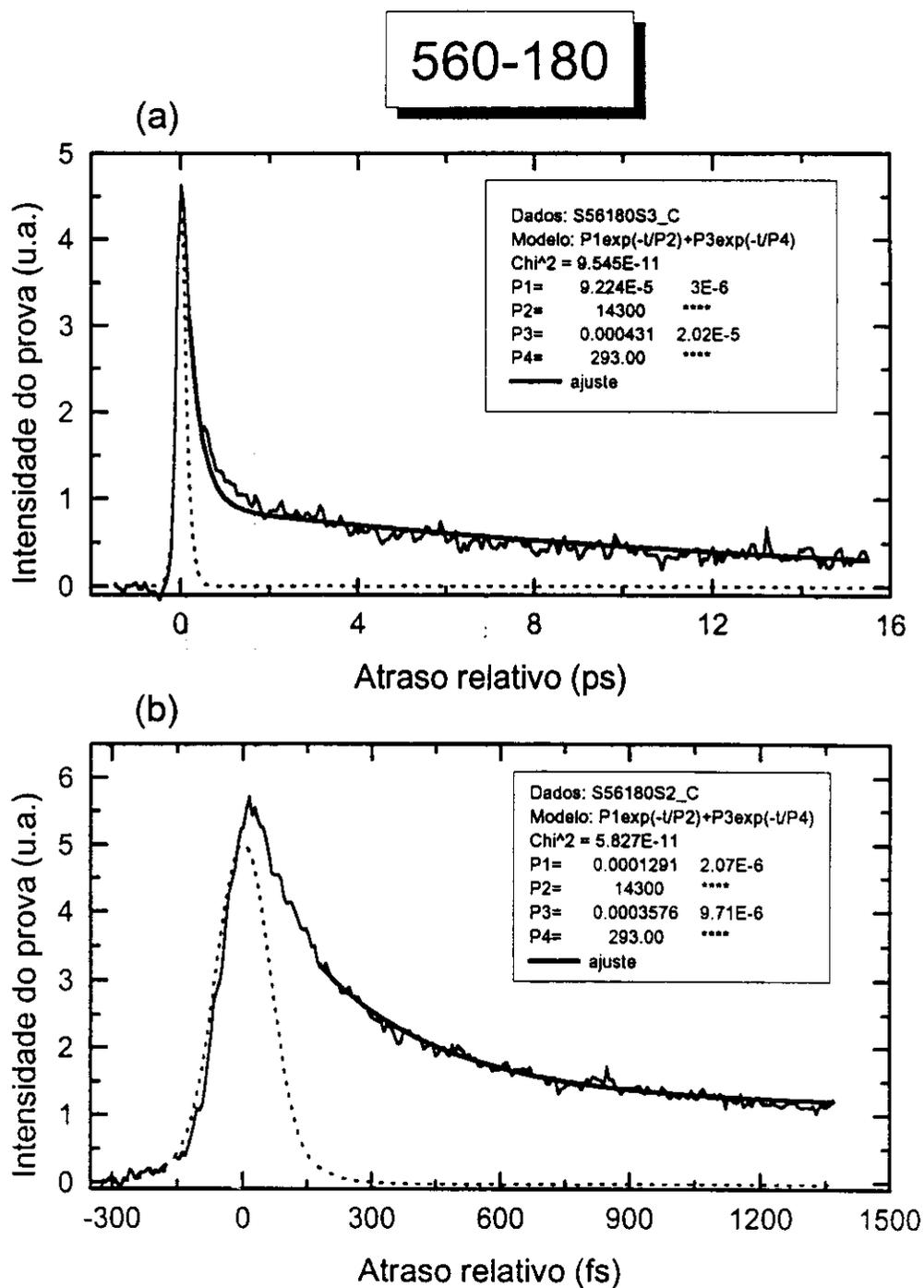


Figura 5.5: Medidas da relaxação temporal na amostra 560-180 com ajuste de dois decaimentos exponenciais. (a) decaimento rápido. (b) decaimento lento.

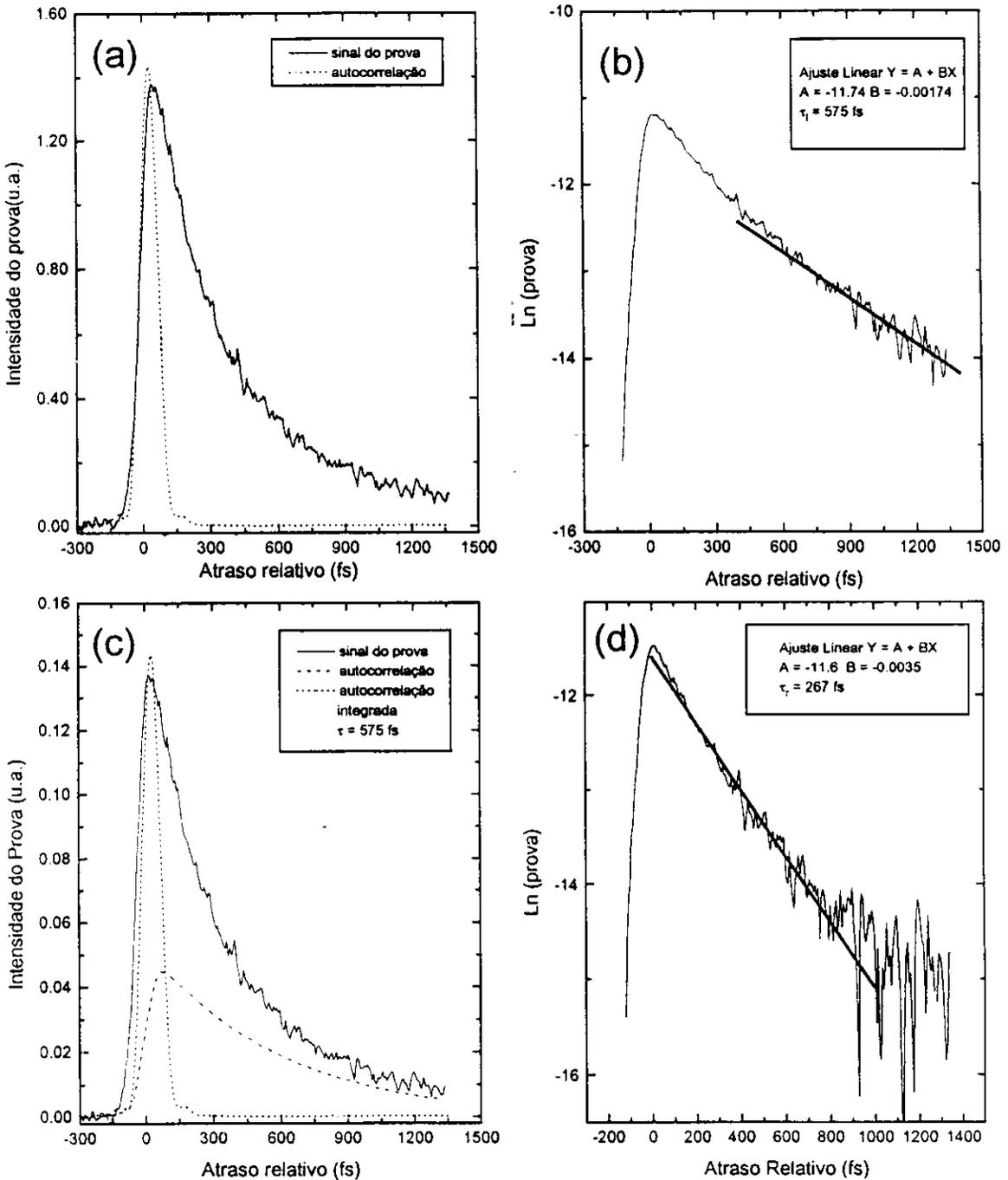


Figura 5.6: Medidas da relaxação temporal na amostra 580-25. (a) sinal do decaimento na escala mais curta e sinal da autocorrelação. (b) logaritmo natural do sinal e ajuste linear da componente de tempos longos. (c) mesmo que (a) com a adição da autocorrelação integrada com a componente de tempos longos. (d) logaritmo natural do sinal de decaimento sem a componente lenta e ajuste linear.

580-25

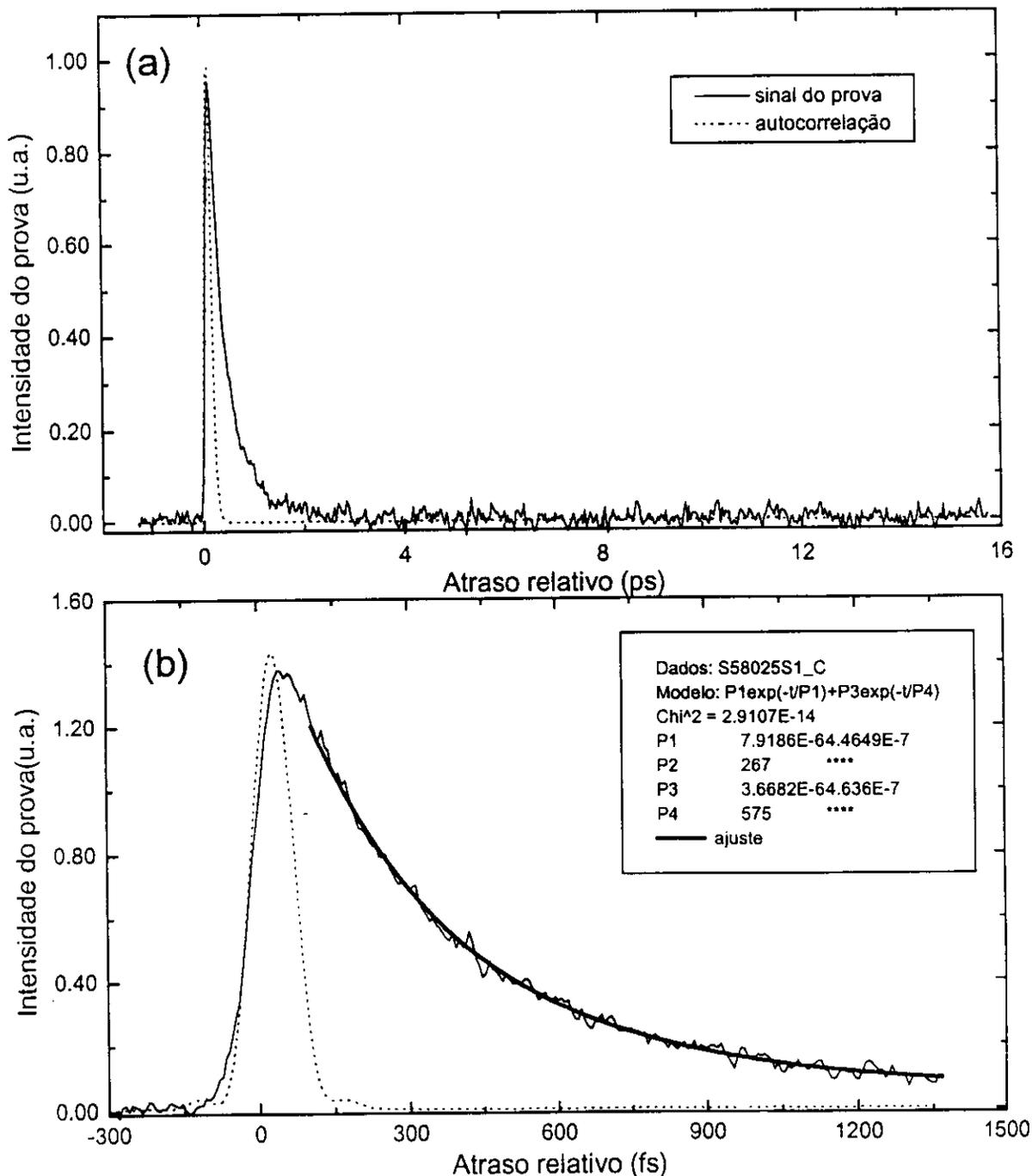


Figura 5.7: Medidas da relaxação temporal na amostra 580-25. (a) decaimento para atrasos relativos longos (ps), mostrando a recuperação total da absorção. (b) decaimento para atrasos relativos curtos (fs), com o ajuste por dois decaimentos exponenciais com as constantes de tempo dos ajuste lineares da figura anterior.

