

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
Instituto de Física Gleb Wataghin – IFGW
Departamento de Eletrônica Quântica – DEQ

Nanocristais Coloidais de Semicondutores II-VI e IV-VI

Antônio Álvaro Ranha Neves

Orientador: Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar

Março de 2002

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

N414n **Neves, Antônio Álvaro Ranha**
 Nanocristais coloidais de semicondutores II-VI e IV-VI /
 Antônio Álvaro Ranha Neves. -- Campinas, SP : [s.n.], 2002.

Orientador: Carlos Lenz César.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Semicondutores. 2. Coloides. 3. Química -
Síntese. 4. Microscópio eletrônico - Transmissão. 5. Análise
espectral. 6. Teoria de faixa de energia de sólidos. I. César,
Carlos Lenz. II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.

 UNICAMP	 GRADUAÇÃO	Instituto de Física Gleb Wataghin	C.P. 6165 CEP: 13083-970 Tel. (19) 788-5305 e-mail: secpos@ifi.unicamp.br
--	--	--	--

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE ANTONIO ÁLVARO RANHA NEVES – RA 994946 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 22/03/2002.

COMISSÃO JULGADORA:

Carlos Lenz Cesar

Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar (Orientador do Candidato) – IFGW/UNICAMP

Antonio Mandel Mansanares

Prof. Dr. Antonio Mandel Mansanares – IFGW/UNICAMP

Gilberto Fernandes de Sá

Prof. Dr. Gilberto Fernandes de Sá – DQF/UFPE

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar, pela confiança depositada no meu trabalho, pelas explicações e ajuda. Ao Prof. Barbosa pela parte experimental de síntese química.

Aos meus pais e padrinhos a minha gratidão pelo o apoio das minhas decisões.

À Flavia pela compreensão, amor, carinho e os desenhos desta tese.

Aos colegas do A6, Gaston, Adriana, Marcelo, Monica, Sanclayton, Gilberto.

Ao pessoal do LME do LNLS, prof. Daniel Ugarte, Jéferson e Paulo, pela ajuda e pelos macetes do MET.

Ao suporte técnico, ao Costa, pelo uso da cubeta e do espectrômetro, ao Sílvio, ao Zairo, ao Julio, ao Raimundo e à Simone pela ajuda.

A todos aqueles que me ajudaram e me apoiaram.

“Got to keep breathing,
because tomorrow the sun will rise,
who knows what the tide could bring?”
(Chuck Noland - Cast Away)

Resumo

Nesta tese são estudados nanocristais coloidais de semicondutores II-VI e IV-VI no regime de confinamento quântico (pontos quânticos). Este trabalho em sistemas coloidais é o primeiro do nosso grupo. O interesse nesse tipo de sistema ocorre para poder explicar a quebra de linha do estado fundamental, devido à presença do “stress-strain” na interface dos pontos quânticos em matriz vítrea.

As sínteses destes nanocristais utilizam métodos recentes para fabricar nanocristais quase monodispersos de CdSe com raios da ordem de 1,7 nm e dispersão de 3,8%. Pode-se observar a dependência do tamanho com adição de água no sistema, cuja tendência é aumentar. Apresentamos também uma discussão sobre a cinética da reação com ênfase no alargamento e estreitamento da distribuição de tamanho, dependendo do tamanho do raio crítico.

Além da síntese dos colóides, as técnicas experimentais adotadas nesse trabalho foram: a microscopia eletrônica de transmissão e a absorção óptica. Para a absorção óptica, foi aplicada a teoria do $\vec{k} \cdot \vec{p}$, já estudada pelo nosso grupo, desta vez aplicada a um material de estrutura wurtzita. Foi elaborado um programa para determinar os níveis de energia para os parâmetros tabelados. Os resultados deste modelo foram utilizados em nossas interpretações dos resultados experimentais.

Abstract

This thesis studies colloidal nanocrystals of II-VI and IV-VI in the quantum confinement regime (quantum dots). This work with colloidal systems is the first in our group. The interest on these systems comes from the fact that it could explain the splitting of the fundamental state, due to the presence of stress-strain on the quantum dots interface with the glass matrix.

The synthesis of these nanocrystals utilizes recent methods to produce nearly monodisperse CdSe nanocrystals with radius of about 1,7 nm and a dispersion of 3,8%. The dependence of size when water is added to the system can be observed, whose tendency is to increase. We have presented a discussion about the reaction kinetics with emphasis on the broadening and narrowing of the size distribution, depending on the size of the critical radius.

Besides the colloidal synthesis, the experimental techniques adopted in this work where: transmission electron microscopy and optical absorption. For the optical absorption, we used the $\vec{k} \cdot \vec{p}$ theory, already studied by our group, now applied to a wurtzite material. A program was elaborated to determine the energy levels for tabulated parameters. The results of this model were used in our interpretation of the experimental results.

Sumário

Ficha Catalográfica	ii
Carta de Aprovação	iii
Agradecimentos	iv
Resumo	vi
Abstract	vii
Sumário	viii
Capítulo 1. Introdução.	1
1.1 Cenário Econômico	1
1.2 Cenário Tecnológico	1
1.3 Histórico do Trabalho do Grupo com Quantum Dots	4
1.3.1 Propriedades Ópticas de Quantum-Dots de CdTe e PbTe	6
1.3.2 Importância dos Estudos em Quantum Dots Coloidais	8
Capítulo 2. Síntese	13
2.1 Coloides	14
2.1.1 Terminologia	14
2.1.2 Estabilidade	15
2.2 Cinética de Crescimento	16
2.2.1 Considerações Termodinâmicas	16
2.2.2 Nucleação Homogênea	18
2.2.3 Crescimento por Difusão	22
2.3 Técnicas de Crescimento	28
2.3.1 Controle do Tamanho	30
2.4 Síntese - Método Aquoso	30
2.5 Síntese – Método Não Aquoso	32

2.5.1 Sobre o Solvente	33
Capítulo 3. Microscopia Eletrônica de Transmissão	39
3.1 Introdução	39
3.1.1 O Microscópio	41
3.1.2 Interação Elétron-Amostra	44
3.2 Modos de Operação	46
3.2.1 Campo Claro e Campo Escuro	46
3.2.2 Alta Resolução	48
3.2.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva	48
3.3 Preparação da Amostra	49
3.4 Resultados Experimentais	49
3.5 Qualificando as Estruturas Cristalinas	50
3.6 Distribuição de Tamanhos	52
3.7 Crescimento por Coagulação	55
3.7.1 Obtenção da Distribuição LogNormal	56
Capítulo 4. Absorção Óptica em CdSe	57
4.1 Estrutura Cristalinas	59
4.1.1 Estrutura Blenda de Zinco	59
4.1.2 Estrutura Wurtzita	60
4.2 Aproximação da Wurtzita para Blenda de Zinco	61
4.3 O Modelo K·P de Kane	64
4.3.1 Hamiltoniano em $k = 0$	67
4.3.2 Hamiltoniano $k \cdot p$	70
4.3.3 Dificuldades com a Estrutura Wurtzita.	73
4.4 Estrutura de Bandas para o Ponto Quântico	75
4.4.1 Aproximação de Banda Parabólica no Formalismo Envelope	75
4.4.2 Função Envelope no Formalismo $k \cdot p$ 8x8.	78
4.5. Estrutura de Bandas Utilizando o Excel	82
4.6 Espectros de Absorção	89
4.6.1 Resultados Utilizando o Modelo $k \cdot p$	91
Capítulo 5. Conclusões e Perspectivas	93
Apêndice A. Razão de Saturação	95

Apêndice B. Propriedades da Lognormal	97
Apêndice C. Raiz Cúbica	101
Apêndice D. Método da Bissecção.	103

Capítulo 1 - Introdução

1.1 Cenário Econômico

Nestes últimos anos a demanda por sistemas de comunicação e processamento de informação aumentou enormemente levando a propostas de construção de um sistema de "Information Superhighway" capaz de suportar redes como a INTERNET, TV interativa e Sistemas Multimídia Integrados. Calcula-se que para 2002 as super-redes internacionais, como a INTERNET, estarão ligando mais de um bilhão de usuários em todo mundo com interfaces gráficas coloridas de alta resolução e interativas. As grandes companhias de telecomunicações estão realizando no momento "testbeds" de sistemas de altas taxas "fiber to the desktop" e "fiber to the home" interligando escritórios nos centros de alta densidade de transações comerciais como "Wall Street", casas de famílias em cidades inteiras, e universidades com centros de P&D.

1.2 Cenário Tecnológico

Esses novos sistemas têm colocado desafios relativos aos novos materiais ópticos para o desenvolvimento de chaves fotônicas. A idéia desses dispositivos é substituir os dispositivos eletrônicos por ópticos, para com isto, aumentar a taxa de transmissão por ordens de grandeza em relação às que hoje existem. Um dado material será um bom candidato para a fabricação de dispositivos fotônicos se ele apresentar uma alta não linearidade óptica e um tempo de resposta ultra-rápido. Para se ter uma idéia de ordens de grandeza, suponha uma fibra óptica transportando informações na taxa de 100 Gbits/segundo. Nesse sistema o intervalo de tempo entre dois pulsos ópticos é de apenas 10 picosegundos (10×10^{-12} s). Para o chaveamento óptico, um material deve sofrer uma alteração em suas propriedades devido à incidência de um pulso de luz e se recuperar em um tempo menor do que os 10 ps de intervalo entre um pulso e outro.

Pontos quânticos são nanocristais de semicondutores menores do que o raio de Bohr a_B do semicondutor “bulk”, geralmente na escala de 10 a 100 Å, cujas propriedades ópticas sofrem o efeito do confinamento quântico, capaz de mudar completamente o “gap” óptico desses materiais. Onde o raio de Bohr, a_B , para um semicondutor é calculado supondo um átomo tipo hidrogênio num meio dielétrico que blindar a carga e considerando a massa da partícula como a massa efetiva ou reduzida do par elétron-buraco. As não linearidades ópticas aumentam na razão $(a_B/R)^3$ ⁽¹⁾, onde R = raio do quantum dot. Além das grandes não linearidades o tempo de recuperação ocorre na escala de femto/picosegundos. Esta recuperação tão rápida para uma transição real, só é possível porque o confinamento quântico mantém elétrons e buracos juntos, aumentando enormemente a taxa de recombinação. Tsunetomo et al², utilizando vidros com pontos quânticos de CdTe, demonstraram um dispositivo totalmente óptico operando em 250 Gbits/segundo.

Outra aplicação dos pontos quânticos seria sua utilização como meio de ganho em amplificadores ópticos, aumentando a largura de banda dos sistemas WDM (“wavelength division multiplexed” – múltiplos canais com diferentes comprimentos de onda) existentes. Como o ganho ocorre no “gap” óptico, controlado pelo tamanho dos pontos quânticos, uma gama dos mesmos poderia cobrir completamente toda a região de transparência das fibras ópticas³. Com o efeito de confinamento quântico pode-se trazer o “gap” óptico de uma grande variedade de semicondutores para a região de comunicação óptica no infravermelho próximo conforme mostra o gráfico da figura 1.1.

¹ Banyai L., Hu L., et al., Phys. Rev. B38, 8142 (1988)

² Tsunetomo K., Shunsuke S., et al.; Nonlinear Opt. 13, 109 (1995)

³ Kaiser P., “Key optoelectronic components for optical networks”, em Proc. IEEE/LEOS Summer Topicals, San Diego, CA, 1999.

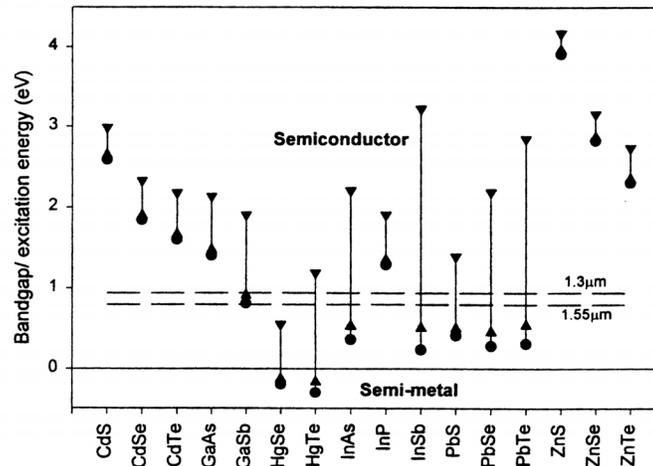


Figura 1.1 Efeito do confinamento quântico no “gap” óptico de vários semicondutores: ● “gap” do bulk; ▲ “gap” óptico de pontos quânticos com raio = 10nm e ▼ pontos quânticos com raio = 3nm. As retas tracejadas horizontais definem a região de comunicação óptica⁴.

Além das aplicações na área da tecnologia de informação, os pontos quânticos encontram aplicações na área de biotecnologia, que vem ganhando cada vez mais espaço no mercado tecnológico. Um exemplo é a utilização dos pontos quânticos coloidais como marcadores fluorescentes capazes de localizar proteínas específicas dentro de células. Na geração atual, os marcadores fluorescentes são feitos de pequenas moléculas de corantes, amplamente utilizados, desde a decodificação do DNA ao auxílio no diagnóstico de infecções. Os corantes orgânicos, entretanto, podem ser tóxicos e sofrer desgaste rápido. Além disso, a geração da luminescência requer o bombeio da molécula em ressonância com alguns de seus níveis eletrônicos, o que leva à situação típica em que cada corante é excitado por fótons em comprimentos de onda diferentes. Isso dificulta seu uso em série. Os pontos quânticos coloidais, por outro lado, não são tóxicos, sua fluorescência continua ativa por um tempo 100 vezes maior comparado aos corantes orgânicos. Todos os pontos quânticos podem ser excitados por um único laser permitindo a observação de diferentes compostos dentro de uma célula simultaneamente. Os pontos quânticos podem se ligar à moléculas mísseis, dirigidos à alvos moleculares específicos no interior das células ou seus núcleos.

Em resumo a área de pesquisa e desenvolvimento de nanoestruturas é muito extensa e interdisciplinar. Esta atividade cresceu explosivamente nos últimos anos. A importância dos

⁴ Kershaw S.V., Harrison M. et al., Development of IR-Emitting Colloidal II-VI Quantum Dot Materials, IEEE Journal of Selected Topics in Quant. Elect. vol. 6 no.3 May/June 2000 p.534

sistemas em pontos quânticos pode ser enfatizada através das patentes produzidas: *Laser de quantum dot em cascata*⁵; *Nanocristais funcionais e seus uso em sistemas de detecção*⁶; *Fibras ópticas com pontos quânticos*⁷; *Gerando partículas de tamanho uniforme*⁸; *Síntese de pontos quânticos de calcogeneto de metal*⁹. Já o espectro de demonstrações de aplicações dos pontos quânticos é imenso: fotodetectores de infravermelho^{10,11}; diodos e lasers^{12,13}; células solares¹⁴; portas lógicas^{15,16}; materiais biológicos fluorescentes¹⁷;

1.3 Histórico do Trabalho do Grupo com Pontos Quânticos

Nessa seção faremos uma breve descrição dos trabalhos em que o grupo se envolveu no passado recente. Uma retrospectiva histórica na área de pontos quânticos mostra que os primeiros trabalhos com vidros dopados com pontos quânticos, datam de 1982, utilizando CdSe e CdS¹⁸. Houve uma controvérsia inicial sobre a existência do confinamento quântico que só foi resolvida em 1989¹⁹. Em 1989 inicia-se o trabalho com pontos quânticos em nosso grupo, fabricando vidros dopados com pontos quânticos de CdTe, em lugar de CdSe e CdS comuns na época. Apontou-se o fato de que o raio de Bohr do CdTe é bem maior do que o do CdSe, o que implicaria em maiores não linearidades²⁰. Logo a seguir aprendeu-se a modificar as condições de fabricação e tratamento térmico dos pontos quânticos para controlar melhor os tamanhos, diminuir sua dispersão e a quantidade de defeitos na superfície e a fabricar pontos quânticos de PbTe com picos de absorção na região do infravermelho próximo.

⁵ US Patent: 5.963.571

⁶ US Patent: 6.114.038

⁷ US Patent: 5.881.200

⁸ US Patent: 5.906.670

⁹ US Patent: 5.908.608

¹⁰ Liu HC, Gao M, et al., Appl. Phys. Lett., 78 (2000) p.79

¹¹ Pan D, Towe E, et al., Appl. Phys. Lett., 76 (2000) p.3301

¹² Kovsh AR, Zhukov AE, et al., Elect. Lett., 35 (1999)

¹³ Gray JW, Childs D. et al., Elect. Lett. 35 (1999)

¹⁴ Aroutiounian V, Petrosyan S., J. Appl. Phys. 89 (2001) p.2268

¹⁵ Quantum Cells Make a Bid To Outshrink Transistors, Science 277 (1997) p.898

¹⁶ Amlani I. Orlov AO, et al., Science 284 (1999) p.289

¹⁷ Bruchez M Jr., Moronne M., , Science, 281 (1998) p.2013

¹⁸ Al. L. Efros and A. L. Efros, Sov. Semicond. 16, (1982) p772

¹⁹ N. F. Borrelli, D. W. Hall, H. J. Holland and D. W. Smith, J. Appl. Phys. 61 (1987) p5399

²⁰ J.A. Medeiros Neto, L.C. Barbosa, C.L. Cesar, O.L. Alves and F. Galembeck; Appl. Phys. Lett. 59, (1991) 2715

Capítulo 1. Introdução

Para fabricar esses vidros, fundem-se os compostos formadores da matriz vítrea junto aos precursores semicondutores (Cd e Te). Os pontos quânticos não são formados na fusão, mas em um tratamento térmico posterior em temperaturas bem mais baixas, por um processo de nucleação e crescimento de uma solução sólida supersaturada. A cinética de crescimento determina o tamanho e a dispersão de tamanhos dos pontos quânticos, os quais, por sua vez, definem os valores do “gap” óptico e das não linearidades, o que torna o entendimento da cinética de crescimento tão importante.

Essa cinética foi estudada por várias técnicas, incluindo medidas de espalhamento de luz síncrotron. Os primeiros estudos foram realizados utilizando apenas os resultados de absorção óptica²¹. Neste primeiro trabalho reconheceu-se que o processo de crescimento é o de crescimento homogêneo em uma solução sólida supersaturada que passa por várias fases, da nucleação, quando núcleos de semicondutores se formam a partir dos elementos dissolvidos na matriz vítrea, até a coalescência, quando pontos quânticos pequenos se redissolvem na matriz alimentando, com seus elementos, os pontos quânticos maiores.

A continuação desse estudo foi feita por espalhamento de luz síncrotron através do espalhamento de raios-X de baixo ângulo *in situ* (SAXS – medida que fornece informações sobre o tamanho médio e a dispersão de tamanhos) em amostras colocadas em um forno para acompanhar a evolução em função do tempo de tratamento térmico. Com esses resultados percebeu-se que, no processo utilizado, a nucleação e a coalescência estavam ocorrendo ao mesmo tempo²². A radiação síncrotron também permite estudar o ambiente químico em torno dos átomos de Cádmio, Telúrio e Enxofre através da técnica de EXAFS.

Como consequência desses estudos desenvolveu-se um método de tratamento térmico duplo, um à baixa temperatura por tempos longos, quando só a nucleação acontece, seguido de um tratamento à temperatura mais elevada, para crescer os pontos quânticos até o tamanho desejado²³. Além disso, o método também permitiu aumentar a concentração de pontos quânticos na matriz vítrea. A continuação desses estudos levou ao desenvolvimento de métodos de fabricação para eliminar “traps” profundos na superfície dos pontos quânticos

²¹J.A. Medeiros Neto, L.C. Barbosa, C.L. Cesar, O.L. Alves and F. Galembeck; Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio 31 (3), 415 (1992)

²²A.F. Carievich, O.L. Alves and L.C. Barbosa; Rev. Sci. Instrum. 66 (2), (1995) 1338; A.F. Craievch, O.L. Alves and L.C. Barbosa, J. Physique IV 03, (1993) 373-76

²³Y. Liu, V.C.S. Reynoso, L.C. Barbosa, C.H. Brito Cruz, C.L. Cesar, H.L. Fragnito and O.L. Alves; J. Mater. Sci. Lett. 15 (2), (1996) 142-144

²⁴ variando a concentração dos elementos e o tempo e temperatura no tratamento térmico duplo. Por outro lado, o estudo teórico da cinética de crescimento dos pontos quânticos mostrou a importância de parâmetros como a concentração inicial dos elementos na matriz vítrea, grau de supersaturação e temperaturas dos vários tratamentos térmicos²⁵.

Apesar dos estudos com os pontos quânticos de CdTe mostrarem, em princípio, um excelente material para dispositivos ópticos, o “gap” óptico dos mesmos, na região de 600 nm, está fora da região utilizada nas comunicações ópticas, 1300 e 1500 nm. O grupo demonstrou, até onde se sabe, pela primeira vez, que é possível obter pontos quânticos com “gap” óptico nas regiões de 1300 e 1500 nm²⁶. Partindo do princípio de que o “gap” do PbTe bulk ocorre na região de 3600 nm, conclui-se que o confinamento quântico poderia trazer o “gap” óptico para a região desejada. Esse trabalho demonstrou que é possível controlar o “gap” óptico desses pontos quânticos em qualquer ponto entre 1000 e 2500 nm. Estudos de espalhamento de luz síncrotron mostraram que os pontos quânticos de PbTe seguem, ao contrário do CdTe, uma lei de crescimento clássica, iniciando por nucleação com posterior coalescência, com dispersão de tamanhos muito estreita, menor do que 10%, sem a necessidade de tratamentos térmicos duplos²⁷.

1.3.1 Propriedades Ópticas de Pontos Quânticos de CdTe e PbTe

Em relação ao confinamento quântico de elétrons e buracos em pontos quânticos de CdTe, mostrou-se que a física envolvida era bem mais complicada do que o modelo simples de partícula em uma caixa e recalculou-se os níveis de energia e regras de seleção usando um modelo $\vec{k} \cdot \vec{P}$ esférico²⁸. Esses resultados foram reproduzidos no capítulo “*Fluorescence, Thermoluminescence and Photostimulated Luminescence of Nanoparticles*” Wei Chen in

²⁴ Y. Liu, V. C. S. Reynoso, L. C. Barbosa, R.F.C. Rojas, H.L. Fragnito, C.L. Cesar and O.L. Alves; J. Materials Science Lett. 14 (9), (1995) 635-639; V.C.S. Reynoso, Y. Liu, R.F.C. Rojas, N. Aranha, C.L. Cesar, L.C. Barbosa and O.L. Alves; J. Mater. Sci. Lett. 15 (12), (1996) 1037-1040.

²⁵ L. C. Barbosa, V. C. S. Reynoso, A. M. de Paula, C. R. M. de Oliveira, O. L. Alves, A. F. Craievich, R. E. Marotti, C. H. Brito Cruz and C. L. Cesar; J. Non Crystal. Solids accepted

²⁶ V.C.S. Reynoso, A.M. de Paula, R.F. Cuevas, J.A. Medeiros Neto, O.L. Alves, C.L. Cesar and L.C. Barbosa; Electronics Letters 31 (12), (1995) 1013-1015

²⁷ A. F. Craievich, O. L. Alves and L. C. Barbosa, J. Appl. Cryst. 30, (1997) 623-627

²⁸ C.R.M. de Oliveira, A.M. de Paula, F.O. Plentz Filho, J.A. Medeiros Neto, L.C. Barbosa, O.L. Alves, E.A. Menezes, J.M.M. Rios, H.L. Fragnito, C.H. Brito Cruz and C.L. Cesar; Appl. Phys. Lett. 66 (4), (1995) 439-441

Capítulo 1. Introdução

“Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology” editado por H. S. Nalwa pela Academic Press. Uma Patente da NEC nos EUA também citou esse resultado²⁹.

O papel dos “traps” de superfície nos pontos quânticos foi primeiro estudado por fotoluminescência à baixa temperatura³⁰. Estudando uma amostra na qual não havia a luminescência característica dos “traps” de superfície e que, ainda assim, apresentava uma mudança na luminescência após exposição à luz de um laser (efeito denominado “Photodarkening”, em analogia ao mesmo efeito em semicondutores bulk), se concluiu que esse efeito é devido à presença de impurezas móveis, provavelmente Te^{2-} , em torno dos pontos quânticos. A evolução dos espectros de absorção e luminescência dos pontos quânticos em função da temperatura permitiu obter as larguras de linha homogêneas e não homogêneas. Com a largura não homogênea foi possível calcular, usando o modelo $\vec{k} \cdot \vec{P}$ citado acima, a dispersão de tamanhos dos pontos quânticos³¹. A diferença de energia entre os picos de absorção e de emissão, deslocamento de Stokes, em função do tamanho dos pontos quânticos foi explicada pela renormalização do “band-gap”, para amostras sem “traps” de superfície, pois a excitação de apenas um par elétron-buraco em um quantum dot de 4 nm significa uma concentração da ordem de 10^{18} portadores/cm³, alta o suficiente para o efeito de renormalização³².

O confinamento quântico de fônons foi bem descrito por um modelo de um dielétrico contínuo de Ruppin e Englman³³, que explicou a existência dos fônons de superfície observada experimentalmente³⁴. Esse tipo de estudo permite inferir a forma pela qual qualquer excesso de energia no quantum dot será dissipada para a matriz vítrea. Isso só pode ser feito através do acoplamento de seus fônons, acústicos e ópticos, com os fônons da matriz vítrea.

²⁹ A. K. Dotta from NEC Corporation; United States Patent 5,783,498; Filed in: May 28, 1996; “Method of forming silicon dioxide film containing germanium nanocrystals”; <http://www.uspto.gov/patft/index.html>

³⁰ Y. Liu, V.C.S. Reynoso, R.F.C. Rojas, C.H. Brito Cruz, C.L. Cesar, H.L. Fragnito, O.L. Alves and L.C. Barbosa; J. Mater. Sci. Lett. 15 (10), (1996) 892-894

³¹ M.L. Redígolo, W.A. Arellano, L.C. Barbosa, C.H. Brito Cruz, C.L. Cesar and A. M. de Paula; Semicond. Sci. Technol. 14 (1), (1999) 58-63; W. A. Espinosa, Tese de Mestrado em Física – UNICAMP (1996)

³² W. A. Arellano, C. L. Cesar, L. C. Barbosa and A. M. de Paula. In: Resumos, Ed. SBF, XX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu/MG, 10-14 julho, p. 275, 1997;

³³ R. Ruppin and R. Englman, Rep. Prog. Phys. 33, 149 (1970)

³⁴ A.M. de Paula, L.C. Barbosa, C.H. Brito Cruz, O.L. Alves, J.A. Sanjurjo and C.L. Cesar; Appl. Phys. Lett. 69 (3), (1996) 357-359

Um estudo usando a técnica de bombeio e prova em femtosegundos na região de 1500 nm mostrou a geração de fônons acústicos coerentes em pontos quânticos de PbTe³⁵. Nesse estudo excitou-se um modo coletivo de fônons acústicos, chamado de "breathing modes", no qual o quantum dot como um todo aumenta e diminui de tamanho. Ao mudar de tamanho, mudam as energias de confinamento quântico, fazendo com que o feixe de prova entre e saia de ressonância com os pontos quânticos excitados. Nesse trabalho observou-se tanto a frequência de vibração como o "damping time" desses modos em função do comprimento de onda do feixe de bombeio.

Outras observações experimentais mostraram como o fato do "band-gap" dos semicondutores da família PbX se localizarem no ponto L muda drasticamente o comportamento dos pontos quânticos. Em particular, existem 4 pontos L e apenas 1 ponto Γ , logo os pontos quânticos de PbX possuem níveis degenerados. Uma das observações experimentais foi a presença de uma assimetria na curva de absorção em baixas temperaturas, sugerindo uma quebra de degenerescência. Pressão uniaxial poderia ser um fator para a mesma. Foi necessário desenvolver um modelo completo para o PbTe porque as teorias já conhecidas para o PbS e PbSe não se aplicam ao PbTe, o qual tem uma anisotropia das massas efetivas muito maior do que os outros dois (a massa efetiva é 10 vezes maior em uma direção do que na outra no PbTe, e no máximo 3 para PbSe e PbS). Esse trabalho também aparece no "Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology" [www.vjnano.org ver também ojps.aip.org]³⁶.

1.3.2 Importância dos Estudos em Pontos Quânticos Coloidais:

Na tese de Doutorado do Gaston Tudury³⁷, foi observado um comportamento anômalo para a dependência da absorção óptica de vidros dopados com pontos quânticos de PbTe em função da temperatura. A figura 1.2 mostra a posição do pico de absorção em função da temperatura. A inclinação das retas varia de $40/300 \approx 130 \mu\text{eV/K}$ até $9/300 \approx 30 \mu\text{eV/K}$, seguindo praticamente uma reta.

³⁵ E. R. Thoen, P. Langlois, G. Steinmeyer, E. P. Ippen, G. E. Tudury, L.C. Barbosa, C.H. Brito Cruz, and C.L. Cesar; Appl. Phys. Lett. 73 (15), (1998) 2149-2151.

³⁶ G.E. Tudury, M.V. Marquezini, L.G. Ferreira, L.C. Barbosa and C.L. Cesar; Phys. Rev. B. 62 (11), (2000) 7357-7364

³⁷ Tudury G.E.– Tese de Doutorado UNICAMP (2001)

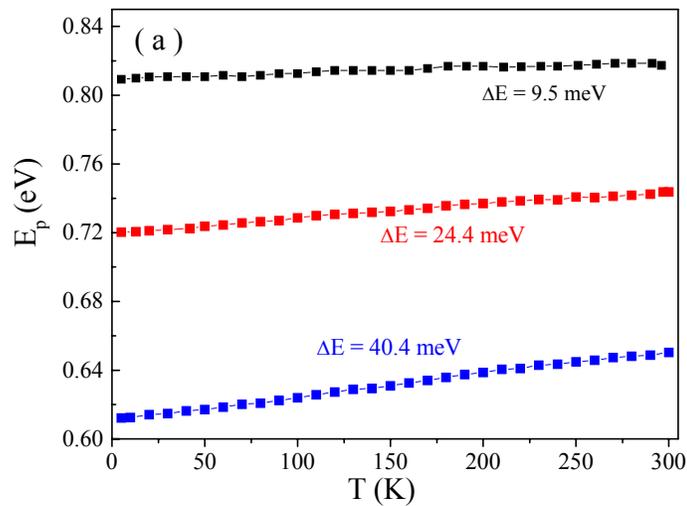


Figura 1.2 Variação da posição do pico de absorção em função da temperatura para as amostras de 300min (azul), 150min (vermelho) e 105min (preto).

O ponto importante é que essa variação observada é muito menor do que a variação esperada pela mudança do “gap” do PbTe em função da temperatura, da ordem de 400 $\mu\text{eV/K}$, mesmo considerando um contra efeito do confinamento quântico. A figura 1.3 mostra o tamanho relativo dessa disparidade, uma discrepância de mais de 300 $\mu\text{eV/K}$.

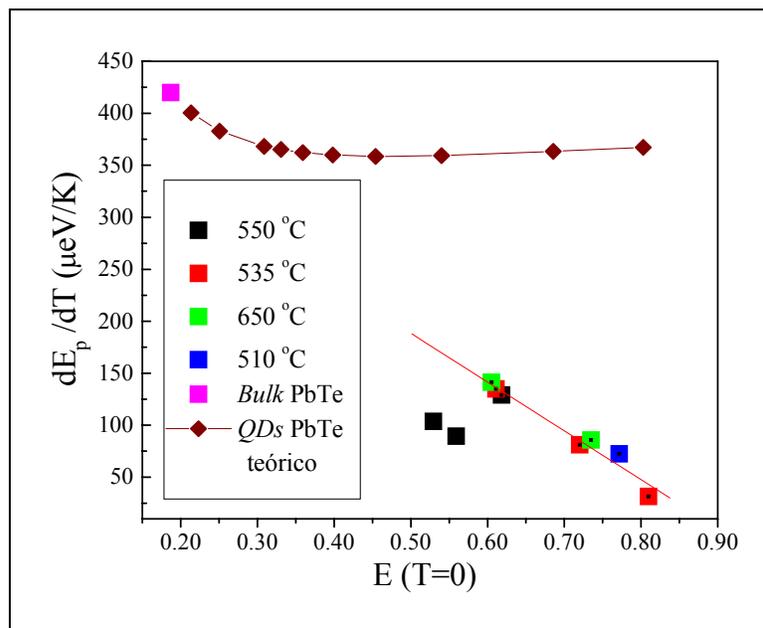


Figura 1.3. Variação da posição do pico de absorção em função do confinamento quântico e cálculo da variação esperada.

Uma interpretação possível para essa disparidade viria do efeito de “stress-strain” do ponto quântico embebido na matriz vítrea. A dependência da energia do “gap” pode ser descrita em função do parâmetro de rede a como $E_g(a(T))$, onde a varia com a temperatura devido à dilatação térmica. Para um ponto quântico em uma matriz vítrea, o tamanho do mesmo estará determinado pelo equilíbrio entre a força de contração (dilatação) térmica e a constante elástica dos materiais. Variando a temperatura, um quantum dot *livre* diminuiria seu parâmetro de rede para o tamanho usual àquela temperatura. Entretanto o quantum dot embebido em uma matriz vítrea seria impedido de mudar de tamanho pelo fato de que a dilatação térmica do vidro é muito menor do que a do quantum dot, levando a uma posição de equilíbrio final que depende das constantes elásticas do material do quantum dot e do vidro. No caso limite em que a matriz vítrea fosse capaz de suprimir completamente a dilatação térmica do quantum dot a variação da energia de “gap” seria nula, uma vez que a distância entre núcleos não mudou. Neste limite os níveis de energia não variam com a temperatura, resultado coerente com o observado para pontos quânticos pequenos.

A melhor resposta a essa indagação é experimental. Para tanto, seria necessário repetir as mesmas medidas em pontos quânticos livres dos efeitos de “stress-strain” da matriz vítrea. Os pontos quânticos coloidais, crescidos em uma solução líquida, preenchem esse requisito e representam a amostra ideal para a resposta experimental dessas indagações. Essa foi a principal motivação para iniciar o trabalho dessa tese. Fabricando pontos quânticos coloidais podemos revisar os resultados já obtidos com os pontos quânticos em vidros e extrair uma maior quantidade de informações sobre os mesmos. Também é possível estudar efeitos da interface nos pontos quânticos coloidais, algo praticamente impossível nos pontos quânticos em vidros. Outra vantagem do ponto de vista do grupo é a possibilidade de se proceder a uma seleção de tamanhos posterior à preparação dos pontos quânticos coloidais, obtendo distribuições de tamanho mais estreitas, que não é possível nos vidros.

