

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física “Gleb Wataghin”

**ABSORÇÃO ÓPTICA E
FOTOLUMINESCÊNCIA
EM PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe
EM VIDROS DOPADOS**

Walter Americo Arellano Espinoza

Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria de Paula

Dissertação apresentada ao Instituto de
Física “Gleb Wataghin” da Unicamp para
a obtenção do título de Mestre em Física.

Campinas

23 de Agosto de 1996

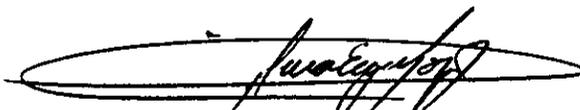
PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE MESTRADO
WALTER AMÉRICO ARELLANO ESPINOZA

DATA: 23.08.96

BANCA EXAMINADORA:

Ana Maria de Paula

- Profa. Dra. ANA MARIA DE PAULA (Orientadora)



- Prof. Dr. GILMAR EUGÊNIO MARQUES

Carlos Lenz Cesar

- Prof. Dr. CARLOS LENZ CESAR

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a minha orientadora Ana Maria de Paula por sua ajuda durante toda a realização deste trabalho de tese, e também por diversas discussões teóricas e experimentais referentes ao tema de trabalho;

Ao professor Carlos Lenz Cesar pelo seu apoio e diversas sugestões, observações e discussões sobre o assunto;

Ao professor Luiz Carlos Barbosa e ao Victor Ciro Reynoso pelas amostras de vidros dopados;

Ao pessoal do Grupo de Propriedades Ópticas do Departamento de Física do Estado Sólido e Ciência dos Materiais pelo uso do laboratório para fazer as medidas de fotoluminescência;

Ao CNPq, PADCT, Fapesp e Telebrás pelo apoio financeiro ao laboratório, e também ao CNPq pela minha bolsa de mestrado;

E aos meus companheiros Jorge Urdanivia, Ricardo Marotti, Augusto Alcalde, Pablo Rivera, Victor Ciro Reynoso e Raul Cuevas por diversas discussões.

Resumo

Apresentamos estudos das propriedades ópticas de pontos quânticos de CdTe em vidros dopados, através de medidas de absorção óptica e fotoluminescência. Mostramos espectros obtidos à baixa temperatura (15 K) e à temperatura ambiente (300 K) para várias amostras crescidas com diferentes processos de tratamento térmico. A comparação dos espectros de absorção nessas duas temperaturas permitiram o cálculo do alargamento não-homogêneo (devido a distribuição de tamanho dos pontos quânticos) e do alargamento homogêneo (devido principalmente à interação dos elétrons com fônons da rede cristalina) para as nossas amostras. Obtivemos também, através das energias dos picos de fotoluminescência e absorção, medidas do deslocamento Stokes em função do raio do ponto quântico para as amostras crescidas com dois tratamentos térmicos. O deslocamento Stokes aumenta a medida que diminui o raio dos pontos quânticos. Os resultados mostram também que as amostras crescidas com dois tratamentos térmicos apresentam distribuições de tamanho bem estreitas (desvio padrão de 5,8 %) e melhores qualidades ópticas que as amostras crescidas com apenas um tratamento.

Abstract

We present studies of the optical properties of CdTe quantum dots in doped glasses by means of optical absorption and photoluminescence measurements. We show spectra at low temperature (15 K) and at room temperature (300 K) for series of samples grown under different heat-treatment conditions. Comparing the low and room temperature absorption spectra we could calculate the inhomogeneous broadening (due to the quantum dot size distributions) and the homogeneous broadening (due mainly to electron-phonon interactions) for our samples. We obtained also, by comparing the energies of the photoluminescence and absorption peaks, measurements of the Stokes shift as a function of the quantum dot radius, for the samples grown with two heat-treatment processes. The Stokes shift increases as the quantum dot radius decreases. The results show also that the samples grown with two heat-treatment processes present thinner size distributions (standard deviation of 5.8 %) and better optical qualities than the samples grown with only one heat-treatment process.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Experimento	3
2.1	Absorção Óptica	3
2.2	Fotoluminescência	8
2.3	Amostras de Vidros Dopados	9
3	Modelos Teóricos	11
3.1	CdTe Bulk	11
3.2	Modelos de Confinamento Quântico	14
3.2.1	Aproximação de Massa Efetiva	14
3.2.2	Modelo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ Esférico	16
3.3	Cálculo dos Espectros de Absorção Óptica	20
4	Resultados Experimentais e Discussões	22
4.1	Resultados de Absorção Óptica	22
4.1.1	Amostras com dois Tratamentos Térmicos	22
4.1.2	Amostras com um Tratamento Térmico	28
4.2	Resultados de Fotoluminescência	31
4.2.1	Amostras com dois Tratamentos Térmicos	31
4.2.2	Amostras com um Tratamento Térmico	35
4.3	Deslocamentos Stokes	36
5	Conclusões e Perspectivas	39
A	Detalhes do Cálculo do Coeficiente de Absorção	41

Figuras

2.1	Diagrama esquemático da montagem experimental para medidas de absorção óptica.	4
2.2	Espectros de absorção obtidos com o detetor de Si, fotomultiplicadora e espectrofotômetro Perkin-Elmer	5
2.3	Espectros obtidos com o detetor de Si.	6
2.4	Espectros obtidos com a fotomultiplicadora	6
2.5	Irradiância espectral da lâmpada de Xenônio de 1000 W.	7
2.6	Curva de resposta do detetor de Si.	7
2.7	Curva de resposta da fotomultiplicadora.	7
2.8	Diagrama esquemático da montagem experimental para medidas de fotoluminescência.	8
3.1	Arranjo espacial dos átomos em uma estrutura <i>zincblende</i> , formada por duas redes fcc deslocadas.	12
3.2	Primeira zona de Brillouin para a estrutura <i>zincblende</i> , incluindo os principais pontos de simetria.	12
3.3	Estrutura de bandas de energia para CdTe.	13
3.4	Diagrama esquemático das transições ópticas permitidas no modelo de aproximação de massa efetiva.	16
3.5	Energias de transições ópticas obtidas pelo modelo $k \cdot p$	19
4.1	Espectro de absorção das amostras com dois tratamentos térmicos	23
4.2	Espectros de absorção medidos e calculados para a primeira transição óptica, para as amostras de 150, 300 e 420 min.	25
4.3	Espectro de absorção à baixa temperatura, calculados e medidos para as amostras de 150, 300 e 420 min	27
4.4	Espectros de absorção para as amostras com um tratamento térmico	29
4.5	Espectros de absorção medidos e calculados para a primeira transição óptica, para as amostras de 22, 32 e 60 min.	30

4.6	Espectros de fotoluminescência para as amostras com dois tratamentos térmicos, VCS39-série A	32
4.7	Espectros de absorção e fotoluminescência para as amostras VCS39-série A	32
4.8	Fotoluminescência em função da potência de excitação para as amostras de 150 e 300 min, amostras VCS39-série A	33
4.9	Espectros de fotoluminescência para as amostras com dois tratamentos térmicos, VCS39-série B	34
4.10	Espectros de fotoluminescência para as amostras com um tratamento térmico, amostras VCS37	35
4.11	Deslocamento Stokes e diferença de energia devido a renormalização do <i>gap</i> , em função do raio do ponto quântico	38

Tabelas

3.1	Distribuições eletrônicas para os átomos de Cd e Te.	12
3.2	Parâmetros do CdTe <i>Bulk</i>	13
3.3	Valores possíveis de F para l_R de 0 à 3.	17
4.1	Energia das transições permitidas pelo modelo de aproximação de massa efetiva	24
4.2	Larguras não-homogêneas e homogêneas à 300 K para as amostras com dois tratamentos térmicos	26
4.3	Larguras não-homogêneas e homogêneas à 300 K para as amostras com um tratamento térmico	28
4.4	Deslocamentos Stokes (ΔE) para as amostras de 150, 300 e 420 min, amostras VCS39-série A.	36
4.5	Densidade de portadores n , e diferença de energia devido a renormalização do gap ΔE_{ren} , em função do raio do ponto quântico.	37

Capítulo 1

Introdução

A sintetização e caracterização de novos materiais com potencialidades para aplicações em dispositivos ópticos tem sido o objeto de inúmeros trabalhos científicos nos últimos anos. Grande parte desses trabalhos tratam do estudo de estruturas, formadas por materiais semicondutores, que apresentam efeitos de confinamento quântico: poços quânticos (e super-redes), fios quânticos e pontos quânticos. Essas estruturas apresentam confinamento quântico em uma, duas e três dimensões, respectivamente. O interesse em estudar tais estruturas se deve ao fato de que devido ao confinamento quântico elas apresentam, em geral, não linearidades altas e tempos de resposta rápidos.