580-50

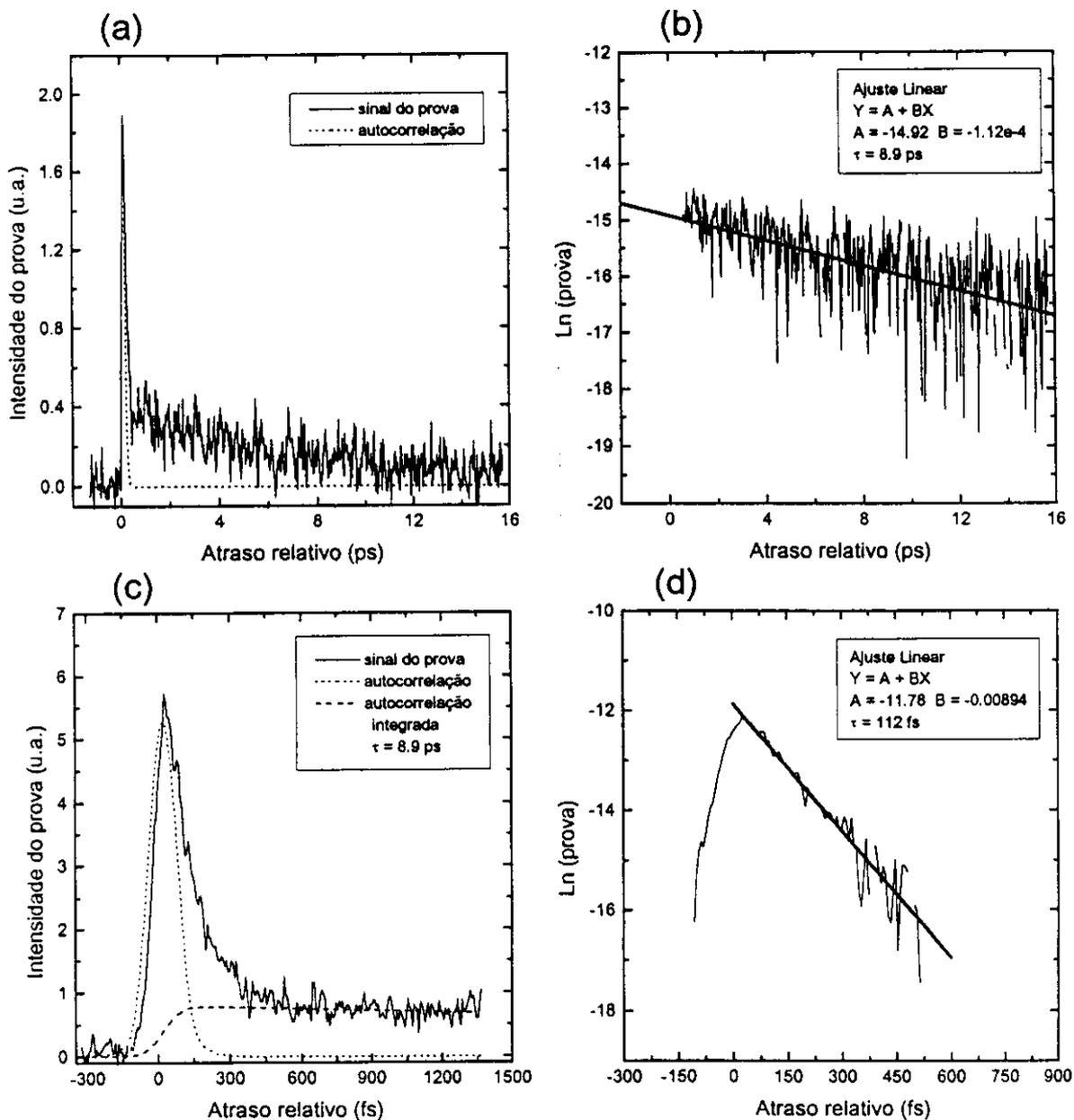


Figura 5.8: Medidas da relaxação temporal na amostra 580-50. (a) decaimento lento. (b) logaritmo natural do decaimento lento e ajuste linear. (c) decaimento rápido e integração da autocorrelação com a constante de tempo longa. (d) logaritmo natural do decaimento rápido e ajuste linear.

580-50

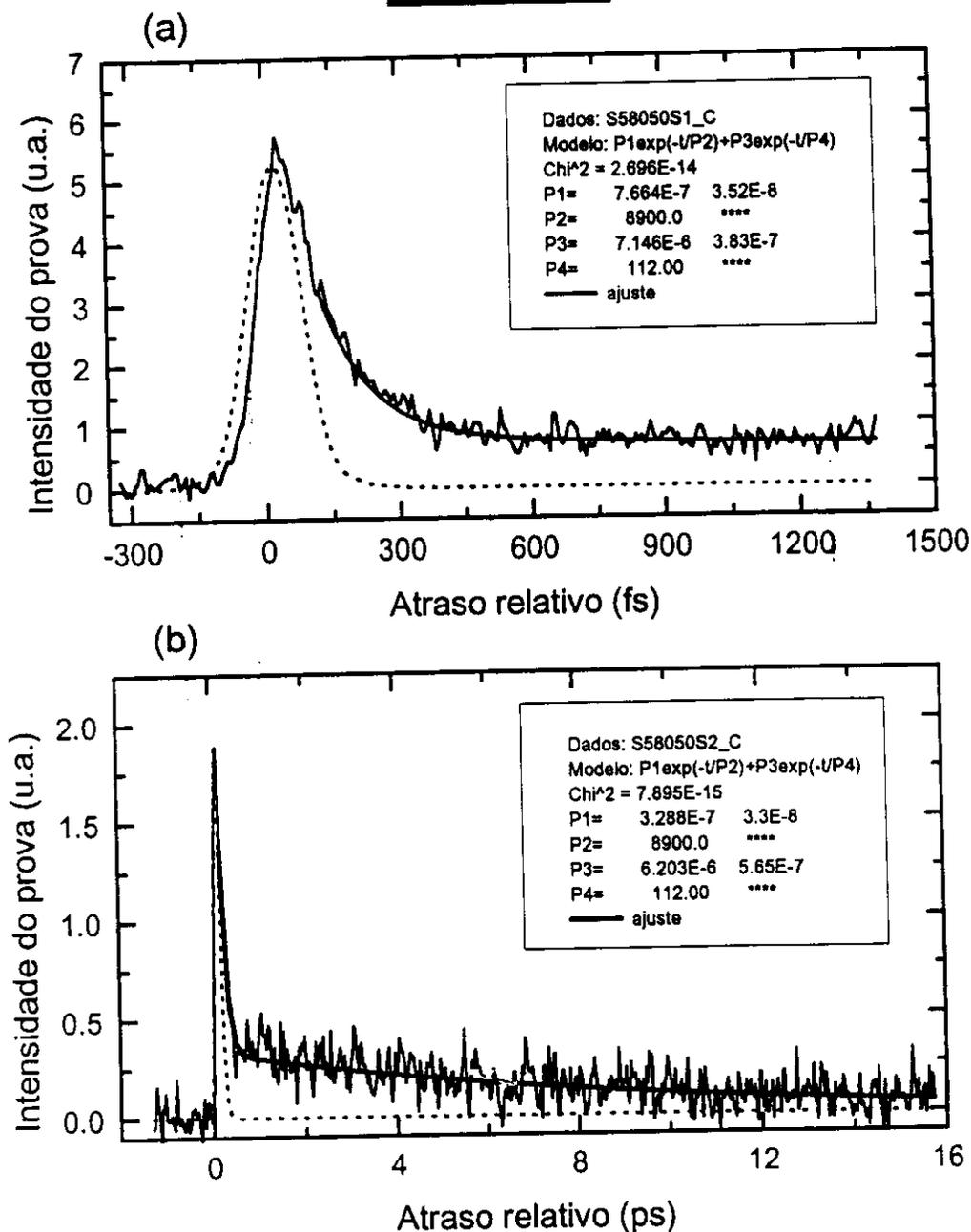


Figura 5.9: Medidas da relaxação temporal na amostra 580-50 com ajuste de dois decaimentos exponenciais. (a) decaimento rápido. (b) decaimento lento.

580-95

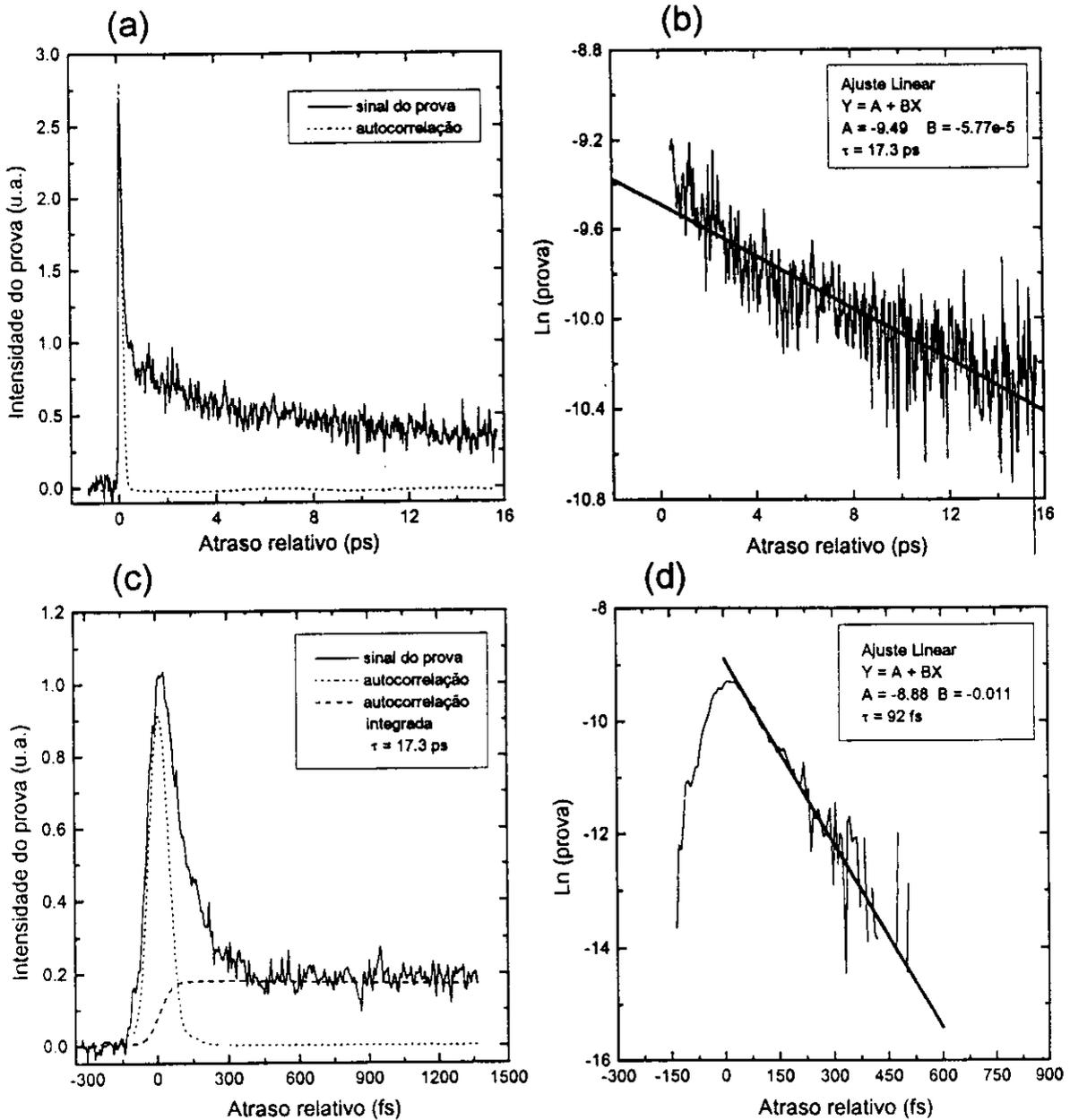


Figura 5.10: Medidas da relaxação temporal na amostra 580-95. (a) decaimento lento. (b) logaritmo natural do decaimento lento e ajuste linear. (c) decaimento rápido e integração da autocorrelação com a constante de tempo longa. (d) logaritmo natural do decaimento rápido e ajuste linear.