Apesar do pouco interesse em amostras na forma de pó ou dispersas em solução para alguém que trabalha com um dispositivo óptico e que gostaria de ver seu material na forma de fibra óptica ou guia de onda, o interesse na área biológica é totalmente contrário. É exatamente na forma de pó ou suspensão que os pontos quânticos serão úteis. Com a aprovação do CEPID da FAPESP para o Centro de Pesquisa em Óptica e Fotônica (CEPOF) do nosso grupo o interesse na área biológica amadureceu, e dominar as técnicas de fabricação de pontos quânticos coloidais, se tornou mais urgente. Dentro desse contexto se coloca essa tese. O maior interesse inicial era na fabricação de pontos quânticos da família

Capítulo 1. Introdução

PbE (E = S, Se e Te) principalmente para fechar os resultados prévios já obtidos. Em segundo lugar da família HgE, que nunca se conseguiu fabricar em vidros devido a alta pressão de vapor do mercúrio. Finalmente de CdE para um novo estudo das propriedades do CdTe em vidros. A tabela abaixo mostra um sumário das propriedades dos vários semicondutores que utilizamos ou planejamos utilizar ao longo dessa tese.

Semicondutor	a(nm)	E _g (eV)	m [*] _e	m [*] _h	e	E _{ex} (meV)	a _B (nm)	Tipo	Estrutura
ZnS	0.541 0.382,0.626	3.68 3.911	0.34 0.28	1.76 0.49	8.9	49	1.7	direto direto	cúbica hexagonal
ZnSe	0.567 0.40, 0.654	2.8215 -	0.16	0.78, 0.145	9.1	35.9	2.8	direto direto	cúbica hexagonal
ZnTe	0.61 0.427, 0.699	2.394	0.12	0.6	8.7	18	4.6	direto	cúbica
CdS	0.582 0.4135, 0.6749	2.5 2.5	0.21 0.14	0.68 0.51	9.4	24.7	3.1	direto direto	hexagonal cúbica
CdSe	0.608 0.43, 0.702	1.9* 1.751	0.11 0.11	0.44 0.45	10.2	11.6	6.1	direto direto	cúbica hexagonal
CdTe	0.648	1.475	0.096	0.63	10.2	10.9	6.5	direto	cúbica
a-HgS	0.415, 0.950	2.1			8.25				trigonal
b-HgS	0.585	0.5						direto	cúbica
HgSe	0.609	-0.061		0.78				-	cúbica
HgTe	0.645	-0.303	0.031	0.32	21	0.87	39.3	-	cúbica
PbS	0.594	0.41					16	-	cúbica
PbSe	0.646	0.28					46	-	cúbica
PbTe	0.612	0.31						-	cúbica

Tabela 1.1. Propriedades de alguns semicondutores. E_{gap} denota a energia do “gap” a temperatura ambiente, * denota a baixa temperatura.^{38,39}

Vale salientar a importância da microscopia eletrônica para esse trabalho. Antes de iniciá-lo, o grupo já contava com o uso do microscópio eletrônico de varredura do Síncrotron estando entre os proponentes de seu projeto de compra à FAPESP, uma ferramenta fundamental para qualquer grupo trabalhando em nanotecnologia hoje.

Nessa introdução discutimos, então, a motivação do trabalho em pontos quânticos tanto do ponto de vista tecnológico quanto do ponto de vista de resultados científicos esperados, apresentamos um pouco da história do grupo na área de pontos quânticos e apresentamos o contexto particular em que o trabalho dessa tese se enquadrou.

No capítulo 2, apresentamos a síntese dos coloidais. Sabendo que esse é o primeiro trabalho do grupo na área de colóides procuramos escrever essa tese de forma clara para auxiliar os leitores, provavelmente novos estudantes do grupo, a acompanhar e reproduzir

³⁸ Grahn HT, Introduction to Semiconductor Physics, Holger T., 1999

³⁹ Landolt e Börstein Ed., Numerical Data and Functional Relationships in Sci. and Tech., Springer (1982).

esse trabalho. Por isso incluímos uma introdução aos colóides, apresentando a sua terminologia e as técnicas usuais de síntese. Discutimos bem a teoria da cinética de crescimento por ser o fator de controle fundamental do tamanho dos pontos quânticos. Finalmente descrevemos com detalhe os diferentes métodos de síntese que utilizamos.

O capítulo 3 é devotado à microscopia eletrônica de transmissão. Novamente para auxiliar o leitor incluímos uma rápida introdução ao microscópio eletrônico de transmissão, principalmente nos aspectos que permitem ao leitor interpretar os resultados. Descrevemos todo o processo de preparação das amostras, fundamental para a aquisição de boas imagens, e os resultados que obtivemos para os pontos quânticos que sintetizamos. Da microscopia extraímos informações sobre a distribuição de tamanhos, estrutura cristalina, espaço recíproco e um modelo explicando o surgimento de uma distribuição lognormal para os tamanhos.

O capítulo 4 é dedicado às propriedades ópticas e modelos de confinamento. Os resultados experimentais se restringiram aos pontos quânticos de CdSe pela dificuldade de separar a absorção dos pontos quânticos das muitas de linhas da solução no infravermelho. O fato dos pontos quânticos de CdSe obtidos apresentarem a estrutura hexagonal Wurtzita e não a blenda de zinco (“zincblende”) anteriormente estudada introduz complicações nos modelos teóricos de confinamento. Discutimos esse ponto com alguma profundidade apresentando os motivos para a aproximação cúbica da Wurtzita. Esse capítulo também descreve detalhes numéricos do cálculo dos níveis confinados mostrando como se pode, com relativa facilidade, usar uma planilha Excel para obtê-los. Finalmente, mostramos a qualidade do ajuste do espectro de absorção óptica com o modelo ajustando quatro picos de absorção.

No capítulo 5 apresentamos as conclusões gerais e perspectivas dessa tese.

Capítulo 2 – Síntese Coloidal

Ao decidirmos fabricar pontos quânticos coloidais empreendemos uma busca na literatura dos vários métodos de síntese para escolher o mais simples e melhor adaptado às nossas condições. De maneira geral encontramos os seguintes processos de síntese:

- a. combinação dos elementos em altas temperaturas;^{1,2,3}
- b. reação do cátion metálico com calcogenetos em solução aquosa;^{4,5,6}
- c. método de precursores moleculares;^{7,8,9,10}

O processo (a) requer um grande consumo de energia e não permite um bom controle de tamanho dos nanocristais. O produto resultante tipicamente se encontra fora da faixa nanométrica. A reação do cátion metálico (b) com os calcogenetos envolve borbulhar o gás calcogeneto (H_2E ; $E = S, Se \text{ e } Te$) em uma solução aquosa ou não. Apesar de realizados à baixa temperatura envolvem a manipulação dos gases H_2E altamente tóxicos. Chegamos a iniciar a síntese com um método desses, no qual o gás era formado através da reação da liga Al_2Te_3 com o ácido sulfúrico em uma capela, mas desistimos devido ao alto

¹ Coustal R., J. Chim. Phys., 38 (1958) p277

² Yi, HC, Moore JJ., J. Mater. Sci., 25 (1990) p1159

³ Parkin IP., Chem. Soc. Rev. 25 (1996) p199

⁴ Spanhel L, Haase M, et al., J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) p5649

⁵ Rogach A, Kershaw S., et al., Adv. Mater. 11 (1999) p552

⁶ Vossmeier T, Katsikas L, et al., J. Phys. Chem. 98 (1994) p7665

⁷ Talapin DV, Haubold S. et al., J. Phys. Chem. B 105 (2001) p2260.

⁸ Herron N, Wang Y., J. Am. Chem. Soc. 112 (1990), p322

⁹ Katari JEB, Colvin VL., J. Phys. Chem. 98 (1994) p4109

¹⁰ Murray CB, DJ Norris et al., J. Am. Chem. Soc., 115 (1993) p8706

risco envolvido. O método de precursores moleculares (c) envolve um processo de formação e decomposição térmica de um composto organometálico complicado e, usualmente, altamente tóxico. Dado às dificuldades dos processos acima, procuramos por métodos que fossem realizados a baixas temperaturas, sem envolvimento de gases tóxicos. Para tanto o íon do calcogênio deve ser formado na própria solução. Zhang *et al.*¹¹ e Li *et al.*¹² descrevem os dois métodos, que chamaremos de método aquoso e método não aquoso respectivamente, utilizados nessa tese. Nos processos que utilizamos foi necessário utilizar o metal na forma de óxido (CdO, HgO e PbO) ou percloratos como $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, enquanto o calcogênio se encontrava na forma de metal em pó. No método não aquoso o solvente foi a etilenodiamina. Entretanto adicionamos água à solução para aumentar a concentração dos ânions, de modo que o método deixa de ser não aquoso.

Esse capítulo inicia com a definição dos vários termos de sistemas coloidais utilizados na tese seguida da teoria da cinética de crescimento dos pontos quânticos. Na seção seguinte descrevemos os detalhes da síntese utilizada para a obtenção de pontos quânticos de CdSe, PbS, PbSe, PbTe, HgSe e HgTe. A caracterização estrutural e óptica dos pontos quânticos obtida será descrita nos capítulos 3 e 4.

2.1 Coloides

2.1.1 Terminologia

Sistemas coloidais são soluções de “grandes moléculas”. O colóide é grande se comparado com a molécula do solvente, mas pequeno o suficiente para exibir movimento Browniano. Os limites superiores e inferiores do tamanho não são tão bem definidos. De acordo com a terminologia do IUPAC (“International Union of Pure and Applied Chemistry”), uma **dispersão coloidal** consiste em uma solução contendo partículas dispersas nas quais pelo menos uma das dimensões está entre $1\mu\text{m}$ e 1nm . Caso as partículas em suspensão sejam maiores do que $1\mu\text{m}$ o sistema é denominado de **suspensão coloidal**. O sistema que nos interessa é, com essa definição, uma dispersão coloidal.

Dispersões coloidais tendem a ser termodinamicamente instáveis devido à alta energia livre de superfície, e é um sistema irreversível, no sentido em que a dispersão não é facilmente reconstituída após a separação de fase. A dispersão coloidal é, portanto, um

¹¹ Zhang W, Zhang L. et al., Mater. Res. Bull. 35 (2000) p2009

¹² Li Y, Ding Y, et al., J. Phys. Chem. Solids, 60 (1999) p965

Capítulo 2 – Síntese Coloidal

sistema de duas fases. Temos a fase dispersa, a fase que forma as partículas, e a fase contínua, o meio onde as partículas estão distribuídas ou suspensas. Se a fase dispersa não é de natureza polimérica, a dispersão coloidal recebe o nome de **sol** e sua fase contínua é um líquido chamado de **liosol**. Um sol é denominado **monodisperso** quando todas as partículas têm o mesmo tamanho, ou uma dispersão de tamanhos pequena, e **polidisperso** no caso contrário.

Basicamente, a formação do material coloidal envolve ou a degradação de um material na forma de “bulk” ou a agregação do material a nível molecular, método que utilizamos. Dessa forma, os métodos de agregação envolvem uma transição de fase a partir de soluções molecularmente dispersas supersaturadas, da qual o colóide se forma como um precipitado na fase sólida ou líquida. A formação da nova fase durante a precipitação envolve dois estágios distintos, a **nucleação** (formação dos centros cristalinos) e o **crescimento** do cristal ou de um agregado molecular. A nucleação pode ser dividida em duas categorias: **nucleação homogênea** e **nucleação heterogênea**. A nucleação homogênea ocorre na ausência de uma interface sólida enquanto a nucleação heterogênea ocorre na presença de uma interface sólida. Sem considerar a estabilidade, as taxas relativas de nucleação homogênea e crescimento, determinam o tamanho da partícula precipitada. A taxa de crescimento depende principalmente dos seguintes fatores:

- A quantidade dos reagentes disponível.
- A viscosidade do meio, a qual controla o coeficiente de difusão da solução, ou o fluxo de moléculas dispersas para a superfície da partícula.
- Adsorção de impurezas na superfície da partícula, que agem como inibidoras de crescimento. Inclui-se a formação de cargas superficiais que podem retardar o crescimento.
- Agregação partícula-partícula.

2.1.2 Estabilidade

O método de agregação tende a formar **sois** polidispersos, principalmente pelo fato de que novos **núcleos** (uma partícula com raio acima do raio crítico a ser definido na próxima seção) se formam ao mesmo tempo em que os núcleos já estabelecidos estão crescendo, ou seja, a polidispersão advém do fato de que os núcleos são formados aleatoriamente em tempos diferentes. Para a preparação de um sistema monodisperso deve-se garantir que todo o processo de nucleação ocorra em um período de tempo

relativamente curto na formação do sol. Uma das formas de obter uma dispersão coloidal monodispersa é alimentar (“seeding”) uma solução supersaturada com partículas bastante pequenas. Outra forma é *disparar*, em rajadas de duração curtas, as condições termodinâmicas que possibilitam uma nucleação homogênea.

As pequenas partículas coloidais se movem, em um *movimento Browniano*, livremente pela solução e colidem umas com as outras. Após a colisão elas podem permanecer unidas, agregadas. Nos colóides irreversíveis ou **liofóbicos** (cujas partículas não interagem bem com o solvente) o estado termodinâmico mais estável é aquele em que todas as partículas se condensariam para formar um só aglomerado (mínimo da energia livre de Gibbs). Tal sistema só permanece como uma dispersão de partículas individuais se houver algum mecanismo para evitar a união das partículas após as colisões. Nesse caso se diz que a dispersão coloidal é **estável**. O sistema é dito **coloidalmente instável** se a colisão levar à formação de agregados: tais processos são chamados de **coagulação ou floculação**.

Há duas maneiras para produzir a estabilidade:

1. **Estabilização Eletrostática**: Se todas as partículas estão carregadas com cargas de mesmo sinal a repulsão eletrostática entre elas evitará a agregação ou coagulação.
2. **Estabilização Estérica**: A superfície da partícula é coberta por uma camada adsorvida de alguma substância que evita a agregação.

2.2 Cinética de Crescimento

Nesta seção apresentamos, de forma resumida, a teoria da cinética de crescimento dos nanocristais. As amostras fabricadas têm uma distribuição de tamanhos que depende da cinética de crescimento. Entender a cinética de crescimento é importante não apenas para fabricar amostras mais monodispersas como para interpretar corretamente os resultados dependentes dos tamanhos obtidos. A grande maioria das aplicações utilizando colóides requer sistemas monodispersos. Algumas dúvidas entre diferentes modelos de confinamento quântico em pontos quânticos e suas aproximações seriam resolvidas com experimentos utilizando partículas de tamanho uniforme.

2.2.1 Considerações Termodinâmicas

Quando duas fases coexistem em regiões homogêneas distintas pode acontecer uma transição de fase. Nucleação é o processo de formação de uma nova fase dentro de uma

Capítulo 2 – Síntese Coloidal

fase já existente, separada desta por uma superfície bem definida. Quando uma substância muda de uma fase para outra, a mudança na energia livre de Gibbs molar, Δg , de transformação à pressão e temperatura constante é dada por,

$$\Delta g = (\mu_2 - \mu_1) \quad [2.1]$$

onde μ_1 e μ_2 são os potenciais químicos da fase 1 e 2 respectivamente. Quando $\Delta g < 0$, a transformação da fase 1 para a fase 2 é espontânea. Alternativamente, quando $\Delta g > 0$, essa transformação não é possível. Se $\Delta g = 0$ estamos em equilíbrio termodinâmico. A energia livre de Gibbs pode ser expressa em termos da razão de saturação S como [ver apêndice A]:

$$\Delta g = -k_b T \ln(S) \quad [2.2]$$

onde k_b é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, $S = \frac{C}{C_{eq}}$ é a razão de saturação, C a concentração dos íons na superfície do cristal e C_{eq} é a concentração de equilíbrio do soluto à uma dada temperatura e pressão. A razão de supersaturação, ou grau de supersaturação, pode ser definida como $(C - C_{eq})/C_{eq} = S - 1$. Para a precipitação dos cristais iônicos, a solubilidade pode ser representada em termos do produto de solubilidade, conforme:



$$K_{sp} = [A^{2+}]_{eq} [B^-]_{eq}^2 \quad [2.4]$$

onde $[A^{2+}]_{eq}$ e $[B^-]_{eq}$ são as concentrações iônicas dos componentes A e B no equilíbrio, respectivamente. A razão de saturação, S , para este exemplo pode ser escrita como:

$$S = \frac{[A^{2+}] [B^-]^2}{K_{sp}} \quad [2.5]$$

A constante de equilíbrio K_{sp} depende da temperatura e outras condições, tipo pH, concentração dos íons, provoca uma alteração do equilíbrio no sentido de recompor o valor de K_{sp} (Lei de Chatelier).¹³

¹³ Dirksen J.A. e Ring T.A., Chem. Eng. Sci., 46 (1991) p2389

2.2.2 Nucleação Homogênea

Teorias clássicas da nucleação homogênea assumem que em soluções supersaturadas moléculas do soluto se combinam para formar as partículas na fase sólida.^{14,15,16} A energia livre de Gibbs dessas partículas é composta da soma de dois termos: a energia “bulk”, devido à formação da partícula, e a energia interfacial. A energia interfacial pode ser escrita em termos da tensão superficial σ . Considere a esfera da figura abaixo submetida a uma diferença de pressão $P_2 - P_1$. A força resultante, $F_r = (P_2 - P_1) \pi r^2$, tende a separar as duas hemiesferas sendo contrabalançada pela força da tensão superficial, $F_\sigma = 2\pi r\sigma$. Igualando as duas, a diferença de pressão vale $(P_2 - P_1) = 2\sigma/r$. O trabalho realizado por essa diferença de pressão é dado por:

$$W = \int (P_2 - P_1) dV = \int \frac{2\sigma}{r} 4\pi r^2 dr = 4\pi r^2 \sigma \quad [2.6]$$

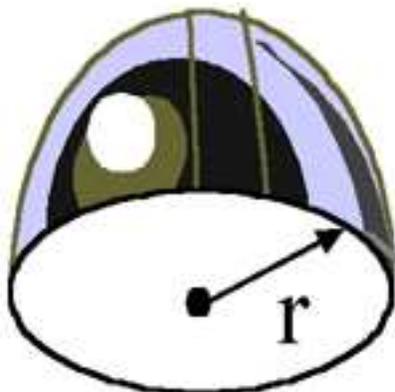


Figura 2.1. Um hemiesfera de raio r. Relação entre a energia interfacial com a tensão superficial.

Assim, a variação da energia livre de Gibbs será dada por:

$$\Delta G(r) = -\frac{4\pi}{3v} r^3 k_B T \ln(S) + 4\pi r^2 \sigma \quad [2.7]$$

onde v é o volume molecular do precipitado e σ é a energia livre de superfície por unidade de área.

¹⁴ Becker R., Doring W., Ann. Physik 24 (1935) p719

¹⁵ Volmer M, Weber A., Z. Phys. Chem. 119 (1926) p227

¹⁶ Nielsen A.E., Kinetics of Precipitation. Pergamon Press, Oxford, 1964.

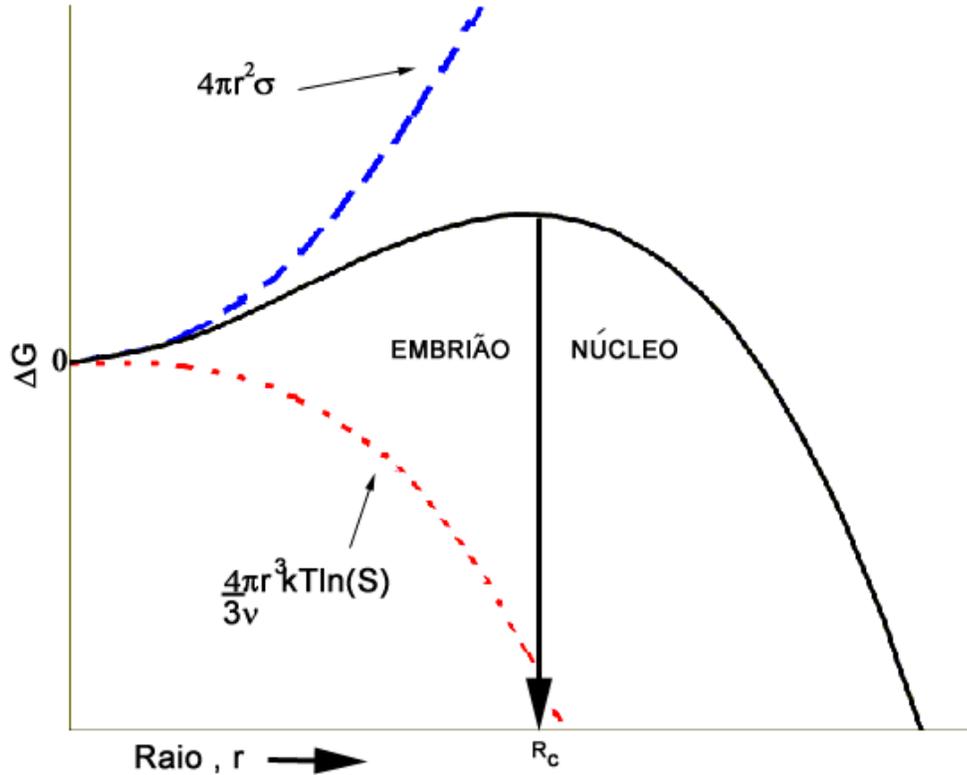


Figura 2.2. Esquema da função da energia livre em função do raio.

Na solução supersaturada $S > 1$, $\Delta G(r)$ tem um máximo positivo para um raio crítico r_c . Igualando à zero a derivada de ΔG em relação ao raio se obtém o raio crítico:

$$r_c = \frac{2\sigma v}{k_B T \ln(S)} \quad [2.8]$$

Substituindo esse raio crítico na expressão 2.7 obtemos a altura desse máximo que representa a energia de ativação para a nucleação:

$$E_a = \frac{4\pi}{3} \sigma r_c^2 = \frac{16\pi}{3v} \frac{(\sigma v)^3}{(k_B T \ln(S))^2} \quad [2.9]$$

Se o raio da partícula é maior do que o raio crítico, esta denomina-se **núcleo**, e se for menor, de **embrião**, vide a figura 2.2. Para os núcleos a energia livre cai com o raio e a partícula tende a crescer. Já para os embriões a energia livre aumenta com o raio e a partícula tende a redissolver.

O raio crítico estaria completamente definido se o valor do Δg fosse constante. Entretanto ele depende do grau de concentração S na interface da partícula. A partícula está todo o tempo emitindo e absorvendo íons da fase dispersa, criando uma concentração na sua

interface diferente da concentração no restante da solução. Podemos inverter o raciocínio e perguntar qual seria a concentração de equilíbrio na interface de uma partícula de raio r . Da equação [2.8] e [2.2] ela é dada por:

$$C(r) = C_{eq} \exp\left[\frac{2\sigma v_c}{kT r}\right] \quad [2.10]$$

Nesta equação a concentração $C(r)$ representa o equilíbrio entre as fases para uma partícula com raio r , e mostra que, quanto menor for a partícula, maior a concentração de equilíbrio na sua superfície. Se r tende a infinito $C(r = \infty) = C_{eq}$. Se a concentração na interface for a de equilíbrio local, a partícula nem cresce nem diminui.

Com o descrito acima percebe-se a natureza diferente de duas cinéticas para o crescimento das partículas: **crescimento limitado por difusão** ou **crescimento limitado por interface**. Se a taxa de troca de íons entre as fases é muito mais lenta que a taxa de retirada ou reposição dos mesmos na interface, a taxa de crescimento será dada apenas pela taxa de troca na interface. Já, no caso em que a taxa de retirada ou reposição por difusão na solução é muito mais lenta do que a taxa de troca, se estabelecerá a concentração de equilíbrio na interface da partícula. Isso porque ela muda de tamanho liberando ou absorvendo íons da interface, que permanecem na interface, até atingir seu equilíbrio local. Nos casos em que trabalhamos se estabelece o crescimento limitado por difusão.

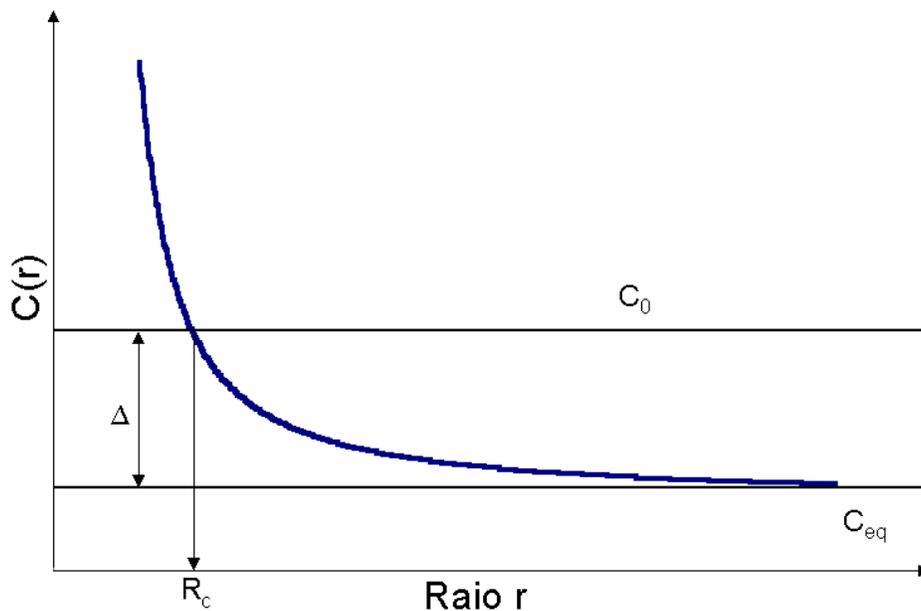


Figura 2.3. Curvas de $C(r)$ versus r para uma dada temperatura.

Capítulo 2 – Síntese Coloidal

Na figura 2.3 temos a curva $C(r)$ versus r junto à curva $f(r) = C_0$ constante, C_0 representando a concentração média da solução. Note que $C(r) \rightarrow C_{eq}$ quando $r \rightarrow \infty$. C_{eq} aqui faz um papel análogo à pressão de vapor para uma interface plana, $r = \infty$. O grau de supersaturação vale Δ/C_{eq} , com o Δ representado na figura 2.3. O raio crítico para uma dada concentração C_0 está representado pelo ponto onde a curva $C(r) = C_0$, mostrado na figura 2.3. Considere partículas com raios menores do que esse raio crítico. A concentração iônica na sua interface será superior a C_0 , $C(r) > C_0$. Isso significa que o fluxo de difusão de íons será para fora da nanopartícula. A medida que a concentração na interface cai, pela perda de íons por difusão, a partícula se realimenta emitindo átomos e diminuindo de tamanho. Ou seja, nesse caso a partícula está redissolvendo. Essa situação está representada na figura 2.4(a) na qual as zonas mais escuras representam os locais onde há maior densidade de íons. No caso inverso, quando o raio da partícula é maior do que o raio crítico, a concentração $C(r) < C_0$ e o fluxo de difusão é na direção da partícula. Os íons que chegam à interface são absorvidos pela partícula para diminuir a concentração de interface até estabelecer um novo $C(r+\Delta r) < C(r)$ e a partícula cresce. Essa é a situação representada na figura 2.4(b).

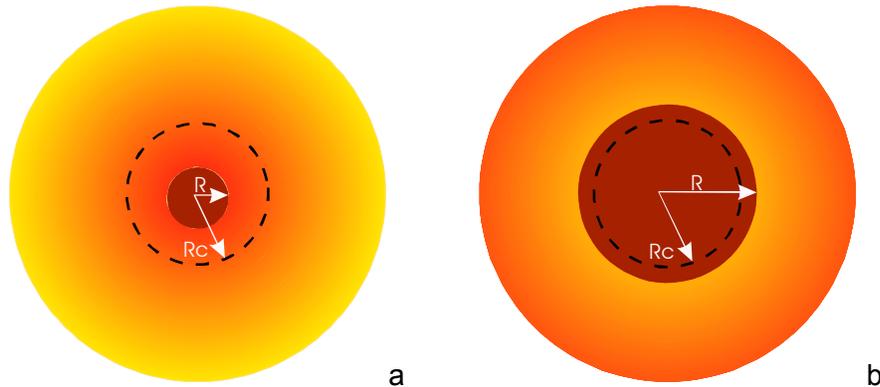


Figura 2.4. Dissolução e crescimento dos nanocristais.

Enquanto não houver superposição entre os campos de difusão em volta de núcleos vizinhos cada núcleo cresce independentemente dos outros. Quando a superposição ocorre, o soluto deixa de atuar como uma fonte infinita de átomos dispersos, a concentração e o grau de supersaturação diminuem. Nesse estágio inicia-se uma competição pelos íons dispersos entre os diferentes núcleos, com vantagem para os maiores, que possuem menor concentração na interface. À medida que a concentração dos íons dispersos cai, o raio crítico aumenta, fazendo com que partículas que estavam crescendo passem a se

redissolver. Nesta etapa dá-se início ao processo conhecido como **amadurecimento de Ostwald** (“Ostwald ripening”), ou **“coarsening”**, com os nanocristais de raios menores redissolvendo e liberando íons para alimentar os maiores. Esse processo, obviamente, alarga a distribuição de tamanhos, criando partículas menores pela redissolução e maiores pelo crescimento.

2.2.3 Crescimento por Difusão

Um modelo simples foi proposto para caracterizar a cinética de crescimento é construído na seguinte situação: uma fonte infinita de íons mantém constante uma supersaturação pequena no solvente, isto é, crescimento simples, longe da situação do amadurecimento de Ostwald, e a difusão é estacionária. A primeira Lei de Fick de difusão afirma que o fluxo de difusão (quantidade de material que passa por unidade de tempo por unidade de área normal à direção do fluxo) é proporcional ao gradiente de concentração¹⁷:

$$\vec{J} = -D \nabla C \quad [2.11]$$

onde C é a concentração, J é o fluxo e D é o coeficiente de difusão. Substituindo esse fluxo na equação da continuidade, $\nabla \cdot \vec{J} + \frac{\partial C}{\partial t} = F - S$, onde F e S são fontes e sumidouros (em íons por unidade de tempo por unidade de volume) obtemos a equação de difusão para $F = S = 0$:

$$\nabla^2 C - \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad [2.12]$$

No caso estacionário, $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, a equação de difusão se torna $\nabla^2 C = 0$. Escrita em

coordenadas esféricas essa equação se torna $\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right] = 0 \Rightarrow r^2 \frac{\partial C}{\partial r} = A$, se o

gradiente de concentração é radial, i.e., $\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{\partial C}{\partial \phi} = 0$. A solução dessa equação

diferencial é dada por:

$$C(r) = C_0 - \frac{A}{r} \quad [2.13]$$

¹⁷ Kingery W.D. et al., Introduction to Ceramics, New York : John Wiley 1996. p.219

Capítulo 2 – Síntese Coloidal

onde $C(r)$ é a concentração da solução em uma casca esférica concêntrica de raio r . As constantes C_0 e A são determinadas pelas condições de contorno do problema: quando $r \rightarrow \infty$ a $C(r \rightarrow \infty) \rightarrow C_{sol}$, concentração da solução (C_{sol}) e quando o raio tende a $r \rightarrow R$, $R =$ raio do ponto quântico, $C(r \rightarrow R) = C_{int}(R)$, concentração de equilíbrio na interface. A concentração, portanto, é dada por:

$$C(r) = C_{sol} + \frac{[C_{int} - C_{sol}]}{r} R \quad [2.14]$$

Resumindo temos duas condições:

1) $C_{int} > C_{sol}$ as partículas entram no nanocristal

ou

2) $C_{int} < C_{sol}$ as partículas saem do nanocristal

Dessa concentração pode-se calcular o fluxo em $r = R$. Voltando para a Lei de Fick obtemos:

$$J = D \frac{[C_{int} - C_{sol}]}{r^2} R = D \frac{[C_{int} - C_{sol}]}{R} \quad [2.15]$$

A quantidade de íons entrando ou saindo da partícula pela interface por unidade de tempo vale:

$$\frac{dN}{dt} = -4\pi R^2 J(R) = -4\pi D [C_{int} - C_{sol}] R \quad [2.16]$$

onde N é o número de moléculas entrando (saindo se negativo) na partícula. Agora podemos associar essa variação ao raio da partícula através da expressão $\frac{N}{V} = \frac{1}{v_c}$, onde v_c é volume ocupado por uma molécula e N/V é densidade de moléculas na fase sólida. Assim:

$$\frac{dV}{dt} = v_c \frac{dN}{dt} \Rightarrow \frac{dR}{dt} = -\frac{v_c D}{R} [C_{int} - C_{sol}] \quad [2.17]$$

Para um grau de supersaturação pequeno a relação de Gibbs-Thomson pode ser expandida em série de Taylor até primeira ordem:

$$C_{\text{int}} = C_{\text{eq}} e^{\frac{2\sigma v_c}{k_B T R}} \cong C_{\text{eq}} \left(1 + \frac{2\sigma v_c}{k_B T R} \right) \text{ e, também, } C_{\text{sol}} \cong C_{\text{eq}} \left(1 + \frac{2\sigma v_c}{k_B T R^*} \right), \text{ onde } R^* \text{ é o raio}$$

crítico para C_{sol} . Substituindo na equação 2.17 obtemos:

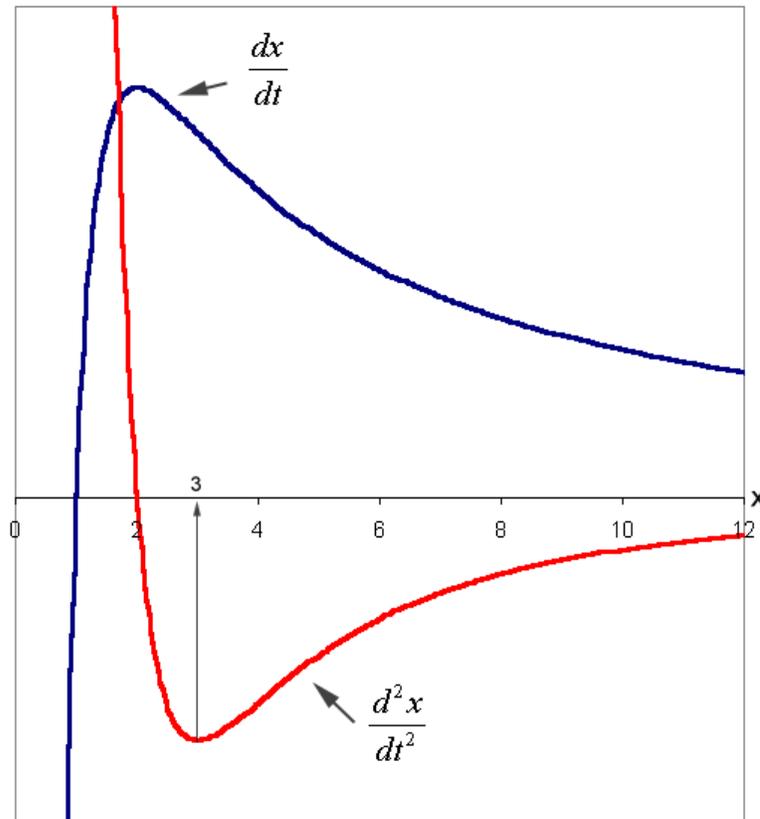
$$\frac{dR}{dt} = - \frac{\left(\frac{2\sigma v_c^2 C_{\text{eq}} D}{k_B T} \right) \left[\frac{1}{R} - \frac{1}{R^*} \right]}{R} \quad [2.18]$$

$$\frac{d(R/R^*)}{dt} = \frac{\beta}{(R/R^*)} \left[1 - \frac{1}{(R/R^*)} \right]$$

Esta é a equação da taxa de crescimento do raio em função do tempo para pontos quânticos de raio R . Se $R > R^*$, então $dR/dt > 0$, temos crescimento, se $R < R^*$, então $dR/dt < 0$, temos redissolução, e, finalmente, se $R = R^*$ então $dR/dt = 0$, nem há crescimento nem

redissolução. Em termos da razão $x = R/R^*$ essa equação é escrita como: $\frac{dx}{dt} = \frac{\beta}{x^2} (x - 1)$.