Os vidros dopados com semicondutores são exemplos de materiais que apresentam confinamento quântico em três dimensões. As amostras são formadas por dois grupos de materiais diferentes, o primeiro grupo constitui o material do vidro, o qual é denominado de matriz vítrea, o segundo grupo é formado por nanocristais de semicondutores imersos no material vítreo. Estes vidros dopados tem sido bastante estudados. Os artigos de revisão de Woggon e Gaponenko [1], de Yoffe [2], o livro de Bányai e Koch [3] e as referências neles descritas apresentam a maioria dos resultados obtidos principalmente para vidros dopados com CdS, CdSe e $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. Em nosso grupo, os vidros dopados com $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ e CdTe foram objeto de vários trabalhos [4–13]. Recentemente foram desenvolvidos também vidros dopados com PbTe [14], que apresentam gaps ópticos nas regiões de comprimento de onda de $1,3 \mu\text{m}$ e $1,5 \mu\text{m}$. Estas são as regiões de comprimento de onda de interesse para comunicações ópticas. A utilização de vidros dopados com CdTe para chaveamento óptico foi demonstrada, recentemente, por Tsunetomo *et al* [15].

Nesta tese apresentamos estudos das propriedades ópticas de pontos quânticos de CdTe em vidros dopados, medidas através das técnicas de absorção óptica e fotoluminescência. Mostramos espectros obtidos à baixa temperatura (15 K) e à temperatura ambiente (300 K) para várias amostras crescidas com diferentes processos de tratamento térmico. A comparação dos espectros de absorção nessas duas temperaturas permitiram

o cálculo do alargamento não-homogêneo (devido a distribuição de tamanho dos pontos quânticos) e do alargamento homogêneo (devido principalmente à interação dos elétrons com fônons da rede cristalina) para as nossas amostras. Obtivemos também, através dos espectros de fotoluminescência, medidas do deslocamento Stokes em função do raio do ponto quântico para as amostras crescidas com dois tratamentos térmicos.

A tese está organizada da seguinte forma. No capítulo 2 descrevemos as montagens experimentais e as amostras utilizadas para obter os espectros de absorção e fotoluminescência. Apresentamos no capítulo 3 uma breve revisão das propriedades do CdTe *bulk*, dos modelos teóricos de confinamento quântico utilizados para cálculo das energias de transições ópticas e os detalhes do método para ajuste dos espectros de absorção. O capítulo 4 mostra os resultados experimentais e discussões. E no capítulo 5 apresentamos as nossas conclusões.

Capítulo 2

Experimento

Neste trabalho, apresentamos resultados experimentais de absorção óptica e fotoluminescência em vidros dopados com CdTe. Para obter esses resultados implementamos no laboratório as respectivas montagens experimentais para cada técnica, incluindo a instalação de um criostato óptico para medidas à baixa temperatura. Essas técnicas são bastante conhecidas, entretanto, descrevemos nas seções 2.1 e 2.2 os detalhes das nossas montagens e na seção 2.3 apresentamos as séries de amostras estudadas.

2.1 Absorção Óptica

A figura 2.1 mostra um diagrama esquemático da montagem experimental para as medidas de absorção óptica. Utilizamos como fonte de luz uma lâmpada de Xenônio de 1000 W, da Oriel Corporation. A montagem da lâmpada inclui um conjunto de lentes que permite a focalização da luz na entrada do monocromador (modelo GM252, com resolução espectral de ≈ 3 nm), onde selecionamos o comprimento de onda, λ , a ser incidido na amostra. A luz é modulada por um interruptor mecânico (*chopper*) para permitir a detecção via um amplificador *lock-in*, e focalizada na amostra dentro do criostato. Usamos uma lente de quartzo para focalizar a luz na amostra. Medimos a luz transmitida através da amostra posicionando um fotodetector após a janela do criostato. O sinal do fotodetector é medido pelo *lock-in* sincronizado na frequência do *chopper*, e enviado para um microcomputador via interface GPIB. Obtivemos os espectros de transmissão através de um software de aquisição de dados que controla a varredura de comprimento de onda no monocromador e lê o sinal medido no *lock-in*. O *lock-in* utilizado foi um Stanford modelo SR-530. Usamos um criostato de fluxo contínuo de hélio, Janis modelo Supertran-VP, que permite controlar a temperatura da amostra de 4.2 K a 300 K. As amostras foram montadas no criostato em um porta-amostra com furos circulares de diâmetros iguais. A luz transmitida pelo furo, sem a amostra, foi usada como espectro de referência para normalização dos resultados.

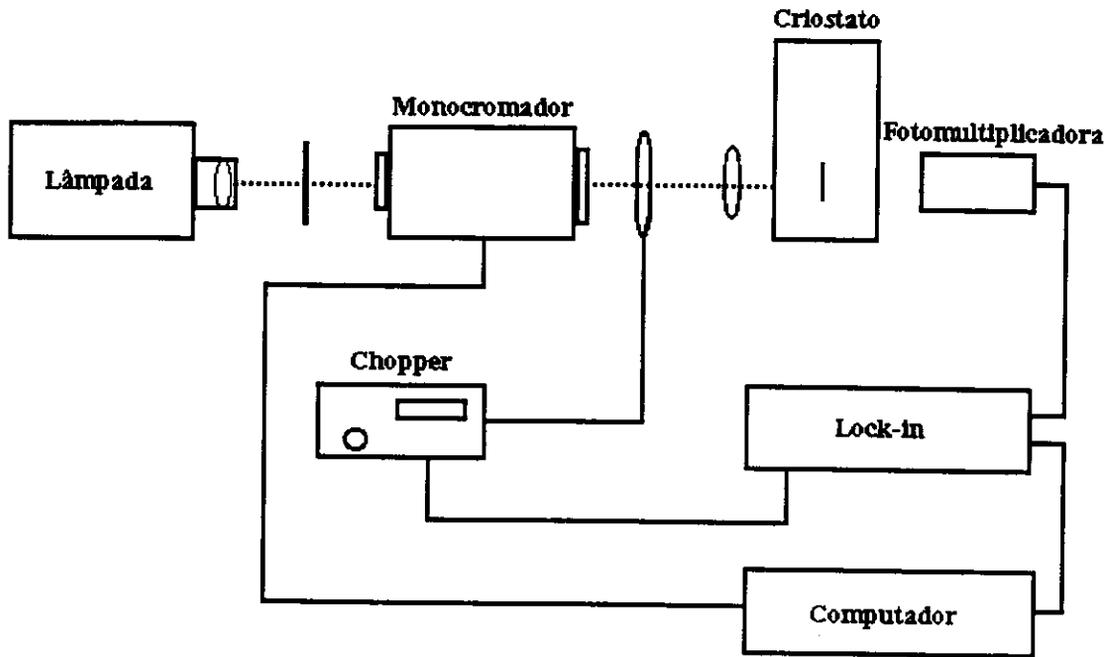


Figura 2.1: Diagrama esquemático da montagem experimental para medidas de absorção óptica.

Para obter o coeficiente de absorção fizemos duas medidas, uma medida do espectro da luz transmitida através do furo circular sem a amostra, que é a intensidade de referência, $I_{ref}(\lambda)$, e uma outra medida do espectro da luz transmitida através da amostra montada sobre o furo, $I_{trans}(\lambda)$. O coeficiente de absorção é então calculado usando a equação 2.1, onde l é a espessura da amostra.