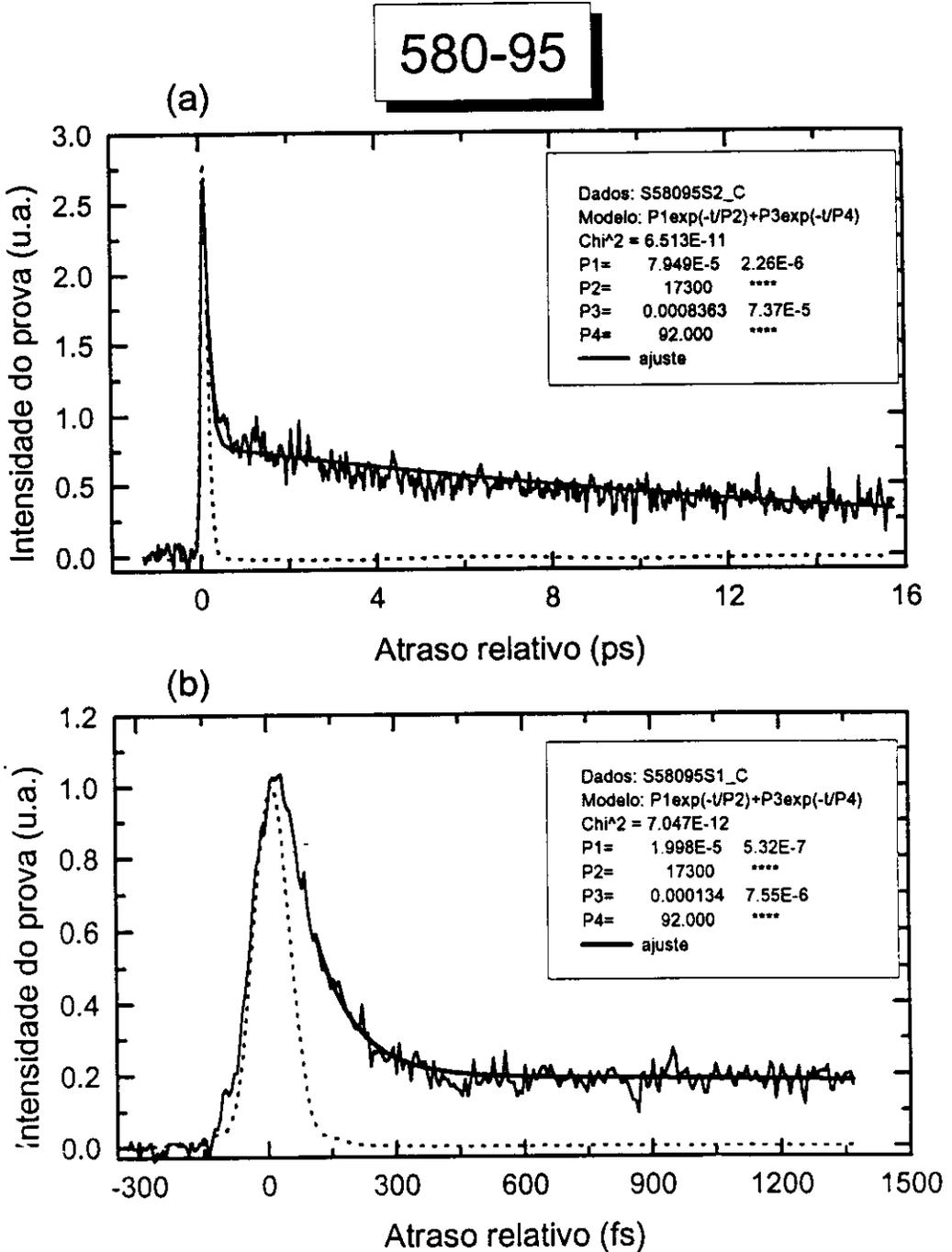


Figura 5.11: Medidas da relaxação temporal na amostra 580-95 com ajuste de dois decaimentos exponenciais. (a) decaimento rápido, (b) decaimento lento.

580-170

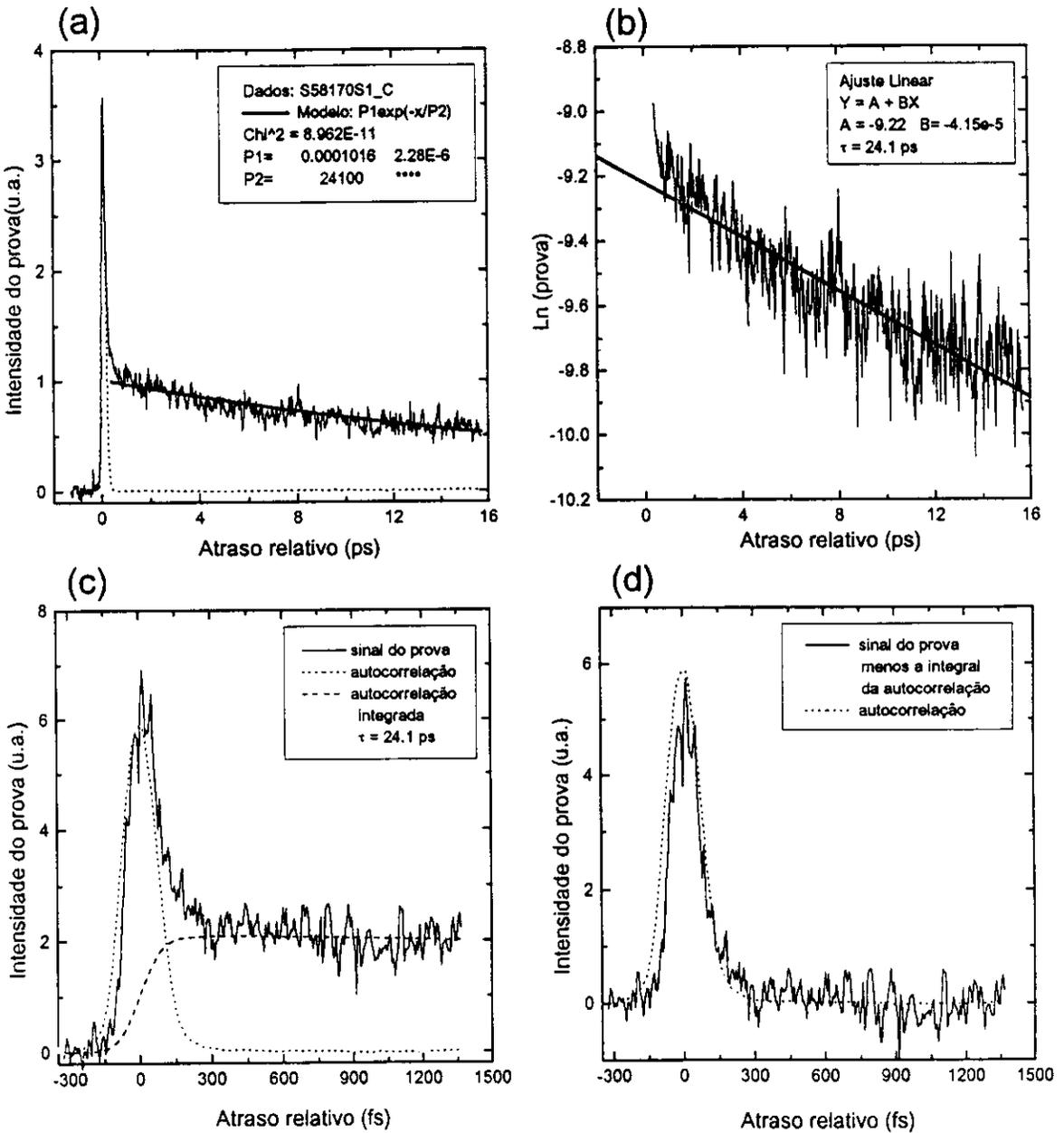


Figura 5.12: Medidas da relaxação temporal na amostra 580-170. (a) decaimento lento. (b) logaritmo natural do decaimento lento e ajuste linear. (c) decaimento rápido e integração da autocorrelação com a constante de tempo longa. (d) logaritmo natural do decaimento rápido e ajuste linear.

5.2 Discussão dos Resultados

O primeiro passo para compreendermos as medidas de relaxação ultra-rápida em nossas amostras, é a determinação de quais os níveis excitados pelo pulso de bombeio do CPM, e envolvidos nas transições testadas em 2.0 eV . Ou seja, quais as energias destes níveis e suas posições nos espectros dos microcristalitos. Por isso apresentamos nas tabelas 5.2 e 5.3 os tempos de recuperação da absorção das amostras acompanhados pelas energias das duas primeiras transições confinadas nos microcristalitos, $1S_e - 1S_b$ e $1P_e - 1P_b$. Ao lado anotamos a dessintonia (“detuning”) do pulso laser CPM em relação às energias destas duas transições, que chamaremos de δ_{1S} e δ_{1P} respectivamente. As tabelas estão na página ao lado da figura 5.15 onde esquematizamos os níveis de energia para as amostras 580-25 a 580-170.

5.2.1 Energia da transição 1P

Na seção 3.4 as energias das transições $1S_e - 1S_b$ foram obtidas a partir dos espectros de absorção. Assumimos o modelo proposto por Brus e estimamos os raios médios dos microcristalitos para cada amostra. Agora, utilizando estes raios médios calculamos as energias da segunda transição confinada, $1P_e - 1P_b$.

Para esta transição temos que elétron e buraco tem uma função envelope caracterizada pelo momento angular $L = 1$ no modelo de Brus. Portanto utilizamos na expressão 2.29 o valor 4.49 no lugar de 3.14, pois esta é a raiz para a função de Bessel com este momento.

Tabela 5.1: Raios médios dos microcristalitos e energias correspondentes para os dois primeiros níveis confinados de elétrons e buracos. Para obter as energias das transições a 300 K somamos $E_g = 1.5 \text{ eV}$ e subtraímos o termo de interação Coulombiana.

Amostra	Raio (nm)	$1S_b$ (meV)	$1P_b$ (meV)	$1S_e$ (meV)	$1P_e$ (meV)
560-50	2.5	150	300	600	1200
560-90	2.8	120	240	480	970
580-25	3.0	100	210	440	840
560-180	3.3	90	180	340	700
580-50	3.5	80	160	300	620
580-95	3.8	60	130	260	530
580-170	4.2	50	110	210	430