A função dx/dt tem máximo para $x = 2$ conforme mostra a figura 2.5.



Figuras 2.5. Velocidade e taxa de mudança de velocidade do crescimento dos nanocristais.

Um exame desse gráfico permite obter uma boa intuição sobre o comportamento das taxas de crescimento. Para $x < 1$ elas são negativas e as partículas redissolvem, com as partículas menores redissolvendo mais rápido do que as maiores. O processo de redissolução, portanto, é seletivo, sobrevivendo as partículas maiores. Já para $1 < x < 2$, elas crescem com taxas maiores para os raios maiores. Isso significa que uma distribuição de tamanhos inicial nesse intervalo se tornará mais dispersa. Entretanto, a partir de $x > 2$ o processo se inverte e a tendência das partículas menores é alcançarem as maiores. Isso significa que a distribuição de tamanhos tende a se tornar mais estreita. O máximo da tendência a se estreitar é quando a taxa de mudança da velocidade de crescimento tiver um pico, ou seja, para $x = 3$. Note-se que a validade desse modelo depende de que a concentração e o raio crítico sejam constantes, o que deixa de ocorrer mais cedo ou mais tarde em um sistema fechado. O processo de “coarsening” sempre tende a alargar a distribuição de tamanhos.¹⁸ Portanto, espera-se que a distribuição de tamanhos se estreite no início, quando as condições acima estão valendo, para se alargar depois, quando o amadurecimento de Ostwald inicia-se.

A equação diferencial obtida é integrável facilmente na forma

$$\int_{x_0}^x \frac{x'^2}{(x' - 1)} dx' = \int_0^t \beta dt'. \text{ Fazendo algumas manipulações algébricas obtemos:}$$

$$\beta t = \frac{(x - x_0)(x + x_0 + 2)}{2} + \ln\left[\frac{x - 1}{x_0 - 1}\right] \quad [2.19]$$

Determinar x em função de t é complicado por causa da equação transcendental, mas os gráficos de x versus t podem ser facilmente traçados calculando t em função de x e graficando com os eixos invertidos. As figuras 2.6 - 2.8 mostram o resultado para as trajetórias com diferentes valores de x_0 . A distribuição de tamanhos segue a tendência do feixe de curvas mostrados nas figuras, de se dispersar quando eles se afastam e de se estreitar quando eles se aproximam.

Figura 2.6 mostra as trajetórias para uma distribuição de partículas com x_0 iniciais tais que $1 < x_0 < 2$. Note o alargamento do feixe até $x = 2$ seguido de um posterior estreitamento.

¹⁸ Peng X., Wickham J., et al. J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) p5343.

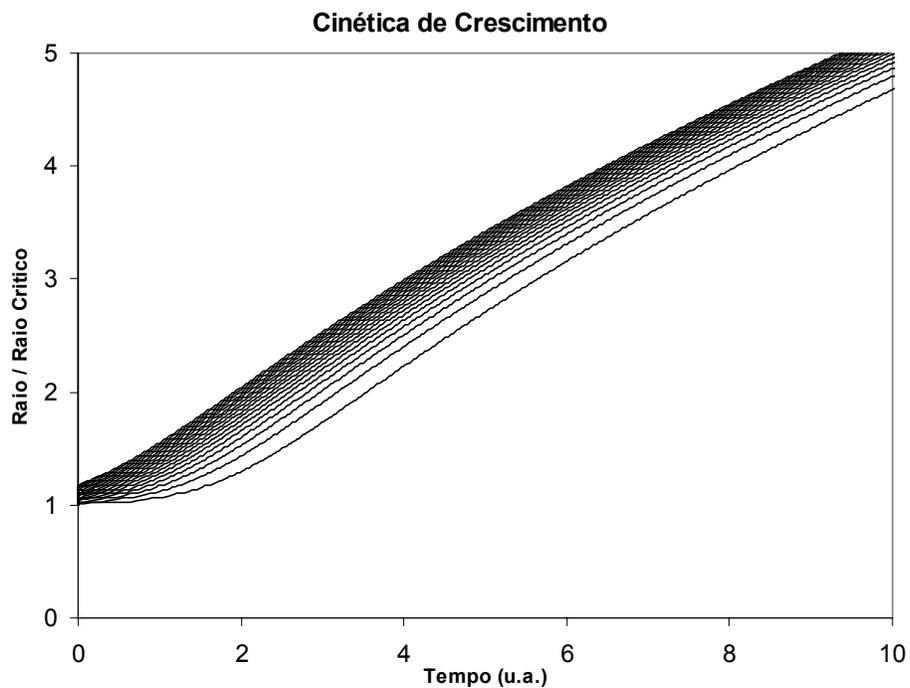


Figura 2.6. Distribuição de partículas para $1 < x_0 < 2$.

Esse estreitamento fica mais evidente no gráfico expandido até $t = 30$ da figura 2.7. Se as condições do modelo fossem sempre válidas a dispersão se tornaria mais monodispersa com o passar do tempo.

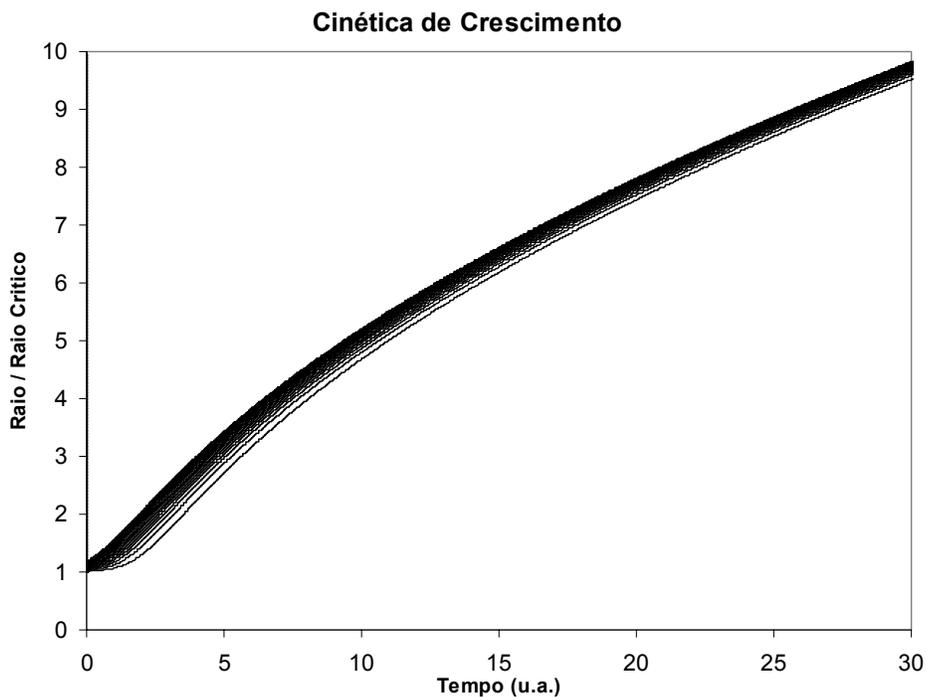


Figura 2.7. Distribuição de partículas para $1 < x_0 < 2$, até $t=30$.

Capítulo 2 – Síntese Coloidal

O gráfico da figura 2.8 foi feito para uma distribuição de tamanhos inicial entre $2,5 < x_0 < 3,5$. Neste caso a dispersão só diminui com o passar do tempo. A regra do fator 3 vezes o raio crítico é interessante para quem deseja obter colóides mais monodispersos possíveis. Ao colocar uma população semente em uma nova solução para crescer, pode-se sempre calcular a concentração para garantir que o raio crítico fique abaixo de $R_{\text{menor}}/3$ das partículas sementes.

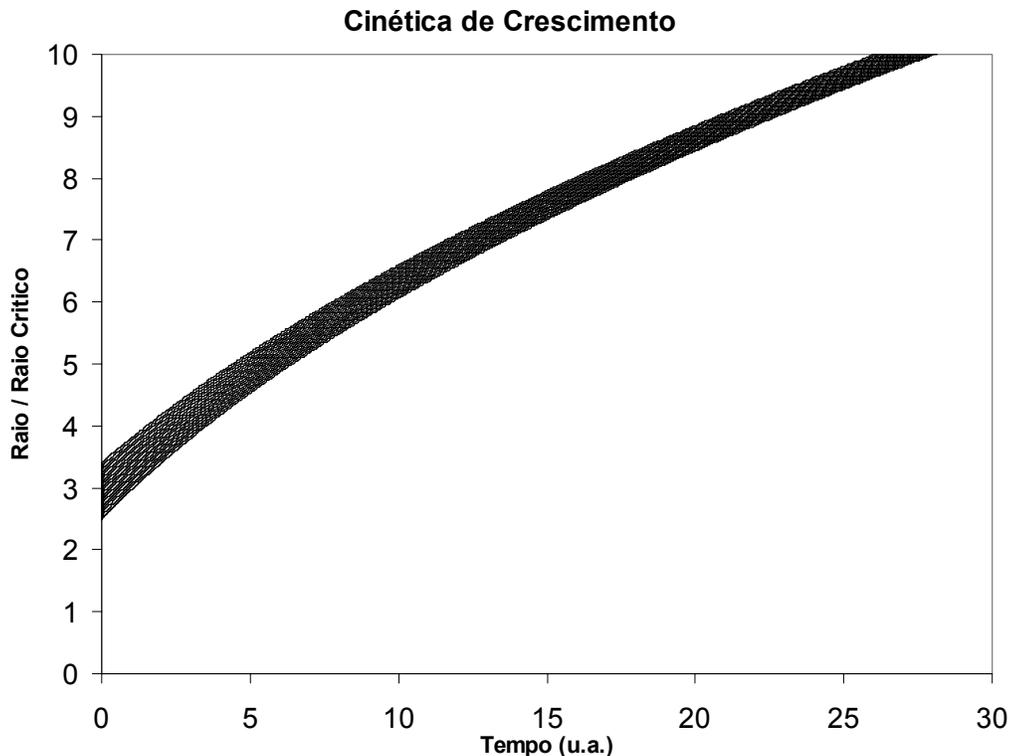


Figura 2.8. Distribuição de partículas para $2,5 < x_0 < 3,5$, ate $t=30$.

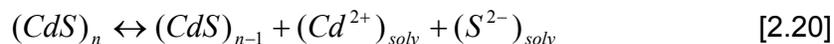
Não parece difícil, embora não o tenhamos feito, garantir as condições de validade desse modelo. Para isso seria necessária uma baixa concentração de pontos quânticos, nucleados em uma solução e transportados para outra, e alimentar a solução de crescimento o tempo todo com íons para repor os que seriam absorvidos pelos pontos quânticos afim de manter a solução constante. Desta maneira segue a teoria escrita acima e a solução coloidal torna-se o mais monodisperso possível. Com o monitoramento do pH, seria possível gotejar as soluções com os dois íons, de forma a manter a concentração automaticamente constante. Deve-se levar em conta os efeitos de estabilidade eletrostática da suspensão, denotada pelo potencial Zeta. Alterando demais, o meio pode-se gerar um potencial maior no sentido de atração das partículas, desestabilizando o coloide.

2.3 Técnicas de Crescimento

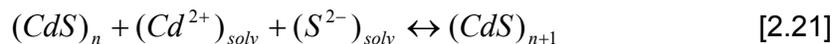
O procedimento geral envolve a reação em meio aquoso e não aquoso de soluções contendo os sais solúveis. Uma vez que a solução se torna supersaturada o precipitado é formado por nucleação homogênea ou heterogênea. Após a formação dos núcleos inicia-se o estágio de crescimento por difusão. Para formar partículas monodispersas, (i.e. formar partículas com uma distribuição de tamanho bem fino) todos os núcleos devem ser formados aproximadamente ao mesmo tempo, e subseqüentemente crescer, sem passar novamente por nucleação.^{19,20,21}

Os tamanhos dos nanocristais crescidos em líquidos são determinados pelas condições de equilíbrio das reações químicas, fatores que influenciam nestas reações incluem a concentração dos reagentes (soluto e solvente), a temperatura de reação e sua duração, o pH, e a ordem em que os reagentes são adicionados à solução. Comparado com as tecnologias em vidros, a vantagem óbvia destes métodos é a preparação à baixa temperatura (geralmente não passa dos 200°C) e a distribuição estreita de tamanhos.

Um interessante efeito da constante dielétrica do solvente, foi utilizado por Brus e seu grupo, na síntese de pequenas partículas de CdS.²² A estabilidade da partícula é determinada pelo equilíbrio da reação [2.20]:



A energia de solvatação dos íons aumenta com o aumento da constante dielétrica do solvente e portanto, o equilíbrio é deslocado para a direita em solventes mais polares. Pode-se pensar intuitivamente da seguinte forma: os solventes mais polares envolvem rapidamente os íons dissolvidos anulando-os, o que é equivalente a uma retirada dos mesmos. Por Le Chatelier, o $(CdS)_n$ libera mais íons para compensar essa perda. Assim, o tempo de vida dos núcleos menores aumenta em um solvente de constante dielétrica mais baixa e o processo de crescimento (reação 2.21) é mais lento.



Solventes de baixa polaridade como acetonitrila e álcoois são comumente utilizados nas sínteses.

¹⁹ LaMer VK and Dinegar RH, J. Am. Chem. Soc., 72 (1950) p4847.

²⁰ Overbeek JTG, Adv. Colloid Interface Sci. 15 (1982) p251.

²¹ Sugimoto T, Adv. Colloid Interface Sci. 28 (1987) p65.

²² Rossetti, R. Ellison J.L et al. J. Chem. Phys., 80 (1984) p4464.

Capítulo 2 – Síntese Coloidal

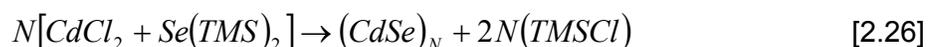
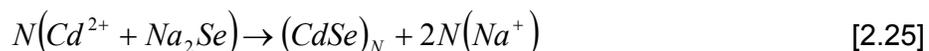
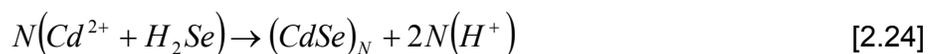
O efeito da temperatura é similar ao efeito de polaridade. Rossetti *et al.*²³ mostraram experimentalmente que baixas temperaturas têm um efeito adicional para estabilizar os cristalitos pequenos. Presumivelmente esse efeito se deve a um deslocamento para a esquerda do equilíbrio²⁴. Outra hipótese seria a redução da taxa de agregação de agregado com agregado.

O efeito do pH da solução inicial pode ter um efeito significativo no tamanho das partículas resultantes. Para CdS, Spanhel *et al.*²⁵ observaram que utilizando um pH entre 6.5 e 10.0, colóides estáveis eram gerados. Além disso, o tamanho médio das partículas pode ser controlado pelo pH, quanto maior o pH menores as partículas. A dependência do pH provavelmente se deve à competição entre os íons HS⁻ e o OH⁻ pelos íons de Cd²⁺. Em pH alto o encapsulamento da superfície dos íons de Cd²⁺ com os de -CdOH ocorre em estágios iniciais do processo de crescimento.

As duas maneiras mais utilizadas para a preparação de um agregado de material inorgânico são reações químicas de oxidação/redução [2.22] e de troca/substituição [2.23] onde N é o numero de mols



As reações de oxi-redução são usualmente utilizadas para preparar colóides e agregado isolados de metais. A formação dos agregados de materiais compostos por reações de redox é substancialmente mais difícil. Alguns exemplos ilustrativos de reações são:



As reações 2.24 e 2.25 são similares, mas com diferentes pH do meio de reação. As reações destas equações podem ser entendidas como uma associação simples de cargas de íons opostos. A reação representada pela equação 2.26 é conceitualmente diferente, mesmo que resulte no mesmo tipo de produtos. As reações organo-metálicas do tipo 2.26 não são simples combinações de íons, mas sim reações que levam dois reagentes sem

²³ Rossetti R., Hull. R. et al. J. Chem. Phys., 82 (1985) p552.

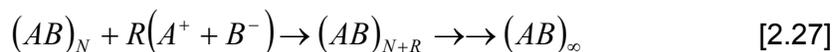
²⁴ Henglein A. Chem. Rev., 89 (1989) p1861.

²⁵ Spanhel L., Haase M. et al. J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) p5649.

carga para dois produtos sem carga (reações de complexação). A força motriz para essas reações é a formação de ligações covalentes fortes no subproduto orgânico, diminuindo a energia livre, uma característica utilizada no projeto de síntese da reação.²⁶ Em qualquer dos casos a reação é forçada pela formação de ligações Cd-Se fortes. Fica claro deste ponto que o material inicial para tais preparações deve ser solúvel ao nível atômico.²⁷ Estudos estruturais mostram que os agregados são formados com cristalinidade interna, mesmo a baixas temperaturas e mesmo quando os agregados são de compostos de alto ponto de fusão.

2.3.1 Controle do Tamanho

Todas as reações descritas anteriormente têm pelo menos um traço em comum, isto é, dado o material inicial suficiente, os agregados irão crescer e passar da escala nanométrica até que o material “bulk” seja formado. A descrição mais simples deste processo está mostrada na equação 2.27. Cada cristalito cresce pela adição discreta de íons até que sua fonte seja exaurida.



De acordo com este esquema, o número de partículas em um precipitado é simplesmente dado pelo número de centros de nucleação formados no processo. O volume da partícula média, então, é proporcional à razão entre o número de íons adicionados ao sistema pelo número de centros de nucleação. Já a largura da distribuição está associada às taxas relativas de nucleação e crescimento. Os métodos de controle de tamanhos envolvem ou o controle da difusão ou o uso de agentes terminantes das reações.

2.4 Síntese - Método Aquoso

Na síntese de nanopartículas de PbS, PbSe pelo método de solução aquosa, foi adotada a receita descrita por Zhang *et al.*²⁸. Nesse método as soluções A e B da tabela 2.1 são preparadas separadamente. Usamos aquecimento para acelerar a dissolução do S, Se e Te na solução aquosa alcalina. Então, a solução B foi adicionada à A com um agitador

²⁶ Martin JJ, Qiang GH, et al. Schleich DM., Inorg. Chem. 27 (1988) p2804.

²⁷ Steigerwald ML and Brus LE, Annu. Rev. Mater. Sci., 19 (1989) p471.

²⁸ Zhang W, Zhang L, Cheng Y, Hui Z, Zhang X, Xie Y and Qian Y, Mater. Res. Bull. 35 (2000) 2009-2015.

Capítulo 2 – Síntese Coloidal

magnético para homogeneização. O enxofre se dissolve na solução B à temperatura ambiente, mas para o telúrio foi necessário manter a solução alcalina quente.

Nanocristal	Solução A	Solução B
PbS	solução aquosa de 0,05 M de $Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ em 100 ml	solução alcalina de 0,1M de S em 100 ml de H_2O com 0,1M de NaOH
PbSe	solução aquosa de 0,05 M de $Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ em 100 ml	solução alcalina de 0,1M de Se em 100 ml de H_2O com 0,1M de NaOH

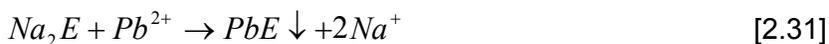
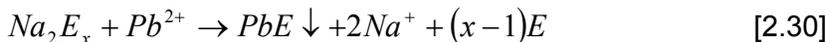
Tabela 2.1. Preparação das soluções mãe.

A reação segue da seguinte forma (E = S, Se, ou Te):

Dissolução de E:



Precipitação da reação:



Seção Experimental (PbS e PbSe com PVA)

A solução A, $Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (Aldrich, 98%) dissolvida em H_2O formando uma solução 0,05M em 100ml, foi obtida da seguinte forma: sendo o $Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ extremamente solúvel em água, diluímos primeiro em 20ml, transferimos para um balão volumétrico e completamos com H_2O até a marca de 100ml. Essa solução não apresentou qualquer coloração. Já para a solução B, enxofre dissolvido em H_2O formando uma solução de 0,10M em 100ml, tornou-se necessário tornar o meio extremamente básico, porque o enxofre não é solúvel em água. Para isso adicionamos NaOH (0,1M) e aquecemos até a dissolução completa. Essa solução apresentou uma coloração laranja escura. Os nanocristais são preparados juntando três soluções: a solução do cátion (A); a solução do ânion (B), e uma terceira solução com o estabilizante (C). A solução B é enxofre dissolvido em H_2O formando uma solução de 0,10M em 100ml. A solução C foi o PVA (Reagen, PM~72000) dissolvido a quente ($T \sim 80-90^\circ C$) sob agitação magnética em H_2O na concentração de ~2%. No final obtivemos os seguintes valores para as 3 soluções:

Solução A = 0,0538 M

Solução B = 0,1015 M

Solução C = 1,9%

Método: Sob o agitador magnético foi colocado um béquer com 10ml da solução A e 2ml da solução C. Num funil de adição, logo acima do béquer, foram colocados 5ml da solução B. Abrindo a torneira do funil de adição iniciamos o gotejamento de B. Após o início do gotejamento observamos uma mudança imediata de coloração, de laranja escura para marrom caramelo, além do aparecimento de um precipitado escuro no fundo.

O PbSe foi preparado de modo similar, só que neste caso a solução B foi formada por 5 mmol de selênio (Johnson Matthy, 99,5%, ~325mesh) em 200ml de H₂O com 1,2 mol de NaOH (Merck, 85%). Como este é menos solúvel que o enxofre aquecemos a solução B até ~90°C.

Não utilizamos esse método para o PbTe por causa da dificuldade em dissolver o Te na solução B. Essas amostras de PbS e PbSe foram observadas no TEM e originaram as imagens de microscopia eletrônica do capítulo 3.

2.5 Síntese – Método Não Aquoso

Na síntese de nanopartículas de CdSe, PbTe, HgSe, HgTe utilizamos a etilenodiamina como solvente, adotando a receita descrita por Li *et al.*^{29,30}. Segundo esses autores seu método representa um progresso considerável na síntese de cristalitos semicondutores do grupo II-VI. Os métodos convencionais para a preparação de calcogenetos de mercúrio incluem reações de estado-sólido, reações do metal-cátion com H₂E em soluções aquosa, e precursores moleculares. As reações de estado sólido usualmente exigem uma temperatura de reação elevada (>500°C para o CdSe) tornando seu controle difícil^{31,32}. Na reação do cátion metálico com H₂E (E = S, Se, Te) em solução aquosa, mesmo que a temperatura de processamento seja baixa, os gases (em CNTP) são

²⁹ Li Y, Ding Y, Liao H, J. Phys. Chem. Solids, 60 (1999) 965-968.

³⁰ LI Y, Wang Z, Ding Y, Inorg. Chem. 1999, 38, 4737-4740.

³¹ Ohmiya T, Suge Y, Jpn. J. Appl. Phys. 9 (1970) 840.

³² Coustal RJ, J. Chim. Phys. 1958, 38, 277

Capítulo 2 – Síntese Coloidal

altamente tóxicos^{33,34}. Nos métodos de precursores moleculares, envolvendo processos de formação e decomposição térmica de compostos organo-metálicos complexos, fáceis de hidrolisar e oxidar, mas difíceis de se trabalhar^{35,36}.

Eles apresentam então uma opção mais conveniente de fabricar nanocristais de HgE (E = S, Se, Te) à temperatura ambiente, através da conversão de HgO com o calcogênio em etilenodiamina. A etilenodiamina não age somente como solvente mas tem um papel importante ao produzir o mercúrio ativo e as espécies de calcogênio na solução. Neste método se evitam a presença de mercúrio tóxico e reagentes organo-metálicos complexos.

2.5.1 Sobre o Solvente

Etilenodiamina (NH₂CH₂CH₂NH₂) também conhecida como 1,2-etanodiamina é um excelente solvente para a síntese de calcogênio de metais. A tabela abaixo mostra algumas constantes físicas desta substância química.³⁷

Fórmula Molecular	C ₂ H ₈ N ₂	Peso fórmula (FW/g·mol ⁻¹)	60,10
Ponto de fusão (T _m /°C)	8,5	Densidade (d/g·cm ⁻³)	0,8977 ²⁰ ₄
Ponto de ebulição(T _b /°C)	117,3	Índice de refração	1,4568 ²⁰
“Flash point” (T _f /°C)	43	Viscosidade (η/mN·s·m ⁻²)	1,54 (20°C)
Temperatura Crítica (T _c /°C)	319,9	Constante dielétrica (ε)	14,2 (20°C)
Pressão Crítica (P _c /atm)	62,1	Momento de dipolo (μ/D)	1,96 (25°C, g ^a)
Volume Crítico (V/cm ³ mol ⁻¹)	206	Solubilidade	Misc-w, al ^b ; i-bz

Tabela 2.2. Constantes físicas para etilenodiamina

^a Gás.

^b Misc= miscível, w = água, al=etanol, i=insolúvel, bz=benzeno.

A reação da solução de etileno-calcogênio com HgO é obviamente do tipo redox com o calcogênio elementar sendo reduzido para E²⁻. Li propôs que a reação é provavelmente causada pela desproporção do calcogênio na solução alcalina e que os íons de hidróxido (OH⁻) são gerados por traços de água no sistema.

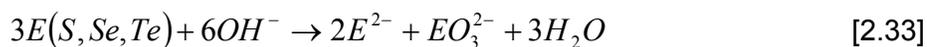
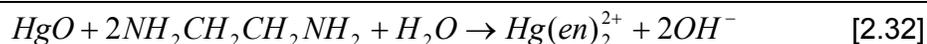
³³ Metcal HC, Williams JE, et al., Modern Chemistry (HOLT, Reinhart, Winston, New York, 1982, p54)

³⁴ Taimni IK, Anal. Chim. Acta. 12 (1955) 519

³⁵ Murray CB, Norris DJ et al., J. Am. Chem. Soc 115, 8706 (1993)

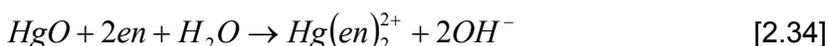
³⁶ Trindade T, O'Brien P and Zhang X, Chem. Mater. 9, 523 (1997).

³⁷ Lange's Handbook of Chemistry, p.1.199, 5.105, 6.139

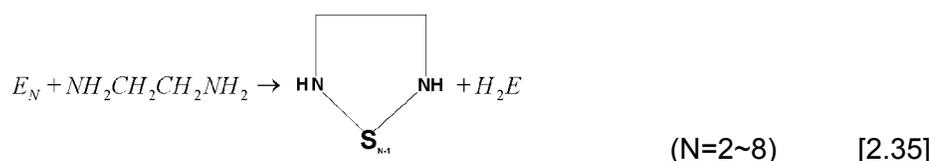


Aparentemente apenas o enxofre elementar reagiria desta maneira, sendo muito mais difícil reagir com o selênio e telúrio. Os autores não detectaram a existência do SO_3^{2-} previsto na reação com enxofre por análise química. Lelieur³⁸ e Parkin³⁹ investigaram o processo de solubilização de reações relacionadas com metais de enxofre em amônia líquida, mostrando que soluções de enxofre-amônia continham vários ânions imidas de enxofre (ex., S_2N^- , S_3N^- , S_4N^-), assim como poliânions de enxofre (S_6^{2-} , S_4^{2-}) além de espécies de enxofre sem oxidação (S_xNH_3 , $x = 1-8$). Um ou mais desses ânions é responsável pela reação de redox. Além disto, o enxofre pode dissolver um amino-organo para produzir uma solução de polisulfeto-N-N'-diamina e ácido sulfúrico.⁴⁰ Assim a etilenodiamina não somente age como solução coordenante alcalina mas também tem um papel importante na geração da espécie de enxofre ativo, tal como S^{2-} .

O processo de conversão pode ser descrito em dois passos. Deve-se notar os efeitos importantes da etilenodiamina e do traço de água no processo de reação. O primeiro passo é a formação do complexo de mercúrio em solução de etilenodiamina na presença de uma pequena quantidade de água. A etilenodiamina, como um forte ligante, pode coordenar o mercúrio em HgO em um complexo estável de Hg^{2+} (constante de estabilidade $\log\beta_2=23.3$)



Ao mesmo tempo, a desproporção do calcogênio na etilenodiamina pode proceder da seguinte forma:



Ainda que a reação aparente tenha sido simplificada demais, acreditou-se que o ânion de enxofre fora produzido por processo similar. Assim essas duas reações seriam promovidas pelo segundo passo, a nucleação do calcogênio de mercúrio:



³⁸ P. Dubois, J.P. Lelieur et al. Inorg. Chem. 28 (1989) 195.

³⁹ G. Hershaw, I.P. Parkin, et al. J Chem. Soc. Dalton Trans. (1997) 231

⁴⁰ Cotton F.A., Wilkinson G., Advanced Inorganic Chemistry, 3, John Wiley and Sons, 1972.

Capítulo 2 – Síntese Coloidal

Os autores investigaram o efeito da etilenodiamina sobre a reação através do seguinte experimento: quantidades apropriadas de calcogênio elementar, óxido de mercúrio (HgO) pó, e nitrato de mercúrio foram dissolvidos em etilenodiamina, mantendo as condições de reação similares às anteriores. Observaram que a solução de etilenodiamina com enxofre mudou de coloração rapidamente para um verde escuro e tornou-se transparente após 6hs, enquanto a solução com selênio mostrou primeiro uma coloração vermelho escuro mudando para marrom transparente após 6hs e dourado transparente após 8hs. A solução de telúrio, porém, tornou-se cinza esbranquiçado e permanecendo turva mesmo após 10hs. Dessa forma foi possível ter a certeza que a etilenodiamina teve um efeito importante na nucleação de HgTe estável.

Desta discussão da formação do nanocristais de HgE, foi possível ver que a etilenodiamina teve um efeito crucial em quase todo o processo de reação. Sabe-se que a constante do produto de solubilidade (pK_{sp}) do HgO, HgS e HgSe está em torno de 25,4, 52,4 e 59,8, respectivamente, (o pK_{sp} do HgTe também deveria ser bem grande) enquanto a constante de estabilidade ($\log \beta_2$) é $[\text{Hg}(\text{en})_2]^{2+}$ é de aproximadamente 23,3. Em soluções de etilenodiamina, a conversão de HgO para $[\text{Hg}(\text{en})_2]^{2+}$ foi instantânea, a conversão de $[\text{Hg}(\text{en})_2]^{2+}$ para o HgE ocorreu na presença do recém produzido E^{2-} (também gerado pela etilenodiamina) que como o HgE, é mais estável.

As reações são todas do tipo redox com o elemento metálico sendo oxidado. A natureza do agente oxidante na solução ainda precisa ser investigada. Foi mostrado que soluções de enxofre-amônia continham várias imidas de enxofre (e.g. S_7NH) assim como os ânions de enxofre-nitrogênio e poliânions de enxofre (S_6^{2-} , S_4^- , S_4N^- , S_7NH).⁴¹ Análogo às soluções de enxofre-amônia, soluções de enxofre etilenodiaminas podem conter os ânions acima, incluindo o S^{2-} . Estes ânions podem ser responsáveis pela química de redox. A solução de etilenodiamina age não somente para produzir as espécies de enxofre ativo em solução mas também tem um papel ao ativar a superfície do metal e na transferência dos elétrons do sistema reagente. A reação, porém é altamente limitada pela superfície e, na maioria dos metais, lenta. Isto pode ser em parte devido à passivação da superfície por óxido. A etilenodiamina pode agir para remover esta camada e assim facilitar o contato entre o metal e o enxofre dissolvido, promovendo a reação. Outro fator importante que deve ser notado é que a etilenodiamina é um forte agente coordenante. Muitos elementos metálicos

⁴¹ Greenwood N.N. Earnshaw, E.A. Chemistry of the Elements, Pergamon, Oxford 1990 p1400

ou cátions podem se coordenar com etilenodiamina para formar complexos razoavelmente estáveis. O K_{sp} de MS é um fator significativo afetando a formação de MS.



Há uma competição entre a formação de $[M(en)_2]$ e a formação do precipitado MS. A constante de estabilidade do complexo (β_2) e K_{sp} juntos, decidem a direção de reação e geram o MS.

$$K^* = [MS][en]^2 / [S^{2-}][M(en)_2] = 1/K_{sp}\beta_2 \quad [2.38]$$

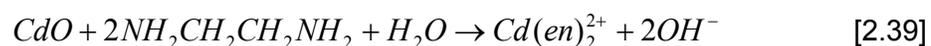
O precursor molecular proposto é a estrutura complexa de $M(S_6)(en)_2$ análoga ao $M(S_6)(solv)_2$ já citada em literatura.^{42,43,44} $M(S_6)(en)_2$ se decompõe termicamente a 250°C sob atmosfera de N_2 para formar o MS.

Seção Experimental (HgTe, HgSe e PbTe)

Todos os reagentes utilizados, tiveram pureza equivalente a 99,5% ou mais e foram utilizados sem qualquer outro tipo de purificação. As reações dos nanocristais em etilenodiamina foram feitas utilizando 5 mmol de óxido de metal (PbO, HgO), 7,5 mmol do calcogênio (Se,Te) e 20 ml de etilenodiamina. Com esta receita foram sintetizados HgTe, HgSe, PbTe de acordo com o artigo original, sem adição de água (utilizamos a etilenodiamina sem purificação pois ela já contém traços de água). O metal em forma de pó (5 mmol) e o calcogênio (7,5 mmol) foram misturados utilizando um agitador magnético à temperatura ambiente por 12 a 16hs. As amostras obtidas dessa forma foram analisadas por MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão) e as imagens obtidas estão no capítulo 3.