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{l} \ln \left[\frac{I_{trans}(\lambda)}{I_{total}(\lambda)} \right] \quad (2.1)$$

Para testar a nossa montagem experimental fizemos algumas medidas à temperatura ambiente, e as comparamos com os espectros obtidos usando um espectrofotômetro comercial (Perkin Elmer, modelo Lambda-9). Esse espectrofotômetro permite apenas medidas à temperatura ambiente. Os espectros estão apresentados nas figuras 2.2, 2.3 e 2.4.

Começamos as medidas utilizando um fotodetector de Si. A figura 2.3 mostra os espectros de transmissão $I_{ref}(\lambda)$ (curva em preto) e $I_{trans}(\lambda)$ (curva em azul) medidos com esse detector. A curva vermelha é o espectro de absorção calculado pela equação 2.1. Note que o espectro de absorção apresenta uma queda de intensidade, não esperada, na região de comprimentos de onda baixos (veja também a curva azul na figura 2.2). Percebemos que essa queda era devido à problemas na normalização causados por luz espúrea, *stray light*, que passava pelo monocromador. A *stray light* é uma fração da intensidade total da luz emitida pela lâmpada, (intensidade somada em todos os comprimentos de onda). A

figura 2.5 mostra o espectro da lâmpada de Xenônio. Note que a intensidade na região do infravermelho é bastante alta, então com o detetor de Si, que é bem sensível nessa região (veja figura 2.6), o sinal espúreo fica comparativamente alto. Conseqüentemente, para comprimentos de onda baixos (350–450 nm), onde tanto a intensidade da lâmpada como a intensidade da luz transmitida através da amostra são baixas, o sinal espúreo domina os espectros.

Procuramos minimizar esse problema usando um fotodetector com baixa sensibilidade na região do infravermelho. Escolhemos uma fotomultiplicadora Hamamatsu modelo 551S, com sensibilidade apenas na região do visível, veja curva de resposta na figura 2.7. Essa fotomultiplicadora não mede a intensidade da lâmpada no infravermelho, e o sinal espúreo fica desprezível. Além disso, a sensibilidade da fotomultiplicadora é alta na região de 350–450 nm e portanto a intensidade da luz transmitida pode ser medida sem problemas. A figura 2.4 mostra os espectros obtidos com essa fotomultiplicadora.

Obtivemos com a fotomultiplicadora, um espectro comparável com o obtido no espectrofotômetro comercial, curvas vermelha e preta na figura 2.2. Comprovamos assim a confiabilidade do sistema experimental montado.

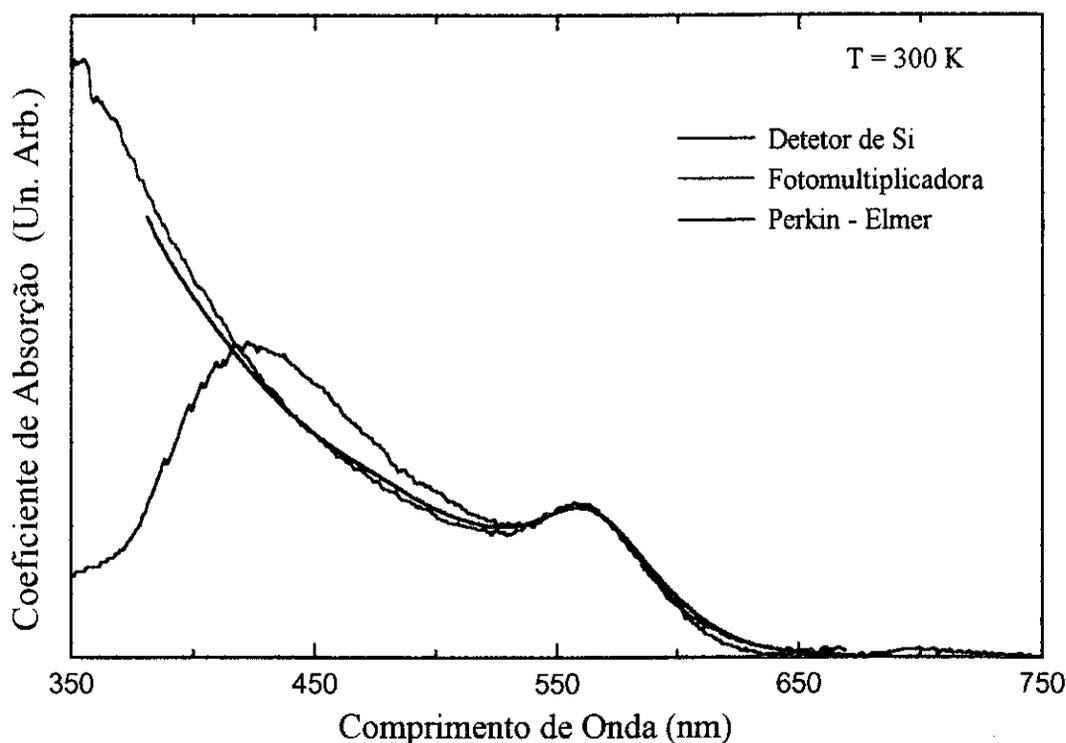


Figura 2.2: Espectros de absorção obtidos com o detetor de Si (curva azul) e com a fotomultiplicadora (curva vermelha). A curva preta é o espectro medido no espectrofotômetro Perkin-Elmer, Lambda-9.

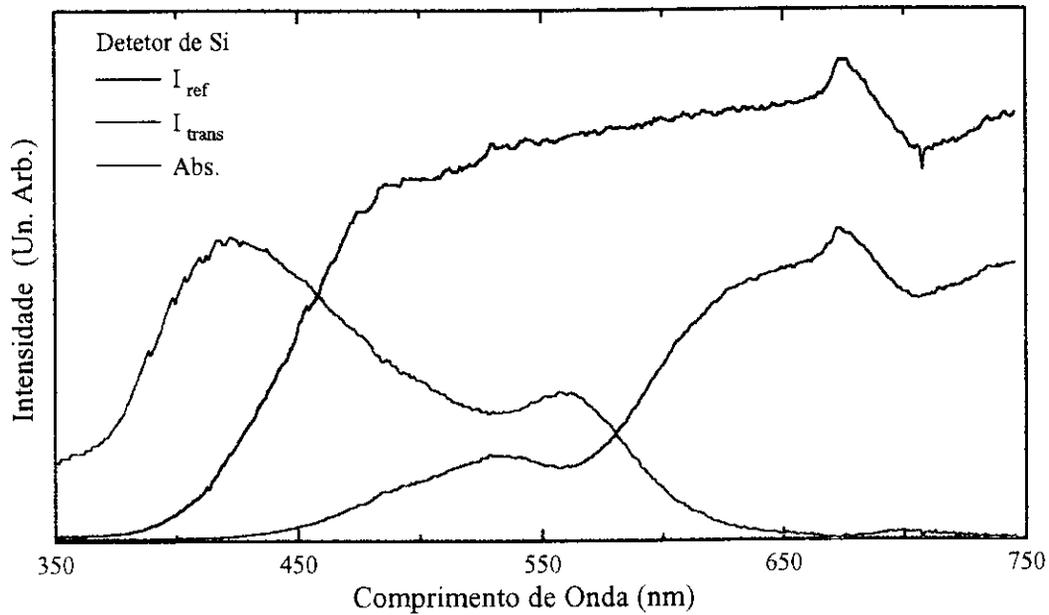


Figura 2.3: Espectros obtidos com o detector de Si: a curva em preto é o espectro de referência $I_{ref}(\lambda)$, a curva em azul é o espectro da luz transmitida através da amostra $I_{trans}(\lambda)$, e a curva em vermelho o espectro de absorção.