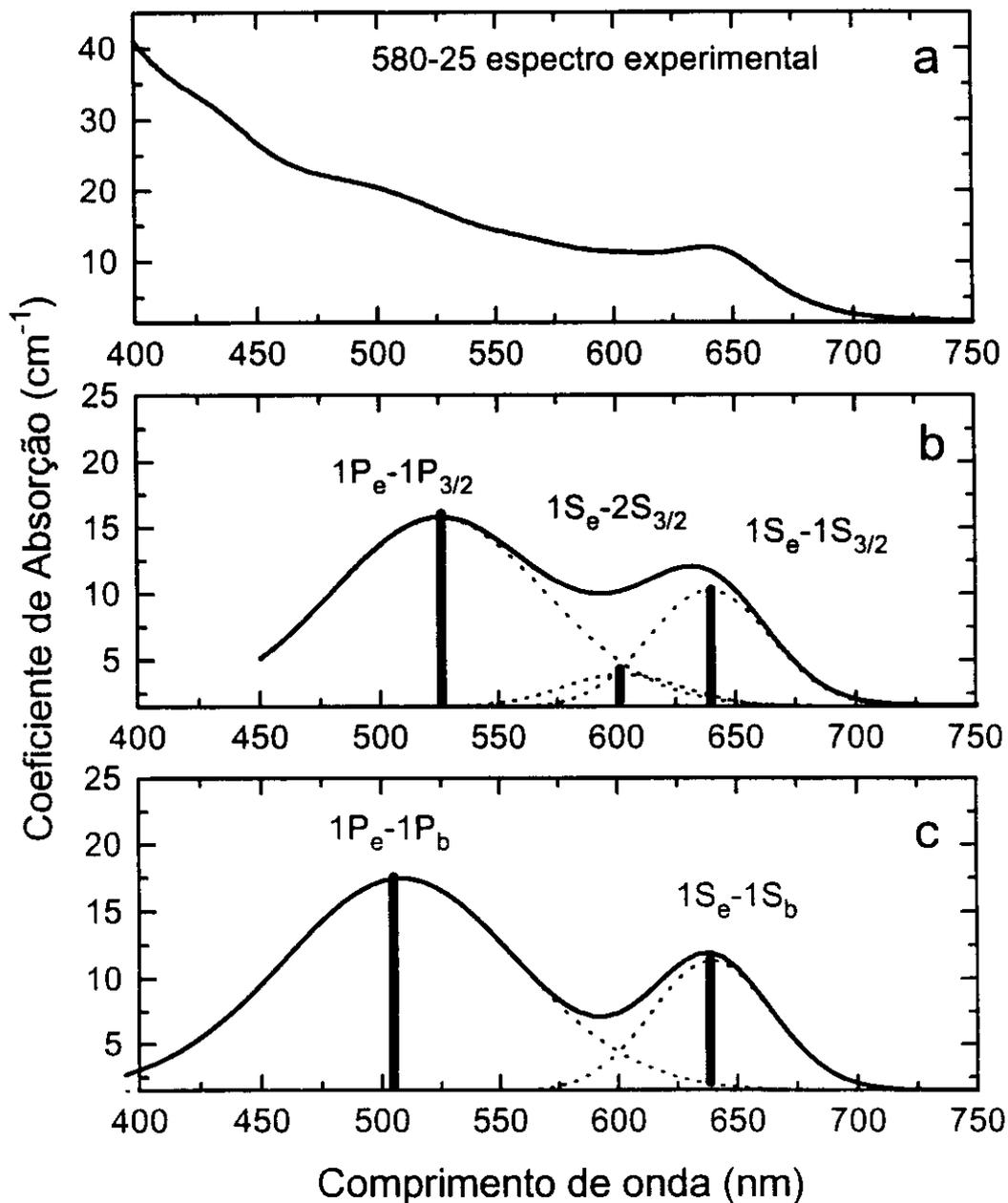


Figura 5.13: Ajuste do espectro de absorção experimental (a) da amostra 580-25 por distribuições gaussianas dos raios dos microcristalitos, centradas nas energias das primeiras transições estimadas através do modelo esférico (b) e do modelo de Brus (c).

Na figura 5.13 graficamos um ajuste do espectro de absorção experimental (a) para a amostra 580-25 usando as posições calculadas para a segunda transição, $1P_e - 1P_b$ de acordo com o modelo de Brus (c). Observamos que os resultados prevem muito bem as estruturas no espectro de absorção. Para energias maiores as transições vão se acumulando e temos a subida rápida em direção ao ultra-violeta. No quadro (b) graficamos as previsões do modelo esférico. Podemos observar que a previsão do modelo esférico para as bandas de valência leva a um ajuste melhor da parte inicial do espectro de absorção. Isto se deve principalmente ao surgimento de uma transição intermediária entre $1S_e - 1S_{3/2}$ e $1P_e - 1P_{3/2}$, $1S_e - 2S_{3/2}$, menos intensa e que corrige o vale mais pronunciado que esperaríamos das transições no modelo de Brus. No entanto esta diferença entre os dois modelos não altera os resultados de nossa análise a seguir, onde utilizamos as estimativas do modelo de Brus.

Tabela 5.2: Tempos de recuperação da absorção, raios médios dos microcristalitos, energias das duas primeiras transições e suas dessintonias para com o pulso do laser CPM, todas em eV, nas amostras de vidros dopados com CdTe tratadas a 580 °C.

Amostra	Raio (nm)	τ_r (fs)	τ_l (ps)	$1S_e - 1S_b$	δ_{1S}	$1P_e - 1P_b$	δ_{1P}
580-25	3.0	270	580 (fs)	1.95	+0.05	2.45	-0.45
580-50	3.5	110	8.9	1.80	+0.20	2.20	-0.20
2580-95	3.8	90	17.3	1.75	+0.25	2.10	-0.10
580-170	4.2	-	24.1	1.70	+0.30	2.00	0.00

Tabela 5.3: Tempos de recuperação da absorção, raios médios dos microcristalitos, energias das duas primeiras transições e suas dessintonias para com o pulso do laser CPM, todas em eV, nas amostras de vidros dopados com CdTe tratadas a 560 °C.

Amostra	Raio (nm)	τ_r (fs)	τ_l (ps)	$1S_e - 1S_b$	δ_{1S}	$1P_e - 1P_b$	δ_{1P}
560-50	2.5	200	-	2.15	-0.15	2.90	-0.90
560-90	2.8	350	6.96	2.00	+0.00	2.60	-0.60
560-180	3.3	290	14.3	1.85	+0.15	2.30	-0.30

Na tabela 5.1 indicamos os valores de energia dos níveis confinados de elétrons ($1S_e, 1P_e$) e buracos ($1S_b, 1P_b$). As transições são obtidas pela expressão 2.29 que é composta pela soma das contribuições de elétrons e buracos ao valor de energia do "gap" (E_g), com a subtração do termo de interação Coulombiana.

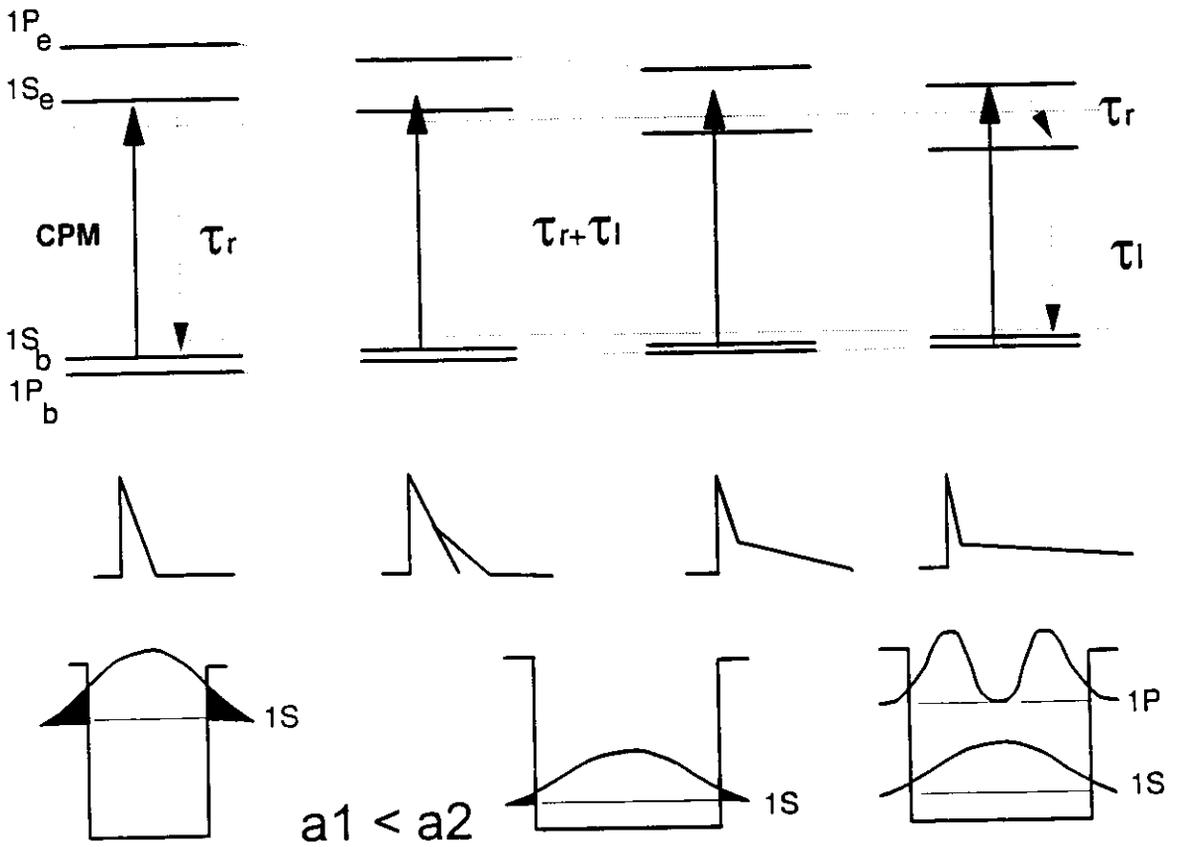


Figura 5.14: Esquema para as transições $1S_e - 1S_b$ e $1P_e - 1P_b$ na amostra 560-50, e nas amostras tratadas a 580°C , em conjunto com o tipo de sinal de excitação-e-prova e as autofunções no microcristalito.

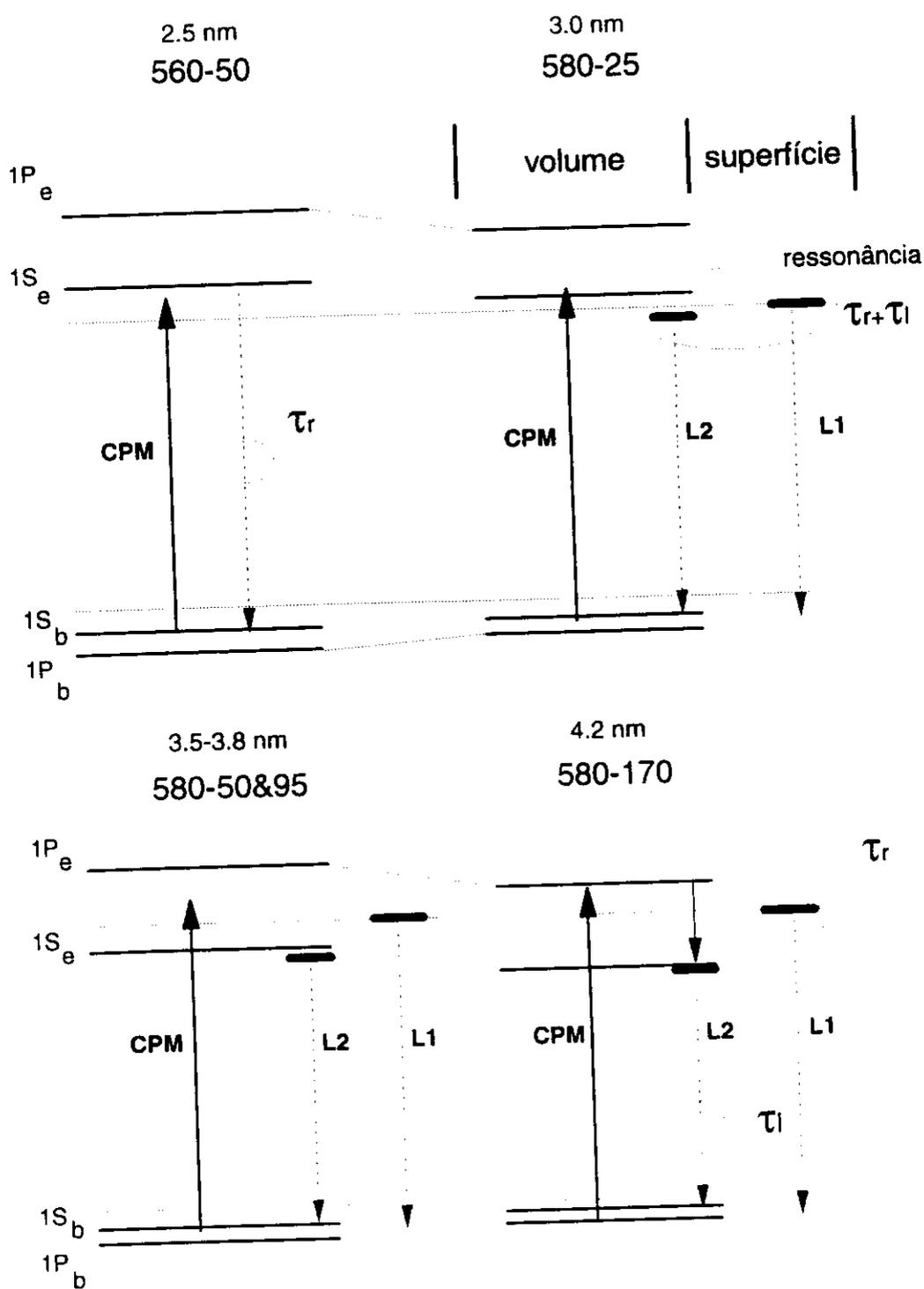


Figura 5.15: Esquema para as transições $1S_e - 1S_b$ e $1P_e - 1P_b$ na amostra 560-50, e nas amostras tratadas a 580 °C com a adição dos estados de luminescência L1 e L2 medidos a 2 K.