Seção Experimental (CdSe)

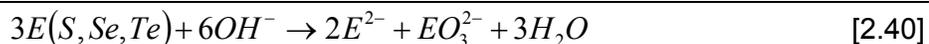
Em analogia com o caso dos calcogênio de mercúrio decidimos usar o mesmo esquema para o formação de nanocristais de Cd em lugar de Hg. As reações pertinentes se tornam, nesse caso:



⁴² Dev, S. Ramli, E. et al. Inorg. Chem. 1991, 30, 2514

⁴³ Paul P.P., Rauchfuss TB et al. J. Am. Chem. Soc. 1993 115 3316

⁴⁴ Ramli E., Rauchfuss TB et al. J. Am. Chem Soc. 1990, 112, 4043



Analizamos essas equações de equilíbrio químico, desconfiados da importância do papel delegado apenas ao traço de água preexistente na etilenodiamina proposto pelos autores. Nos pareceu que a adição de água deslocaria a reação para a direita com maior produção de nanocristais. Por isso decidimos investigar o papel da água. Para tanto realizamos o seguinte experimento: preparamos duas soluções mães: solução A de CdO + en e solução B de Se+ en. Os procedimentos foram realizados em duas ordens invertidas: (1.) Primeiro misturar A à B e depois adicionar água e (2.) primeiro adicionar água em A e depois misturar à B.

Procedimento 1

Nesse procedimento obtivemos uma série de 5 amostras com diferentes quantidades de água (0, 5, 10, 15 e 20 ml) adicionada após o gotejamento à temperatura ambiente. A solução A foi obtida com 0,01 mol de CdO (Alfa, 99,95%) dissolvido em 50 ml de etilenodiamina, obtendo uma coloração de terra de siena. A solução B foi obtida com 0,01 mol de selênio (Johnson Matthy, 99,5%, ~325mesh) em 50 ml de etilenodiamina obtendo uma coloração verde escuro. Sob o agitador magnético colocamos um béquer com 10 ml da solução B do calcogênio. No funil de adição colocamos 10 ml da solução A do óxido de cádmio e iniciamos o gotejamento. Após o término do gotejamento adicionamos quantidades variadas de água (0, 5, 10, 15 e 20 ml) para cada série, mantendo o agitador magnético por 30 min até a retirada da amostra. A tabela 2.3 mostra as cores finais das soluções.

Nome	L1S1	L1S2	L1S3	L1S4	L1S5
Água	0ml	5ml	10ml	15ml	20ml
Coloração	terra de siena	esbranquiçado	verde amarelado	alaranjado	marrom

Tabela 2.3. Resultados da preparação do CdSe. Lote 1

Procedimento 2

Idêntico ao procedimento 1, só que desta vez a água foi colocada no funil de adição junto à solução de óxido de cádmio em lugar da adição após a mistura das duas soluções, mantendo, novamente, o agitador magnético operando até 30min após o gotejamento. A tabela 2.4 mostra as cores dessa série. Note que o verde já foi obtido com 6 ml de água nesse procedimento enquanto 5ml no procedimento 1 não mostrou coloração, indicando uma reação mais rápida.

Nome	L2S1	L2S2	L2S3	L2S4	L2S5
Água	6ml	8ml	10ml	14ml	20ml
Coloração	verde	verde esbranquiçado	amarelo esverdeado	Alaranjado	vermelho / marrom

Tabela 2.4. Resultados da preparação do CdSe. Lote 2

As amostras obtidas com esses dois procedimentos foram analisadas através de MET e de espectroscopia de absorção óptica e serão descritas nos capítulos 3 e 4. Adiantamos aqui as nossas conclusões desses estudos que mostraram que no procedimento (1) o tamanho médio dos pontos quânticos cresceu mantendo a dispersão à medida que se adicionou água. Já no método (2) o tamanho médio dos pontos quânticos se manteve, mas a dispersão aumentou com a adição de água. Dessa forma demonstramos experimentalmente a importância de mais um fator de controle do tamanho dos pontos quânticos não estudado por Li et al, a adição de água. Os resultados da espectroscopia óptica indicam que fomos capazes de obter pontos quânticos pelo procedimento (1) com dispersão de tamanhos da ordem de 3,5% apenas, até onde sabemos, a menor já descrita na literatura sem tratamento seletivo posteriormente.

Capítulo 3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão

Microscópios eletrônicos utilizam feixes de elétrons para examinar objetos em uma escala bem abaixo da permitida com microscópios ópticos, de submicron até unidades de angstroms. Quanto maior a energia do feixe de elétrons maior a resolução do microscópio. Microscópios de Alta Resolução trabalham tipicamente com acelerações dos feixes de elétrons de algumas centenas de kV. Nesse intervalo a microscopia eletrônica de transmissão pode mostrar detalhes a nível atômico das amostras estudadas. Com esse exame pode-se extrair informações sobre a topografia, morfologia, composição e cristalografia das amostras, tornando a microscopia eletrônica um instrumento essencial para a caracterização de nanoestruturas¹. Nesta tese essas medidas foram utilizadas para determinar a estrutura cristalina e a distribuição de tamanhos dos pontos quânticos fabricados. Esse capítulo inicia-se com uma introdução à técnica de Microscopia eletrônica de transmissão, seguida por uma descrição do nosso procedimento experimental para a observação dos pontos quânticos, a apresentação dos resultados obtidos e sua interpretação. Termina com a discussão de um modelo de coagulação de nanopartículas que explica os resultados obtidos por Microscopia Eletrônica de Transmissão.

3.1 Introdução

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) foi desenvolvido em 1931 por Max Knoll e Ernst Ruska, para ultrapassar o limite de resolução da microscopia óptica, da ordem

¹ Reimer L., Transmission Electron Microscopy – Physics of Image Formation and Microanalysis, Springer-Verlag NY. 1997.

do comprimento de onda óptico, até cerca de 0,2 μm . Em lugar de uma onda eletromagnética o microscópio eletrônico utiliza a onda associada a uma partícula, no caso o elétron, cujo comprimento de onda, dado pela relação de de Broglie $\lambda = h/p$, pode ser muito menor do que os ópticos se o momento p for muito alto. No MET o elétron é acelerado por uma diferença de potencial V adquirindo a energia cinética $eV = \frac{m_0 v^2}{2}$. O momento

associado a essa energia vale $p = m_0 v = (2m_0 eV)^{1/2}$ do qual se extrai o comprimento de onda de de Broglie $\lambda = \frac{h}{(2m_0 eV)^{1/2}}$ em função da voltagem V para baixas velocidades.

Acima de 100 keV, entretanto, é necessário considerar os efeitos relativísticos, levando a uma resolução teórica dada por:

$$\lambda_{rel} = \frac{h}{\left(2m_0 eV \left(1 + \frac{eV}{2m_0 c^2}\right)\right)^{1/2}} \quad [3.1]$$

As voltagens de aceleração dos instrumentos mais simples, de rotina, são de 120 a 200 kV, permitindo resoluções teóricas típicas de 0,037 a 0,025 Å. Instrumentos de voltagem média trabalham entre 200 a 500 kV, com resolução da ordem de 0,025 a 0,014 Å, e os de Alta Voltagem variando entre 500 kV e 3MV, com resolução até 0,004 Å. Na prática as resoluções atuais estão em torno de 1,7 Å, para 300 kV, devido as aberrações das lentes elétricas e magnéticas do MET. Essas lentes, quando comparadas com suas análogas do microscópio óptico, foram descritas como fundo de garrafa.² Uma das grandes vantagens do uso de voltagens mais altas vem do fato de que a fração do feixe de elétrons transmitida aumenta com a velocidade (energia) do feixe.

Nos microscópios eletrônicos a lâmpada simples do microscópio óptico deve ser substituída por um feixe de elétrons, de preferência monocromático e colimado. Para isso os elétrons obtidos por emissão termiônica são acelerados através de eletrodos com altas voltagens em vácuo. Este feixe é confinado utilizando aberturas metálicas e lentes magnéticas em um feixe estreito, focalizado e monocromático. As lentes, equivalentes às da objetiva do microscópio óptico, são lentes magnéticas. As informações sobre a amostra advêm das interações desse feixe de elétrons com a matéria e são transportadas pelo feixe

² Williams D.B. e Carter C.B., Transmission Electron Microscopy – A textbook for material science, Plenum Press, NY. 1996.

Capítulo 3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

de elétrons transmitidos, no caso do microscópio eletrônico de transmissão. Outras fontes de coleta de informações advêm dos elétrons retro-espalhados, da emissão de elétrons secundários e raios-X. Com um tratamento adequado as informações contidas em feixes de elétrons ou raios-X se transformam em informações sobre a morfologia (tamanho, forma e agrupamento das partículas que compõem a amostra), cristalografia (arranjo dos átomos das partículas e o seu grau de ordem, detecção de defeitos em escala atômica em áreas de alguns nanômetros de diâmetro) e composição (elementos e compostos das amostras e suas razões relativas, em área de alguns nanômetros) das amostras.

3.1.1 O Microscópio

O MET funciona, basicamente, como um projetor de slides. Uma amostra fina é irradiada com um feixe de elétrons de densidade de corrente uniforme. Os elétrons transmitidos são projetados em uma tela de fósforo para visualização a olho nu. A figura 3.1 mostra o esquema dos principais componentes de um microscópio eletrônico.

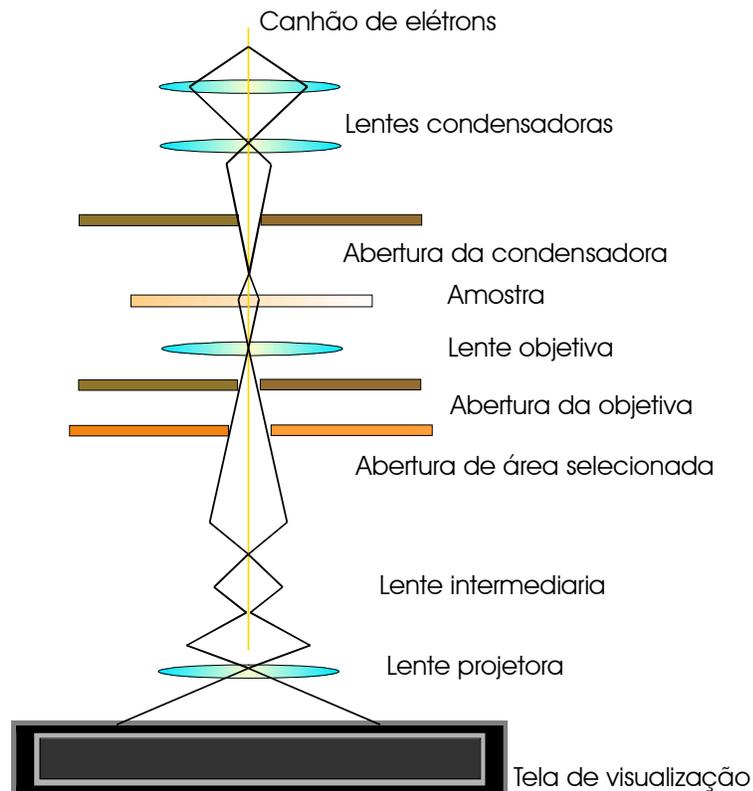


Figura 3.1. Ilustração do funcionamento de um MET.

Na parte superior da coluna está o canhão de elétrons que produz o feixe monocromático de elétrons. A geração do feixe de elétrons pode ser do tipo de emissão de campo ou de emissão termoiônica. Na emissão de campo os elétrons da ponta fina de um metal são arrancados pela alta intensidade dos campos elétricos em pontas agudas ($< 0,1 \mu\text{m}$). No nosso microscópio a fonte é do tipo termoiônica. Na emissão termoiônica um metal emite elétrons na forma descrita pela Lei de Richardson relacionando a densidade de corrente com a temperatura de operação:

$$J = AT^2 e^{-\frac{\phi}{kT}} \quad [3.2]$$

onde A é a constante de Richardson e Φ a função trabalho, que dependem do material. A função trabalho representa o trabalho necessário para arrancar o elétron do metal e é idêntica a do efeito fotoelétrico. A densidade de corrente cresce fortemente com o aumento da temperatura e com a diminuição da função trabalho. Por isso, na prática só dois materiais são utilizados, o tungstênio, com alto ponto de fusão (3660 K) e o Hexaboreto de Lantânio, cuja função trabalho (ϕ) é bem menor.

O feixe de elétrons emitido pela fonte pode ser caracterizado através do brilho, coerência e estabilidade. O brilho (β) é definido como a densidade de corrente por unidade de ângulo sólido da fonte. O brilho do feixe de elétrons é fundamental para a qualidade das imagens de alta resolução, pois a intensidade de um sinal coletado em apenas uma fração da área iluminada é baixa. Usando uma fonte de alto brilho a imagem poderá ser capturada com um tempo menor de exposição.

A fonte termoiônica que utilizamos está ilustrada na figura 3.2. Os elétrons são emitidos na ponta do filamento na presença de um campo elétrico negativo criado pela polarização (“bias”) do cilindro de Wehnelt e convergindo para um ponto conhecido como crossover entre o anodo e o Wehnelt. O Wehnelt age, portanto, como a primeira lente num microscópio eletrônico.

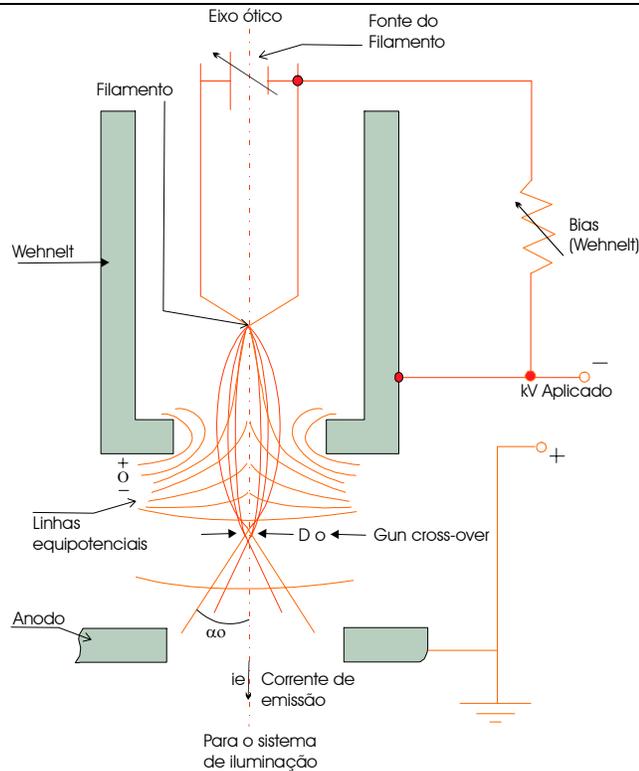


Figura 3.2. Ilustração do funcionamento de um canhão termiônico.

Esse feixe inicial é transformado em um feixe estreito e coerente por um sistema de dois ou três estágios de lentes magnéticas condensadoras. Essas duas lentes controlam o tamanho do feixe incidente na amostra. Usa-se a primeira delas para controlar o menor tamanho possível do feixe, o “spot size”, através da distância focal e da separação da fonte de elétrons (quanto maior essa separação menor o “spot size”). A segunda é usada para controlar o brilho, mudando a largura do feixe sobre a amostra. Essa largura pode variar do mínimo, spot size, até um valor bem grande. A abertura da condensadora restringe o feixe, eliminando os elétrons que estão em ângulos grandes, longe do eixo óptico. Toda essa parte do equipamento faz o papel do iluminador do microscópio óptico. Ela permite controlar a intensidade e o comprimento de onda do feixe incidente assim como a área da amostra irradiada.

O microscópio em si é formado pelas lentes: objetivas, intermediárias e projetora, análogas às lentes objetiva e ocular do microscópio óptico. No caso do microscópio de transmissão, esse sistema de lentes focaliza apenas a parte transmitida do feixe incidente em uma tela de visualização da qual se extrai as informações sobre a amostra. As aberturas de “objetiva” e de “área selecionada” restringem o feixe transmitido. A abertura da objetiva é

usada para aumentar o contraste (mas piorando a resolução) eliminando os elétrons difratados em ângulos grandes. Já, a abertura de “área selecionada” permite ao usuário examinar a difração periódica dos elétrons por arranjo ordenado de átomos na amostra, explicado na seção 3.2.2. As lentes intermediárias e projetoras (um sistema de três ou quatro lentes) magnificam a imagem que incide sobre uma tela fluorescente. Essa tela é fabricada com pó de ZnS ou ZnS/CdS, cuja luminescência é excitada pelo feixe de elétrons (catodoluminescência). A cor da imagem obtida pode ser modificada pela adição de pequenas concentrações de átomos ativadores, tais como Cu ou Mn. O pico da emissão é normalmente no verde (550nm), onde a sensibilidade da vista humana atinge seu máximo. A intensidade de luz na tela fluorescente é proporcional à densidade de corrente (j) de elétrons incidente, geralmente medido em A/cm^2 . Para j constante, a intensidade aumenta com a energia do feixe de elétrons, pois mais quantas de luz fluorescente são gerados por elétrons de alta energia. As áreas escuras na tela representam, portanto, as áreas da amostra em que poucos elétrons foram transmitidos, regiões opacas. Já as áreas claras representam as regiões da amostra em que mais elétrons foram transmitidos (por serem mais finas ou menos densas). A imagem dessa tela é registrada em um filme fotográfico ou digitalizada diretamente através de uma câmera CCD.

O MET de alta resolução que utilizamos foi um JEM 3010 de 300 kV do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Esse microscópio possui resolução de ponto de 0,17 nm com uma inclinação de 15 graus, câmera multi-scan CCD (1024x1024) e um detector de 20 mm² Si(Li) com resolução de 143 eV para as medidas de raios-x.

3.1.2 Interação Elétron-Amostra

A interação dos elétrons energéticos com a amostra é o que torna a microscópica eletrônica possível. A figura 3.3 mostra alguns dos efeitos dessa interação.

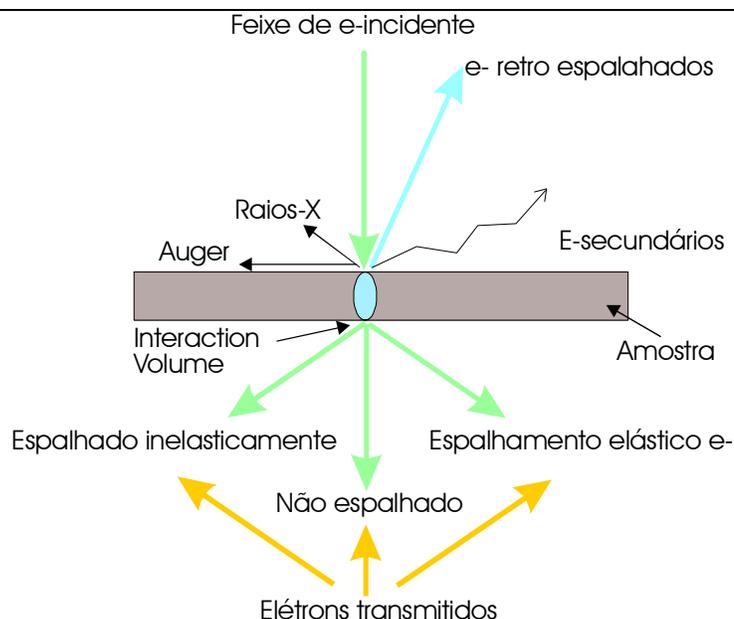


Figura 3.3. Interação Elétron-Amostra.

A seguir descrevemos, resumidamente, três das interações mais úteis no nosso caso: os elétrons não espalhados, os espalhados elasticamente e os inelásticos.

Elétrons Não Espalhados.

Fontes: Elétrons incidentes que são transmitidos através da amostra sem sofrer qualquer interação.

Utilização: Esses elétrons formam o fundo claro ou escuro da imagem obtida. A transmissão dos elétrons não espalhados é inversamente proporcional à espessura da amostra. As áreas mais espessas terão menos elétrons não espalhados tornando a imagem mais escura. Já as áreas mais finas aparecerão mais claras.

Elétrons Espalhados Elasticamente.

Fontes: Elétrons incidentes que são espalhados por átomos da amostra de forma elástica e transmitidos através da amostra restante. Geralmente ocorrem para ângulos pequenos ($1 - 10^\circ$).

Utilização: O feixe de elétrons interage com um padrão de difração espalhador de acordo com a lei de Bragg, com máximos de intensidades nos ângulos em que $\lambda = 2d \sin \theta$. Todos os elétrons que interagem em um determinado espaço atômico e incidem normal à superfície da amostra com a mesma energia serão espalhados com o mesmo ângulo. Estes “ângulos similares” dos elétrons espalhados formam um padrão de pontos de difração, cada um

correspondendo a um plano específico, do qual se extraem informações sobre a orientação, arranjo atômico e fases presentes na área da amostra examinada.

Elétrons Espalhados Inelasticamente.

Fontes: Elétrons incidentes que interagem com os átomos da amostra de forma inelástica, perdendo energia, e são transmitidos através do restante da amostra. Quase sempre incoerentes e ocorrem para ângulos baixos ($<1^\circ$).

Utilização: Os elétrons inelásticos podem ser utilizados de duas maneiras:

Para realizar “Electron Energy Loss Spectroscopy” (EELS): A perda de energia dos elétrons incidentes é característica do elemento com o qual eles interagiram e são características do estado de ligação do elemento. Essa espectroscopia, portanto, permite extrair informações sobre a composição e ligações (estado de oxidação) químicas da amostra na região examinada.

Bandas de Kikuchi: Bandas alternadas de linhas claras e escuras formadas por interações de espalhamento inelástico estão relacionados ao espaçamento atômico da amostra, estas bandas podem ser utilizados para determinar a orientação do cristal.

3.2 Modos de Operação

O sistema de imagem do MET consiste de pelo menos 3 sistemas de lentes: a objetiva, as intermediárias e a projetora. As lentes intermediárias servem para magnificar a primeira imagem intermediária, formada logo em frente dessa lente, ou o primeiro padrão de difração, formado no plano focal da lente objetiva.

3.2.1 Campo Claro e Campo Escuro

A imagem da amostra pode ser feita de forma seletiva através de uma abertura que permite que apenas o feixe transmitido (Imagem de Campo Claro), ou o difratado (Imagem de Campo Escuro), passe para coluna do microscópio, conforme mostra a figura 3.4.

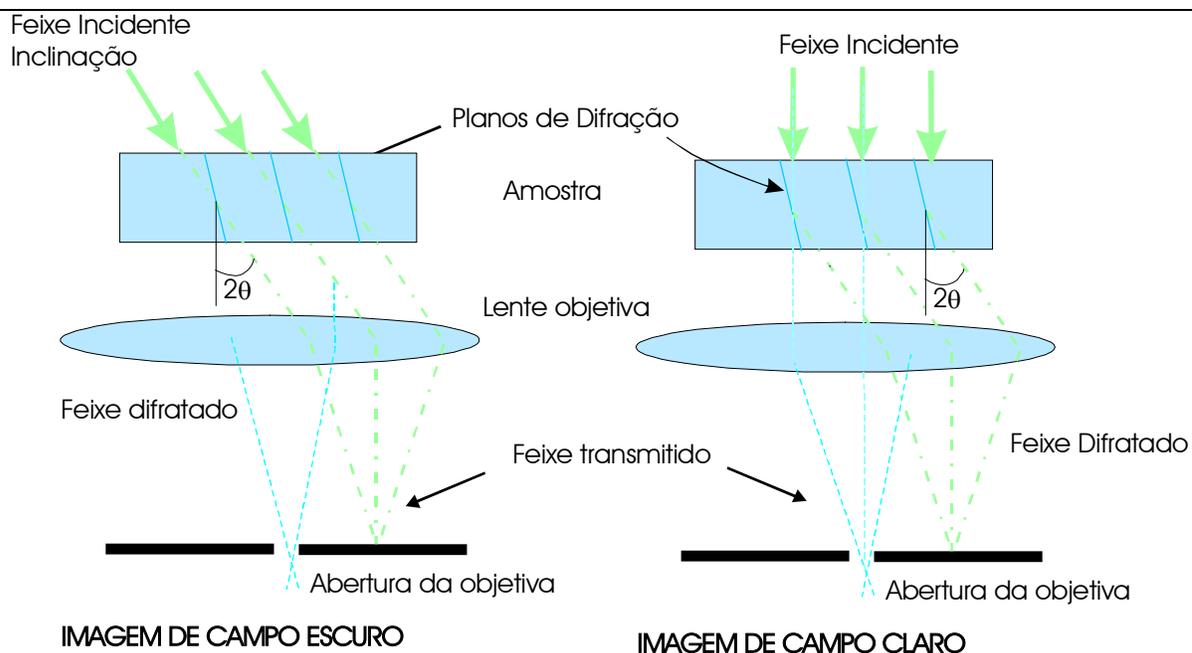


Figura 3.4. Como é formado a imagem de Campo Claro e Escuro

Nas imagens de campo escuro as regiões escuras representam as regiões atômicas que absorveram o feixe de elétrons. Por outro lado se não há interação com o feixe ele é transmitido sem difração formando um padrão escuro na imagem de campo claro. Logo os pontos claros nessa imagem representam as estruturas que interagem. As microfotografias da Figura 3.5 mostram uma imagem de campo claro ao lado de uma imagem de campo escuro.

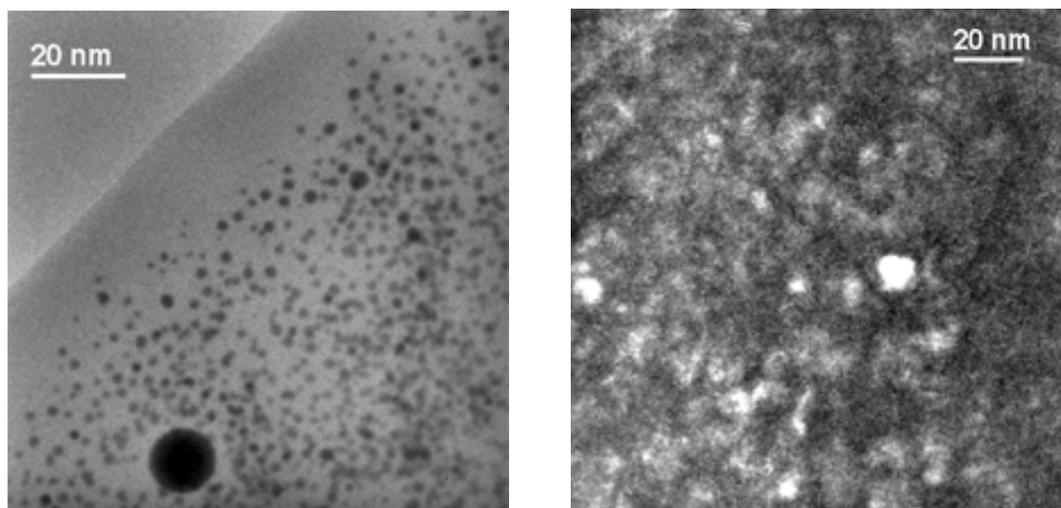


Figura 3.5 Imagem de Campo Claro (NCs de HgTe) e de Campo Escuro (NCs de HgSe).

O contraste na imagem de Campo Claro é devido inteiramente à espessura e à variação na densidade da amostra. Por outro lado, regiões da amostra com a mesma estrutura cristalina e orientação, produzem a difração em um ângulo bem definido e formam um ponto brilhante na imagem. Diferenças de estrutura cristalina ou orientação, diminuem a difração, escurecendo a imagem de campo escuro. Com isso se pode diferenciar fases cristalinas visualmente com MET.

Aumentando a abertura da objetiva no modo de Campo Claro tanto o feixe primário como a primeira ordem da reflexão de Bragg são transmitidos e podem interferir na formação da imagem final. O padrão de interferência obtido recupera a imagem dos planos da rede cristalina (ver figuras 3.6 - 3.8 adiante).

3.2.2 Alta Resolução

No modo de alta resolução a distribuição angular dos elétrons espalhados inelasticamente é pequena e não pode ser separada da distribuição angular dos elétrons espalhados elasticamente. Como a intensidade do espalhamento inelástico é muito menor do que a do espalhamento elástico, apenas o espalhamento elástico, um processo de interação altamente localizado na região ocupada pelo potencial Coulombiano dos núcleos atômicos, é observado.

3.2.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva

O raio-X é um sinal secundário importante gerado na amostra. Com o raio-x é possível descobrir e quantificar a densidade dos elementos constituintes da amostra que interagiram com o feixe de elétrons. Raios-x de comprimento de onda característicos são produzidos quando o feixe de elétrons de alta energia atravessa as camadas externas dos elétrons e interage com os elétrons mais internos. Acima de um valor crítico de energia o feixe de elétrons pode arrancar um elétron das camadas internas deixando o átomo ionizado em um estado excitado. A transição para o estado fundamental se dá pela emissão de um fóton de raio-x ou elétron Auger. Em ambos os casos a energia de emissão é característica da diferença de energia entre duas camadas eletrônicas e, portanto, singular ao átomo em questão. Medidas do comprimento de onda do raio-X emitido, estabelecem quais elementos químicos estão presentes e comparações das intensidades relativas de raios-x de diferentes comprimentos de onda determinam as concentrações relativas de cada elemento na amostra. Elementos com número atômico menor do que os do carbono ($Z=6$) usualmente não são detectáveis.

3.3 Preparação da Amostra

O feixe de elétrons é absorvido rapidamente pela amostra devido a forte interação elétrons-átomos que geram espalhamentos elásticos e inelásticos. A espessura da amostra, portanto, é um fator crítico para MET. A espessura máxima útil da amostra depende do tipo de interação utilizada para formar as imagens e do modo de operação mas é da ordem de algumas dezenas de nanômetros. Grande parte das amostras, como átomos, aglomerados de elementos pesados, macromoléculas orgânicas, vírus, etc, requerem um suporte material. O feixe de elétrons deve atravessar não apenas a amostra em si mas, também, seu suporte, que precisa ser um filme bem fino de espessura $t \geq 5\text{nm}$. Para isso são necessárias técnicas especiais de preparação. A qualidade da imagem está principalmente relacionada à qualidade da preparação da amostra.

3.4 Resultados Experimentais

Preparação da amostra.

Primeiro clivamos uma folha de mica sobre a qual evaporamos um filme de 30 a 50Å de carbono. Essa folha de mica é inserida em um recipiente contendo várias grades de cobre de 400 mesh no fundo e preenchido com água. Deve-se inserir a folha de mica em um ângulo especial para que o filme de carbono se descole da mica e fique suspenso na superfície da água. Com um pequeno sifão seca-se água garantindo que o filme de carbono se deposite sobre a grade de cobre. Finalmente deixamos a grade com o filme secar por um dia. Sobre esse filme gotejamos uma solução contendo os nanocristais e deixamos o líquido evaporar à temperatura ambiente por, no mínimo, 24hs. O manuseio do filme deve ser feito com todo o cuidado para evitar contaminação e foi feito utilizando a sucção com uma agulha de injeção, pois não devem-se usar pinças.

A etilenodiamina é volátil sob o feixe de elétrons, impedindo que obtivéssemos boas imagens. Por isso foi necessário eliminar ao máximo a etilenodiamina presente nas soluções coloidais obtidas com o método não aquoso. Para tanto a solução foi diluída em iso-propanol e colocada em uma evaporadora rotatória. Com a prática percebemos que diluir a solução em uma grande quantidade de isopropanol era suficiente.

3.5 Qualificando as Estruturas Cristalinas

A captura das imagens diretamente da câmera CCD do microscópio é realizada através de um “software” chamado “Digital Micrograph” da Gatan Inc. Além de capturar as imagens esse “software” permite processá-las para melhorar o contraste, definindo melhor a fronteira dos nanocristais para facilitar a contagem posterior dos mesmos, ou realizar uma transformada de Fourier para extrair informações sobre a estrutura cristalina.

A Transformada de Fourier foi realizada sobre uma imagem de alta-resolução na qual pôde-se observar mais de uma família de planos atômicos. Da imagem obtida, semelhante a uma imagem da rede recíproca, extraímos as distâncias interplanares para as famílias de planos correspondentes. Os resultados obtidos foram comparados com as estruturas já tabeladas em fichas de difratogramas³ e nos permitiram estabelecer a estrutura cristalina dos pontos quânticos investigados. As figuras a seguir mostram as imagens diretas e das transformadas de Fourier obtidas para algumas das várias amostras estudadas. Os resultados finais estão condensados na tabela abaixo:

Nanocristal	Estrutura	Planos	Experimental	Tabelado ³
CdSe Fig3.6 [0001]	Wurtzita	1 3 5 7 9 11 ($\bar{2}$ 110)	0,2120 nm	0,2150 nm
		2 4 6 8 10 12 ($\bar{1}$ 100)	0,3678 nm	0,3723 nm
PbS Fig. 3.7 [001]	Cúbico	1 3 5 7 (200)	0,3081 nm	0,2968 nm
		2 4 6 8 (220)	0,2182 nm	0,2099 nm
PbSe Fig. 3.8 [001]	Cúbico	1 2 4 5 (200)	0,3155 nm	0,3062 nm
		3 6 (220)	0,2266 nm	0,2165 nm

Tabela 3.1. Resultados obtidos com os difratogramas. O erro experimental é estimado em 5% do valor experimental tabelado das distâncias interplanares, devido às aberrações das lentes. Os planos são indicados pelo numero 1 nas figuras 3.6-8 e crescendo no sentido horário.