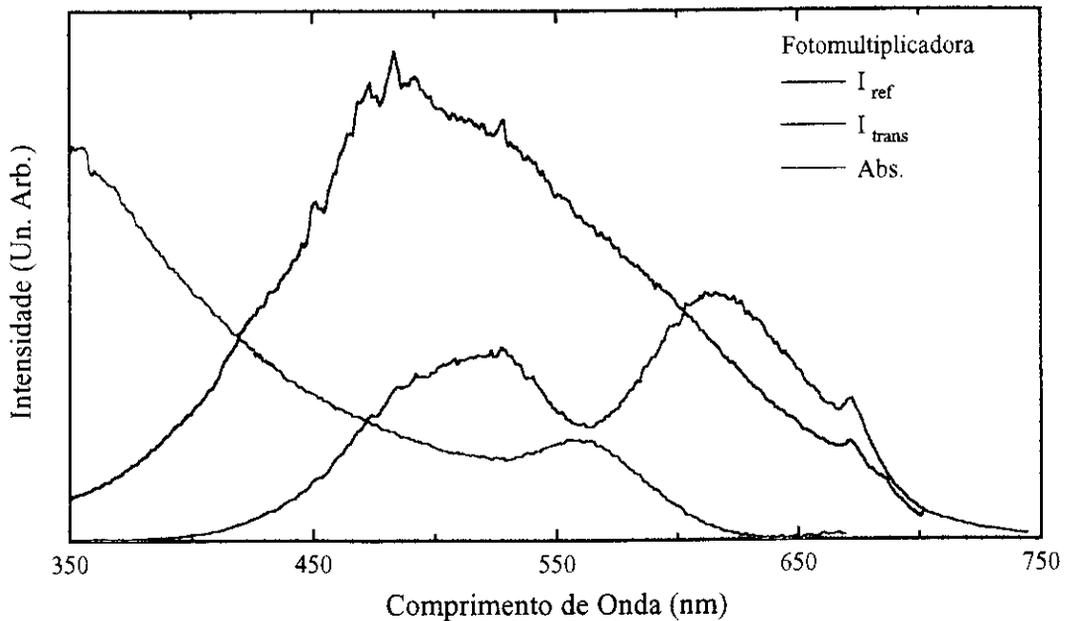


Figura 2.4: Espectros obtidos com a fotomultiplicadora: a curva em preto é o espectro de referência $I_{ref}(\lambda)$, a curva em azul é o espectro da luz transmitida através da amostra $I_{trans}(\lambda)$, e a curva em vermelho o espectro de absorção.

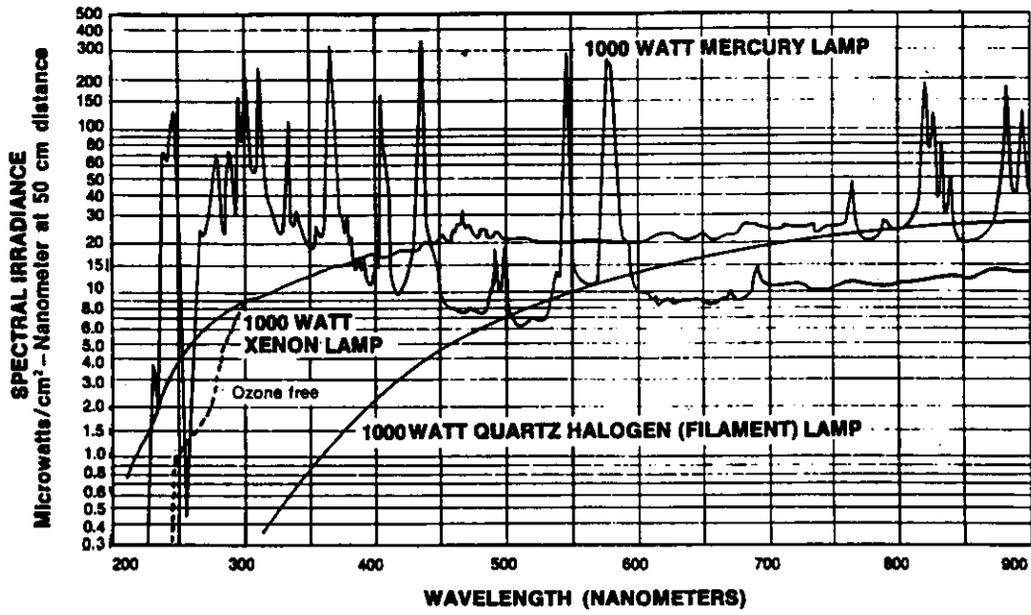


Figura 2.5: Irradiância espectral da lâmpada de Xenônio de 1000 W.

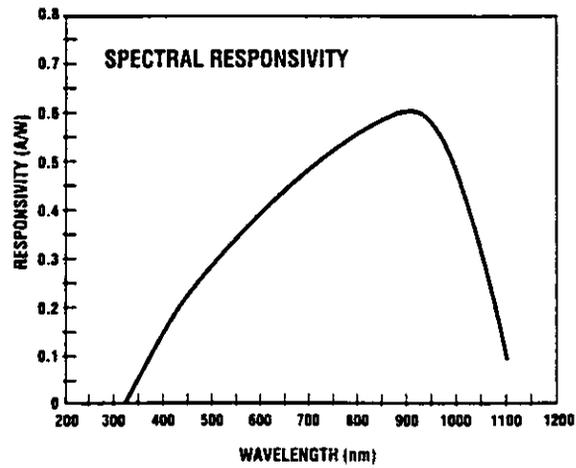


Figura 2.6: Curva de resposta do detector de Si.

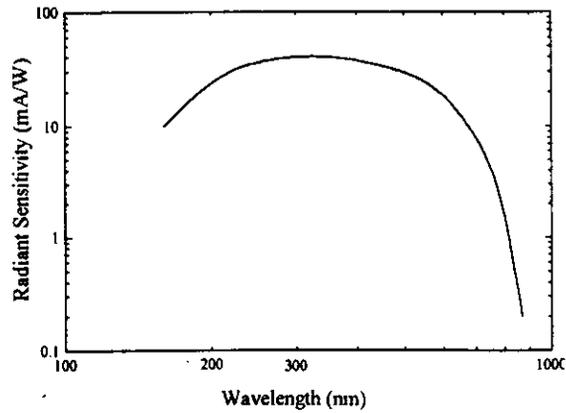


Figura 2.7: Curva de resposta da fotomultiplicadora.

2.2 Fotoluminescência

A figura 2.8 mostra a montagem experimental para medidas da fotoluminescência. Usamos como fonte de luz um laser de argônio contínuo. O feixe de laser é modulado por um *chopper* e focalizado na amostra fixa no criostato, através de um conjunto de espelhos e uma lente. A luz emitida pela amostra foi coletada por uma lente de câmera fotográfica e focalizada na fenda do espectrômetro (Spex modelo 1870, com resolução espectral de ≈ 0.5 nm). O sinal detetado pela fotomultiplicadora (de GaAs) acoplada à saída do espectrômetro é medido pelo amplificador *lock-in* sincronizado na frequência do *chopper*. A varredura de comprimento de onda no espectrômetro e leitura dos dados no *lock-in* foram controlados por um microcomputador.

As medidas foram obtidas em uma geometria de 90 graus, com o laser focalizado na amostra em uma área circular de aproximadamente 1 mm de diâmetro. Nestas medidas foi utilizado um criostato de imersão em hélio líquido, com as amostras mantidas à temperatura de 2 K.