Com estes valores montamos as figuras 5.14 e 5.15, onde esquematizamos as posições dos níveis confinados nas amostras tratadas a 580 °C (e 50 minutos a 560 °C) em relação à energia de nosso pulso laser de excitação-e-prova. As transições $1S_e - 1S_b$ e $1P_e - 1P_b$ foram estimadas para o valor de E_g a temperatura ambiente (1.5 eV), para que pudéssemos compará-las com a energia do CPM. Na figura 5.14 esquematizamos como os tempos rápido e lento de recuperação da absorção estão relacionados ao espalhamento do estado de maior energia 1P para os estados de menor energia 1S, e à captura do portador no estado 1S pela superfície do microcristalito devido à penetração da função de onda na barreira. Discutiremos estes pontos a seguir. Na figura 5.15 complicamos um pouco mais o sistema de níveis de energia adicionando a posição dos níveis responsáveis pelas linhas de emissão na luminescência L1 e L2, nas medidas realizadas a 2 K. Esta posição dos níveis de luminescência L1 e L2 foi determinada na seção 3.6, onde também discutimos suas origens.

5.2.2 Modelo Fenomenológico

Separamos nossos resultados em duas tabelas, 5.2 e 5.3, uma para as amostras tratadas a 560 °C e outra para 580 °C. Com este procedimento tentamos tornar mais clara a nossa argumentação. Analisamos inicialmente os resultados para as amostras tratadas a 580 °C, tabela 5.2, pois para estas amostras contamos com uma caracterização mais completa graças à luminescência CW.

Esquema de níveis

Podemos observar que o raio estimado para os microcristalitos, os tempos de recuperação da absorção e as dessintonias do pulso de bombeio estão fortemente correlacionados.

Nas figuras 3.1 e 3.2 da seção 3.3, podemos observar a posição do espectro do laser CPM em relação ao espectro de absorção de nossas amostras, e certificar-nos desta maneira se estamos ressonantes com alguma transição da amostra ou não.

Como os pulsos do CPM tem um valor fixo de energia, 2 eV, e as posições das transições entre os estados confinados $1S_e - 1S_b$ e $1P_e - 1P_b$ variam com o raio do microcristalito, as dessintonias δ_S e δ_P mudam. Notamos que a dessintonia para a transição $1S_e - 1S_b$ aumenta com o aumento do raio do microcristalito, enquanto que para a transição $1P_e - 1P_b$ a dessintonia diminui. Portanto, ao passarmos da amostra 580-25 para a amostra 580-170 estamos indo de uma ressonância da energia do pulso

laser do CPM com a primeira transição confinada $1S_e - 1S_b$ para uma ressonância com a segunda transição confinada $1P_e - 1P_b$.

Na figura 5.15 graficamos também os níveis associados às emissões L1 e L2, e com um traço mais espesso para indicar o acoplamento com fônons e consequente perda de energia na emissão. As transições $1S_e - 1S_b$ e $1P_e - 1P_b$ foram esquematizadas a 300 K utilizando $E_g = 1.5 \text{ eV}$, e para as posições de L1 e L2 utilizamos os valores do ajuste por duas gaussianas a 2 K pois o excesso de 110 meV de $E_g = 1.61 \text{ eV}$ é aproximadamente a quantia perdida na emissão radiativa pela emissão de fônons, com uma intensidade de acoplamento caracterizada pela constante de Huang-Ryss S. Por isso, a posição de L1 e L2 nestes esquemas indicam a posição dos níveis responsáveis pelas emissões e não as energias das linhas de emissão (emissão de um fóton mais fônons). Não utilizamos os espectros de luminescência medidos a 300 K pois o aumento da interação com os fônons para esta temperatura, e a perda de eficiência de emissão resultam em espectros em que temos dificuldades para obter um bom ajuste com duas gaussianas, uma vez que os espectros parecem conter apenas um pico de emissão.

Assim, os níveis associados aos picos de luminescência L1 e L2 são importantes numa análise em conjunto com as transições $1S_e - 1S_b$ e $1P_e - 1P_b$, obtidas a partir dos espectros de absorção, pois indicam estados de energia menor que a do pulso laser CPM e portanto para onde os portadores deverão relaxar numa primeira etapa.

Na figura 5.15 graficamos também o esquema de níveis de energia para a medida da amostra 560-50. Nesta amostra o CPM tem energia menor que a do primeiro autoestado confinado. Por isto, estamos excitando apenas os microcristalitos com raio maior na amostra ou aqueles para os quais o CPM está dentro da largura de linha homogênea de absorção da primeira transição, como indicamos na figura 5.16. Não temos medidas de luminescência para as amostras tratadas a 560 °C, mas pelos resultados anteriores podemos esperar que o nível associado a L1 esteja mais distante do estado $1S$ nesta amostra do que na amostra 580-25.

Tempos de relaxação

Observamos que com o aumento do raio dos microcristalitos temos uma diminuição da componente rápida de recuperação, τ_r (fs), que cai de 270 fs para ≤ 80 fs (largura do pulso CPM, medida não resolvida). Já a componente lenta, τ_l (ps), aumenta juntamente com o aumento do raio indo de cerca de 0.6 ps para 24.1 ps.

A partir destes esquemas para os níveis de energia propomos que nas amostras

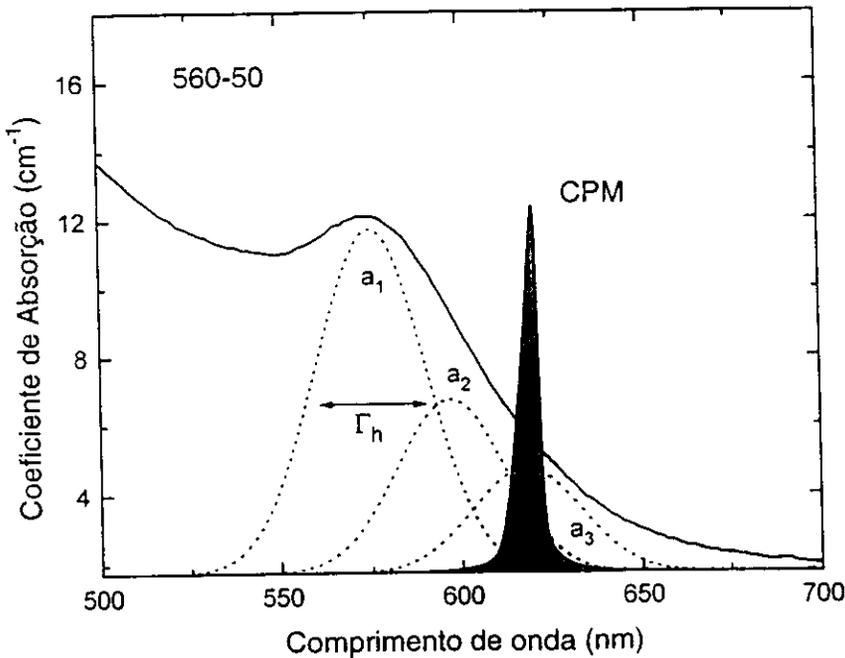


Figura 5.16: Esquema da excitação na amostra 560-50, com contribuições inhomogênea e homogênea para a absorção.

580-50, 580-95 e 580-170, a componente mais longa dos tempos de recuperação da absorção é devida à recombinação da transição $1S_e - 1S_b$. Já a componente de tempos mais curtos é devida a uma relaxação rápida a partir dos estados excitados para estados de menor energia disponíveis.

Isto fica mais claro olhando o esquema da amostra 580-170. Aqui atribuímos a componente rápida do tempo de recuperação da absorção ao decaimento do estado excitado opticamente $1P_e - 1P_b$ para os dois estados de menor energia disponíveis, uma fração para o estado responsável pela emissão L1 e outra parte para o estado $1S_e - 1S_b$, que é responsável por L2.

Atribuiremos o tempo longo observado em nossas medidas à recombinação do par elétron-buraco no estado $1S$ via captura pela superfície do microcristalito. Devido à natureza da interface dos microcristalitos, um final abrupto da rede cristalina e início da matriz vítrea, devemos ter um grande número de defeitos devido a ligações abertas. Os portadores são capturados em defeitos superficiais e recombinaem não radiativamente ou então quasi ressonantes com o autoestado $1S$ e radiativamente (L2). Assumiremos então que os defeitos em nosso material são quase que exclusivamente devidos à superfície [38].

A taxa de relaxação por defeitos de um portador é diretamente proporcional à

densidade volumétrica de defeitos. Imaginemos que nossos defeitos estão em grande parte na superfície do microcristalito, com uma certa densidade superficial (x ligações abertas por cm^2). Assim, o número de defeitos na superfície do microcristalito será $N_S \propto a^2$, ou seja, crescerá com o aumento da superfície. Já o volume de nosso microcristalito cresce com a^3 , volume este onde as autofunções se estendem tendendo a ir até a superfície, uma vez que temos em nossas amostras $a < a_{ex}$. Portanto a densidade total de defeitos no microcristalito será proporcional a razão entre o número de defeitos na superfície e o volume total do microcristalito. Isto resulta em que densidade de defeitos em nossos microcristalitos será proporcional a a^{-1} , e quanto maior o raio do microcristalito menor será a densidade total de defeitos. Se a densidade de defeitos é menor a taxa de recombinação será menor também, e como os tempos de recombinação são dados pelo inverso da taxa de recombinação temos que o tempo de recombinação aumentará com o aumento do raio do microcristalito.

Temos então que nas dimensões em que estamos trabalhando, a superfície é muito importante na recombinação e principalmente a razão superfície/volume. Quanto maior é o raio menor é esta razão, e assim menor é a taxa de captura pela superfície. Como para um microcristalito esférico esta razão vai com $1/a$ e a taxa de captura reflete $1/\tau$, devemos esperar um comportamento linear da componente lenta com o raio ($\tau_l \times a$) e isto é o que apresentamos na figura 5.17 onde graficamos a componente lenta do tempo de recuperação da absorção em função do raio do microcristalito. É claro que se o material continuar crescendo os defeitos de origem volumétrica começarão a aumentar sua participação no processo e teremos como limite o tempo de recombinação característico do material "bulk", pois estando longe da superfície sua influência pode ser desprezada.

A componente rápida de decaimento, τ_r , tem duas contribuições. A primeira é do decaimento dos estados $1P$ para os estados $1S$, onde a tempo é ultracurto pois estamos tratando de dois estados com autofunções que ocupam todo o volume do microcristalito ($a < a_{ex}$), e portanto tem uma probabilidade de transição maior do que a transição dos estados $1S$ para a superfície do microcristalito. A segunda contribuição é devida a transição dos estados $1P$ para os defeitos da superfície que também se dá com um tempo ultracurto pois suas autofunções estão mais estendidas até a proximidade da superfície do que uma autofunção do tipo S . Esta componente rápida fica então associada ao decaimento de níveis mais altos para estados de menor energia.