³ JCPPS – 1999. International Center for Diffraction Data

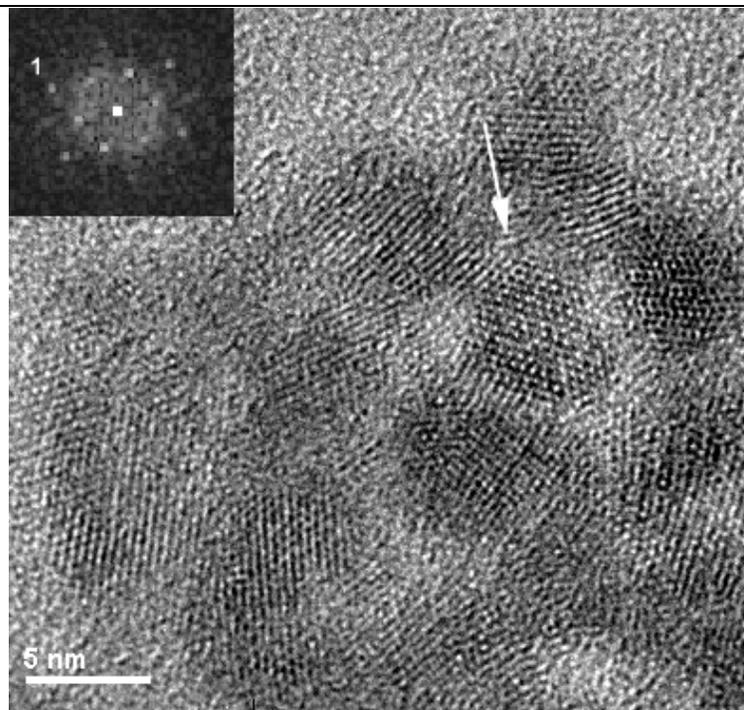


Figura 3.6. Nanocristais de CdSe com o quadro de FFT do nanocristal indicado pela seta, orientado na direção [0001]

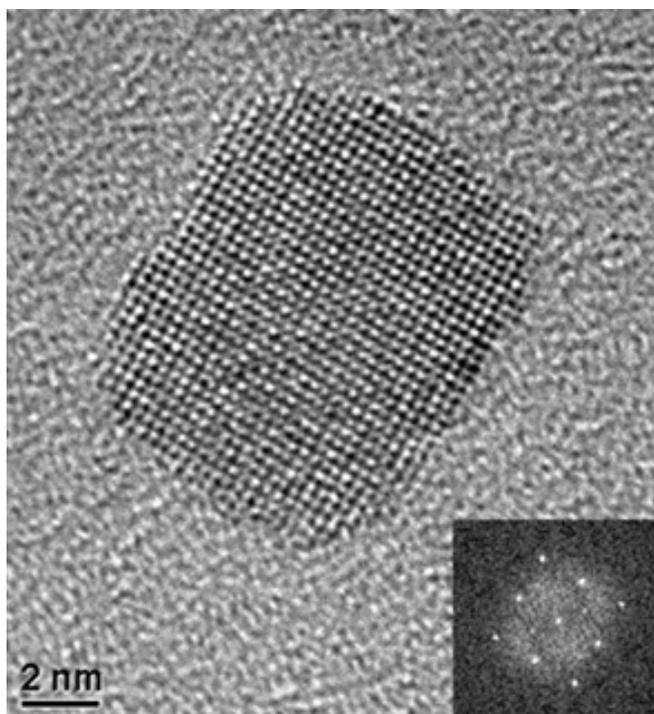


Figura 3.7. Nanocristais de PbS de estrutura cristalina, com o quadro de FFT indicando a orientação do nanocristal na direção [001]

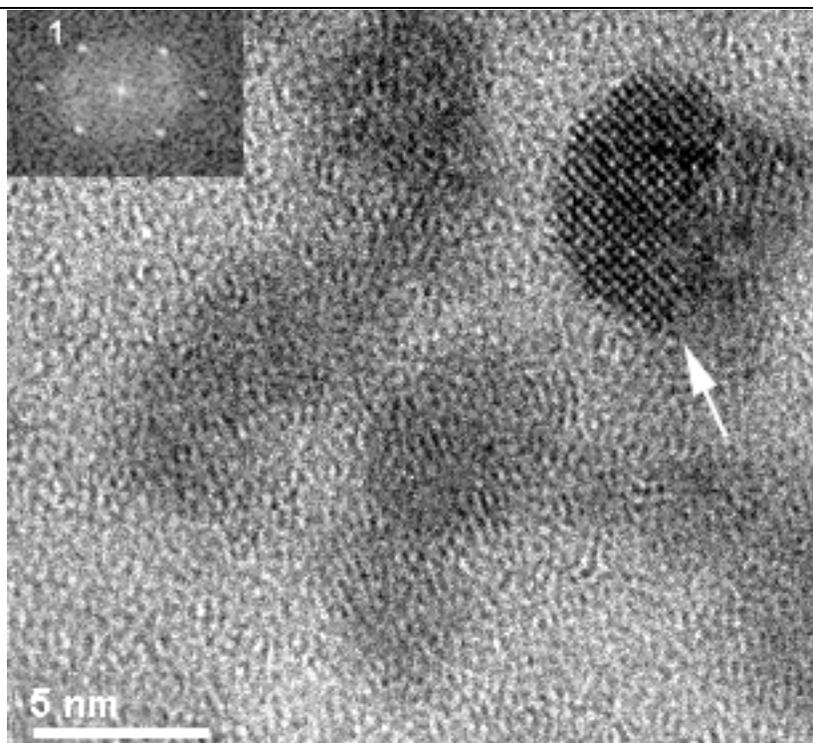


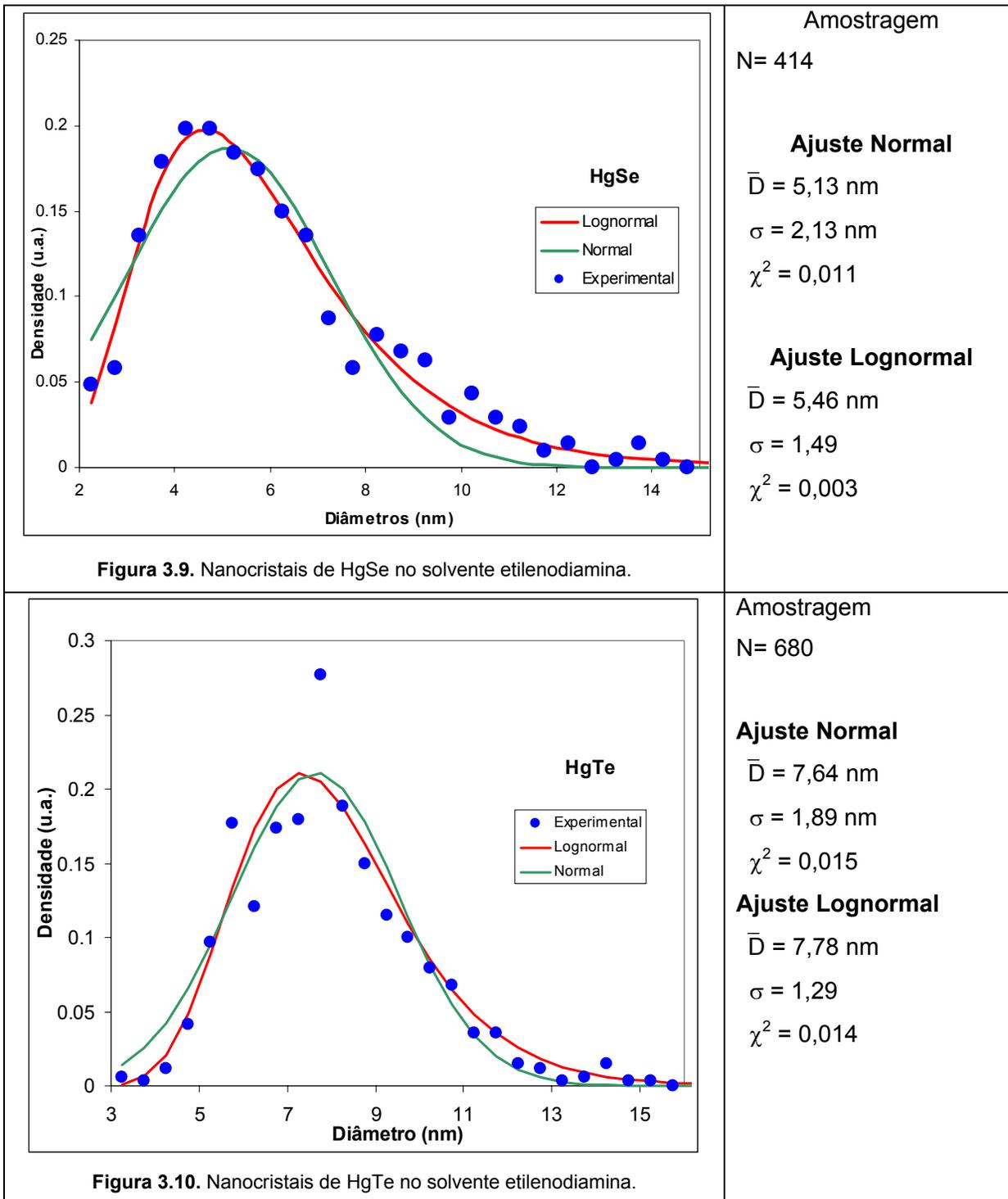
Figura 3.8. Nanocristais de PbSe com o quadro de FFT do nanocristal indicado pela seta, orientado na direção [001]

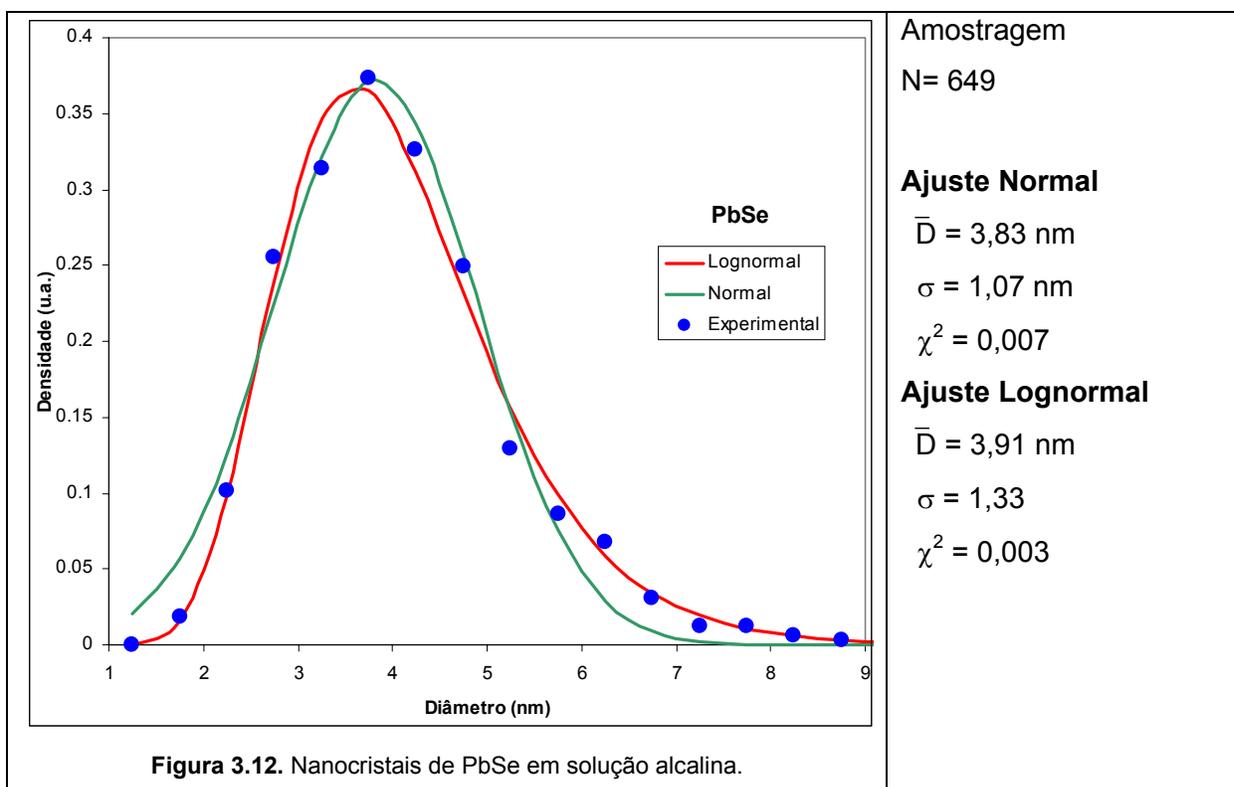
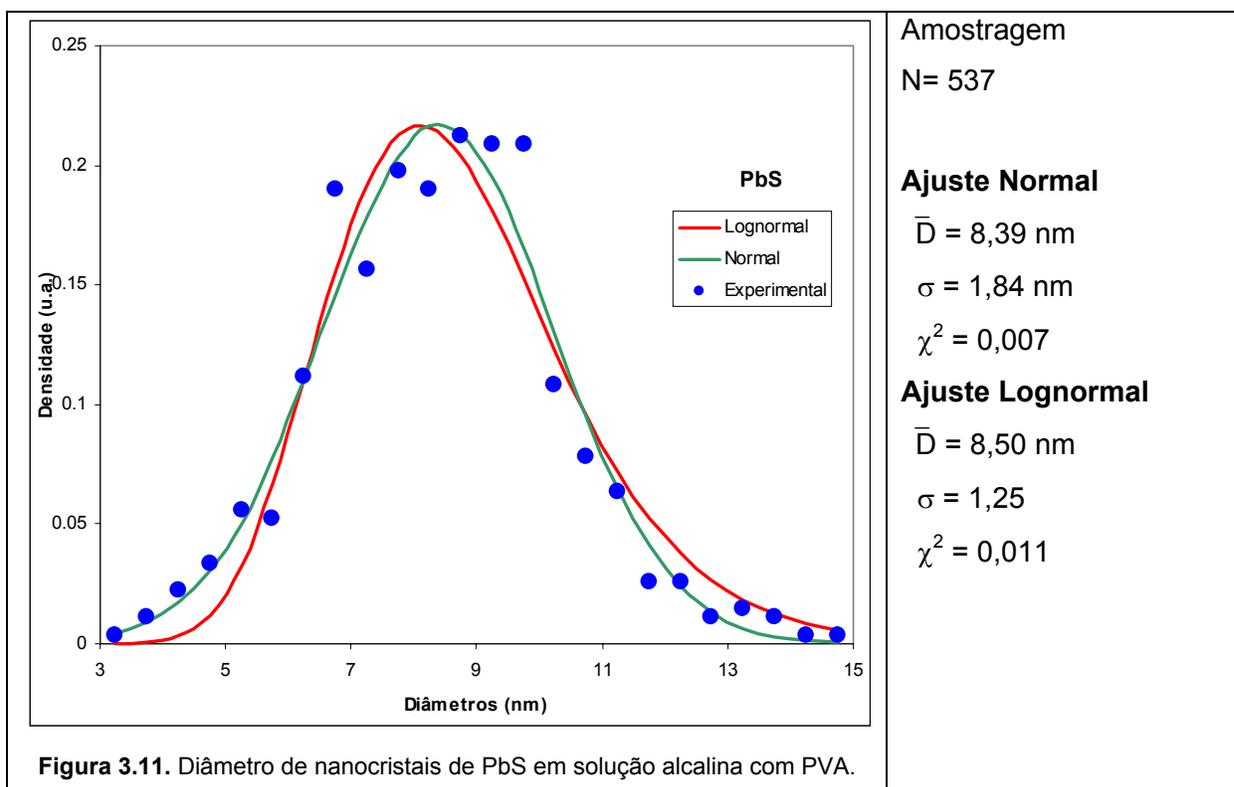
3.6 Distribuição de Tamanhos

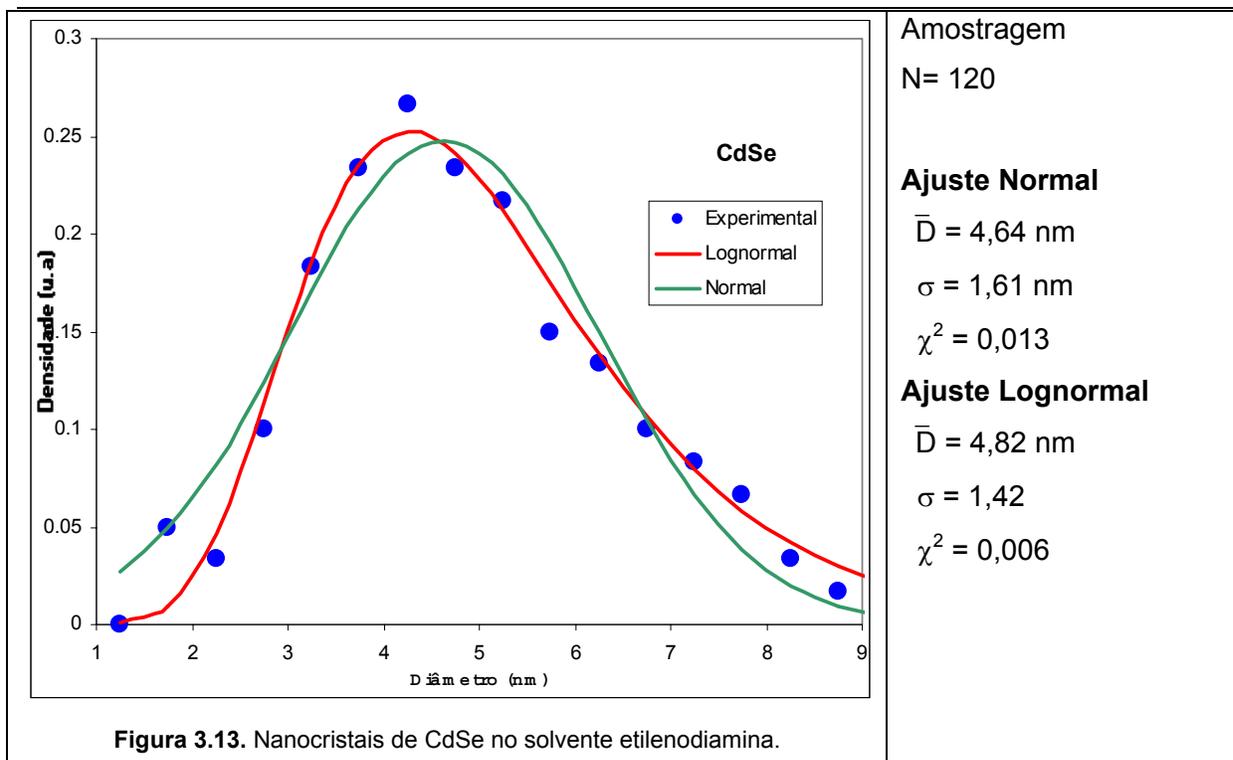
As distribuições de tamanhos foram coletadas a partir de imagens de MET onde aparece um grande número de nanocristais, como a imagem de Campo Claro da Figura 3.5. A contagem dos pontos quânticos associados aos seus respectivos diâmetros foi feita através do software Image Pro Plus de tratamento de imagens. Esses dados foram colocados na forma de histogramas da densidade de probabilidade (contagem dos pontos quânticos com diâmetros entre D e $D+\Delta D$ / (contagem total dos pontos quânticos) / ΔD) versus diâmetro. Usamos as curvas Normal e Lognormal para um ajuste dos resultados obtidos, conforme mostram as figuras abaixo. O procedimento do ajuste foi realizado através do método de mínimos quadrados em uma planilha Excel da seguinte forma: inicialmente escolhemos valores arbitrários para os parâmetros não lineares a serem ajustados e calculamos a soma dos quadrados das diferenças entre os valores experimentais e a curva a ser ajustada, cujo resultado foi guardado em uma determinada célula da planilha; usamos a rotina SOLVER (add-on do EXCEL) para obrigar que essa célula chegue ao seu valor mínimo modificando os valores das células em que se encontram os parâmetros ajustáveis. Quase todas as imagens observadas seguem a curva lognormal exceto o PbS, muito

Capítulo 3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

provavelmente devido à sua morfologia cúbica. Abaixo estão os resultados das distribuições de tamanhos dos diâmetros dos nanocristais sintetizados. Ao lado das figuras estão os dados obtidos pelos ajustes. A descrição das propriedades da Lognormal encontra-se no Apêndice B. A explicação para o comportamento lognormal é desenvolvida na próxima seção.







3.7 Crescimento por Coagulação

Os resultados da distribuição de tamanhos obtidos acima, mostram uma dispersão de tamanhos muito acima da dispersão de tamanhos extraída dos resultados da absorção óptica para o CdSe. Se a distribuição de tamanhos fosse da mesma ordem obtida aqui, até o primeiro pico do espectro de absorção apareceria apenas como um ombro, conforme mostraremos no capítulo 4. Isso nos levou a buscar razões para alguma discrepância que possa ter ocorrido entre os momentos em que o espectro óptico e a microscopia eletrônica foram obtidos. O espectro óptico foi obtido quase imediatamente após ao processo de síntese, mas o tratamento das amostras para a microscopia demandou pelo menos 24 horas. Nossa conclusão é que os pontos quânticos sofreram aumento de tamanho e de dispersão de tamanho durante a secagem da solução sobre o filme de carbono. Apenas com uma passivação que evite a aglomeração dos pontos quânticos seria possível evitar esse problema. Infelizmente não houve tempo hábil para conseguir um bom método de passivação e estabilização dos nossos colóides, ficando como um desenvolvimento futuro para a minha tese de doutorado.

Na etapa de secagem da solução a gota da solução vai evaporando e ocupando volumes cada vez menores. Os pontos quânticos dentro dessa gota estarão cada vez mais

concentrados, o que aumentará a chance de colisão entre eles, dando início a um processo de coagulação.

3.7.1 Obtenção da Distribuição LogNormal

Considerando somente a coagulação, o crescimento da partícula pode ser imaginado como procedendo de eventos discretos, i.e., pode-se estudar o processo após um número finito qualquer de passos, $j = 1, 2, \dots$ ⁴. Vamos supor que o volume segue a seqüência de valores $V_0, V_1, \dots, V_j, \dots, V_n$ para o seu volume após n processos de coagulações independentes.

A suposição principal da teoria, considerada um postulado intuitivamente plausível, é que a mudança no volume em cada evento de coagulação é uma fração, da ordem de 1, e aleatória do volume, após a mesma. O requerimento da fração aleatória pode ser escrito como:

$$V_j = V_{j-1} + \delta_j V_{j-1} = V_{j-1}(1 + \delta_j) \quad [3.3]$$

onde $\{\delta_j\}$ é um conjunto independente de variáveis aleatórias independentes que não dependem dos volumes. Portanto após n passos de coagulação

$$V_n = V_0 \prod_{j=1}^n (1 + \delta_j) \quad [3.4]$$

Daí segue-se que

$$\ln[V_n] = \ln[V_0] + \sum_{j=1}^n \ln[1 + \delta_j] \quad [3.5]$$

O logaritmo pode ser expandido para valores pequenos de δ_j comparado a 1, de acordo com a serie de Taylor para $\ln(1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3}$. Mantendo apenas o primeiro termo obtemos:

$$\ln\left[\frac{V_n}{V_0}\right] \cong \sum \delta_j. \quad [3.6]$$

Usando o Teorema do Limite Central da estatística⁵ segue-se que $\ln\left(\frac{V_n}{V_0}\right)$ é, assintoticamente, Gaussiana ou que V_n é DLN, independente da forma de distribuição individual, dos δ_j 's {dedução rigorosa por Kolmogoroff(1941)⁶ e Halmos(1944)⁷}.

⁴ Granqvist CG. e Buhrman RA, J. Appl. Phys., 47 (1976) p2200

⁵ Cramér H., Random Variable and Probability Distributions, 2nd. ed. (Cambridge Univ. Press, Cambridge, England 1962)

⁶ Kolmogoroff A.N. (1941) C. R. Acad. Sci. (Dokolady) U.R.S.S. 31, 99.

⁷ Halmos PR (1944). Ann. Math. Statis. 15, 182

Capítulo 4 – Absorção Óptica em CdSe

Nesse capítulo mostraremos o resultado da espectroscopia de absorção óptica para os pontos quânticos de CdSe. Infelizmente a presença da solução com muitas linhas de absorção no infravermelho próximo impossibilitaram a observação dos espectros dos pontos quânticos de Pb e Hg. O interesse nos pontos quânticos está concentrado basicamente nas propriedades ópticas e essas dependem do confinamento quântico nos mesmos. Dessa forma, sem um bom modelo para o confinamento se torna difícil projetar pontos quânticos para determinada aplicação.

Os primeiros modelos de confinamento quântico em pontos quânticos usaram a suposição de que os elétrons e buracos eram partículas livres com massas iguais as massas efetivas no fundo/topo das respectivas bandas e resolveram o problema de uma partícula em uma caixa esférica. Esse é o modelo da massa efetiva parabólica. Esse modelo se justifica quando as energias de confinamento são pequenas se comparadas às energias de “gap” e “split off” dos semicondutores “bulk”. Ainda assim, devido ao fato de que as bandas dos buracos para semicondutores do tipo blenda de zinco são degeneradas em $k = 0$, no ponto Γ , é necessário misturar as bandas dos buracos leves e pesados para obter um bom resultado para os níveis dos buracos. Se as energias de confinamento deixam de ser desprezíveis em relação ao “gap” e “split off” o modelo simples de massa parabólica não dá bons resultados até para o elétron na banda de condução. A primeira correção a ser feita é considerar a não parabolicidade da banda de condução. Seria como se a massa efetiva utilizada no modelo simples fosse aumentando à medida que a energia de confinamento sobe. Isso diminui consideravelmente os valores dos níveis confinados, pois nas energias de confinamento a massa efetiva é maior do que a massa efetiva no fundo da banda. Para obter os resultados corretos da banda de valência o modelo fica mais complicado dependendo dos valores obtidos. Para valores pequenos bastaria misturar duas bandas, de buracos leves e

pesados, caindo em uma matriz 4×4 (fator 2 devido ao spin). Se o “split off” é pequeno misturam-se 3 bandas de buraco resultando em uma matriz 6×6 , e finalmente para “split off” e “gap” da ordem do confinamento misturam-se as 4 bandas, condução e 3 buracos, caindo em uma matriz 8×8 . As primeiras transições ópticas que observamos terminam no mesmo nível do elétron da banda de condução, significando que a diferença de energia entre os primeiros picos é toda originada na banda de valência. Para o primeiro pico qualquer modelo funciona, pois a liberdade de escolha dos parâmetros é razoavelmente grande para ajustar o modelo ao resultado experimental. Entretanto, os modelos que desconsideram a mistura de bandas de valência não conseguem bons valores para as separações dos 3 primeiros picos.

Duas teses do mesmo orientador já trataram desse problema, para pontos quânticos de CdTe ¹, cuja estrutura cristalina é blenda de zinco e o “gap” é no ponto Γ , e PbE ² ($E = \text{S, Se e Te}$) que têm a estrutura do “rock salt” com “gap” no ponto L. O CdSe tem a estrutura cristalina da wurtzita com “gap” no ponto Γ . O Hamiltoniano para essa estrutura é bem mais complicado do que o Hamiltoniano para a estrutura blenda de zinco (“zincblende”), e os trabalhos da literatura têm feito a aproximação cúbica, considerando as bandas da wurtzita idênticas às de uma estrutura blenda de zinco. Com a estrutura blenda de zinco podemos adaptar os resultados da tese do Carlos Oliveira¹ que considera o acoplamento de todas as 8 bandas para o nosso caso. O trabalho mais utilizado para o cálculo dos níveis de CdSe foi o de Ekimov *et al.*³ que utiliza um modelo de 6 bandas para os buracos e corrige a não parabolicidade da massa efetiva do elétron. Os resultados que obtivemos usando esse modelo foram piores dos que o resultados do modelo de 8 bandas.

Nesse capítulo, portanto, vamos reproduzir das duas teses citadas acima apenas os resultados mais importantes para dar uma unidade de raciocínio ao nosso trabalho, justificando a nossa aproximação e detalhando mais a forma numérica do cálculo dos níveis que fizemos em uma planilha EXCEL, (na tese do Oliveira¹ os resultados numéricos foram obtidos por um software individual de difícil reprodução) de forma que outras pessoas possam reproduzir nossos resultados de forma fácil e conveniente. Iniciamos apresentando resultados do CdSe “bulk”, com uma discussão sobre o modelo da massa efetiva parabólica e dos níveis por ela obtidos, desenvolvemos uma discussão sobre como incorporar as diferentes bandas com um formalismo kp .

¹ de Oliveira C. R. M., Tese de Doutorado - UNICAMP (1995)

² Tudury G. E., Tese de Doutorado – UNICAMP (2001)

³ Ekimov A.I., Hache F. et al. J. Opt. Soc. Am. B., 10 (1993) p.100

Capítulo 4. Absorção Óptica em CdSe

Por isso esse capítulo se inicia com o estudo do confinamento em semicondutor que tivemos que empreender. O modelo mais utilizado para o cálculo dos níveis confinados utiliza o formalismo $k \cdot p$ que descrevemos a seguir.

O $k \cdot p$ já era utilizado antes de ser intitulado “método”. Seitz⁴ o utilizou para encontrar uma expressão para a massa efetiva. Esta foi estendida para o caso de bandas degeneradas por Shockley⁵, e posteriormente Dresselhaus *et al.*⁶ incluíram o termo de interação spin-orbita que faltava. A idéia do método $k \cdot p$ é trabalhar com um conjunto pequeno de funções de onda na proximidade do ponto no espaço k de interesse. Dessa forma, a estrutura de banda sobre toda a zona de Brillouin é extrapolada a partir do “gap” do centro da zona utilizando alguns parâmetros, o que torna o método especialmente conveniente para a interpretação de espectros ópticos. Além disto, ele permite obter expressões analíticas para a dispersão das bandas e massas efetivas em torno de pontos de alta simetria.

Iniciamos com a estrutura cristalina do material CdSe e a estrutura de bandas do material “bulk”, um modelo simples de confinamento quântico e a conexão do confinamento com a estrutura de bandas e tamanho. Por último, apresentamos as medidas de absorção do CdSe coloidal ajustadas pelo método $k \cdot p$.

4.1 Estrutura Cristalina

4.1.1 Estrutura Blenda de Zinco

A estrutura blenda de zinco, nomeada para a fase cúbica do ZnS, em alemão Zinblende. Ela corresponde à estrutura do diamante com dois átomos diferentes formando a base. Cada átomo de um tipo tem quatro primeiros vizinhos do tipo oposto. Essa estrutura é a mais comum para os compostos binários com ligações covalentes. Esta rede tem a simetria de translação de uma rede cúbica de face-centrada tal que os vetores de translação da rede são:

$$a_1 = \frac{1}{2} a(1,1,0) \quad a_2 = \frac{1}{2} a(1,0,1) \quad a_3 = \frac{1}{2} a(0,1,1) \quad [4.1]$$

onde a é o lado do cubo. O vetor de base é $b = \frac{1}{4} a(1,1,1)$. A zona de Brillouin da rede recíproca pode ser tomada como um octaedro truncado conforma a figura 4.2.

⁴ Seitz F., Modern Theory of Solids, p.352, McGraw-Hill, NY 1960

⁵ Shockley W., Phys. Rev. 78 (1950) p173

⁶ Dresselhaus G., Kip A.F. et al., Phys. Rev. 98 (1955) p368

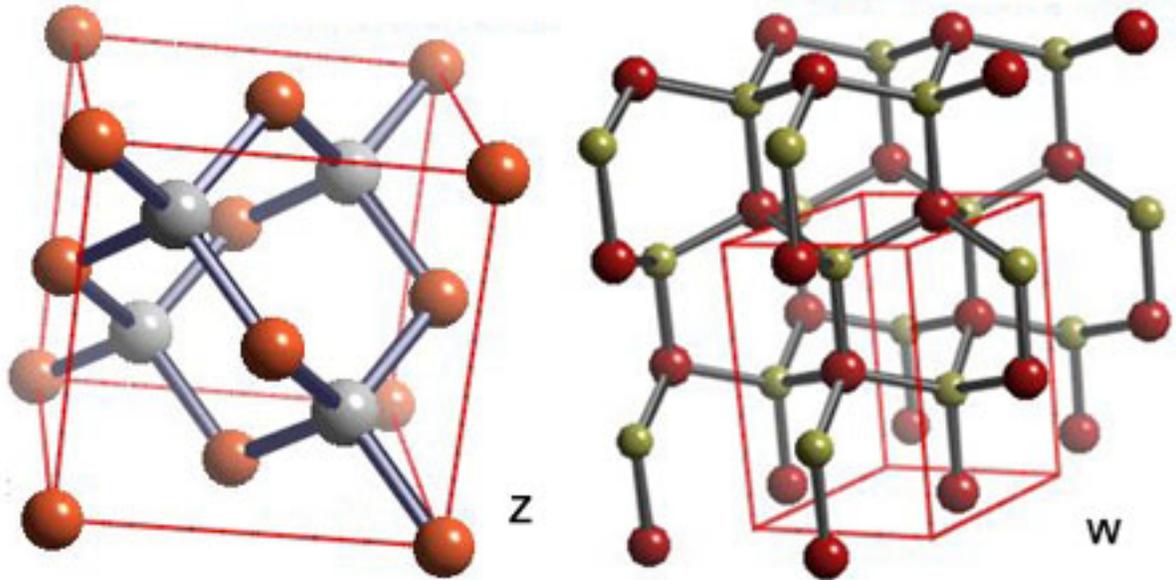


Figura 4.1. Estrutura cristalina do tipo blenda de zinco (Z) e Wurtzita (W).

4.1.2 Estrutura Wurtzita

A estrutura wurtzita foi nomeada em homenagem a um químico francês C.A. Wurtz e denota a fase hexagonal do ZnS. Essa estrutura consiste em duas redes hcp interpenetrantes, uma contendo o cátion e a outra o ânion. Os vetores de translação da rede são:

$$a_1 = \frac{1}{2} a(1, -\sqrt{3}, 0) \quad a_2 = \frac{1}{2} a(1, \sqrt{3}, 0) \quad a_3 = c(0, 0, 1) \quad [4.2]$$

O vetor de base é $b = (0, 0, \gamma)$ onde $\gamma=3/8$ para a estrutura wurtzita “ideal” e estão nesse caso, dentro de 1% deste valor, o ZnS, CdS e o CdSe. Como os átomos na wurtzita são coordenados tetraedricamente, essa estrutura é referida como similar à blenda de zinco. Enquanto na blenda de zinco os planos adjacentes de átomos de Zn e S são girados de 180° com respeito um ao outro, essa rotação está ausente na wurtzita. A rede recíproca também é um hexágono conforme a figura 4.2.

Um gráfico da estrutura de bandas do CdSe está na figura 4.4 e 4.5. O valor do “gap” do CdSe é 1,751(1,841) eV em $T = 1,8K$ (293K) para a wurtzita e, 1,9 eV em $T \approx 0K$ para a blenda de zinco.⁷

⁷ Landolt e Börstein Ed., 22a (3.7), (1987)

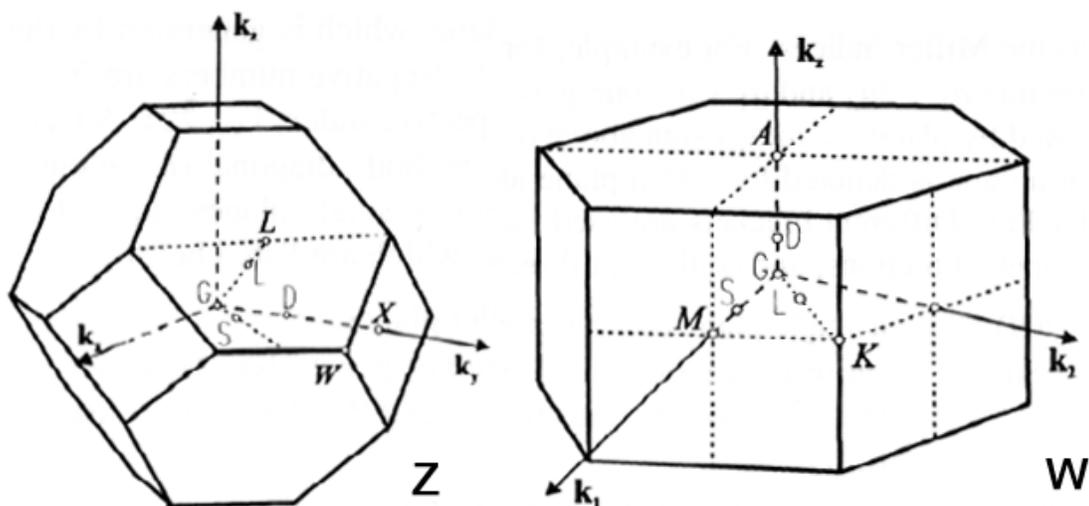


Figura 4.2. Rede recíproca do tipo blenda de zinco (Z) e wurtzita (W).