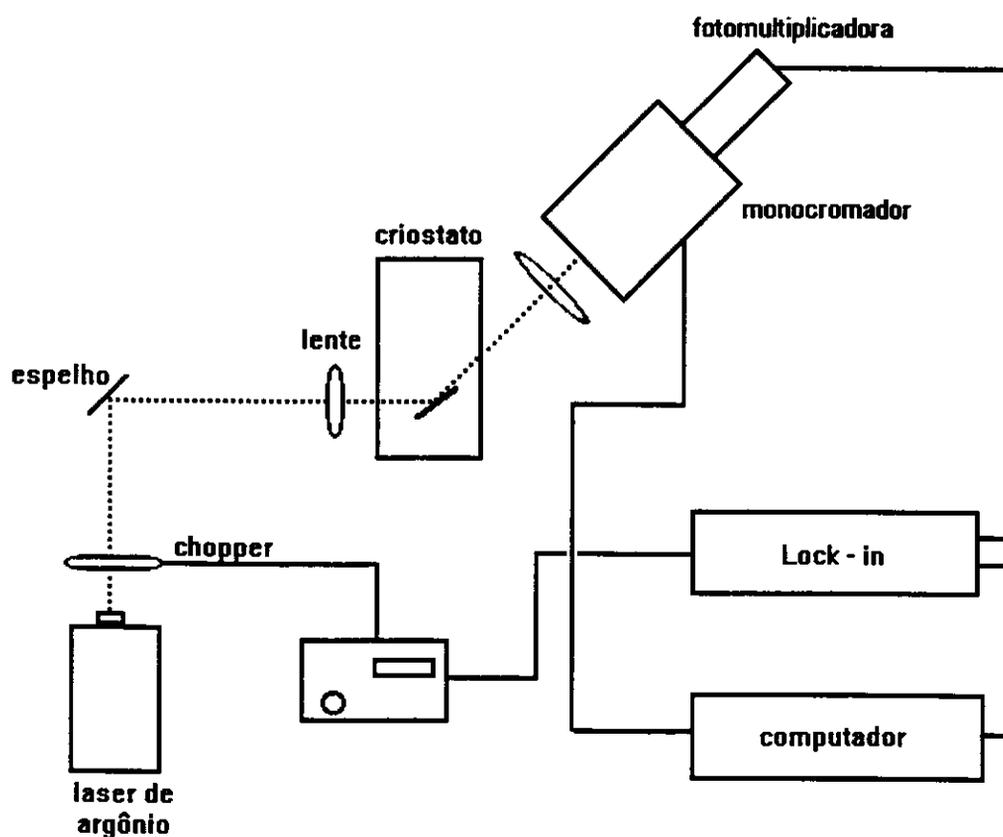


Figura 2.8: Diagrama esquemático da montagem experimental para medidas de fotoluminescência.

2.3 Amostras de Vidros Dopados

Nos vidros dopados com semicondutores, são formados nanocristais do semicondutor no interior de um vidro (normalmente chamado de matriz vítrea). As amostras estudadas neste trabalho foram crescidas em nosso grupo pelo Prof. Barbosa e seus alunos. Uma descrição completa do processo de preparação das amostras está mostrada na tese de doutorado de Victor C. S. Reynoso [12]. Apresentaremos aqui apenas uma breve discussão desse processo.

As amostras são de nanocristais de CdTe em um vidro do tipo borossilicato. O vidro é formado por SiO_2 (48 %), B_2O_3 (17 %), Na_2O (30 %) e ZnO (5 %), porcentagens em massa. E os dopantes são CdO and Te metálico, na proporção de aproximadamente 1% da massa total. Todos esses componentes são fundidos em um forno com atmosfera controlada, à temperatura de 1400 °C durante algumas horas. Após a fusão o vidro é vazado em uma placa de aço para obter-se um resfriamento rápido. A seguir, os nanocristais de CdTe são formados por processos de tratamento térmico. As temperaturas e tempos de tratamento térmico determinam o tamanho dos nanocristais e a dispersão de raios dos mesmos.

Dependendo das temperaturas e tempos de tratamento térmico, três processos de crescimento podem ser identificados: nucleação, crescimento normal e crescimento competitivo (coalescência). A característica principal do processo de nucleação é que pequenas partículas são formadas por flutuações térmicas. No processo de crescimento normal dos microcristalitos os pequenos núcleos formados na nucleação crescerão se o seu raio é maior que um raio crítico, e núcleos com raio menor que o raio crítico são redissolvidos no meio [5, 12]. Os microcristalitos exibem um crescimento monotônico com o tempo de tratamento térmico até que todos os íons de Cd e Te disponíveis na matriz vítrea sejam incorporados nos cristais. Nesse caso começa o crescimento competitivo (coalescência) quando os cristais maiores crescem em detrimento dos menores, ou seja ocorre uma transferência de massa dos cristalitos menores para os maiores. Entretanto, na prática, é difícil separar esses três tipos de crescimento, uma vez que eles podem coexistir durante todo o processo de tratamento térmico.

Durante o crescimento normal a distribuição de raios dos cristalitos, em torno do raio crítico (raio médio), apresenta uma forma Gaussiana [1]:

$$P(a) = \frac{1}{D\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(a - a_0)^2}{2D^2} \right], \quad (2.2)$$

onde a_0 é o raio médio e D o desvio padrão: $D = \sqrt{\langle (a - a_0)^2 \rangle}$.

Na coalescência a distribuição de raios fica alargada e apresenta uma forma assimétrica, conhecida na literatura como distribuição Lifshitz-Slyozov, por ter sido proposta por esses autores [16].

Apresentamos nesse trabalho resultados de espectroscopia óptica para basicamente dois tipos distintos de amostras: amostras crescidas com um processo de tratamento térmico, e amostras crescidas em duas etapas de tratamento térmico: uma com temperatura baixa (quando comparada com a temperatura de amolecimento do vidro) seguida de uma segundo tratamento com temperatura mais alta (próxima a temperatura de amolecimento). Durante o primeiro processo, temperatura baixa, ocorre principalmente a nucleação e no segundo processo ocorre principalmente o crescimento dos cristalitos. Reynoso [12] mostrou que com o tratamento duplo as amostras apresentam distribuições de raios com menores desvios padrão em torno do raio médio.

Estudamos as três séries de amostras:

- VCS37:

- Tratamento em 560 °C por 22, 32 e 60 min.

- VCS39:

- Série A:

- * Primeiro tratamento em 460 °C por 270 h

- * Segundo tratamento em 540 °C por 150, 300 e 420 min.

- Série B:

- * Primeiro tratamento em 490 °C por 60 h

- * Segundo tratamento em 540 °C por 150, 300, 540 e 660 min.

Capítulo 3

Modelos Teóricos

Neste capítulo apresentamos os modelos teóricos relevantes para a discussão dos nossos resultados experimentais. Iniciamos com um resumo das propriedades do CdTe *bulk* que serão utilizadas ao longo dessa tese (seção 3.1). A seguir, na seção 3.2 discutimos os modelos de confinamento quântico em três dimensões usados para obter os níveis de energia e transições ópticas nos pontos quânticos. Na subseção 3.2.1 discutimos o modelo simples de aproximação de massa efetiva e na subseção 3.2.2 apresentamos um resumo do modelo $k \cdot p$ com condições de contorno esféricas. E na seção 3.3 descrevemos o formalismo usado para simular os espectros de absorção considerando alargamentos de linha devido à distribuição de raios dos pontos quânticos e devido à efeitos de interação com fônons.

3.1 CdTe Bulk

O CdTe em bulk, um semicondutor do grupo II-VI, apresenta estrutura cristalina do tipo *zincblende*. Essa estrutura é composta de duas redes cúbicas de face centrada (fcc) com íons do grupo II e grupo VI, respectivamente, deslocados ao longo do eixo [111] por $[a/4, a/4, a/4]$, onde a é a aresta do cubo, parâmetro de rede (veja a figura 3.1). Essa estrutura é tratada como uma rede de *Bravais* com dois íons deslocados de um quarto do parâmetro de rede. Para o CdTe o parâmetro de rede a é 6.481 Å.

A rede recíproca da rede de *Bravais* correspondente à estrutura *zinc blende* é uma rede cúbica de corpo centrado (bcc). A primeira zona de Brillouin do espaço recíproco é um octaedro truncado, como mostrado na figura 3.2. Estão mostrados também os principais pontos de simetria (Γ , X, L, etc).

A estrutura de bandas de energia de um cristal se originam da estrutura de níveis de energia dos seus átomos constituintes isolados. Os átomos de Cd (última camada $5s^2$) e Te (última camada $5s^2 5p^4$) quando formam o composto CdTe apresentam a quinta camada completa com 8 elétrons, sendo que o último orbital preenchido é o orbital p (veja

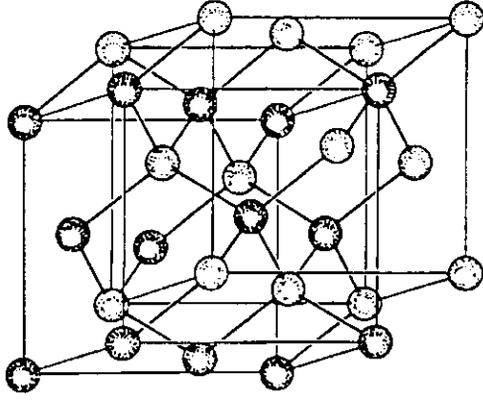


Figura 3.1: Arranjo espacial dos átomos em uma estrutura *zinblende*, formada por duas redes fcc deslocadas.