Já para a amostra 580-25 não temos excitação do estado $1P$, pois estamos

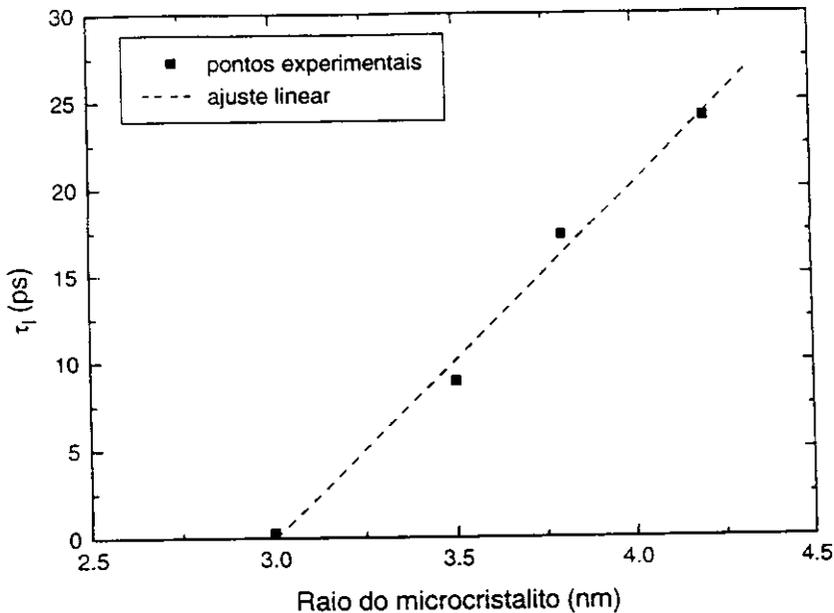


Figura 5.17: Componente lenta da recuperação da absorção em função dos raios médios dos microcristalitos nas amostras tratadas a 580 °C.

ressonantes apenas com a transição $1S_e - 1S_b$. Aqui a recuperação total da absorção com constantes de tempo tão rápidas (270 e 580 f_s) se deve a uma forte interação com a superfície do microcristalito.

Acreditamos que a componente rápida da amostra 580-25, 270 f_s , seria a única responsável pela desocupação do estado $1S$ para a superfície se não tivéssemos uma ressonância entre as emissões L1 e L2. O que vemos é que esta é a única das amostras em que o nível responsável pela emissão L1 tem uma energia menor que a autoenergia do par elétron-buraco no autoestado $1S$, mas muito próxima. Por isso, associamos esta componente rápida de 270 f_s , ao decaimento do autoestado $1S$ para o nível L1 seguido de um efeito de ressonância com o tempo longo de 580 f_s característico do nível L1. Portanto temos nesta amostra uma ressonância entre o estado associado a superfície e o autoestado $1S$ associado ao volume do microcristalito. Na figura 5.17 utilizamos para a amostra 580-25 a componente rápida do tempo de recuperação.

Cabe aqui esclarecer a diferença entre este estado associado à superfície e a captura de portadores pela superfície responsável pelo tempo lento τ_l . A captura dos portadores, ou localização na superfície, segue a mudança de posição da transição $1S_e - 1S_b$ característica do volume. Assim acreditamos que a luminescência L2 é

devida em parte à recombinação direta do par elétron-buraco no volume do microcristalito, e em parte a um decaimento para um estado localizado na superfície do microcristalito cuja origem poderia ser uma ligação atômica aberta por exemplo. Por isto a linha L2 sempre segue a energia da absorção $1S_e - 1S_b$ deslocada apenas por uma perda de poucos fônons ópticos. Já o estado de superfície associado à emissão L1 não acompanha esta mudança com o raio do microcristalito, mantendo-se em energias maiores que esta transição a não ser para a amostra 580-25. Acreditamos que este estado é delocalizado, extendendo-se sobre toda a superfície do microcristalito por vários átomos (por exemplo em todos os Te^{-2}).

Nesta amostra a posição de L1, $1.90 eV$, é muito próxima da transição $1S_e - 1S_b$, $1.95 eV$, o que é pouco mais que a energia térmica a $300 K$, $\simeq 26 meV$, ou o fônon longitudinal óptico do CdTe, $\hbar\omega_{LO} = 21 meV$. Por isso acreditamos que nesta ressonância entre a transição e L1, pode haver uma repopulação do estado $1S$ por portadores liberados pelo estado de superfície fazendo com que a componente rápida seja um pouco maior para esta amostra. Isto ocorre até que a recombinação pela superfície se complete.

Este processo é reforçado pelos resultados com a amostra 560-50, onde podemos esperar que a diferença de energias entre o nível responsável por L1 (infelizmente não temos medidas de luminescência para as amostras tratadas a $560^\circ C$) e a primeira transição confinada $1S_e - 1S_b$ seja maior que na amostra 580-25, descartando a ressonância. A figura 3.17 indica que esta extrapolação é razoável. Com isto temos um tempo único de decaimento exponencial com constante de $200 fs$.

O que vemos é que esta é a única amostra que apresenta apenas uma componente no tempo de recuperação, e que é o tempo mais rápido para a recuperação total da absorção. Isto se deve portanto ao raio menor dos microcristalitos nesta amostra e a ausência de ressonância com o estado associado à superfície.

Nas amostras 580-50 e 580-95 temos uma situação intermediária. Como a transição $1P_e - 1P_b$ esta mais separada de L1 e de $1S_e - 1S_b$, a excitação do estado $1P$ na sua largura de linha homogênea, ou dos microcristalitos com estados $1P$ ressonantes devido à largura inhomogênea, resulta em tempos rápidos de decaimento um pouco mais lentos que na amostra 580-170.

Mecanismos de saturação da absorção

Associamos os tempos de recuperação da absorção a decaimentos ultrarápidos de estados de maior energia para estados de menor energia, ou captura e recombinação

pela superfície dos microcristalito. Resta-nos agora esclarecer quais os possíveis mecanismos responsáveis pela saturação da absorção durante estes processos de relaxação.

Para a saturação com componente de tempos rápidos, propomos o processo conhecido na literatura por “state-filling”. Assim, ao excitarmos a segunda transição temos uma diminuição da absorção neste autoestado do par elétron-buraco devido a sua ocupação, o que resulta num pico pronunciado e até não distinguível do pulso CPM (580-170) para os atrasos relativos pequenos. Mas este autoestado decai rapidamente (≤ 150 fs) para o nível $1L_1$ e para o autoestado $1S$.

A fração de portadores que decai para o autoestado responsável pela transição $1S_e - 1S_b$ mantem uma saturação parcial da absorção da transição $1P_e - 1P_b$ por interação Coulombiana. A presença de um par elétron-buraco num autoestado do microcristalito, altera o termo de interação Coulombiana no Hamiltoniano 2.17 o suficiente para que as demais transições do espectro sejam deslocadas de suas posições originais, e tenham suas probabilidades de transição alteradas. Simulações destes efeitos podem ser encontradas nos trabalhos de S.W.Koch [55] e N.Peyghambarian [56].

Neste ponto recordamos o modelo esférico para as bandas de valência. Com este modelo obteríamos uma diferença menor entre os níveis $1S_{3/2}$ e $1P_{3/2}$, do que a diferença no modelo de Brus entre os níveis $1S_b$ e $1P_b$. Com isto, teríamos uma população de buracos de origem térmica no nível $1P_{3/2}$ até que a população de $1S_{3/2}$ recombinasse na superfície. À temperatura ambiente as diferenças para as amostras de raios menores, 580-170 e 580-95, estaria dentro desta energia de $\simeq 26$ meV. Com isto poderíamos atribuir parte da saturação da absorção da transição $1P_e - 1P_{3/2}$ ao “state-filling” do nível $1P_{3/2}$. O modelo esférico levaria também a energias um pouco menores para a segunda transição confinada, mas não mais que 100 meV de diferença, o que mantem válido nosso modelo.

Para as amostras 580-25 e 560-50, o mecanismo responsável pela saturação da absorção é apenas o de ocupação da transição $1S_e - 1S_b$ pelo par elétron-buraco excitado, ou seja, “state-filling” mas agora na transição de menor energia. Na amostra 580-25 pode haver repopulação enquanto não houver a recombinação assistida pela superfície, aumentando este tempo.

Amostras tratadas a 560 °C

As amostras tratadas a 560 °C seguem muito bem este modelo quando analisadas em separado. Por outro lado, se cruzarmos os dois conjuntos de amostras os resultados

parecem não concordar tão bem com o modelo fenomenológico, principalmente devido às duas componentes de tempo longas presentes nas amostras 560-90 e 560-180. Acreditamos que a explicação para esta discrepância está no alargamento inhomogêneo das amostras. Se observarmos a figura 5.18 notamos que o espectro de absorção para a amostra 560-90 apresenta o pico da primeira transição em uma posição energética levemente superior à primeira transição da amostra 580-25, implicando num raio médio um pouco inferior (2.8 contra 3.0 nm). No entanto este espectro é sensivelmente mais suave que o espectro da amostra 580-25, que apresenta mais estruturas, estendendo-se um pouco mais para energias menores. De forma semelhante, o espectro da amostra 560-180 é um pouco mais suave que o espectro da amostra 580-50. Por isso acreditamos que nestas amostras temos uma contribuição maior das componentes longas dos tempos de recuperação devidas aos microcristalitos de raios maiores que o raio médio.

Devemos lembrar que embora os espectros de absorção linear demonstrem um crescimento incontestável do raio médio da distribuição de microcristalitos nas amostras, não temos a precisão desejável para as estimativas destes raios.

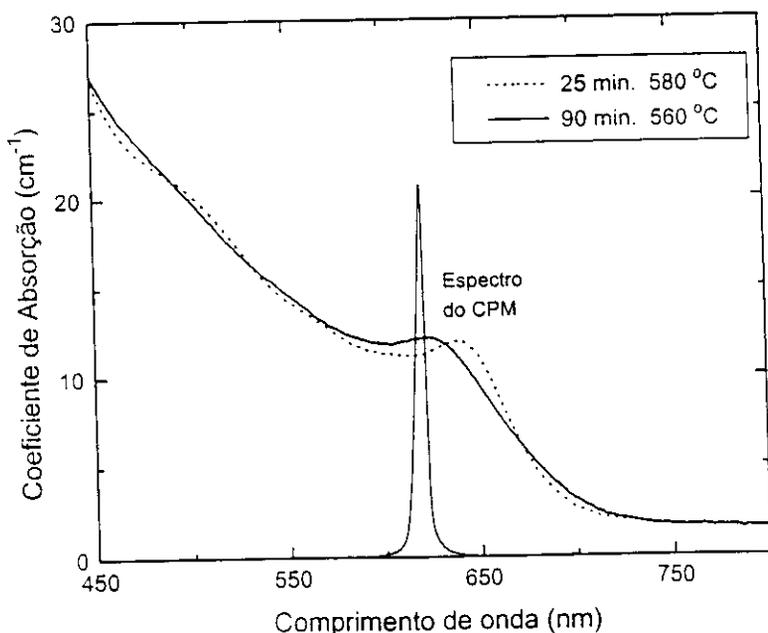


Figura 5.18: Comparação entre os espectros de absorção linear das amostras 580-25 e 560-90.

5.2.3 Discussão

Em resumo, acreditamos que os tempos mais longos medidos aqui são devidos a uma recombinação ultra-rápida dos autoestados confinados, assistida pela maior participação da superfície com a diminuição do raio médio dos microcristalitos. Uma estimativa simples da razão entre o número de átomos na superfície e o número de átomos no volume total destes microcristalitos de CdTe, mostra que na amostra 560-50 temos algo em torno de 16% dos átomos na superfície, enquanto que na amostra 580-170 diminuimos a participação para algo como 10%. Já a componente rápida deve-se a relaxação de estados de maior energia para estados de menor energia antes da recombinação, radiativa ou não, $1P \rightarrow 1S$, $1P \rightarrow \text{superfície}$ ou $1S \rightarrow L1$.

A participação da superfície no mecanismo de decaimento dos microcristalitos vem de encontro a diversos trabalhos que estudam a luminescência dos microcristalitos com resolução temporal. Os tempos mais longos de decaimento da luminescência implicam em portadores localizados e portanto com tempos longos para a recombinação radiativa.