4.2 Aproximação da Wurtzita para Blenda de Zinco

Alguns compostos II-VI cristalizam na estrutura hexagonal da wurtzita. As distâncias atômicas são tais que se pode considerar a estrutura Wurtzita como sendo a rede cúbica da blenda de zinco levemente deformada ao longo da diagonal do corpo. Em analogia com a estrutura da blenda de zinco, a wurtzita também pode ser gerada considerando duas redes sobrepostas. No caso do hcp os primeiros e segundos vizinhos são os mesmos tanto na wurtzita ideal quanto nas estruturas do tipo blenda de zinco. Para as estruturas wurtzita ideal os parâmetros $c/a=2\sqrt{6}/3=1.633$ e $u=3/8$. Quando as distâncias entre os vizinhos são iguais nas estruturas wurtzita e blenda de zinco as constantes de rede estão relacionadas por $a_z=\sqrt{2}a_w$.⁸ Uma forte similaridade entre a estrutura de banda da blenda de zinco e da wurtzita podem ser esperados a partir de fundamentos teóricos. Como vimos, considerando a rede ideal, temos um arranjo de primeiros vizinhos idênticos ao do caso da blenda de zinco e as distâncias interatômicas em ambos são praticamente as mesmas.⁹

Birman¹⁰ notou que a única diferença essencial no potencial que o elétron está submetido entre uma rede wurtzita ideal e a blenda de zinco é a pequena diferença do campo cristalino Δ_c criado pelos sítios além dos primeiros vizinhos. Ele também sugeriu que

⁸Wyckoff R.K., Crystal Structures, 2nd ed. (Interscience, NY 1963)

⁹Park Y.S. e Chan F.L., J. Appl. Phys. 36 (1965) p800.

¹⁰Birman JL, Phys. Rev. 115 (1959) p1493

a estrutura de banda do cristal da wurtzita em um ponto k do espaço ao longo do eixo da hexagonal pode ser deduzido por teoria perturbativa usando as autofunções da blenda de zinco ao longo da direção $\langle 111 \rangle$. Espera-se, portanto, que os estados eletrônicos nos dois casos sejam bem similares em $k = 0$ ao longo das duas direções correspondentes. A figura abaixo (4.3) mostra o octaedro truncado de face centrada dos cristais cúbicos e o prisma hexagonal da wurtzita. A célula da wurtzita contém o dobro do número de átomos que a célula da blenda de zinco e, portanto, a zona de Brillouin tem metade do volume que a da blenda de zinco.

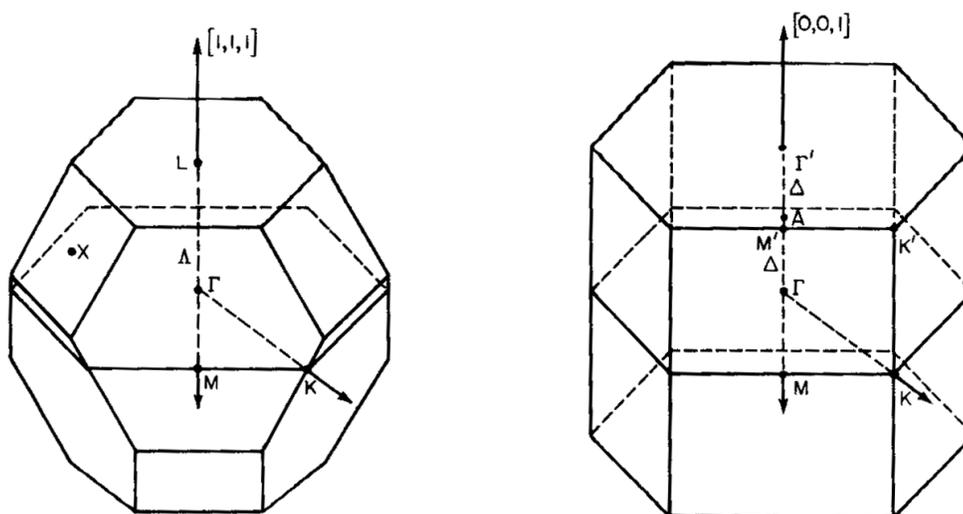


Figura 4.3. O esquema de dupla zona de Birman, a esquerda a rede recíproca do tipo blenda de zinco e a direita a da Wurtzita.

Seguindo o esquema de dupla zona de Birman podemos obter um ajuste aproximado colocando duas wurtzitas juntas na direção $\langle 001 \rangle$. Há portanto uma correspondência entre os vetores ΓL na blenda de zinco e o vetor $\Gamma A \Gamma'$ na wurtzita. Na zona reduzida da wurtzita Γ' coincide com o Γ e portanto o ponto L na blenda de zinco é equivalente ao Γ na wurtzita, i.e. a distancia $A \Gamma'$ é desdobrada em $A \Gamma$. O número de estados Γ é o dobro que o da blenda de zinco. Metade corresponde diretamente ao Γ da blenda de zinco. Os estados tripleto Γ_{15} da blenda de zinco correspondem ao dubleto Γ_5 e a um singleto Γ_1 . A outra metade dos estados corresponde aos estados L da blenda de zinco. Estes têm simetria Γ_6 (de L_3) e Γ_3 (de L_1) respectivamente. A correspondência portanto vale só para duas das oito direções $\langle 111 \rangle$ equivalentes. Os estados eletrônicos ao longo das outras seis direções não pode ser deduzido utilizando o esquema de dupla zona. Pode-se assumir que eles transformam em pontos de baixa simetria na zona da wurtzita onde a degenerescência do orbital tipo-p da

Capítulo 4. Absorção Óptica em CdSe

função de onda da banda de valência é levantada. Transições em Γ praticamente não são afetadas pela transformação da blenda de zinco para a wurtzita, pois há pouca interação entre os estados Γ_6 e o Γ_3 com os estados Γ_5 e o Γ_1 já presentes em Γ .

Essa discussão justifica as aproximações feitas por vários pesquisadores que consideraram o CdSe como uma estrutura blenda de zinco^{11,12}. Considera-se que a natureza da estrutura de banda tirada de um cristal cúbico seria igualmente válida para aqueles com a forma hexagonal, quando se adota o modelo “quasi cúbico”¹³. O CdSe apresenta, na temperatura ambiente, tanto a fase Wurtzita hexagonal quanto a fase cúbica, sendo mais comum a hexagonal. As estruturas de bandas para as duas fases, extraídas do Landolt e Borstein, são mostradas nas figuras 4.4 e 4.5 a seguir.

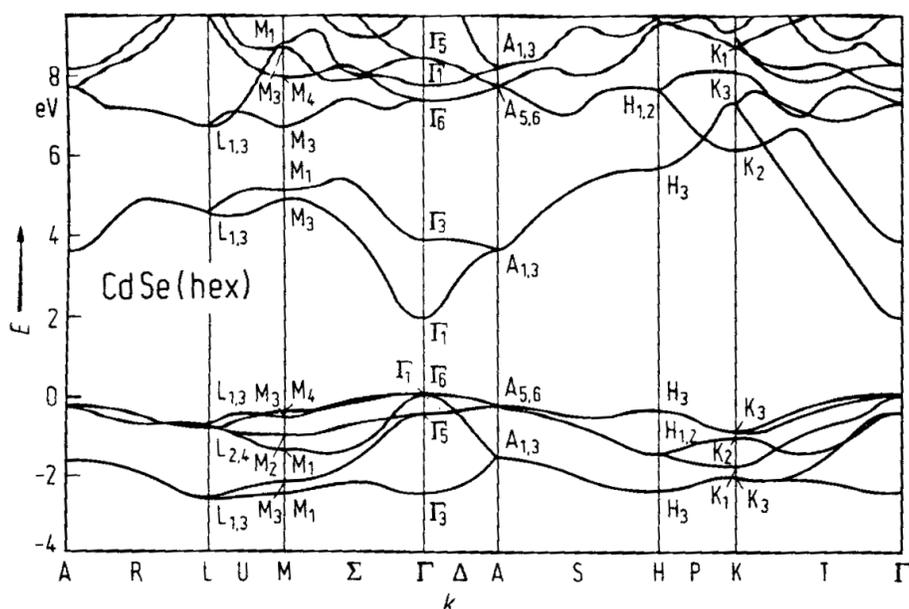


Figura 4.4. Estrutura de Bandas do CdSe hexagonal.

¹¹ Suzuki M., et al., Phys. Rev. B, 52 (1995) p8132.

¹² Norris D.J. e Bawendi M.G., Phys. Rev. B, 53 (1996) p16338.

¹³ Hopefield. J.J., J. Phys. Chem. Solids 15 (1960) p97.

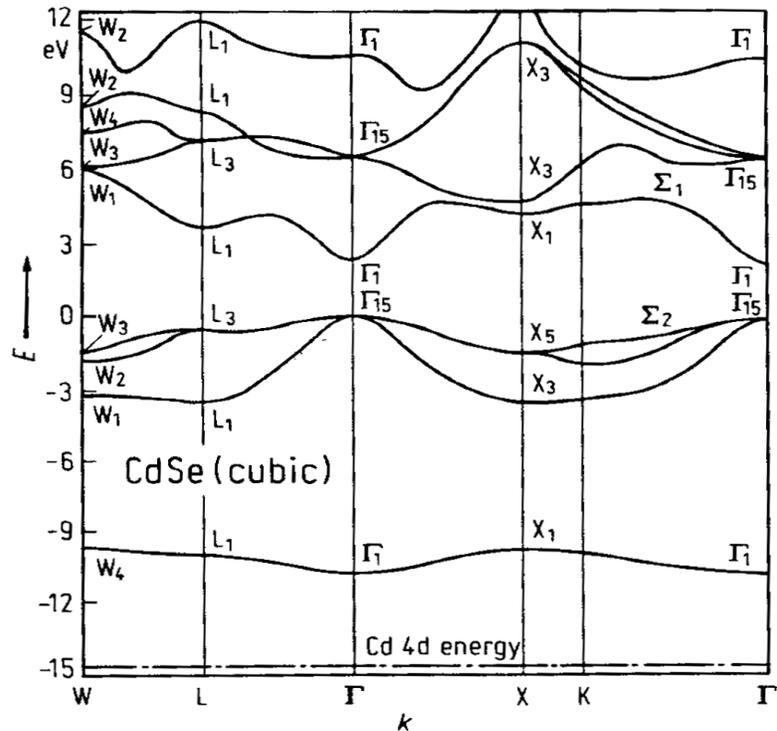


Figura 4.5. Estrutura de Bandas do CdSe cúbica.

4.3 O Modelo K·P de Kane¹⁴

O método k·p é um método semiempírico para calcular a estrutura de banda utilizando quantidades obtidas experimentalmente. Uma vantagem desse modelo é a possibilidade de se obter uma expressão analítica para a função de onda em pontos próximos de $k = 0$. O modelo parte da equação de Schrödinger para um elétron:

$$H\psi = \left\{ \frac{p^2}{2m} + V(r) \right\} \psi = E\psi \quad [4.3]$$

onde V é um potencial com a periodicidade da rede. Do Teorema de Bloch se escrevem as funções de onda como :

$$\psi = e^{ik \cdot r} u_{nk}(r) \quad [4.4]$$

onde n é o índice da banda, k está dentro da primeira zona de Brillouin e $u_{n,k}$ tem a periodicidade da rede. Substituindo essa função de onda na equação original obtemos uma equação para u_{nk} da forma:

¹⁴ Kane E.O., Semiconductor & Semimetals, v.1, cap3.

Capítulo 4. Absorção Óptica em CdSe

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(r) \right\} u_{nk}(r) = E_n(k) u_{nk}(r) \quad [4.5]$$

Esse é o Hamiltoniano para as funções de Bloch u , o qual contém o termo $k \cdot p$ que deu origem ao nome do método. Para $k = k_0$ temos uma solução considerada conhecida:

$$H_{k_0} u_{nk_0}(r) = E_n(k_0) u_{nk_0}(r) \quad [4.6]$$

com H_{k_0} dado por:

$$H_{k_0} = \frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k}_0 \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} + V(r) \quad [4.7]$$

O hamiltoniano H_{nk} pode ser reescrito como:

$$\left\{ H_{k_0} + \frac{\hbar}{m} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_0^2) \right\} u_{nk}(r) = E_n(k) u_{nk}(r) \quad [4.8]$$

O método $k \cdot p$ assume que os valores de $E_{n,0}$ são conhecidos, pela teoria ou experimentalmente. A partir daí podemos calcular as energias para $k \neq 0$, tratando os termos lineares e quadráticos em k como uma perturbação na Hamiltoniana, i.e. o método só é válido para valores de k pequenos perto de k_0 . O termo $k \cdot p$ na Hamiltoniana comuta com operador de translação, então podemos expandir as autofunções para um cristal infinito de vetores de onda como:

$$u_{nk}(r) = \sum_n c_{n'n} (k - k_0) u_{n'k_0}(r) \quad [4.9]$$

Inserindo esta na equação 4.8 podemos obter a matriz de autovalores multiplicando a direita por $u_{n_0}(r)$ e integrando sobre uma esfera unitária em que as funções u 's são normalizadas. O resultado é:

$$\sum_{n'} \left[\left\{ H_{k_0} + \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_0^2) \right\} \delta_{nn'} + \frac{\hbar}{m} (k - k_0) \cdot p_{nn'} \right] c_{n'n} = E_n(k) c_{nn} \quad [4.10]$$

onde

$$p_{nn} = \int_{\text{celula unitária}} u_{nk_0}^*(r) p u_{n'k_0}(r) dr \quad [4.11]$$

Note que $p_{nn} = 0$ devido a paridade definida da função de onda. A equação 4.10 é uma equação de autovalores para o ponto k na representação de k_0 , o que significa que o conjunto de todas as autofunções com o mesmo k é completo e pode ser utilizado como

base. Para tratar o termo linear em k (não diagonal) como perturbação escolhe-se k perto de k_0 e utiliza-se a teoria de perturbação de Löwdin.¹⁵

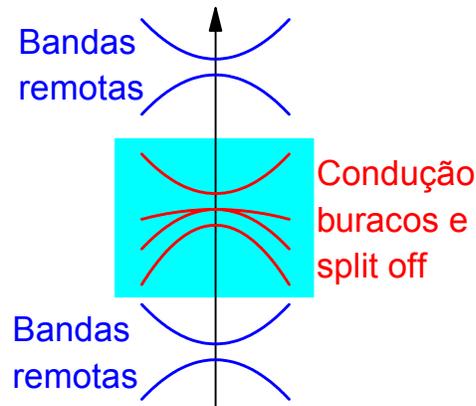


Figura 4.6. Esquema do método de Löwdin.

O método de Löwdin divide os estados em dois tipos A e B, conforme mostra a figura 4.6. Os estados em A interagem fortemente uns com os outros, com energias próximas, e fracamente com os de B. Daí as interações de A para B são removidas aplicando teoria de perturbação ordinária, sem mexer com os elementos da matriz pertencentes aos do tipo A. O resultado final desse cálculo é uma matriz com interações “renormalizada” e que será diagonalizada exatamente. De acordo com Löwdin temos,

$$h'_{ij} = h_{ij} + \sum_{\beta}^B \frac{h_{i\beta} h_{\beta j}}{E_i - h_{\beta\beta}} \quad [4.12]$$

onde h_{ij} é a matriz de interação inicial e h'_{ij} a matriz “renormalizada”.

Os conjuntos A e B são escolhidos para satisfazer:

$$|h_{ij}| \ll |\varepsilon_i - \varepsilon_j| \quad i \text{ em A e } j \text{ em B.}$$

A energia obtida por perturbação até segunda ordem nas vizinhanças de k_0 é dada por:

$$E_n(k) = E_n(k_0) + \frac{\hbar}{m} (k - k_0) \cdot p_{nn} + \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_0^2) + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{n'} \frac{|(k - k_0) \cdot p_{nn'}|^2}{E_n(k_0) - E_{n'}(k_0)} \quad [4.13]$$

¹⁵ Löwdin P., J. Chem. Phys. 19, (1951) p.1396.

Capítulo 4. Absorção Óptica em CdSe

Usualmente se faz essa expansão em torno de um extremo de tal forma que $p_m + \hbar k_0 = 0$. Em semicondutores com “gap” no ponto Γ , nosso caso, $k_0 = 0$, simplificando os cálculos.

4.3.1 Hamiltoniano em $k = 0$

Para $k = 0$ a Hamiltoniana da equação [4.5] se torna:

$$H_o = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad [4.14]$$

que tem um termo de energia cinética e o potencial periódico $V(r)$. As funções de base utilizadas para montar a matriz de Kane são as autofunções desse operador. Elas são construídas a partir de orbitais atômicos na perspectiva de um modelo “tight-binding”. Nesse modelo os níveis discretos de energia de um átomo vão se quebrando em bandas na medida em que um átomo se aproxima do outro, conforme mostra a figura 4.7. Isso permite nomear as bandas a partir do nível atômico que a originou. Considerando o composto CdSe como um átomo em que os dois elétrons do orbital $5S^2$ do Cádmiu preencheram o orbital $4P$ do Selênio, a última banda completa, banda de valência, advém dos orbitais P, e a primeira banda vazia, de condução, advém dos orbitais S, conforme mostra figura 4.8

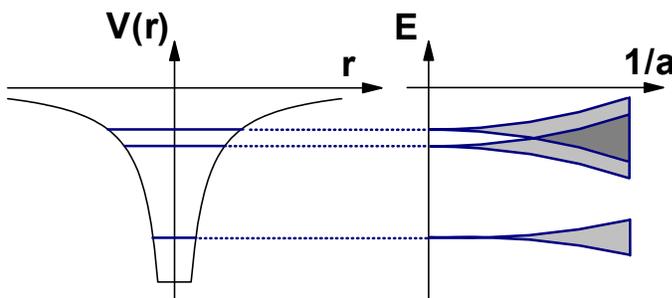


Figura 4.7. Níveis discretos para bandas.

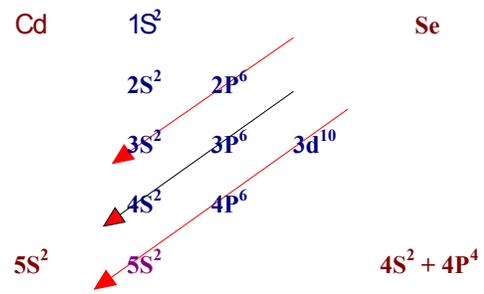


Figura 4.8. Bandas S e P do CdSe.

Dessa forma utilizam-se as funções $|s\rangle, |x\rangle, |y\rangle$ e $|z\rangle$ onde s é esfericamente simétrica e x, y e z têm a simetria das coordenadas x, y e z ($\sin\theta \sin\phi; \sin\theta \cos\phi; \cos\theta$), correspondendo aos momentos angulares $L = 0$ e $L = 1$.

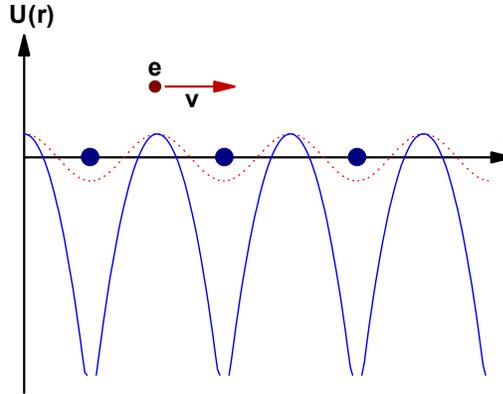


Figura 4.9. Origem do termo spin-órbita.

O potencial periódico precisa também incluir a interação spin-órbita dos elétrons, sem a qual não se observaria a banda “split off”. Ao se mover o elétron *percebe* a presença de correntes gerando campos magnéticos devido ao movimento relativo dos núcleos na direção oposta. Esse é o campo magnético obtido por uma transformação relativística do campo elétrico inicial dado por $\vec{B}' = \frac{-1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E} = \frac{1}{mc^2} \nabla U \times \vec{p}$.

A interação desse campo magnético com o spin do elétron dá origem à interação spin-órbita cujo Hamiltoniano é escrito na forma:

$$H_{so} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} [\nabla \times \vec{p}] \cdot \vec{\sigma} \quad [4.15]$$

onde σ_x , σ_y e σ_z são os operadores de spin que atuam sobre as funções \uparrow e \downarrow da seguinte forma:

$$\begin{array}{lll} \sigma_x \uparrow = \downarrow & \sigma_y \uparrow = -i\downarrow & \sigma_z \uparrow = \uparrow \\ \sigma_x \downarrow = \uparrow & \sigma_y \downarrow = i\uparrow & \sigma_z \downarrow = -\downarrow \end{array}$$

O operador espacial em uma simetria cúbica se aplica nas funções tipo s e x, y e z segundo a regra:

$$\langle i | (\nabla V \times \vec{p})_j | l \rangle = \epsilon_{ijl} \text{ e } \langle s | (\nabla V \times \vec{p})_i | j \rangle = 0 \text{ para } (i, j, l = x, y, z) \quad [4.16]$$

onde ϵ_{ijk} é o tensor de Levi-Civita $\epsilon_{xyz} = \epsilon_{zyx} = \epsilon_{yxz} = \epsilon_{xzy} = 1$, $\epsilon_{yxz} = \epsilon_{zzy} = \epsilon_{zyx} = -1$ e nulo para quaisquer dois índices repetidos. As funções de base agora devem incluir o spin tornando a matriz 8x8. Esse Hamiltoniano para $k = 0$, escrito na base:

Capítulo 4. Absorção Óptica em CdSe

$$|is \downarrow\rangle \left| \frac{(x-iy)}{\sqrt{2}} \uparrow \right\rangle |z \downarrow\rangle \left| \frac{(x+iy)}{\sqrt{2}} \uparrow \right\rangle |is \uparrow\rangle \left| \frac{-(x+iy)}{\sqrt{2}} \downarrow \right\rangle |z \uparrow\rangle \left| \frac{(x-iy)}{\sqrt{2}} \downarrow \right\rangle \quad [4.17]$$

é dado por:

$$H_o = \begin{pmatrix} E_c & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_v - \frac{\Delta}{3} & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & E_v & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_v + \frac{\Delta}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_c & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_v - \frac{\Delta}{3} & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & E_v & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_v + \frac{\Delta}{3} \end{pmatrix} \quad [4.18]$$

onde Δ é definido por $\Delta = -3i \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \langle x | (\nabla U \times \vec{p})_y | z \rangle$. Essa matriz só tem dois blocos idênticos que precisam ser diagonalizados. Em um deles se misturam as funções de base $\left| \frac{(x-iy)}{\sqrt{2}} \uparrow \right\rangle$ com $|z \downarrow\rangle$ e no outro as funções $\left| \frac{-(x+iy)}{\sqrt{2}} \downarrow \right\rangle$ com $|z \uparrow\rangle$. A tabela 4.1 mostra os autovalores e os autovetores desse Hamiltoniano e se percebe que esses autovetores são autoestados do operador $J = L + S$, mostrando que H_o comuta com J .

Banda	$ J, m_J\rangle$	ψ	$H(k=0)$
Condução	$\left \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$	$is\uparrow$	E_c
	$\left \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$is\downarrow$	E_c
Buraco Pesado	$\left \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle$	$\frac{(x+iy)\uparrow}{\sqrt{2}}$	$E_v + \Delta/3$
	$\left \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle$	$\frac{(x-iy)\downarrow}{\sqrt{2}}$	$E_v + \Delta/3$
Buraco Leve	$\left \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$	$\frac{(x+iy)\downarrow}{\sqrt{6}} - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} z\uparrow$	$E_v + \Delta/3$
	$\left \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$-\frac{(x-iy)\uparrow}{\sqrt{6}} - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} z\downarrow$	$E_v + \Delta/3$
"Split-Off"	$\left \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$	$\frac{(x+iy)\downarrow}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{3}} z\uparrow$	$E_v - 2\Delta/3$
	$\left \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$	$\frac{(x-iy)\uparrow}{\sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{3}} z\downarrow$	$E_v - 2\Delta/3$

 Tabela 4.1 Autovetores e autovalores no ponto Γ .

4.3.2 Hamiltoniano $k \cdot p$

Para incorporar ao H_0 os termos que dependem de k devemos analisar o termo que contém k na interação spin-órbita. O operador p é uma derivada e se aplica na função de onda total na forma $p\{e^{ikr} u_j\} = e^{ikr} p\{u_j\} + ik e^{ikr} u_j$, que levaria aos dois termos H_1 e H_2 abaixo:

$$H_1 = \frac{\hbar}{4m^2c^2} [\nabla \times \vec{p}] \cdot \vec{\sigma} \quad [4.19]$$

$$H_2 = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} [\nabla \times \vec{k}] \cdot \vec{\sigma} \quad [4.20]$$

Entretanto o termo H_2 envolve a derivada da função onda plana e^{ikr} que varia pouco comparada com a função de Bloch u_j para valores de k longe da borda da zona de Brillouin, pois u_j tem a periodicidade da rede. Por isso H_2 é desprezado frente a H_1 e a única correção

Capítulo 4. Absorção Óptica em CdSe

de H_0 dependente de k vem do termo $k \cdot p$ mais o termo de energia cinética $\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$. Dessa

forma o Hamiltoniano completo fica:

$$H_{k \cdot p} = \left\{ \frac{p^2}{2m_0} + V(r) + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} [\nabla \times \vec{p}] \cdot \vec{\sigma} \right\} + \left\{ \frac{\hbar}{m_0} \vec{k} \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \right\} \quad [4.21]$$

Que, escrito de volta na mesma base, é dado por:

$$H_{k \cdot p} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} I + \begin{pmatrix} E_c & 0 & Pk_z & 0 & 0 & -P \frac{k_x + ik_y}{\sqrt{2}} & 0 & P \frac{k_x - ik_y}{\sqrt{2}} \\ 0 & E_v - \frac{\Delta}{3} & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ Pk_z & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & E_v & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_v + \frac{\Delta}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_c & 0 & 0 & 0 \\ -P \frac{k_x - ik_y}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & E_v - \frac{\Delta}{3} & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & E_v & 0 \\ P \frac{k_x + ik_y}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_v + \frac{\Delta}{3} \end{pmatrix} \quad [4.22]$$

Escolhendo a direção do vetor de onda \vec{k} na direção \hat{z} , temos a situação onde os componentes de k_x e k_y são nulos. Feito isto a matriz Hamiltoniana toma a forma de dois blocos 4x4 no ponto de simetria $\Gamma(\vec{k}=0)$, dado por

$$H = \begin{bmatrix} H_{4 \times 4} & 0 \\ 0 & H_{4 \times 4} \end{bmatrix} \quad [4.23]$$

onde

$$H_{4 \times 4} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} I + \begin{pmatrix} E_c & 0 & Pk & 0 \\ 0 & E_v - \frac{\Delta}{3} & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & 0 \\ Pk & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & E_v & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_v + \frac{\Delta}{3} \end{pmatrix} \quad [4.24]$$

É conveniente fazer uma mudança de variável, definindo o topo da banda de valência como zero e o fundo da banda de condução como E_g . Ou seja:

$$E_v = E'_v - \frac{\Delta}{3} \quad \text{e} \quad E_c = E_g \quad [4.25]$$

$$H_{4 \times 4} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} I + \begin{pmatrix} E_c & 0 & Pk & 0 \\ 0 & E'_v - \frac{2\Delta}{3} & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & 0 \\ Pk & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & E'_v - \frac{\Delta}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E'_v \end{pmatrix} \quad [4.26]$$

Diagonalizando esse H obtemos a relação de dispersão de Kane, a qual nos dá a forma das bandas de energia em função do vetor de onda:

$$\det(H_{4 \times 4} - E) = [E' - E_c][E' - E'_v][E' - E'_v + \Delta] - k^2 P^2 \left[E' - E'_v + \frac{2\Delta}{3} \right] = 0 \quad [4.27]$$

onde

$$E' = E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad [4.28]$$

A partir da relação de dispersão [4.27] podemos achar as massas efetivas das diferentes bandas. A mais importante é a da banda de condução na qual a não parabolicidade é maior.

Para isto, fazemos $[E' - E_c] = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{EL}^*}$, desprezamos os termos $\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{EL}^*}$ nos outros fatores

obtendo a expressão:

$$\frac{m_0}{m_{EL}^*} = 1 + \frac{E_p \left[E + \frac{2\Delta}{3} \right]}{E(E + \Delta)} \quad [4.29]$$

onde $E_p = 2P^2 m_0 / \hbar^2$. A relação de dispersão de Kane incorpora as não parabolicidades da banda de condução e se nota como ela aumenta à medida que sua energia sobe. Sua expressão mais conhecida se refere à massa efetiva no fundo da banda onde $E = E_g$, dada por:

$$\frac{m_0}{m_{EL}^*} = 1 + \frac{E_p \left[E_g + \frac{2\Delta}{3} \right]}{E_g (E_g + \Delta)} \quad [4.30]$$

As massas efetivas podem ser determinadas de forma semelhante mas não são importantes para o nosso problema. Sem a inclusão das correções das bandas remotas a

Capítulo 4. Absorção Óptica em CdSe

massa do buraco pesado seria positiva e idêntica à massa do elétron livre. Para um bom resultado da banda de valência é necessário a inclusão dessas correções. Luttinger usando apenas argumentos de simetria mostrou a forma geral que essa matriz até ordem de k^2 deveria ter. Kane usando perturbação chega na mesma matriz com uma ligeira troca de definições.

4.3.3 Dificuldades com a Estrutura Wurtzita.

Foi a simetria cúbica que permitiu que o H_0 comutasse com o operador $J = L + S$, não sendo mais verdade para a simetria hexagonal da Wurtzita. O Hamiltoniano $k \cdot p$, H_W , para a Wurtzita sem correção das bandas remotas é dado por:

$$H_W = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} I + \begin{pmatrix} E_c & -\frac{k_+ P_2}{\sqrt{2}} & \frac{k_- P_2}{\sqrt{2}} & k_z P_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{k_- P_2}{\sqrt{2}} & E_v + \Delta_c + \frac{\Delta}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{k_+ P_2}{\sqrt{2}} & 0 & E_v + \Delta_c - \frac{\Delta}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} \\ k_z P_1 & 0 & 0 & E_v & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_c & \frac{k_- P_2}{\sqrt{2}} & -\frac{k_+ P_2}{\sqrt{2}} & k_z P_1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{k_+ P_2}{\sqrt{2}} & E_v + \Delta_c + \frac{\Delta}{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & -\frac{k_- P_2}{\sqrt{2}} & 0 & E_v + \Delta_c - \frac{\Delta}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & 0 & k_z P_1 & 0 & 0 & E_v \end{pmatrix} \quad [4.31]$$

na base

$$|is \uparrow\rangle \quad \left| -\frac{(x+iy)}{\sqrt{2}} \uparrow \right\rangle \quad \left| \frac{(x-iy)}{\sqrt{2}} \uparrow \right\rangle \quad |z \uparrow\rangle \quad |is \downarrow\rangle \quad \left| \frac{(x-iy)}{\sqrt{2}} \downarrow \right\rangle \quad \left| -\frac{(x+iy)}{\sqrt{2}} \downarrow \right\rangle \quad |z \downarrow\rangle \quad [4.32]$$

onde os parâmetros são dados por:

$$k_{\pm} = k_x \pm ik_y \quad \langle iS | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} | Z \rangle = \frac{m_0}{\hbar} P_1 \quad \langle X | (H_{so})_z | Y \rangle = \langle Y | (H_{so})_x | Z \rangle = \langle Z | (H_{so})_y | X \rangle = -i \frac{\Delta}{3}$$

$$\langle S | H_0 | S \rangle = E_c \quad \langle Z | H_0 | Z \rangle = E_v \quad \langle iS | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} | X \rangle = \langle iS | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} | Y \rangle = \frac{m_0}{\hbar} P_2$$

$$\langle X | H_0 | X \rangle = \langle Y | H_0 | Y \rangle = E_v + \Delta_c$$

Esse Hamiltoniano traz, embutido dentro de si, várias dificuldades para o cálculo das bandas e dos níveis confinados nos pontos quânticos. Em primeiro lugar porque é anisotrópico, $P_2 \neq P_1$. Em segundo lugar, porque agora aparece o campo cristalino Δ_c que, mesmo para $k = 0$, não permite que j , m_j sejam bons números quânticos. Para $k_x = k_y = 0$ podemos reorganizar a matriz de forma a quebrar em blocos facilmente diagonalizáveis e obter a estrutura de bandas. Sem incluir as correções das bandas remotas apenas com uma troca da ordem dos vetores da base o Hamiltoniano da Wurtzita é escrito como:

$$H_w = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} I + \begin{pmatrix} E_c & 0 & Pk & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_v + \Delta_c - \frac{\Delta}{3} & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ Pk & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & E_v & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_v + \Delta_c + \frac{\Delta}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_c & 0 & Pk & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_v + \Delta_c - \frac{\Delta}{3} & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Pk & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & E_v & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_v + \Delta_c + \frac{\Delta}{3} \end{pmatrix} \quad [4.33]$$

na base

$$\left| is \uparrow \right\rangle \left| -\frac{(x+iy)}{\sqrt{2}} \downarrow \right\rangle \left| z \uparrow \right\rangle \left| \frac{(x-iy)}{\sqrt{2}} \downarrow \right\rangle \left| is \downarrow \right\rangle \left| \frac{(x-iy)}{\sqrt{2}} \uparrow \right\rangle \left| z \downarrow \right\rangle \left| \frac{(x+iy)}{\sqrt{2}} \uparrow \right\rangle \quad [4.34]$$

deixando apenas uma matriz 3x3 para ser diagonalizada. Incluindo as correções das bandas remotas o bloco menor do Hamiltoniano é escrito como:

$$H_{W4x4} = \begin{pmatrix} E_g & 0 & Pk & 0 \\ 0 & -(\gamma_1 - 2\gamma) \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \frac{2\Delta}{3} & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & 0 \\ Pk & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & -(\gamma_1 + 4\gamma) \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \frac{\Delta}{3} - \Delta_c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -(\gamma_1 - 2\gamma) \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \end{pmatrix} \quad [4.35]$$

Capítulo 4. Absorção Óptica em CdSe

onde $H_W = \begin{pmatrix} H_{W_{4 \times 4}} & 0 \\ 0 & H_{W_{4 \times 4}} \end{pmatrix}$. Nesse Hamiltoniano fizemos o topo da banda de valência ser nulo.