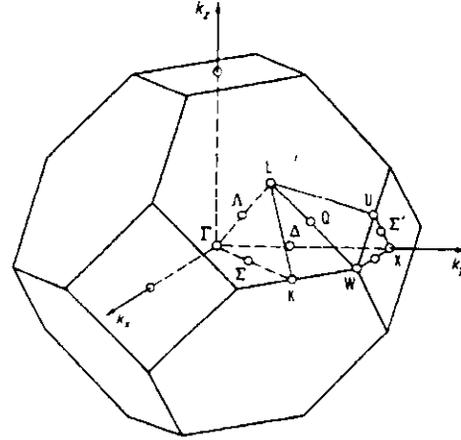


Figura 3.2: Primeira zona de Brillouin para a estrutura *zinblende*, incluindo os principais pontos de simetria.

Camadas	Cd	Te
1	1s ²	1s ²
2	2s ² 2p ⁶	2s ² 2p ⁶
3	3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰	3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰
4	4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰	4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰
5	5s ²	5s ² 5p ⁴

Tabela 3.1: Distribuições eletrônicas para os átomos de Cd e Te.

tabela 3.1). Assim a banda de valência do CdTe apresenta simetria tipo p . A próxima banda a ser preenchida é originada de orbitais s e a banda de condução do CdTe apresenta simetria tipo s .

A figura 3.3 mostra a estrutura de bandas de energia para o CdTe. O mínimo na banda de condução (banda Γ_6) e o topo da banda de valência (banda Γ_8) ocorrem em $k = 0$, ponto Γ e o semiconductor é denominado de *gap* direto. As bandas Γ_8 são as bandas de buracos pesados (*heavy-holes*, hh) e de buracos leves (*light-holes*, lh) e são degeneradas em $k = 0$. A banda Γ_7 é a banda de buracos separada devido à interação spin-órbita.

Na tabela 3.2 apresentamos alguns parâmetros do CdTe que serão usados ao longo dessa tese: a energia do gap E_g , as massas efetivas de elétrons m_e e buracos pesados m_{hh} , em unidades de m_0 , a massa do elétron livre. As constantes dielétricas estática ϵ_s , e para frequências altas ϵ_∞ . Os raios de Bohr efetivos para elétron, buraco pesado e exciton a_{B_e} , $a_{B_{hh}}$ e $a_{B_{ex}}$, respectivamente. Esses raios são definidos pela expressão:

$$a_{B_i} = \frac{\hbar^2 \epsilon_s}{m_i e^2}, \quad (3.1)$$

onde m_i é a massa efetiva do elétron, buraco ou a massa reduzida do par elétron-buraco μ ,

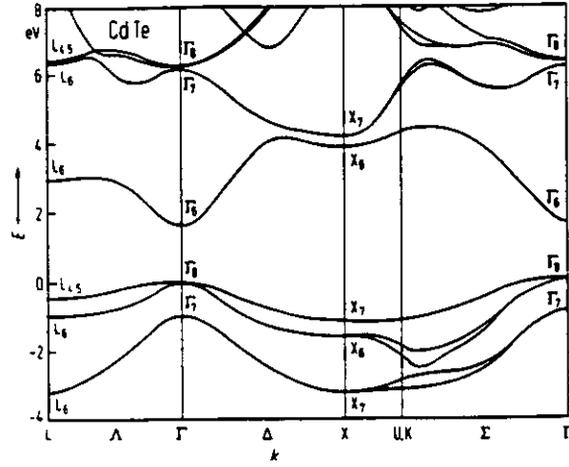


Figura 3.3: Estrutura de bandas de energia para CdTe.

definida como $\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_{hh}^{-1}$. Apresentamos também a energia de ligação do éxciton na aproximação de átomo de hidrogênio, ou Rydberg efetivo Ry_{ex} :

$$Ry_{ex} = \frac{1}{2} \frac{\mu e^4}{\hbar^2 \epsilon_s^2}. \quad (3.2)$$

E_g (eV)	$T = 2$ K	$T = 300$ K	
Constante dielétrica	ϵ_s 10.6	ϵ_∞ 7.4	
Massa efetiva (m_0)	m_e 0.096	m_{hh} 0.4	μ 0.08
Raio de Bohr Efetivo (Å)	a_{B_e} 58.5	$a_{B_{hh}}$ 14.0	$a_{B_{ex}}$ 72.5
Rydberg efetivo (meV)			Ry_{ex} 9.7

Tabela 3.2: Parâmetros do CdTe *Bulk*, da ref. [17]

3.2 Modelos de Confinamento Quântico

O modelo simples de aproximação de massa efetiva é o modelo de confinamento quântico mais usado na literatura em análises dos resultados experimentais obtidos em pontos quânticos (veja artigo de revisão de Woggon e Gaponenko [1]). Apesar de não explicar bem todas as transições ópticas observadas esse modelo continua sendo usado por vários autores devido à simplicidade da expressão para as energias de confinamento no caso de confinamento forte [18]. Em trabalhos anteriores [9, 10], desenvolvidos em nosso grupo, mostrou-se que o modelo mais completo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$, que considera mistura entre as várias bandas de elétrons e buracos, explica melhor os resultados experimentais. Na discussão dos nossos resultados experimentais fazemos uma comparação das transições obtidas pelos dois modelos. Assim, apresentamos na seção 3.2.1 os aspectos principais do modelo de aproximação de massa efetiva, e na seção 3.2.2 revisamos o modelo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ já apresentado na tese de doutorado de Carlos R. M. de Oliveira [10].

3.2.1 Aproximação de Massa Efetiva

Consideramos aqui o caso de uma partícula (elétron ou buraco) em um potencial de confinamento esférico, infinito. O potencial cristalino é descrito de maneira simplificada pelas massas efetivas, e as bandas são consideradas independentes. No caso de confinamento forte, quando as energias cinéticas dos elétrons e buracos são bem maiores que a energia de atração coulombiana entre os mesmos, o Hamiltoniano é dado por:

$$H = \frac{p^2}{2m_i} + U_{esf}, \quad (3.3)$$

onde U_{esf} é o potencial de confinamento esférico, infinito, e m_i a massa efetiva do elétron ou buraco.

Nesse caso a função de onda é dada por:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \mathcal{F}_{n,l,m}(\mathbf{r})u(\mathbf{r}), \quad (3.4)$$

sendo $u(\mathbf{r})$ a função de Bloch e $\mathcal{F}_{n,l,m}(\mathbf{r})$ uma função envelope:

$$\mathcal{F}_{n,l,m}(\mathbf{r}) = j_l(k_{n,l}r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (3.5)$$

onde j_l são as funções esféricas de Bessel e $Y_{l,m}$ os harmônicos esféricos. A simetria da função de onda é dada pelo número quântico l .

Como consideramos o potencial de confinamento infinito temos a condição de contorno de que a função de onda se anula na superfície do ponto quântico ($r = a$). Essa condição deve ser satisfeita pela parte radial da função envelope:

$$j_l(k_{n,l}a) = 0. \quad (3.6)$$

Assim devemos ter $k_{n,l}a = \chi_{n,l}$ onde $\chi_{n,l}$ são as raízes da função esférica de Bessel. As primeiras raízes são $\chi_{1,0} = \pi$, $\chi_{1,1} = 4.4934$, $\chi_{1,2} = 5.7635$, $\chi_{2,0} = 2\pi$, $\chi_{2,1} = 7.7253$. Os estados são normalmente identificados pelo número quântico l como S , P , D , e pela ordem da raiz n com a notação: nS_i , nP_i , nD_i , etc, onde o índice i refere-se a elétrons e buracos.

As energias de confinamento (medidas do topo de cada banda, de elétrons ou de buracos e consideradas positivas) são dadas por:

$$E_{n,l}^i = \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2m_i a^2} \quad (3.7)$$

onde m_i é a massa efetiva do elétron ou buraco.