Alguns trabalhos apresentam tempos curtos para recombinações radiativas e variação deste tempo com a intensidade do pulso de excitação [57], mas são medidas de luminescência realizados num regime diferente do nosso. São utilizados pulsos de excitação com picosegundos de duração e energias muito grandes (μJ), o que termina resultando na observação de tempos de recombinação Auger. Este não é o nosso caso obviamente, pois nas nossas condições geramos apenas um par elétron-buraco em cada cem microcristalitos a cada pulso de excitação.

Por último, quanto a origem do estado associado á emissão L1 temos algumas possibilidades. S.W. Koch [58] estudou os efeitos da polarização induzida na superfície de um microcristalito pelo par elétron-buraco excitado opticamente, e devida à diferença entre as constantes dielétricas do semiconductor e da matriz vítrea. Concluiu que haveria a formação de “poço” ou “trap” na superfície do microcristalito, devido a interação coulombiana da partícula com sua carga imagem. As cargas tenderiam a mudar de um estado de volume, para onde são excitadas opticamente, para um estado de superfície onde seriam “auto-trapeadas”. O ponto negativo deste modelo é o fato de usar a aproximação de que as massas efetivas das partículas são as mesmas dentro do microcristalito e na matriz vítrea, algo que compromete o resultado como já foi mostrado em trabalhos com poços quânticos 1D, onde este modelo da polarização da superfície foi inicialmente utilizado.

Outra possibilidade para este estado de superfície é a de um autoestado

intrínseco originado pela reconstrução da superfície do semiconductor II-VI. Isto foi proposto por Brus pela primeira vez [59] para explicar alguns de seus resultados. Em superfícies planas de semicondutores II-VI e III-V, a reconstrução faz com que os estados característicos da superfície sejam puxados para fora do gap do material bulk entrando em ressonância com as bandas do material bulk [60]. Assim estes estados seriam intrínsecos da superfície, e não vacâncias ou átomos ligados. É interessante observar que as previsões destes modelos teóricos de reconstrução de superfícies para os materiais II-VI CdSe e CdS prevem que existe um estado de superfície ressonante apenas com o topo das bandas de valência. Mas para o nosso caso, CdTe, as previsões teóricas de Wang e Duke [61] indicam que além do estado de superfície pouco abaixo do topo da banda de valência, o gap entre as bandas de energia de superfície no vale Γ tem exatamente o valor de 2 eV. Esta coincidência aumenta a interação entre superfície e volume em nossas amostras, diminuindo os tempos para a recuperação total da absorção.

Capítulo 6

Conclusões

Concluimos neste trabalho que como era esperado quando de sua escolha, o CdTe apresenta evidências de confinamento dos portadores numa faixa de tamanhos dos microcristalitos mais apropriada às condições de controle do crescimento das amostras em matrizes vítreas. Estes resultados em conjunto com a caracterização óptica presente nos demais trabalhos [15,16,17] tornam evidentes algumas características peculiares deste material. Este material foi escolhido por apresentar o maior raio de Bohr para o primeiro estado do éxciton no semicondutor “bulk”. Desta maneira nosso grupo alcançou o objetivo de crescer partículas pequenas o suficiente para confinar o par elétron-buraco excitado opticamente, mas ainda com tamanhos de alguns parâmetros de rede da estrutura cristalina. Portanto são grandes o suficiente para justificar a utilização de formalismos da teoria de semicondutores, como a aproximação da massa efetiva e função envelope, que permitem o estudo de alguns modelos teóricos para o confinamento. O CdTe é o material com maior raio de Bohr do éxciton entre todos os materiais já crescidos como microcristalitos tanto em colóides como em matrizes vítreas.

Em nossos experimentos de excitação-e-prova observamos uma recuperação ultra-rápida da absorção em amostras de vidros dopados com microcristalitos de CdTe. As amostras apresentaram tempos que variaram de apenas 200 *fs* para os menores microcristalitos (raio médio de 2.5 *nm*) até 24.1 *ps* para os maiores (4.2 *nm*). Apresentamos um modelo fenomenológico com o qual explicamos os tempos de resposta como sendo devidos a contribuição da superfície dos microcristalitos na recombinação radiativa e não-radiativa dos pares elétron-buracos excitados. Nestas amostras podemos ter cerca de 15% dos átomos de um microcristalito em sua superfície, e assim não podemos mais desprezar a sua participação como se faz comumente no estudo de sistemas com dimensões “bulk”.

Os mecanismos de relaxação de nossas amostras foram divididos em três. O primeiro consiste numa relaxação do primeiro autoestado de volume confinado ($1S$), cujo tempo característico aumenta com o aumento do raio do microcristalito e depende da interação com a superfície do microcristalito. O segundo mecanismo é um espalhamento ultra-rápido, menos que $150 fs$, do segundo autoestado confinado ($1P$) para níveis com energias menores ($1S$ e estados de superfície). A pequena variação deste tempo depende apenas das diferenças de energias entre os autoestados do microcristalito e do tamanho dos microcristalitos. Medidas de ecos de fótons de Schoenlein [46] em microcristalitos de CdSe crescidos com técnicas coloidais, encontram tempos semelhantes também atribuídos em parte ao espalhamento pela superfície. Alguns modelos propostos na literatura prevem alterações para a interação elétron-fônon em microcristalitos, diminuindo a intensidade do acoplamento com os fônons ópticos e aumentando com os acústicos. Levando isto em conta, Takagahara [62] estimou tempos de relaxação inter-subbandas de $\sim 200 fs$ para microcristalitos de CdSe com 33 \AA de raio, portanto em acordo com os tempos obtidos em nossas medidas. O terceiro mecanismo a influir em nossos resultados é uma ressonância entre estados confinados de volume ($1S$) e o que acreditamos ser um estado de superfície. Esta ressonância é responsável pelo aumento da componente rápida dos tempos de recuperação para uma faixa intermediária no tamanho dos microcristalito. O estado de superfície participa na recuperação total da absorção da amostra com menor raio ($2.5 nm$ e $200 fs$).

Estas medidas de tempos ultra-rápidos de recuperação da absorção, acompanhando a alteração da transmitância das amostras excitadas por um pulso de luz intenso e de poucas dezenas de *femtossegundos* de duração, compreendem o objetivo principal do trabalho. Mas para alcançá-lo foi necessário a obtenção de um grande conjunto de dados para a caracterização das amostras, que compreendem espectros de absorção linear e de luminescência cw a temperatura ambiente e a baixas temperaturas, para dois conjuntos de amostras crescidas a duas temperaturas diferentes de tratamento térmico. Com estes dados preliminares foi possível estudarmos alguns dos modelos teóricos propostos na literatura para o confinamento do par elétron-buraco em microcristalitos, e com isto estabelecer como a estrutura de níveis de energia poderia fornecer-nos subsídios para a análise dos resultados das medidas ultra-rápidas.

Desta análise dos modelos para o confinamento podemos concluir que a escolha se resume principalmente em selecionar aqueles que representem a faixa correta de dimensões das partículas, ou seja, para confinamento forte, intermediário ou fraco. A partir deste ponto, a escolha se baseia no sofisticação das interações que serão

levadas em conta no Hamiltoniano do sistema. O modelo proposto por Brus leva em conta apenas a interação Coulombiana, mas este mesmo autor sugeriu a inclusão do efeito de acoplamento spin-órbita nas bandas de valência através do modelo esférico. Nós tentamos incluir o efeito do potencial finito de confinamento através de uma estimativa simples, utilizando expressões elementares de livros texto de mecânica quântica. No entanto, mesmo demonstrando que os efeitos de um tunelamento do portador para fora do microcristalito pode ter efeitos significativos na estrutura de níveis, acreditamos que a utilização do modelo de Brus com barreiras infinitas evita alguns problemas conceituais sérios como a falta de periodicidade da rede cristalina na matriz vítrea. As contradições com as hipóteses assumidas na aproximação da função envelope, e as estimativas de raios muito pequenos colocando em dúvida a aproximação da massa efetiva também, nos levaram a optar pelo modelo mais simples de Brus.

A principal dificuldade em avaliar os vários modelos é que o alargamento inhomogêneo, devido à dispersão de tamanhos dos microcristalitos, limita a precisão dos ajustes das previsões de estrutura eletrônica com confinamento. Mesmo que contássemos com fotografias de TEM, e não apenas com os dados obtidos a partir de espectros de absorção óptica linear, acreditamos que seria difícil de obter um ajuste significativamente melhor. Neste sentido os espectros de luminescência de excitação podem ser um caminho para a obtenção de resultados melhores que eliminem parte deste alargamento inhomogêneo das amostras. Algumas medidas deste tipo, nestas amostras, estão em andamento no momento.

Materiais com uma dispersão de tamanhos menor representam uma fonte simples e barata para alguns estudos fundamentais de confinamento 3D, ou de transição molécula-bulk.

Problemas como o forte alargamento inhomogêneo parecem limitar a promessa dos vidros dopados com microcristalitos semicondutores como materiais para dispositivos ópticos não-lineares, enquanto as técnicas de crescimento não forem aprimoradas para a obtenção de amostras com menor dispersão de tamanhos. Uma vez que efeitos não lineares grandes são previstos para distribuições estreitas de tamanhos, e que desejamos que o comprimento de onda de operação possa ser trabalhado através do tamanho e da forma, esforços grandes tem que ser concentrados na questão do crescimento.

Medidas do índice de refração não linear n_2 , não ressonante ($1.06 \mu\text{m}$), realizadas recentemente em nosso grupo [63], indicam que uma destas amostras (580-50)

possue o maior resultado já encontrado nestes materiais. Portanto este é um tipo de material que merece atenção.

Os tempos de resposta obtidos nestes experimentos, em conjunto com outros na literatura, são menores do que no material "bulk", como resultado do efeito de confinamento ou de uma maior interação dos portadores com a superfície do microcristalito.

Finalmente, acrescentamos que não observamos mudanças dos tempos de resposta, ou da dinâmica de nossas amostras, com o tempo decorrido durante as medidas. Este efeito conhecido por fotoenegrecimento ou "fotodarkening" é relatado com freqüência na literatura, e consiste na ativação de diferentes rotas de relaxação para os portadores excitados no microcristalito. Isto não se deve simplesmente às condições de nosso experimento, pois trabalhos anteriores na mesma montagem, mas com a liga ternária $CdTe_{1-x}S_x$, apresentaram este fenômeno. Este é um fenômeno indesejável, pois representa a alteração das características do material com o tempo de exposição à luz, e até o momento não tem uma explicação conclusiva.

Bibliografia

- [1] L. Brus, "A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites," *J.Chem.Phys.*, vol. 79, pp. 5566–5571, dec 1983.
- [2] A. Ekimov and A. Onushchenko, "Quantum size effect in the optical spectra of semiconductor microcrystals," *Sov.Phys.Semicond.*, vol. 16, pp. 775–778, jul 1982.
- [3] A. Ekimov and A. Onushchenko, "Size quantization of the electron energy spectrum in a microscopic semiconductor crystal," *JETP Lett.*, vol. 40, pp. 1137–1139, oct 1984.
- [4] A. Ekimov, A. Efros, and A. Onushchenko, "Quantum size effect in semiconductor microcrystals," *Solid State Commun.*, vol. 56, pp. 921–924, 1985.
- [5] A. Éfros and A. Éfros, "Interband absorption of light in a semiconductor sphere," *Sov.Phys.Semicond.*, vol. 16, pp. 772–775, jul 1982.
- [6] L. Brus, "Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state," *J.Chem.Phys.*, vol. 80, pp. 4403–4409, may 1984.
- [7] R. Jain and R. Lind, "Degenerate four-wave mixing in semiconductor-doped glasses," *J.Opt.Soc.Am.*, vol. 73, pp. 647–653, may 1983.
- [8] N. Borrelli, D. Hall, H. Holland, and D. Smith, "Quantum confinement effects of semiconducting microcrystallites in glass," *J.Appl.Phys.*, vol. 61, pp. 5399–5409, jun 1987.
- [9] D. Miller, "Dynamic nonlinear optics in semiconductors: physics and applications," *Laser Focus*, pp. 61–68, jul 1983.