A figura 4.10 mostra o novo esquema dos níveis das bandas enquanto a fig 4.11 mostra as relações de dispersão E versus k_z para as 3 bandas de valência. A degenerescência buraco leve e pesado em $k = 0$ foi quebrada pelo campo cristalino Δ_c e as energias se rearranjaram. As bandas têm outra denominação agora, se chamam bandas A, B e C em lugar de buracos pesados, leves e “split off”.

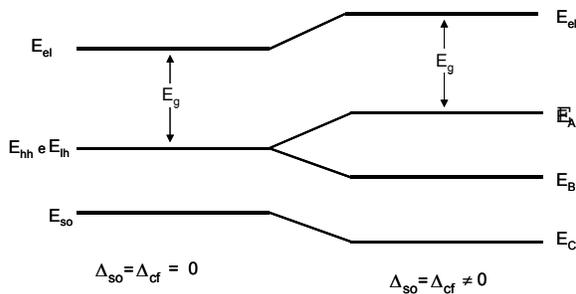


Figura 4.10. Novo esquema de bandas.

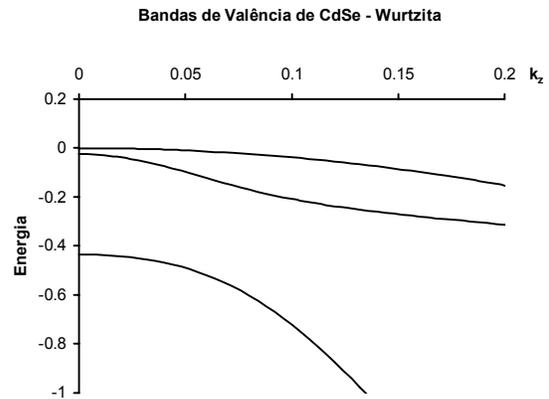


Figura 4.11. Relação de dispersão das bandas de valência.

4.4 Estrutura de Bandas para o Ponto Quântico

4.4.1 Aproximação de Banda Parabólica no Formalismo da Função Envelope.

Envelope.

Para um mesmo k o hamiltoniano é autoadjunto de modo que suas autofunções formam um conjunto completo em termo das quais é possível expandir qualquer função. Assim as funções de Bloch u_{n0} para $k = 0$ formam uma boa base para a solução do problema do ponto quântico. Nessa base a função de onda é escrita como:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_l c_l(\vec{k}) u_{l0}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \sum_l c_l u_{l0}(\vec{r}) f_l(\vec{r}) \quad [4.36]$$

Chamamos as novas funções f_l de funções envelope, pois variam pouco dentro de um parâmetro de rede, a oscilação mínima das funções de Bloch. Essa aproximação (chamada “Slowly Varying Approximation”) é válida desde que as transformadas de Fourier das funções envelope não contenham componentes com k perto do limite da zona de Brillouin, ou, em outras palavras, que as energias de confinamento sejam pequenas comparadas às energias $E(k_{zB})$. Essa aproximação da função envelope nos permite separar o problema em dois subespaços, r e R , com r variando dentro da célula unitária e R variando entre as células unitárias:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{l=1}^N c_l u_{l0}(\vec{r}) f(\vec{k}, \vec{r}) \Rightarrow \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{l=1}^N c_l u_{l0}(\vec{r}) f_l(\vec{k}, \vec{R}) \quad [4.37]$$

ou

$$\int_{\Omega} f(\vec{r}) u(\vec{r}) d^3 r = \sum_{\text{células}} \int_{\Omega_0} f(\vec{r}) u(\vec{r}) d^3 r \cong \sum_{\Omega_0} f(\vec{R}) \int_{\Omega_0} u(\vec{r}) d^3 r = \left\{ \sum f(\vec{R}) \right\} \left\{ \int_{\Omega_0} u(\vec{r}) d^3 r \right\}$$

$$\int_{\Omega} f(r) u(r) d^3 r \cong \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega} f(R) d^3 R \int_{\Omega_0} u(r) d^3 r \quad [4.38]$$

A função f é definida segundo $f(\vec{r}) = \int f(\vec{k}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) d^3 k$. O operador \hat{p} aplicado sobre f dá como resultado

$$\hat{p} f(\vec{r}) = \int f(\vec{k}) \hbar \vec{k} \exp(i\vec{k}\vec{r}) d^3 k,$$

$$\hat{p}^2 f(\vec{r}) = \int f(\vec{k}) \hbar^2 k^2 \exp(i\vec{k}\vec{r}) d^3 k, \quad [4.39]$$

No problema do pontos quânticos desejamos estudar o espectro de energia do Hamiltoniano, \hat{H}_0 somado a um potencial $\phi(\vec{r})$ de variação lenta na escala das funções u

$$[H_0 + \phi(\vec{r})] \Psi(\vec{r}) = \varepsilon \Psi(\vec{r}) \quad [4.40]$$

Após alguma álgebra direta¹⁶ essa equação se transforma em:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_{eff}} + \Phi \right] f(\vec{r}) = (\varepsilon - \varepsilon_g) f(\vec{r}) \quad [4.41]$$

que é uma equação de Schrödinger para a função envelope f . Aplicada ao caso do ponto quântico em que a barreira de potencial de confinamento é infinita da forma:

¹⁶ Tudury G.E. – Tese de Doutorado –UNICAMP (2001)

$$\Phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & |r| < R \\ \infty & |r| \geq R \end{cases} \quad [4.42]$$

obtemos para elétrons e buracos:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_{eff\ e^-}} + \Phi \right] f_e &= (\varepsilon - E_g) f_e, \quad e^- \\ \left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_{eff\ h^+}} + \Phi \right] f_h &= -\varepsilon f_h, \quad h^+ \end{aligned} \quad [4.43]$$

que é a equação de Schrödinger¹⁷ para uma partícula confinada dentro de uma esfera de raio R . A solução dessa equação em coordenadas esféricas é bem conhecida em livros textos¹⁸ e a solução é dada por:

$$\phi_{e,h} = j_l(kR)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad [4.44]$$

onde j_l são as funções esféricas de Bessel e $Y_l^m(\theta, \varphi)$ os harmônicos esféricos. As energias são obtidas através da condição de contorno de que a função de onda seja nula na superfície do ponto quântico em $R = a$, que será satisfeita se $J_l(ka) = 0$, i.e., ka é uma raiz da função $j_l(x)$. Chamando $\chi_{n,l}$ a n -ésima raiz da função $j_l(x)$ os níveis de energia são dados

por $E_{n,l} = \frac{\chi_{n,l}^2 \hbar^2}{2mR^2}$. A fig. 4.12 mostra a localização das raízes das 3 primeiras funções de

Bessel esféricas. A função j_0 tem raízes sempre que $x = n\pi$ e fornece o estado fundamental

para $E_{1,0} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{ef}R^2} = \frac{h^2}{8m_{ef}R^2}$. O próximo estado excitado vem da primeira raiz de j_1 , $\chi_{1,1} =$

4.4934, com energia $(4.4934/\pi)^2 = 2.05$ vezes maior do que a do estado fundamental.

¹⁷ Cohen-Tannoudji C., Diu B. et al., Quantum Mechanics, John Wiley & Sons, (1977).

¹⁸ Arfken G., Mathematical Methods for Physicists, New York :Academic, 1970

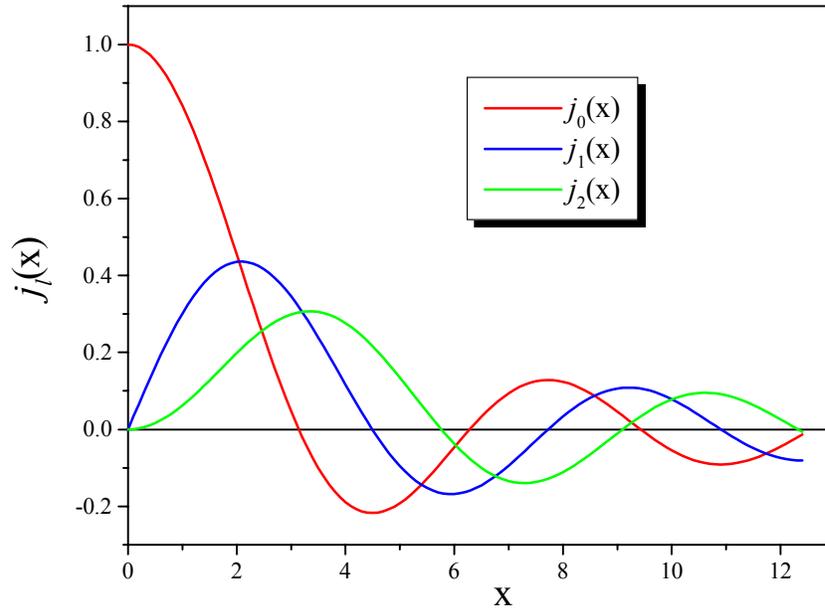


Figura 4.12. Funções de Bessel $j_l(x)$ para $l = 0, 1, 2$. Notar que os primeiros três zeros correspondem a funções diferentes.

Considerando $m_{eff e} = m_{eff b}$, definimos a massa reduzida μ como $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_b}$. As regras de

seleção para as transições entre bandas exigem que o n e l das funções envelope sejam idênticos. As transições interbanda estão definidas pelo produto

$$\langle u_v \phi_{n,l} | \vec{e} \cdot \hat{p} | u_c \phi_{n,l} \rangle = \langle \phi_{n,l} | \phi_{n,l} \rangle \langle u_v | \vec{e} \cdot \hat{p} | u_c \rangle + \langle u_v | u_c \rangle \langle \phi_{n,l} | \vec{e} \cdot \hat{p} | \phi_{n,l} \rangle \quad [4.45]$$

onde \vec{e} é a polarização da luz incidente e \hat{p} o vetor momento. Como o termo $\langle u_v | u_c \rangle$ é nulo pela ortogonalidade das funções de Bloch, resta apenas o primeiro termo na equação 4.43. Por ortogonalidade das funções ϕ , só temos transições para $\Delta l = 0$. Dessa forma, as energias dos picos de absorção observadas experimentalmente são dadas por

$$E_{n,l} = E_g + E_e + E_b, \text{ ou } E_{n,l} = E_g + \frac{\chi_{n,l}^2 \hbar^2}{2\mu a^2} \quad [4.46]$$

4.4.2 Função Envelope no Formalismo k-p 8x8.

O modelo das massas efetivas parabólicas não apresentam bons resultados sendo necessário fazer um tratamento completo. No fundo isso ocorre porque as energias de confinamento são suficientemente altas para não permitirem tratar o KP primeiro por perturbação e o potencial esférico a seguir. Os dois termos devem ser tratados em pé de

Capítulo 4. Absorção Óptica em CdSe

igualdade. Considerando que podemos tratar a função envelope como se atuasse em subespaço R diferente do subespaço r das funções de Bloch voltamos a escrever a Hamiltoniana incluindo o potencial esférico como:

$$H = \frac{P_{tot}^2}{2m_o} + V(\vec{r}) + V(\vec{R}) + \frac{\hbar}{4m_o^2c^2} (\nabla V \times \vec{p}_r) \cdot \vec{\sigma} \quad [4.47]$$

onde $\vec{P}_{tot} = \vec{p}_r + \vec{p}_R$, logo

$$H = \frac{\vec{p}_r^2}{2m_o} + \frac{\vec{p}_R^2}{2m_o} + \frac{\vec{p}_R \cdot \vec{p}_r}{2m_o} + V(\vec{r}) + V(\vec{R}) + \frac{\hbar}{4m_o^2c^2} (\nabla V \times \vec{p}_r) \cdot \vec{\sigma} \quad [4.48]$$

que é análogo a equação [4.21] onde $p_R \cdot p_r$ seria o termo $\vec{k} \cdot \vec{p}$, o termo proporcional a p_r^2 seria proporcional ao termo cinético do elétron livre, e o termo p_R^2 proporcional à energia do extremo da banda. Agora P_R é um operador momento que atua apenas nas funções envelope, enquanto p_r atua apenas nas funções de Bloch.

Para aplicar as condições de contorno em uma superfície esférica é melhor que as funções envelopes estejam escritas em termos de funções radiais e harmônicos esféricos. Isso sempre pode ser feito uma vez que a onda plana pode ser expandida nesses termos:

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(kR) Y_l^{m*}(\theta_k, \phi_k) Y_l^m(\theta_R, \phi_R) \quad [4.49]$$

onde o índice k se refere aos ângulos do vetor k e R ao vetor R. Com essa transformação as funções envelope passam a ser expressas na base $j_l(kR) Y_l^m(\theta, \phi)$ caracterizadas por um momento angular L_R .

Note que extraindo os termos com \vec{p}_R^2 e $\vec{p}_r \cdot \vec{p}_R$ caímos de volta no Hamiltoniano para $k = 0$, que sabemos comutar com $J = L + S$, para a blenda de zinco. Analisando a equação 4.48 percebemos que o termo $\vec{p}_r \cdot \vec{p}_R$ não comuta com J e nem com um operador momento angular L_R , de forma análoga ao termo $\vec{L} \cdot \vec{S}$ da interação spin-órbita. Entretanto o momento angular $F = J + L$ comuta com $\vec{p}_r \cdot \vec{p}_R$, logo F é um bom número quântico. Os possíveis valores que \vec{F} pode tomar estão entre $L_R + J$ e $|L_R - J|$. Por outro lado o Hamiltoniano também tem paridade definida, significando que suas funções de onda total tem paridade definida. Com isso só precisamos trabalhar nos subespaços das funções envelope e u_j de forma a conservar F e a paridade. A paridade aqui é a paridade total da função envelope multiplicada pela função de Bloch. A paridade da função de Bloch do

elétron, $S, l = 0$, é par, enquanto a dos 3 buracos $P, l = 1$, ímpar. A função envelope será par para L_R par e ímpar para L_R ímpar. Com essa regra podemos construir a tabela abaixo nos subespaços pares e ímpares e com o mesmo número quântico F .

	$L_R = 0$	$L_R = 1$	$L_R = 2$	$L_R = 3$
$J = \frac{1}{2}$ Banda de Condução ($L_r = 0$)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$
$J = \frac{1}{2}$ Banda de "Split Off" ($L_r = 1$)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$
$J = \frac{3}{2}$ Banda de Valencia ($L_r = 1$)	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
		$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$
		$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
			$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$

Tabela 4.2 Valores do momento angular total F . Regiões cinzas correspondem a estados pares.

Usando a notação + para par e - para ímpar as funções em cada subespaço de F são:

$$F_{\frac{1}{2}}^+ = \left| \frac{1}{2}, 0 \right\rangle_C + \left| \frac{3}{2}, 1 \right\rangle_V + \left| \frac{1}{2}, 1 \right\rangle_{SO} \quad [4.50]$$

$$F_{\frac{1}{2}}^- = \left| \frac{1}{2}, 1 \right\rangle_C + \left| \frac{3}{2}, 2 \right\rangle_V + \left| \frac{1}{2}, 0 \right\rangle_{SO} \quad [4.51]$$

$$F_{\frac{3}{2}}^+ = \left| \frac{1}{2}, 2 \right\rangle_C + \left| \frac{3}{2}, 1 \right\rangle_V + \left| \frac{3}{2}, 3 \right\rangle_V + \left| \frac{1}{2}, 1 \right\rangle_{SO} \quad [4.52]$$

$$F_{\frac{3}{2}}^- = \left| \frac{1}{2}, 0 \right\rangle_C + \left| \frac{3}{2}, 0 \right\rangle_V + \left| \frac{3}{2}, 2 \right\rangle_V + \left| \frac{1}{2}, 2 \right\rangle_{SO} \quad [4.53]$$

Podemos então escrever a matriz da Hamiltoniana 4.47 nos subespaços $F=1/2$ e $3/2$ onde esta toma a forma de bloco.

Capítulo 4. Absorção Óptica em CdSe

$$\begin{pmatrix} H_{F=1/2}^{l=0} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{F=1/2}^{l=1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{F=3/2}^{l=0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{F=3/2}^{l=1} \end{pmatrix} \quad [4.54]$$

Detalhes do cálculo da diagonalização dessas submatrizes se encontram na tese de Oliveira¹, de onde reproduzimos a seguinte receita:

Passo 1. Usar as seguintes relações de dispersão que associam as energias com o vetor de onda k para cada uma das bandas:

$$E_{EL} = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \left[1 + \frac{E_p}{3} \left(\frac{2}{E_{EL}} + \frac{1}{E_{EL} + \Delta} \right) \right] \quad [4.55]$$

$$E_{LH} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \left[\frac{2E_p}{3(E_{LH} - E_g)} - (\gamma_1 + 2\gamma_2) \right] \quad [4.56]$$

$$E_{SO} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \left[\frac{E_p}{3(E_{SO} - E_g)} - \gamma_1 \right] - \Delta \quad [4.57]$$

$$E_{HH} = -(\gamma_1 - 2\gamma_2) \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad [4.58]$$

Onde γ_1 e γ_2 são os parâmetros de Luttinger.

Passo 2: usar as condições de contorno apresentadas na tabela para diferentes subespaços de F .

	$F_{1/2}^+$	$F_{1/2}^-$	$F_{3/2}^+$	$F_{3/2}^-$
EL	$j_0(k_{EL}a) = 0$	$j_1(k_{EL}a) = 0$	$j_2(k_{EL}a) = 0$	$j_1(k_{EL}a) = 0$
SO	$j_1(k_{SO}a) = 0$	$j_0(k_{SO}a) = 0$	$j_1(k_{SO}a) = 0$	$j_2(k_{SO}a) = 0$
LH	$j_1(k_{LH}a) = 0$	$j_2(k_{LH}a) = 0$	$9 j_1(k_{HH}a) j_3(k_{LH}a) +$	$j_0(k_{HH}a) j_2(k_{LH}a) +$
HH			$j_1(k_{LH}a) j_3(k_{HH}a) = 0$	$j_0(k_{LH}a) j_2(k_{HH}a) = 0$

Tabela 4.3 Condições de contorno para o ponto quântico.

Com essa receita de dois passos podemos calcular todos os níveis para $F = 1/2$ e $3/2$.

4.5. Estrutura de Bandas Utilizando o Excel.

Praticamente todos os cálculos foram feitos em um só arquivo do Excel, composto por três planilhas eletrônicas, interligadas, com a dependência das variáveis do nosso problema. São elas: a energia do “gap” (E_{gap}); o termo proporcional a P (E_p); os parâmetros de Luttinger (γ_1 e γ_2); a energia de “split-off” (Δ); o raio médio (r); e a dispersão de tamanho (σ). A primeira planilha continha os parâmetros necessários e os zeros das funções de Bessel já tabelados para fácil acesso.

Note-se da tabela 4.3 que para o elétron e “split off” e o buraco leve com $F = 1/2$ a condição de contorno envolve achar a raiz de uma função de Bessel, já tabelada. Dado o raio a e a raiz desejada calculamos imediatamente o k . Para determinar a energia sabendo o k precisamos da relação de dispersão completa, para cada um deles, ou seja K_{el} , K_{so} e K_{LH} fornecidas pelas equações 4.55 a 4.58. É conveniente trabalhar direto com

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_o} = \frac{h^2}{8m_o a^2} \left(\frac{ka}{\pi} \right)^2 = E_a \left(\frac{\rho}{\pi} \right)^2 = \chi E_a \text{ onde } \rho \text{ é a raiz desejada da função de Bessel.}$$

Assim criamos uma coluna com os raios, ao lado da qual calculamos χE_a . No caso do elétron a relação de dispersão leva à seguinte equação cúbica para a energia em função de K :

$$E^3 - (E_{\text{gap}} + \chi E_a - \Delta)E^2 - (E_{\text{gap}}\Delta + \chi E_a(E_p + \Delta))E - 2\chi E_a E_p \frac{\Delta}{3} = 0 \quad [4.59]$$

Apesar de complicada a equação cúbica admite solução analítica, que apresentamos no apêndice C. Dessa forma o cálculo é direto - da raiz da função de Bessel determina-se χE_a , que substituído na equação cúbica fornece a energia. Alguns cuidados são com a escolha da raiz e, no caso de números complexos, com a função arcotangente. A função arcotangente {atan} do Excel expressa seu resulta de $-\pi/2$ a $+\pi/2$, e o desejado seria de 0 a π . Esse cálculo é repetido para todos os valores dos raios da planilha e para cada uma das diferentes raízes.

Para o calculo dos níveis de “split-off” e de buraco leve em $F = 1/2$, o procedimento é idêntico só que agora a equação é quadrática. Ao lado da coluna de a calculamos χE_a com o qual calculamos E . A equação quadrática para o “split-off” é dada por:

Capítulo 4. Absorção Óptica em CdSe

$$E = \frac{E_{gap} - \Delta - \chi E_a \gamma_1 - \sqrt{(E_{gap} + \Delta + \chi E_a \gamma_1)^2 + 4 \frac{E_p \chi E_a}{3}}}{2} \quad [4.60]$$

e para o buraco leve por:

$$E = \frac{E_{gap} - \chi E_a (\gamma_1 + 2\gamma) - \sqrt{(E_{gap} + \chi E_a (\gamma_1 + 2\gamma))^2 + 8 \frac{E_p \chi E_a}{3}}}{2} \quad [4.61]$$

No cálculo dos níveis de buracos leves e pesados para $F=3/2$, não é possível obter uma solução direta como nos casos anteriores, pois agora é necessário achar a raiz de uma equação transcendental que mistura duas funções de Bessel. As funções de Bessel utilizadas estão na tabela 4.4:

$j_0(x) = \frac{\text{sen}(x)}{x}$	$j_1(x) = \frac{\text{sen}(x)}{x^2} - \frac{\text{cos}(x)}{x}$
$j_2(x) = \left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x}\right) \text{sen}(x) - 3 \frac{\text{cos}(x)}{x^2}$	$j_3(x) = \left(\frac{15}{x^4} - \frac{6}{x^2}\right) \text{sen}(x) + \left(\frac{1}{x} - \frac{15}{x^3}\right) \text{cos}(x)$

Tabela 4.4 As quatro primeiras funções de Bessel.

As duas equações que precisamos resolver são

$$F_1 = 9 j_1(k_{HH}a) j_3(k_{LH}a) + j_1(k_{LH}a) j_3(k_{HH}a) = 0 \quad [4.62]$$

e

$$F_2 = j_0(k_{HH}a) j_2(k_{LH}a) + j_0(k_{LH}a) j_2(k_{HH}a) = 0 \quad [4.63]$$

Neste caso o procedimento foi diferente, uma vez que a energia E é a mesma mas os K 's são diferentes. Chutamos um valor para E e aplicamos as relações de dispersão ao contrário, i.e., dado E calcular K , para calcular $(K_{HH}a)$ e $(K_{LH}a)$ usando as expressões:

$$k_{LH}a = \pi \sqrt{\frac{-E/E_a}{\left[\frac{2E_p}{3(-E + E_g)} + (\gamma_1 + 2\gamma_2) \right]}} \quad [4.64]$$

$$k_{HH} a = \pi \sqrt{\frac{-E}{(\gamma_1 - 2\gamma_2) E_a}} \quad [4.65]$$

Assim temos os argumentos das funções de Bessel em questão e podemos calcular o valor de F_1 ou F_2 . A idéia é variar E até que F_1 ou F_2 seja nula. O próprio Excel tem o “add-on” “SOLVER” que permite achar essa raiz. Entretanto, esse procedimento deve ser repetido para todos os raios, e seria lento feito de forma manual. Nesse caso pode-se gravar um macro ou escrever nosso próprio algoritmo para encontrar raízes. Para achar a raiz desta função criamos uma rotina (“macro”) no Excel em linguagem “Visual Basic”, com o algoritmo do método da bissecção (Apêndice D), por que encontramos dificuldade em restringir o intervalo em que o Solver procurava a raiz. Uma imagem típica desta planilha está ilustrada na figura 4.13.

The screenshot shows an Excel spreadsheet with the following sections:

- Zeros das funções esféricas de Bessel:** A table with columns for 'raiz', 'j0', 'j1', 'j2', and 'j3' containing numerical values.
- Parâmetros do semicondutor:** A table with parameters: E_{g0} (1.75), E_g (17.5), Δ (0.35), γ_1 (2.1), γ_2 (0.55), and $\gamma_1 + 2\gamma_2$ (3.2).
- Electronico F=1/2 Par Raiz r10:** A large table with columns: Raio (A), Ea, ao, a1, a2, r, t, Ep1, f2, f3, f1n, f2n, f3n, and Raiz f20. It contains 51 rows of data.
- Níveis Electronicos:** A vertical label on the left side of the large table.

Figura 4.13. Planilha Excel com os níveis calculados.

Calculado todos os níveis em função do raio calculamos em outra planilha as energias de transição em ordem crescente de energia de transição seguindo a regra de

Capítulo 4. Absorção Óptica em CdSe

seleção óptica do final da seção 4.4.1. Ajustamos por regressão linear as seis transições mais baixas ($i = 1, \dots, 6$) para uma função do tipo:

$$E_i(x) = a_i + \frac{b_i}{x} + \frac{c_i}{x^2} \quad [4.66]$$

onde a_i , b_i e c_i são constantes. A figura 4.14 mostra a planilha das transições. Com os coeficientes a , b e c foi possível simular o espectro de absorção incluindo um alargamento não homogêneo dos pontos quânticos da seguinte forma:

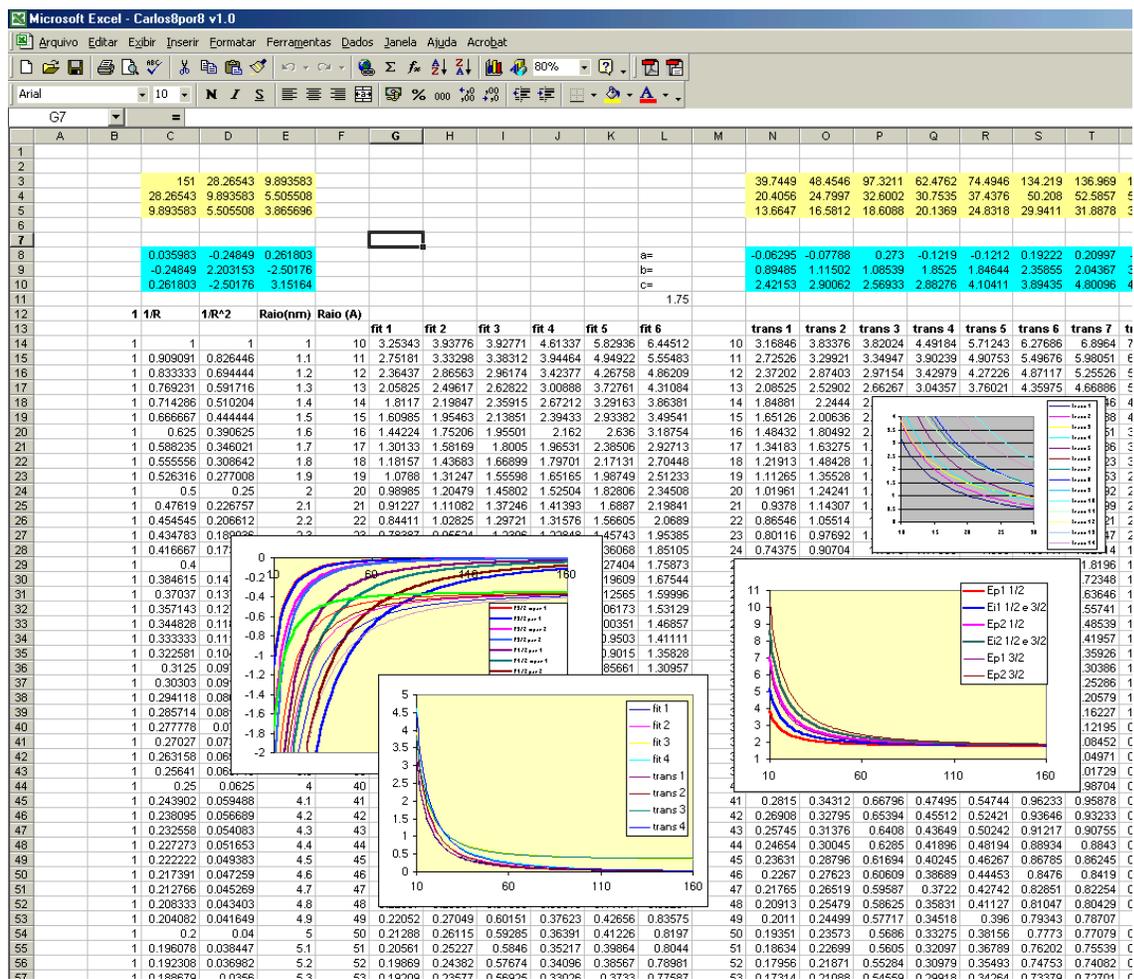


Figura 4.14. Planilha Excel com as transições.

A planilha Absorção é de onde simulamos o espectro de absorção e onde podemos modificar os valores das variáveis do problema. A simulação, incluindo um alargamento não homogêneo dos pontos quânticos, utilizou a seguinte receita:

1. Com os coeficientes a , b e c que fornecem a energia de uma dada transição em função do raio podemos inverter o problema e determinar o raio em função da energia, ou seja, $r = \frac{b + \sqrt{b^2 + 4c(E - a)}}{2(E - a)}$. Assim, na primeira coluna escrevemos as energias e nas colunas seguintes os raios calculados para cada uma das transições.
2. Para cada coluna de raios criamos outra com a intensidade de uma Gaussiana da forma $g = e^{-\frac{(r-\bar{r})^2}{2\sigma^2}}$ usando os valores do raio médio e seu desvio padrão que chutamos em duas células da planilha.
3. Adicionando todas essas colunas se obtém o espectro a menos de um fundo devido ao espalhamento da solução.
4. Para o fundo consideramos uma curva cúbica de modo que a absorção total de todas as transições e fundo é dada por:

$$\alpha(\lambda) = b_0 + b_1\lambda + b_2\lambda^2 + b_3\lambda^3 + \sum_{i=1}^g c_i g_i(\lambda).$$

Os coeficientes constantes b 's e c 's são determinados por regressão linear diretamente. Nesse ponto uma interface homem-máquina parece ser mais eficiente, pois tratava-se de dar valores par o raio médio e sua dispersão e observar os dois espectros, experimental e simulado, no mesmo gráfico. Sempre que se modificava algum dos parâmetros do semiconductor, como E_p , por exemplo, era preciso recalculer a planilha transições com a rotina de encontrar raízes. Para ajustar apenas o raio médio e a dispersão isso não era necessário e foi possível utilizar o SOLVER do Excel para ajustar o menor desvio quadrático.

Capítulo 4. Absorção Óptica em CdSe

A figura 4.15 mostra o resultado obtido para os valores razoáveis dos parâmetros do CdSe na temperatura ambiente, comparado aos da literatura para baixa temperatura. Os dados para a energia de “Split-Off”, energia do “gap” e os parâmetros de Luttinger foram tirados do Landolt Borstein¹⁹ e do artigo do Ekimov²⁰.

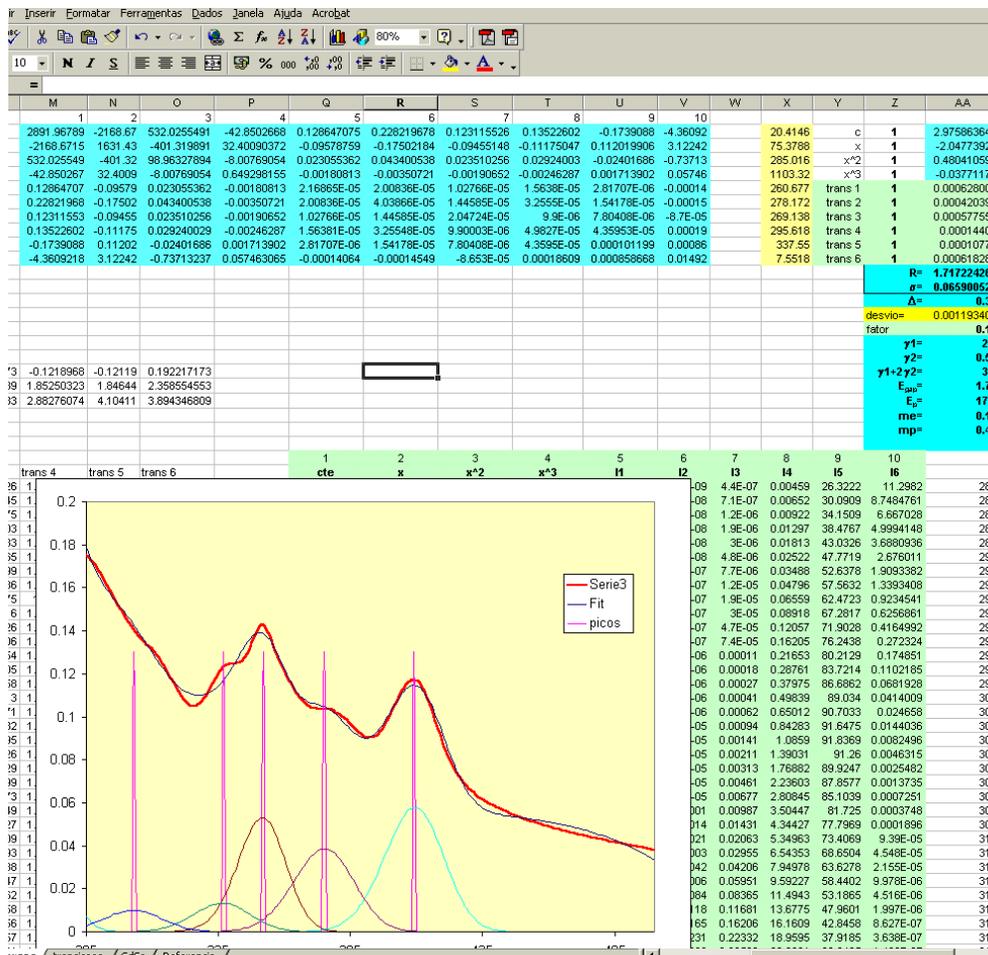


Figura 4.15. Planilha Excel com os ajustes para a absorção.