E as energias de transições ópticas são:

$$E_{n,l}^t = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2m_e a^2} + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2m_b a^2} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2\mu a^2}, \quad (3.8)$$

onde m_b é a massa efetiva dos buracos pesados (hh) ou dos buracos leves (lh), e μ a massa reduzida.

As regras de seleção para transições ópticas são obtidas da expressão para a força do oscilador, na aproximação de dipolo elétrico:

$$\langle \Psi_{fin} | q\mathbf{r} \cdot \mathbf{E} | \Psi_{ini} \rangle, \quad (3.9)$$

substituindo a expressão para a função de onda (eq. 3.4) temos:

$$\langle \mathcal{F}_{n',l',m'}(\mathbf{r}) u'(\mathbf{r}) | q\mathbf{r} \cdot \mathbf{E} | \mathcal{F}_{n,l,m}(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}) \rangle, \quad (3.10)$$

e como a função envelope varia lentamente podemos escrever:

$$\langle \mathcal{F}_{n',l',m'}(\mathbf{r}) | \mathcal{F}_{n,l,m}(\mathbf{r}) \rangle \langle u'(\mathbf{r}) | q\mathbf{r} \cdot \mathbf{E} | u(\mathbf{r}) \rangle. \quad (3.11)$$

Assim temos que, neste modelo as transições ópticas permitidas por dipolo elétrico, ocorrem entre os estados que preservam n e l , ou seja $\Delta n = 0$ e $\Delta l = 0$. A figura 3.4 mostra esquematicamente as transições ópticas permitidas.

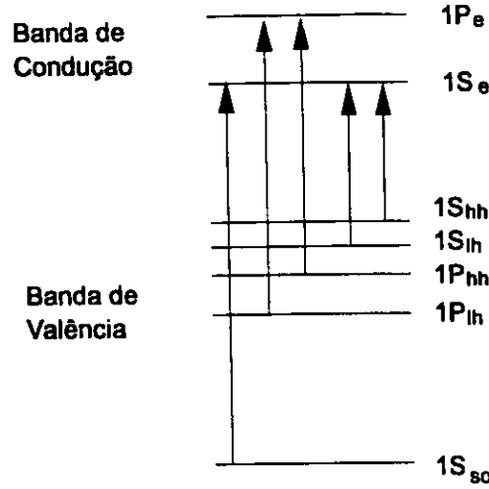


Figura 3.4: Diagrama esquemático das transições ópticas permitidas no modelo de aproximação de massa efetiva.

3.2.2 Modelo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ Esférico

Esse modelo baseia-se no modelo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ como descrito por Kane [19] para semicondutores *bulk*. Seguimos aqui o formalismo desenvolvido por Vahala e Sercel[20, 21] para aplicar as condições de contorno esféricas. Por isso denominamos o modelo de $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ esférico.

No caso de semicondutores *Bulk* a função de onda é:

$$\Psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u(\mathbf{r}) \quad (3.12)$$

No modelo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ esférico a função de onda tem a forma:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \mathcal{F}_L(\mathbf{R})u(\mathbf{r}) \quad (3.13)$$

onde $\mathcal{F}_L(\vec{R})$ é a função envelope com simetria esférica. Essa função substitui a função de onda plana no caso do *Bulk*:

Nesse caso, o vetor \mathbf{r} representa uma posição qualquer em uma célula unitária e o vetor \mathbf{R} varre várias células unitárias. Podemos imaginar o sistema como um sistema de duas partículas, uma partícula “envelope” e uma partícula “Bloch”, nos respectivos espaços envelope e de Bloch com momento angular \mathbf{L} e \mathbf{J} . Os dois espaços são acoplados através da energia cinética das partículas, $T = \mathbf{p}^2/2m_o$ onde $\mathbf{p} = \mathbf{p}_{Bloch} + \mathbf{p}_{envelope}$

Podemos reescrever o Hamiltoniano do sistema em função destes dois subespaços, na forma:

$$H = \frac{p_r^2}{2m_o} + \frac{p_R^2}{2m_o} + \frac{\mathbf{p}_r \cdot \mathbf{p}_R}{m_o} + V(\mathbf{r}) + U_{esf} + \frac{\hbar}{4m_o^2c^2}(\nabla V \times \mathbf{p}_r) \cdot \sigma, \quad (3.14)$$

onde $V(\mathbf{r})$ é o potencial cristalino, U_{esf} é o potencial de confinamento esférico, e o último termo é devido a interação spin-órbita. O termo com $\mathbf{p}_r \cdot \mathbf{p}_R$ reduz-se ao termo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ da teoria de Kane, para o Hamiltoniano representado na base das funções de Bloch.

Para obtermos as auto-energias e auto-estados do Hamiltoniano precisamos encontrar uma base na qual o Hamiltoniano seja diagonal. Notamos que o Hamiltoniano comuta com o momento angular total \mathbf{F} definido como $\mathbf{F} = \mathbf{L}_R + \mathbf{J}$, onde $\mathbf{J} = \mathbf{L}_r + \mathbf{S}$. Então, podemos representar o Hamiltoniano na base formada pelo momentum angular \mathbf{F} . Da soma de momentos temos para o módulo de F :

$$F = \begin{cases} l_R + j \\ |l_R - j| \end{cases} \quad (3.15)$$

A tabela 3.3 mostra os valores de F para as bandas de condução e de valência, considerando l_R de 0 até 3.

	$l_R=0$	$l_R=1$	$l_R=2$	$l_R=3$
$j=1/2$ $l_r=0$ condução	1/2	1/2	3/2	5/2
$j=1/2$ $l_r=1$ split-off	1/2	3/2	5/2	7/2
$j=3/2$ $l_r=1$ valência	3/2	1/2	3/2	5/2
		5/2	7/2	9/2

Tabela 3.3: Valores possíveis de F para l_R de 0 à 3.

Vahala e Sercel [20] mostraram que os elementos de matriz do Hamiltoniano na representação \mathbf{F} podem ser obtidos dos elementos de matriz na representação de Kane [22] através de uma transformação unitária. A função envelope nesse modelo esférico é:

$$\mathcal{F}_L(\rho, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} i^{l_R} h_{l_R}(k\rho) Y_{l_R}(\theta, \phi), \quad (3.16)$$

onde h_{l_R} são as funções esféricas de Hankel e Y_{l_R} são os harmônicos esféricos. As funções envelope formam um conjunto completo no espaço envelope [21]. Note que a paridade da função de onda total é dada por $l_r + l_R$, então o Hamiltoniano fica diagonal por blocos, com funções nos subespaços $F = 1/2$ e $F = 3/2$ dados pelas combinações lineares:

$$F = \frac{1}{2} \begin{cases} \text{par} & \rightarrow |\frac{1}{2}, 0\rangle_c + |\frac{1}{2}, 1\rangle_{so} + |\frac{3}{2}, 1\rangle_v \\ \text{ímpar} & \rightarrow |\frac{1}{2}, 1\rangle_c + |\frac{1}{2}, 0\rangle_{so} + |\frac{3}{2}, 2\rangle_v \end{cases} \quad (3.17)$$

$$F = \frac{3}{2} \begin{cases} \text{par} & \rightarrow |\frac{1}{2}, 2\rangle_c + |\frac{1}{2}, 1\rangle_{so} + |\frac{3}{2}, 1\rangle_v + |\frac{3}{2}, 3\rangle_v \\ \text{ímpar} & \rightarrow |\frac{1}{2}, 1\rangle_c + |\frac{1}{2}, 2\rangle_{so} + |\frac{3}{2}, 0\rangle_v + |\frac{3}{2}, 2\rangle_v \end{cases} \quad (3.18)$$