- [10] D. Miller, D. Chemla, and S. Schmitt-Rink, "Electroabsorption of highly confined systems: theory of the quantum-confined Franz-Keldysh effect in semiconductor quantum wires and dots," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 52, pp. 2154–2156, Jun 1988.
- [11] D. Tomanek and M. Schlüter, "Calculation of magic numbers and the stability of small Si clusters," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, pp. 1055–1058, Feb 1986.
- [12] J. A. de Medeiros Neto, *Desenvolvimento e Caracterização de Nanoestruturas do Tipo $CdTe_xS_{1-x}$ em Vidros Borossilicatos*. PhD thesis, Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP, Janeiro 1992.
- [13] J. Medeiros Neto, L. Barbosa, C. Cesar, O. Alves, and F. Galembeck, "Quantum size effects on $CdTe_xS_{1-x}$ semiconductor-doped glass," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, pp. 2715–2717, Nov 1991.
- [14] M. R. X. de Barros, *Geração de Pulsos Ultracurtos e Estudo de Relaxações Rápidas em Vidros Dopados com $CdTe_{1-x}S_x$* . PhD thesis, Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP, Outubro 1991.
- [15] M.R.X. de Barros, J.M. Martin Rios, C.H. Brito Cruz, J.A. Medeiros Neto, L.C. Barbosa, and O.L. Alves, "Ultrafast relaxations in $CdTe_{1-x}S_x$ doped glasses," in *International Quantum Electronics Conference - IQEC*, Jun 1992.
- [16] J.M. Martin Rios, J.A. Medeiros Neto, L.C. Barbosa, O.L. Alves, H.L. Fragnito, and C.H. Brito Cruz, "Size dependent ultrafast recovery of absorption bleaching in CdTe quantum-dots in glasses," in *Quantum Electronics and Laser Science Conference - QELS*, May 1993.
- [17] H.L. Fragnito, J.M. Martin Rios, A.S. Duarte, E. Palange, J.A. Medeiros Neto, C. L.C. Barbosa, O.L. Alves, and C.H. Brito Cruz, "Nonlinear optical properties and femtosecond dynamics of CdTe quantum-dots," *Jour. Cond. Matter D*, p. , 1993. Aceito para publicação.
- [18] B. Segall, *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, ch. 1. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1967. "Band Structure".
- [19] J. Luttinger, "Quantum theory of cyclotron resonance in semiconductors: General theory," *Phys. Rev.*, vol. 102, pp. 1030–1041, May 1956.

- [20] M. Altarelli, *Heterojunctions and semiconductor superlattices, Proceedings of the Winter School Les Houches, France, March 12-21 1985*, ch. 1. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1986. Band structure, impurities and excitons in superlattices.
- [21] Y. Kayanuma, "Wannier excitons in microcrystals," *Solid State Commun.*, vol. 59, no. 6, pp. 405-408, 1986.
- [22] Y. Kayanuma, "Quantum size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape," *Phys.Rev.B*, vol. 38, pp. 9797-9805, nov 1988.
- [23] A. Baldereschi and N. Lipari, "Spherical model of shallow acceptor states in semiconductors," *Phys.Rev.B*, vol. 8, pp. 2697-2709, sep 1973.
- [24] A. Baldereschi and N. Lipari, "Energy levels of direct excitons in semiconductors with degenerate bands," *Phys.Rev.B*, vol. 3, pp. 439-450, jan 1971.
- [25] B. Segall and D. Marple, *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, ch. 7. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1967. "Intrinsic Exciton Absorption".
- [26] P. Sercel and K. Vahala, "Analytical formalism for determining quantum-wire and quantum-dot band structure in the multiband envelope-function approximation," *Phys.Rev.B*, vol. 42, pp. 3690-3710, aug 1990.
- [27] J. Xia, "Electronic structures of zero-dimensional quantum wells," *Phys.Rev.B*, vol. 40, pp. 8500-8507, oct 1989.
- [28] G. Grigoryan, E. Kazaryan, A. Éfros, and T. Yazeva, "Quantized holes and the absorption edge in spherical semiconductor microcrystals with a complex valence band structure," *Sov.Phys. Solid State*, vol. 32, pp. 1031-1035, jun 1990.
- [29] A. Éfros. "Optical properties of semiconductor nanocrystals with degenerate valence band," *Superlatt. Microstruc.*, vol. 11, no. 2, pp. 167-169, 1992.
- [30] J. Pan. "Oscillator strengths for optical dipole interband transitions in semiconductor quantum dots," *Phys.Rev.B*, vol. 46, pp. 4009-4019, aug 1992.

- [31] A. Éfros, A. Ekimov, F. Kozlowski, V. Petrova-Koch, H. Schmidbaur, and S. Shumilov, "Resonance raman spectroscopy of electron-hole pairs - polar phonon coupling in semiconductor quantum microcrystals," *Solid State Commun.*, vol. 78, no. 10, pp. 853-856, 1991.
- [32] C. Hermann and C. Weisbuch, " $\vec{k} \cdot \vec{p}$ perturbation theory in III-V compounds and alloys: a reexamination," *Phys.Rev.B*, vol. 15, pp. 823-833, jan 1977.
- [33] P. Persans, A. Tu, M. Lewis, T. Driscoll, and R. Redwing, "Optical properties of II-IV semiconductor doped glass," in *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, pp. 105-114, Materials Research Society, 1990.
- [34] Landolt-Börnstein, *New Series - Group III*, ch. 3.12, pp. 225-230. Vol. 17, Ed. O. Madelung, M. Shulz and H. Weiss, 1982.
- [35] Y. Fuyu and J.M.Parker, "Quantum size effects in heat treated Cd(S,Se) doped glasses," *Materials Letters*, vol. 6, pp. 233-237, apr 1988.
- [36] B. G. Potter and J. H. Simmons, "Quantum size effects in optical properties of CdS-glass composites," *Phys.Rev.B*, vol. 37, pp. 10838-10845, jun 1988.
- [37] L. Liu and S. H. Risbud, "Quantum-dot size-distribution analysis and precipitation stages in semiconductor doped glasses," *J.Appl.Phys.*, vol. 68, pp. 28-32, jul 1990.
- [38] M. Bawendi, A. Kortan, M. Steigerwald, and L. Brus, "X-ray structural characterization of larger CdSe semiconductor clusters," *J.Chem.Phys.*, vol. 91, pp. 7282-7290, dec 1989.
- [39] L. Brus, "Quantum crystallites and nonlinear optics," *Appl.Phys.A*. vol. 53, pp. 465-474, 1991.
- [40] L. Schiff, *Quantum Mechanics*, ch. 3, pp. 75-79. Tokyo: International Student Edition, third ed., 1968.
- [41] P. Lippens and M. Lannoo, "Optical properties of II-VI semiconductor nanocrystals," *Semicond.Sci.Technol.*, vol. 6, pp. A157-A160, 1991.
- [42] A. Alivisatos, A. Harris, N. Levinos, M. Steigerwald, and L. Brus, "Electronic states of semiconductor clusters: Homogeneous and inhomogeneous broadening of the optical spectrum," *J.Chem.Phys.*, vol. 89, pp. 4001-4011, oct 1988.

- [43] S.Schmitt-Rink, D. Miller, and D. Chemla, "Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites," *Phys.Rev.B*, vol. 35, pp. 8113–8125, may 1987.
- [44] M. Klein, F. Hache, D. Ricard, and C. Flytzanis, "Size dependence of electron-phonon coupling in semiconductor nanospheres: The case of cdse," *Phys.Rev.B*, vol. 42, pp. 11123–11132, dec 1990.
- [45] A. Alivisatos, T. Harris, P. Carrol, M. Steigerwald, and L. Brus, "Electro-vibration coupling in semiconductor clusters studied by resonance raman spectroscopy," *J.Chem.Phys.*, vol. 90, pp. 3463–3468, apr 1989.
- [46] R. Schoenlein, D. Mittleman, J. Shiang, A. Alivisatos, and C. Shank, "Investigation of femtosecond electronic dephasing in cdse nanocrystals using quantum beat suppressed photon echoes," *Phys.Rev.Lett.*, vol. 70, pp. 1014–1017, feb 1993.
- [47] A. Uhrig, L. Banyai, Y. Hu, S. Koch, C. Klingshirn, and N. Neuroth, "High-excitation photoluminescence studies of $CdS_{1-x}Se_x$ quantum dots," *Z.Phys.B - Condensed Matter*, vol. 81, pp. 385–390, 1990.
- [48] R. Fork, C. B. Cruz, P. Becker, and C. Shank, "Compression of optical pulses do six femtoseconds by using cubic phase compensation," *Opt.Lett.*, vol. 12, pp. 483–485, 1987.
- [49] R. da Silva Miranda, *Estudo de Fenômenos Ultra-rápidos*. PhD thesis, Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP, Março 1989.
- [50] Adriana L.C. Triques, *Amplificação e compressão de pulsos laser de femtossegundos*. Master's thesis, Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP, Dezembro 1992.
- [51] C. H. de Brito Cruz and H. L. Fragnito, "Fenômenos ultra-rápidos: geração de pulsos laser ultracurtos e aplicações.," Notas de física ifgw 3. Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 1992.
- [52] A.L.C. Triques, J.M. Martin Rios, M.R.X. de Barros, M.A.A. Silva, H.L. Fragnito, and C.H. Brito Cruz, "Amplificação de pulsos ópticos de femtossegundos," in *Anais do XIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*. Sociedade Brasileira de Física, Maio 1991.

- [53] A.L.C. Triques, J.M. Martin Rios, S. Tsuda, H.L. Fragnito, and C.H. Brito Cruz, "Alargamento espectral de pulsos ópticos ultracurtos," in *Óptica - Anais do XV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, (H.L.Fragnito, ed.), pp. 50-53, Sociedade Brasileira de Física, Maio 1992.
- [54] M.R.X. de Barros, J.M. Martin Rios, A.L.C. Triques, and C.H. Brito Cruz, "Extração de pulsos ultracurtos da cavidade de um laser de corante," in *Óptica - Anais do XV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, (H.L.Fragnito, ed.), pp. 89-92, Sociedade Brasileira de Física, Maio 1992.
- [55] Y. Hu, M. Lindberg, and S. Koch, "Theory of optically excited intrinsic semiconductor quantum dots," *Phys.Rev.B*, vol. 42, pp. 1713-1723, jul 1990.
- [56] S. Park, R.A.Morgan, Y. Hu, M. Lindberg, S. Koch, and N. Peygambarian, "Nonlinear optical properties of quantum-confined CdSe microcrystallites," *J.Opt.Soc.Am.B*, vol. 7, pp. 2097-2105, oct 1990.
- [57] M. Ghanassi, M. Schanne-Klein, F. Hache, A. Ekimov, D. Ricard, and C. Flytzanis, "Time-resolved measurements of carrier recombination in experimental semiconductor-doped glasses: Confirmation of the role of Auger recombination," *Appl.Phys.Lett.*, vol. 62, pp. 78-80, jan 1993.
- [58] L. Banyai, P. Gilliot, Y. Hu, and S. Koch, "Surface-polarization instabilities of electron-hole pairs in semiconductor quantum dots," *Phys.Rev.B*, vol. 45, pp. 14136-14142, jun 1992.
- [59] M. Bawendi, P. Carrol, W. Wilson, and L. Brus, "Luminescence properties of CdSe quantum crystallites: resonance between interior and surface localized states," *J.Chem.Phys.*, vol. 96, pp. 946-954, jan 1991.
- [60] Y. Wang and C. Duke, "Cleavage faces of wurtzite CdS and CdSe: surface relaxation and electronic structure," *Phys.Rev.B*, vol. 37, pp. 6417-6424, apr 1988.
- [61] Y. Wang, C. Duke, K. Magnusson, and S. Flodstrom, "Atomic geometry and electronic structure of CdTe(110)," *Surface Science Letters*, vol. 205, pp. L760-L770, 1988.
- [62] T. Takagahara, "Ultrafast inter-subband relaxation of photoexcited carriers in semiconductor quantum dots," in *Ultrafast Phenomena VI*, (T. Yajima, K. Yoshihara, C. Harris, and S. Shionoya, eds.), pp. 337-339, 1988.

- [63] Alexandre S. Duarte, *Desenvolvimento de um sistema de medição do índice de refração não-linear*. Master's thesis, Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP, Dezembro 1992.