Essa receita pode então ser resumida nos fluxogramas das figuras 4.16 e 4.17

¹⁹ Landolt e Börstein Ed., III/22a (3.7), (1987)

²⁰ Ekimov A.I., Hache F. et. al. J. Opt. Soc. Am. B., 10 (1993) p.100

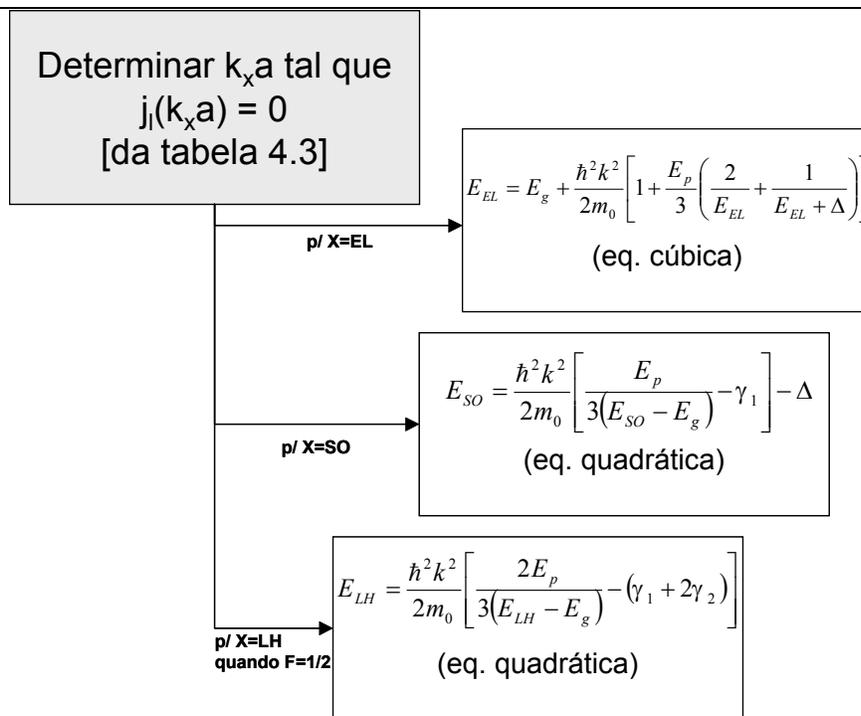


Figura 4.16. Fluxograma para o calculo dos níveis de condução, “split-off” e buracos leves ($F=1/2$).

e

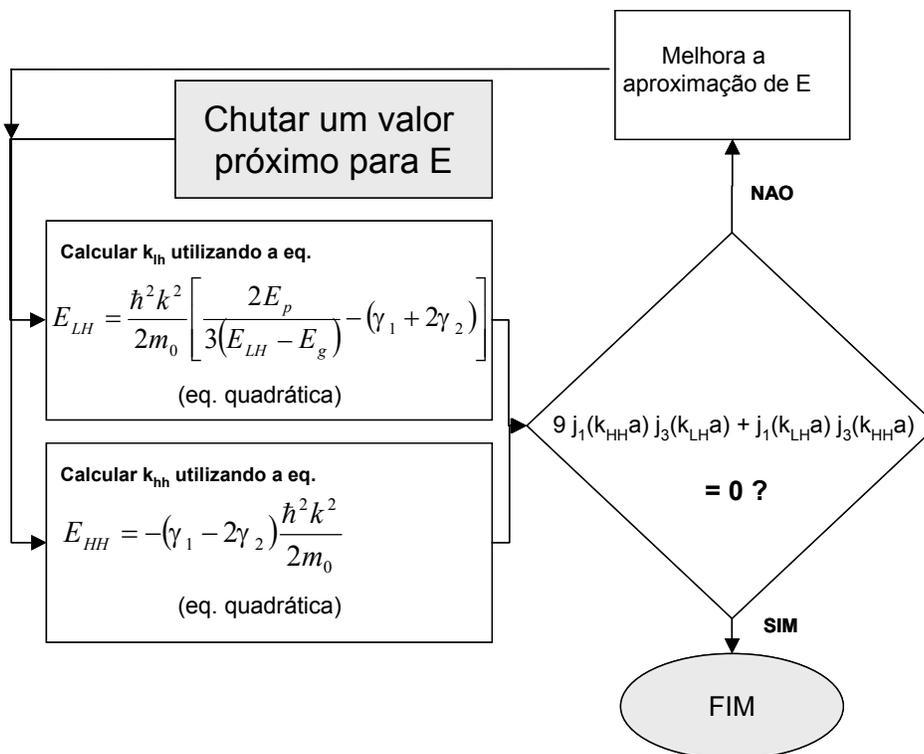


Figura 4.17. Fluxograma para o calculo dos níveis de buracos leves-pesados ($F=3/2$).

4.6 Espectros de Absorção

Os espectros de absorção óptica abaixo foram realizados com as amostras de CdSe Lote 1 e Lote 2 (vide página 37). A solução coloidal dos pontos quânticos estava dentro de uma cubeta de quartzo de 1mm de caminho óptico. As medidas foram feitas em um espectrômetro Lambda 9 à temperatura ambiente.

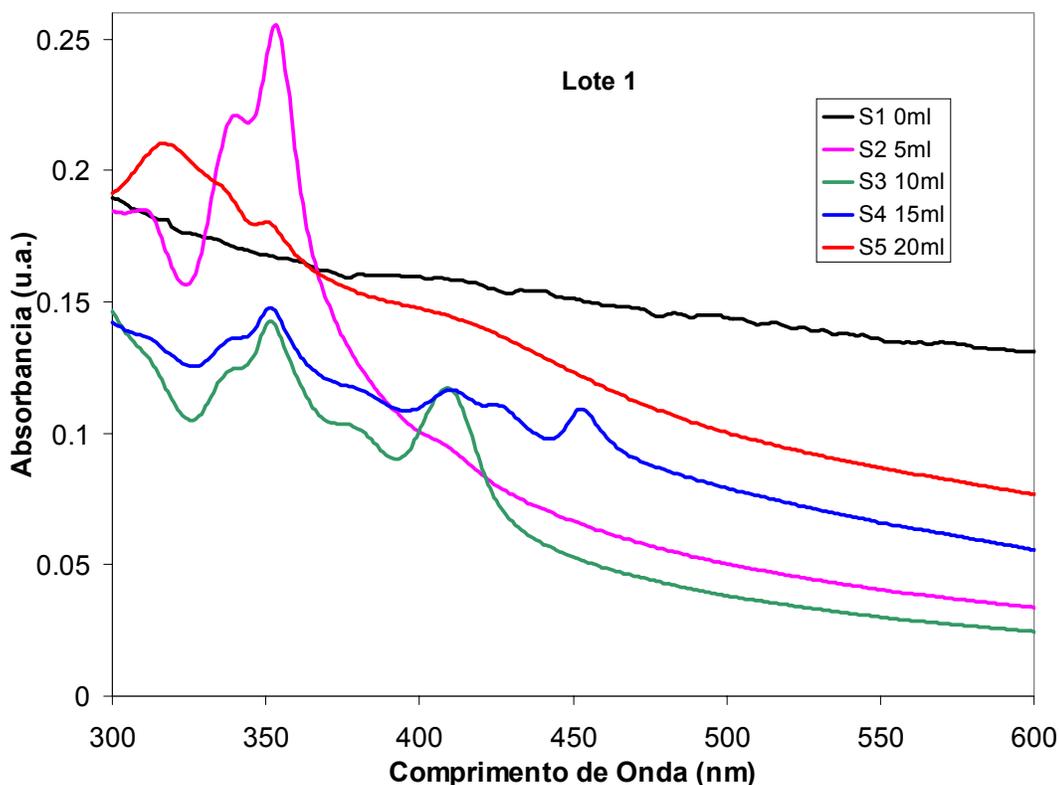


Figura 4.18. Absorbância do Lote 1 de CdSe. Deslocamento do primeiro pico pode ser visto para a série 2 a 4. O Lote 1 corresponde a adicionar uma quantidade de água (legenda) após a mistura do CdO com Se em etilenodiamina.

Resultados:

Pico excitônico desloca para energias menores (raios maiores) com maior quantidade de água adicionada ao sistema. O aparecimento de vários picos de absorção no espectro sugere uma amostra monodispersa.

Amostra	L1S1	L1S2	L1S3	L1S4	L1S5
1º.Pico	-	353 nm (3,51 eV)	410 nm (3,02eV)	454 nm (2,73 eV)	-

Tabela 4.5 Primeiro pico do Lote 1 de CdSe.

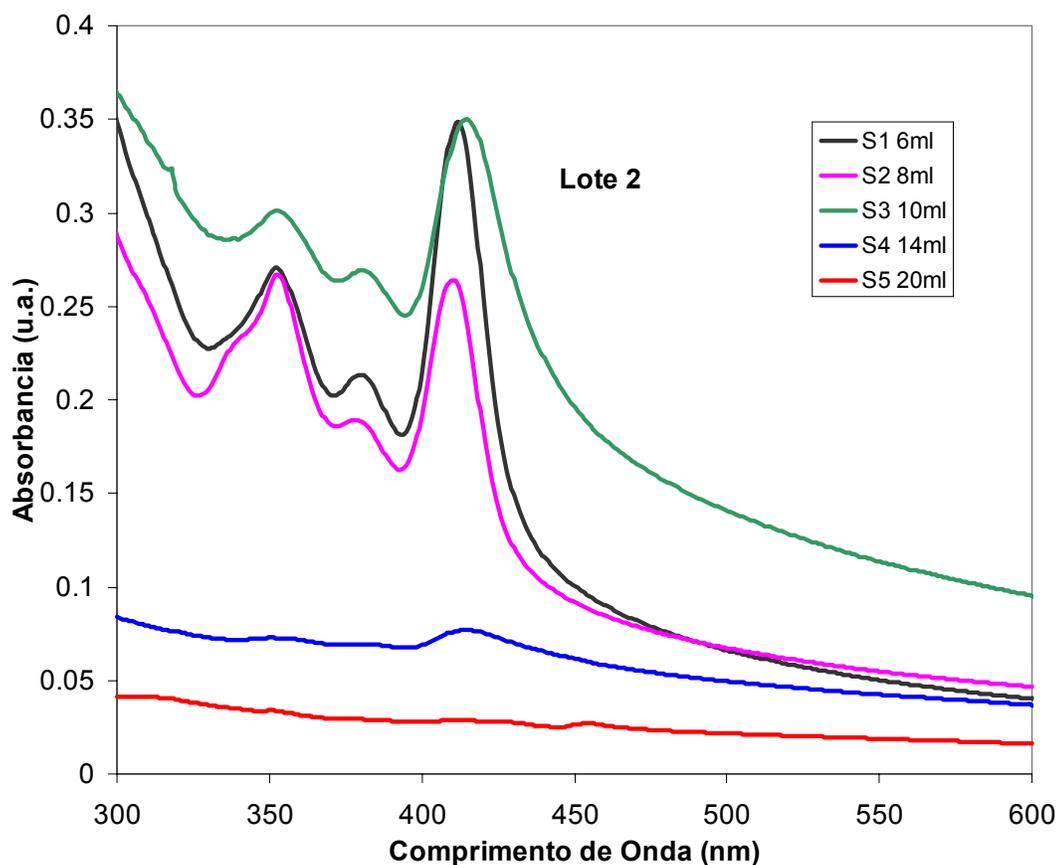


Figura 4.19. Absorbância do Lote 2 de CdSe. Alargamento do primeiro pico pode ser visto. Lote 2 corresponde a adicionar uma quantidade de água (legenda) junto com o CdO e etilenodiamina antes de misturar com Se em etilenodiamina.

Resultados:

Neste caso o deslocamento do pico com a quantidade de água adicionada não foi observado.

Amostra	L1S1	L1S2	L1S3	L1S4	L1S5
1º.Pico	412 nm (3,01 eV)	411 nm (3,02 eV)	415 nm (2,99eV)	417 nm (2,97 eV)	-

Tabela 4.6 Primeiro pico do Lote 2 de CdSe.

4.6.1 Resultados Utilizando o Modelo k·p

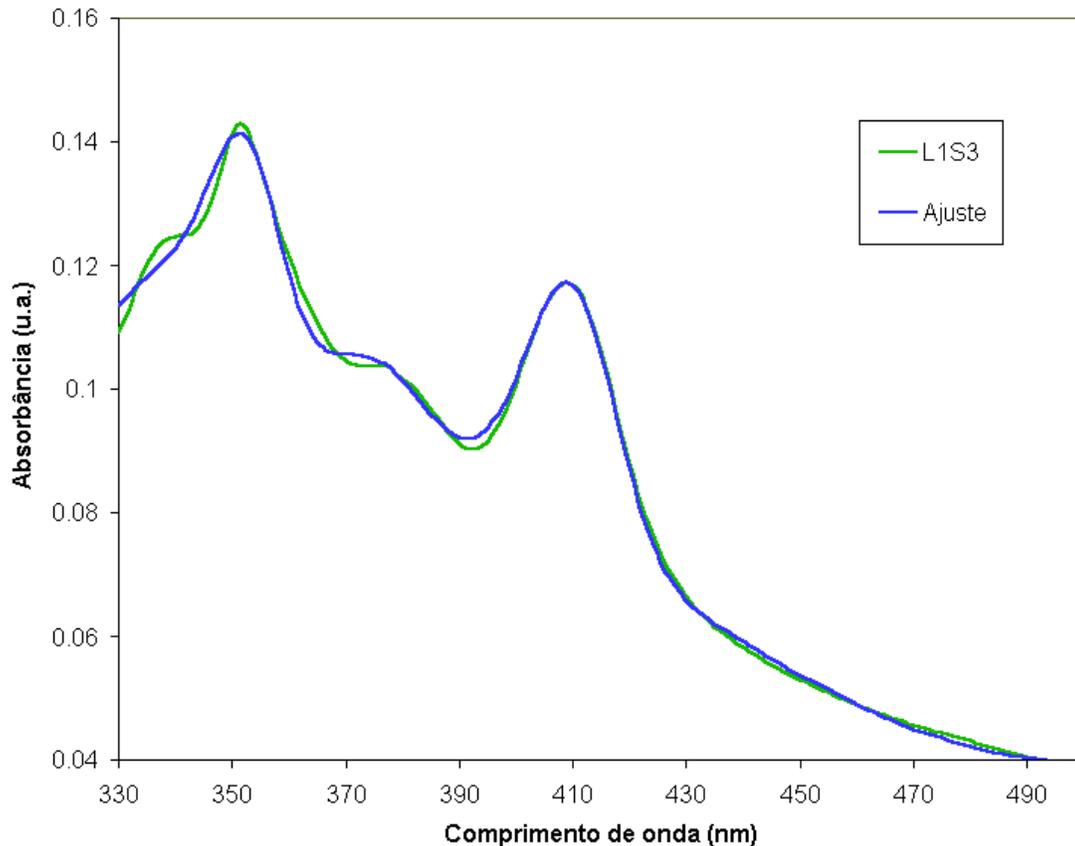


Figura 4.20. Absorbância do Lote 1 Serie 3 de CdSe.

Resultados:

O resultado do ajuste obtido acima é:

Raio médio de 1,717 nm e uma dispersão de 0,066.

Parâmetros: ($\Delta = 0,35$; $\gamma_1 = 2,1$; $\gamma_2 = 0,55$; $E_{\text{gap}} = 1,75$; $E_p = 17,5$)

Em termos relativos essa dispersão representa $0,066/1,717 = 3,8\%$ apenas, até onde sabemos, a mais baixa já registrada diretamente do crescimento. A dispersão da ordem de 30% obtida por MET está completamente fora da faixa de erro nesse caso, conforme mostra a figura 4.21 da simulação do espectro para uma dispersão dessa ordem. É importante notar que esse ajuste foi realizado para 4 transições e não apenas a primeira delas como na grande maioria dos artigos na área.

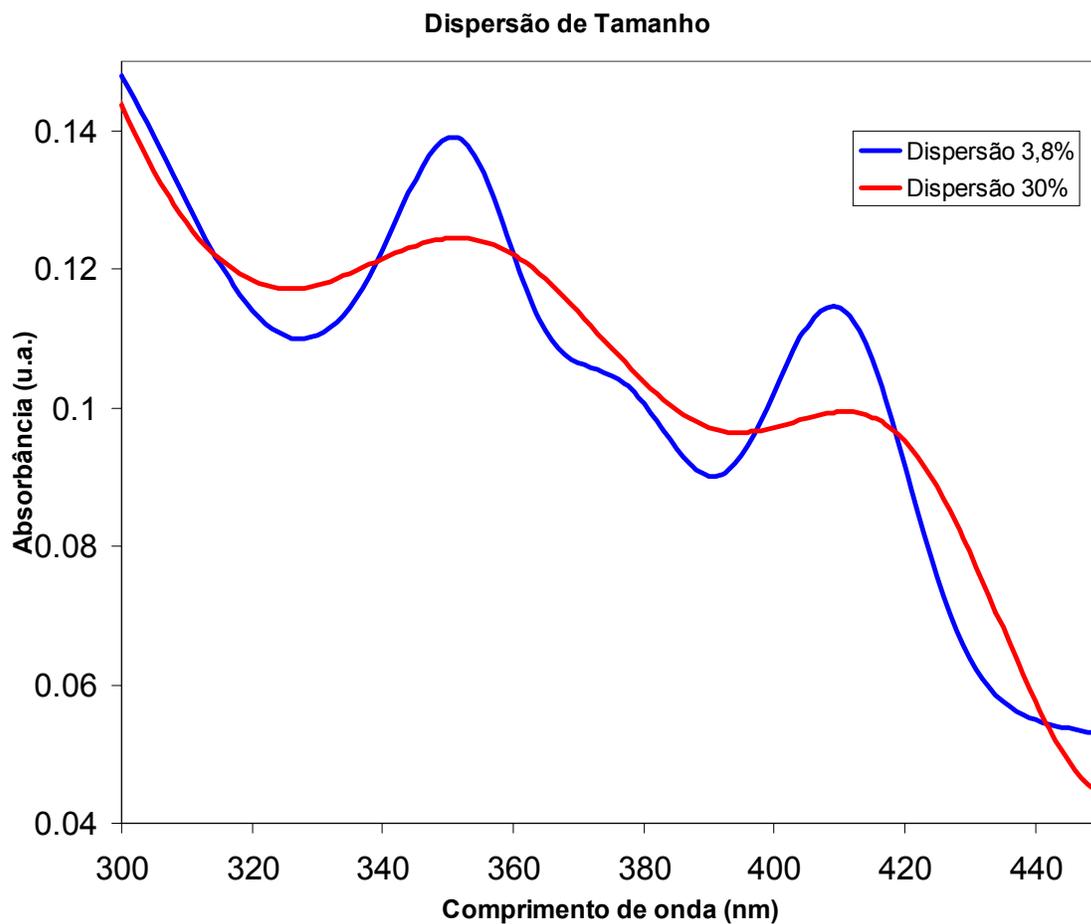


Figura 4.21. Simulação para o de CdSe da dispersão de tamanho de 30% na cor vermelho. A curva original em azul.

Capítulo 5 – Conclusões e Perspectivas

Tivemos êxito ao sintetizar vários pontos quânticos (PbS, PbSe, PbTe, HgSe, HgTe, CdSe) utilizando métodos simples (sem a necessidade de trabalhar com atmosfera inerte), seguro (sem a presença de gases tóxicos) e sem a necessidade de utilizar um controle de temperatura para controlar a cinética da química. No caso da síntese com etilenodiamina o controle na seqüência e quantidade da adição de água no sistema controla o tamanho e sua distribuição, como mostram as figuras de absorvância (4.18 e 4.19) do capítulo 4.

Do modelo de cinética temos uma perspectiva a ser explorada. No caso em que uma baixa concentração de pontos quânticos, nucleados em uma solução são transportados para outra, onde a solução de crescimento é alimentada continuamente com íons para repor os que foram absorvidos pelos pontos quânticos. Com um monitoramento do pH poderia-se gotejar as soluções com os dois íons de forma a manter a concentração automaticamente constante.

No capítulo 3 de Microscopia eletrônica mostramos como é feita a obtenção das contagens das nanopartículas e sua estrutura. A distribuição e o diâmetro médio vindo das medidas de microscopia foram maiores do que aqueles vindos das medidas óticas, devido à falta de estabilização da nanopartícula. A distribuição dos nanocristais vista pelo microscópio segue uma distribuição lognormal, devido a coalescência de partículas onde um modelo foi proposto.

Foi apresentado um estudo do confinamento quântico para a nanoestrutura de CdSe utilizando o método KP. O espectro de absorção do CdSe (estrutura wurtzita) foi ajustado utilizando um modelo de estrutura para blenda de zinco. Com o desenvolvimento das contas na planilha Excel a tarefa de otimização do ajuste tornou-se mais simples e transparente, podendo ser facilmente adaptado para outros sistemas.

Futuramente gostaríamos de obter os espectros de absorção dos colóides de PbTe para continuar o estudo de “stress-strain” já obtidos com os de PbTe em matriz vítrea. Pois o estudo da absorção de PbTe coloidal ao ser comparado com o vidro vai nos dar informações referente a um sistema com “stress-strain” e outro livre disto. Caso o efeito de “stress-strain” não seja culpado então a teoria atual precisa ser reformulada.

Apêndice A – Razão de Saturação

A função de partição para um número N de partículas não interagentes é dada por:

$$Z = \frac{V^N}{N!} (Z_{mol})^N \quad [A.1]$$

na qual se incluiu o fator de $(N!)$ no denominador para evitar o paradoxo de Gibbs. É esse fatorial que vai dar origem à entropia de mistura. A energia livre de Gibbs é dada por:

$$G = F - PV \quad [A.2]$$

No ensemble canônico, N , V e T constantes, a energia livre de Helmholtz é dado por:

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z = -kt \{ N \ln V + N \ln Z_{mol} - N \ln N \} \\ &= NkT \left\{ \ln \frac{N}{V} - \ln Z_{mol} \right\} \end{aligned} \quad [A.3]$$

A pressão calculada por:

$$P = -\frac{dF}{dV} = \frac{ktN}{V} \quad [A.4]$$

Portanto:

$$G = F - PV = F - NkT \quad [A.5]$$

$$G = NkT \left\{ \ln \frac{N}{V} - \ln Z_{mol} - 1 \right\} \quad [A.6]$$

A energia livre de Gibbs por partícula dispersa é expressa, portanto, como:

$$g_d = kT \{ \ln C - \ln Z_{mol} - 1 \} \quad [A.7]$$

Já a energia livre por partícula da outra fase é uma constante que pode ser arbitrariamente escrita como:

$$g_c = kT \{ \ln C_{eq} - \ln Z_{mol} - 1 \} \quad [A.8]$$

Portanto, a energia livre de Gibbs em função da concentração é dada por:

$$\Delta g = g_d - g_c = kT(\ln C - \ln C_{eq}) = kT \ln \left(\frac{C}{C_{eq}} \right) \quad [\text{A.9}]$$

e a energia livre de Gibbs molar por:

$$\Delta g / mol = RT \ln \left(\frac{C}{C_{eq}} \right) \quad [\text{A.10}]$$

Apêndice B – Propriedades da Lognormal

Uma variável aleatória positiva x é dita ser distribuída lognormal (DLN) com dois parâmetros μ e σ^2 , se $y = \text{Ln}[x]$ for normalmente distribuído com média $\mu = \text{Ln}[\bar{x}]$ e variância $\text{Ln}^2[\sigma]$. A função densidade de probabilidade normalizada de x é:

$$f(x)dx = \begin{cases} \frac{dx}{\sqrt{2\pi} x \text{Ln}[\sigma]} \exp\left\{-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2 \text{Ln}^2 \sigma}\right\} & x > 0 \\ 0 & x \leq 0 \end{cases} \quad [\text{B.1}]$$

Com a mudança de variáveis $y = \ln x$, $dy = dx/x$ em B.1 obtemos a Gaussiana da definição da DLN:

$$g(y)dy = \frac{dy}{\sqrt{2\pi} \sigma^*} \exp\left\{-\frac{(y - \bar{y})^2}{2(\sigma^*)^2}\right\} \quad [\text{B.2}]$$

onde $\sigma^* = \text{Ln} \sigma$ e $\bar{y} = \mu$.

No limite $\text{Ln} \sigma \rightarrow 0$, i.e., $\sigma \rightarrow 1$, a função DLN tende a distribuição gaussiana. Quando $\text{Ln} \sigma \rightarrow 0$ o expoente de e tende a $-\infty$ a menos que $\text{Ln}(x) = \mu$. Fazendo $x = e^\mu + \Delta x \Rightarrow \text{Ln}[x] = \text{Ln}[e^\mu + \Delta x] = \text{Ln}[e^\mu (1 + e^{-\mu} \Delta x)] = \mu + \text{Ln}[1 + e^{-\mu} \Delta x] \cong \mu + e^{-\mu} \Delta x$. Portanto $\text{Ln}(x) - \mu = e^{-\mu} \Delta x = \frac{\Delta x}{\bar{x}}$. Substituindo em B.1 e fazendo o x do denominador igual a \bar{x} , obtém-se a Gaussiana:

$$g(x)dx = \frac{dx}{\sqrt{2\pi} \bar{x} \text{Ln}[\sigma]} \exp\left\{-\frac{(x - \bar{x})^2}{2(\bar{x} \text{Ln}[\sigma])^2}\right\} \quad [\text{B.3}]$$

Pode-se incluir um parâmetro de deslocamento x_{\min} para definir uma família de funções de três parâmetros, que será adequado se todos os dados forem superiores a um x_{\min} . Fazendo $y = \log(x - x_{\min})$.¹

$$f(x)dx = \begin{cases} \frac{dx}{\sqrt{2\pi} x \ln[\sigma]} \exp\left\{-\frac{(\ln[(x-x_{\min})/\bar{x}])^2}{2 \ln^2 \sigma}\right\} & x > x_{\min} \\ 0 & x \leq x_{\min} \end{cases} \quad [\text{B.4}]$$

Os parâmetros \bar{x} e σ que definem estritamente a distribuição, denotam a mediana estatística e o desvio padrão geométrico, respectivamente, definidos por:

$$\ln \bar{x} = \frac{\sum_i n_i \ln x_i}{\sum_i n_i} \quad [\text{B.5}]$$

e

$$\ln \sigma = \left[\frac{\sum_i n_i (\ln x_i - \ln \bar{x})^2}{\sum_i n_i} \right]^{1/2} \quad [\text{B.6}]$$

onde n_i é o número de partículas num intervalo do histograma centrado em torno de x_i . Note-se que o desvio padrão quadrático médio é adimensional e sempre maior do que um.

Outra propriedade interessante das DLN's é sua lei de potência. Se a variável está relacionada à uma variável x por uma lei de potência do tipo $y = a x^n$ e a variável x segue a DLN, então y também segue a DLN. Fácil de mostrar pois:

$$\ln[x] - \mu = \ln[x] - \ln[\bar{x}] = \ln\left[\frac{x}{\bar{x}}\right] = \ln\left[\left(\frac{y}{\bar{y}}\right)^{1/n}\right] = \frac{1}{n} \{\ln[y] - \ln[\bar{y}]\} \quad [\text{B.7}]$$

o que mudaria apenas a variância da distribuição. Isso não é verdade para uma distribuição normal. Em termos dos quantum dots essa regra afirma que se o volume dos quantum dots segue uma DLN então o raio, ou o diâmetro, também seguem uma DLN. Mais especificamente, se o diâmetro segue uma DLN então o volume também segue a:

$$\exp\left\{-\frac{(\ln(V/\bar{V}))^2}{2(\ln \sigma_v)^2}\right\} \Rightarrow \exp\left\{-\frac{(\ln d - \ln \bar{d})^2}{2(\ln \sigma_d)^2}\right\} \quad [\text{B.8}]$$

onde $\sigma_d = \sigma_v^{1/3}$.

¹ Crow E.L., Shimizu K., Lognormal distributions :theory and applications. New York :M. Dekker, (1988).

Apêndice B – Propriedades da Lognormal

Dos momentos da função DLN se extraem várias relações úteis para a estatística de pequenas partículas.² Da forma analítica da função de DLN a relação do s-ésimo momento é:

$$\sum_i n_i x_i^s / \sum_i n_i = \exp\{s \ln \bar{x} + (s^2 / 2) \ln^2 \sigma\} \quad [\text{B.9}]$$

Da fórmula B.8 se extrai facilmente os seguintes parâmetros:

a média:

$$\exp\left(\ln \bar{x} + \frac{1}{2} \ln^2 \sigma\right) \quad [\text{B.10}]$$

a variância:

$$\{\exp(\sigma^2) - 1\} \exp(2 \ln \bar{x} + \ln^2 \sigma) \quad [\text{B.11}]$$

a mediana:

$$\exp(\ln \bar{x}) \quad [\text{B.12}]$$

e o modo:

$$\exp(\ln \bar{x} - \ln^2 \sigma) \quad [\text{B.13}]$$

A gradação entre a média, a mediana e o modo, é:

$$\text{Modo}(x) < \text{Mediana}(x) < \text{Media}(x)$$

Todos estas são características da DLN de dois parâmetros. Quando se inclui o limite inferior esses parâmetros são acrescidos por x_{\min} . Assim, a média vira $x_{\min} + \exp(\ln \bar{x} + \frac{1}{2} \ln^2 \sigma)$, a mediana $x_{\min} + \exp(\ln \bar{x})$ e o modo $x_{\min} + \exp(\ln \bar{x} - \ln^2 \sigma)$. O s-ésimo momento em torno do x_{\min} obedece à mesma relação [B.6] tal que, os momentos em torno da média, portanto os fatores de forma, permanecem inalterados.

No caso de diâmetros é importante saber quais destas relações devem ser utilizadas. Por exemplo, seja a média aritmética dos diâmetros (\bar{x}_a), o diâmetro obtido através da média das áreas de superfície (\bar{x}_{area}), e o diâmetro obtido da média dos volumes (\bar{x}_{vol}) estão relacionados por [B.6]

$$\bar{x}_a = \exp\left(\ln \bar{x} + \frac{1}{2} \ln^2 \sigma\right) \quad [\text{B.14}]$$

$$\bar{x}_{area} = \exp(\ln \bar{x} + \ln^2 \sigma) \quad [\text{B.15}]$$

$$\bar{x}_{vol} = \exp\left(\ln \bar{x} + \frac{3}{2} \ln^2 \sigma\right) \quad [\text{B.16}]$$

² Granqvist C.G., Buhrman R.A., J. Appl. Phys., 47 (1976) p2200.

Outra relação útil é a que conecta o modo do diâmetro aos parâmetros básicos da distribuição:

$$\bar{x}_{\text{modo}} = \exp(\ln \bar{x} - \ln^2 \sigma) \quad [\text{B.17}]$$

Para uma função DLN com $\sigma = 1,5$ (um valor típico) obtêm-se:

$$\left(\frac{\bar{x}_{\text{vol}}}{\bar{x}}\right)^3 = 2.1 \quad [\text{B.18}]$$

e

$$\left(\frac{\bar{x}_{\text{vol}}}{\bar{x}_{\text{modo}}}\right)^3 = 3.4 \quad [\text{B.19}]$$

Desses números se percebe a grande diferença entre utilizar \bar{x}^3 ou \bar{x}_{modo}^3 como média do volume.

A distribuição Gaussiana é simétrica e está definida para valores positivos e negativos de x . A DLN só está definida para valores positivos de x . Muitas variáveis experimentais são definidas positivas (ex: volume, massa, concentração, energia cinética, temperatura absoluta e a mudança de entropia de um sistema absoluto) e, freqüentemente, suas observações seguem uma DLN³.

Finalmente a Tabela B.1 mostra um resumo das propriedades comparativas entre a DN e a DLN.

Propriedade	DN	DLN
Efeito (teorema do limite central)	Aditiva	multiplicativa
Forma da distribuição	Simétrica	assimétrica com uma cauda para a direita
Média	\bar{x} , Aritmética	\bar{x}^* , Geométrica
Desvio Padrão	σ , Aditiva	σ^* , Multiplicativa
Medida da dispersão	$cv = \sigma/x$	σ^*
Intervalo de confiança		
68,3%	$\bar{x} \pm \sigma$	$\bar{x}^* \times \div (\sigma^*)$
95,5%	$\bar{x} \pm 2\sigma$	$\bar{x}^* \times \div (\sigma^*)^2$
99,7%	$\bar{x} \pm 3\sigma$	$\bar{x}^* \times \div (\sigma^*)^3$

Tabela B.1: Propriedades da DLN e DN.

³ Gaddum J.H., Nature 156 (1945) p463.

Apêndice C – Raiz Cúbica¹

$$E^3 + C_2E^2 + C_1E + C_0 = 0 \quad [\text{C.1}]$$

A solução de uma equação cúbica tem tres soluções analíticas, que poden se expressa como,

$$E_1 = (S_1 + S_2) - \frac{C_2}{3} \quad [\text{C.2}]$$

$$E_2 = -\frac{1}{2}(S_1 + S_2) - \frac{C_2}{3} + \frac{i\sqrt{3}}{2}(S_1 - S_2) \quad [\text{C.3}]$$

$$E_3 = -\frac{1}{2}(S_1 + S_2) - \frac{C_2}{3} - \frac{i\sqrt{3}}{2}(S_1 - S_2) \quad [\text{C.4}]$$

onde

$$q = \frac{C_1}{3} - \frac{C_2^2}{9} \quad \text{e} \quad r = \frac{(C_1C_2 - 3C_0)}{6} - \frac{C_2^3}{27} \quad [\text{C.5}]$$

$$S_1 = \left[r + (q^3 + r^2)^{1/2} \right]^{1/3} \quad [\text{C.6}]$$

$$S_2 = \left[r - (q^3 + r^2)^{1/2} \right]^{1/3} \quad [\text{C.7}]$$

As características das raizes são,

- Se $q^3 + r^2 > 0$ então temos uma raiz real e um par são complexo conjugados.
- Se $q^3 + r^2 = 0$ então todas as raizes são reais e pelo menos duas são iguais.
- Se $q^3 + r^2 < 0$ então todas as raizes são reais.

¹ Abramowitz M. Stegun I.A., Handbook of Mathematical Functions, Dover, NY, 1970

Apêndice D – Método da Bisseção

O objetivo deste método é de reduzir o tamanho do intervalo que contem a raiz ate atingir a precisão desejada $(b-a) < \delta$. Este método utiliza a divisão sucessiva do intervalo $[a,b]$ ao meio. A suposição da função é que ela seja continua no intervalo $[a,b]$ e tal que $f(a) \cdot f(b) < 0$.

Satisfazendo a suposição o algoritmo é:

```
Determinar o intervalo  $[a,b]$  e a tolerância  $\delta$ .  
Fb = f(b)  
Enquanto  $|b-a| > \delta$  faça  
    Fa = f(a)  
     $x = (a+b)/2$   
    Fx = f(x)  
    se  $Fa \cdot Fx < 0$  então  
         $b = x$   
    senão  
         $a = x$   
    fim se  
fim enquanto
```