No subespaço $F = 1/2$ temos dois blocos 3×3 , um para estados pares e outro para estados ímpares. Analogamente temos dois blocos 4×4 para $F = 3/2$, e assim sucessivamente para valores maiores de F . Diagonalizando analiticamente essas matrizes para os casos $F = 1/2$ e $F = 3/2$ (veja apêndice B, da ref. [10]) obtém-se os níveis de energia para elétrons e buracos. Os níveis de energia são obtidos das relações de dispersão:

$$E_e = E_g + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_0} \left[1 + \frac{E_p}{3} \left(\frac{2}{E_e} + \frac{1}{E_e + \Delta} \right) \right], \quad (3.19)$$

$$E_{lh} = \frac{\hbar^2 k_{lh}^2}{2m_0} \left[\frac{2E_p}{3(E_{lh} - E_g)} - (\gamma_1 + 2\gamma_2) \right], \quad (3.20)$$

$$E_{so} = \frac{\hbar^2 k_{so}^2}{2m_0} \left[\frac{E_p}{3(E_{so} - E_g)} - \gamma_1 \right], \quad (3.21)$$

$$E_{hh} = -(\gamma_1 - 2\gamma_2) \frac{\hbar^2 k_{hh}^2}{2m_0}, \quad (3.22)$$

Obedecendo às condições de contorno:

$$F = 1/2 \quad (3.23)$$

	<i>Par</i>	<i>Ímpar</i>
ϵ	$j_0(k_e a) = 0$	$j_1(k_e a) = 0$
so	$j_1(k_{so} a) = 0$	$j_0(k_{so} a) = 0$
lh	$j_1(k_{lh} a) = 0$	$j_2(k_{lh} a) = 0$

$$F = 3/2 \quad (3.24)$$

	<i>Par</i>	<i>Ímpar</i>
ϵ	$j_2(k_e a) = 0$	$j_1(k_e a) = 0$
so	$j_1(k_{so} a) = 0$	$j_2(k_{so} a) = 0$

$$F = 3/2 \quad (3.25)$$

$lh + hh$	<i>Par</i>	$9j_1(k_{hh} a)j_3(k_{lh} a) + j_1(k_{lh} a)j_3(k_{hh} a) = 0$
$lh + hh$	<i>Ímpar</i>	$j_0(k_{hh} a)j_2(k_{lh} a) + j_0(k_{lh} a)j_2(k_{hh} a) = 0$

No caso $F = 3/2$, não existem níveis de buracos pesados e buracos leves independentes. As soluções possíveis levam à uma mistura desses níveis nos pontos quânticos [10].

Para obter-se as regras de seleção para transições ópticas, analisamos a expressão para a força do oscilador, na aproximação de dipolo elétrico:

$$\langle \Psi_{fin} | q\mathbf{r} \cdot \mathbf{E} | \Psi_{ini} \rangle. \quad (3.26)$$

O operador momento de dipolo, qr , é ímpar, então as transições ópticas permitidas ocorrem entre estados iniciais e finais com paridades diferentes: *par* para *ímpar* ou *ímpar* para *par*.

A figura 3.5 mostra as energias de transições ópticas em função do raio do ponto quântico. As energias estão apresentadas em função do inverso do raio ao quadrado ($1/a^2$). Note que as linhas são praticamente retas, ou seja as energias podem ser descritas, em uma boa aproximação, como $E_i(a) = A_i/a^2$, onde A_i é a inclinação da reta no gráfico para cada transição. Essa aproximação será usada no cálculo dos espectros de absorção.

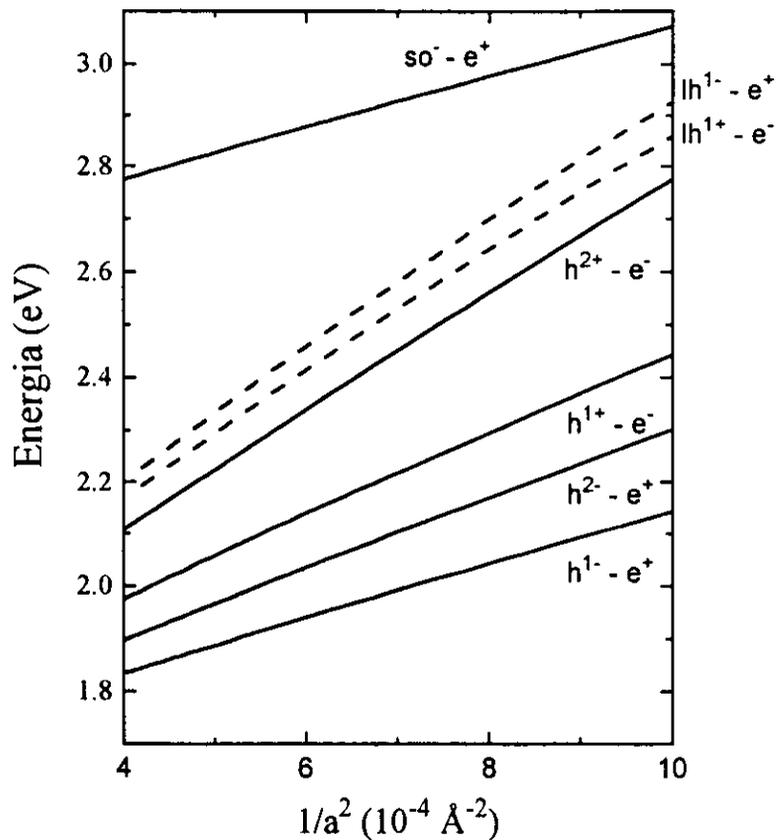


Figura 3.5: Energias de transições ópticas obtidas pelo modelo k-p. As linhas cheias são para as transições de elétrons nos níveis de buracos $hh + lh$ do caso $F = 3/2$, aqui denotados apenas por h , e as linhas pontilhadas dos níveis de buracos leves lh do caso $F = 1/2$. Os índices + e - denotam a paridade dos estados, par e ímpar, respectivamente.

3.3 Cálculo dos Espectros de Absorção Óptica

Nesta seção apresentamos o procedimento usado para simular os espectros de absorção em pontos quânticos.

Primeiro, consideramos o caso de espectros à baixa temperatura, onde podemos desprezar o alargamento homogêneo (devido a interação com fônons). Nesse caso o alargamento é devido à presença de pontos quânticos de tamanhos diferentes. Obtemos esse alargamento não-homogêneo considerando a convolução do espectro de um ponto quântico ideal, de raio a , com uma distribuição Gaussiana de raios. Em seguida, para calcular o espectro à temperatura ambiente, consideramos um alargamento homogêneo. Fazemos a convolução da expressão obtida no primeiro caso, com uma Lorentziana.

O coeficiente de absorção para um ponto quântico ideal, de raio a , é dado por:

$$\alpha_a(E) = \sum_i B_i \delta(E - E_i^t), \quad (3.27)$$

onde B_i é a intensidade de cada transição e o somatório em i varre todas as transições ópticas permitidas, com energias E_i^t . Vimos nas seções 3.2.1 e 3.2.2 que tanto na aproximação de massa efetiva como no método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, podemos escrever essas energias como:

$$\begin{aligned} E_i^t &= E_g + \frac{A_i}{a^2} \\ &= E_g + E_i^c \end{aligned} \quad (3.28)$$

onde o termo E_i^c é a energia de confinamento de elétrons e buracos. então temos:

$$\alpha_a(E) = \sum_i B_i \delta\left(E - E_g - \frac{A_i}{a^2}\right), \quad (3.29)$$

Fazendo a convolução com uma distribuição Gaussiana de raios temos, para cada transição um coeficiente de absorção médio dado por [23]:

$$\bar{\alpha}_i(E) = \frac{1}{a_0^3} \int a^3 \alpha_a(E) P(a) da, \quad (3.30)$$

sendo $P(a)$ a distribuição Gaussiana:

$$P(a) = \frac{1}{D\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(a - a_0)^2}{2D^2}\right], \quad (3.31)$$

onde a_0 é o raio médio e D o desvio padrão: $D = \sqrt{\langle (a - a_0)^2 \rangle}$.

Para resolver a integral em 3.30 precisamos transformar a delta de Dirac em E para uma delta em a . Os detalhes desse cálculo estão apresentados no apêndice A. Obtemos:

$$\bar{\alpha}_i(E) = \frac{(E_i^c)^2}{2\sqrt{2\pi}d(E - E_g)^3} \exp\left[-\left(\sqrt{\frac{E_i^c}{E - E_g}} - 1\right)^2\right], \quad (3.32)$$

onde $d = D/a_0$, é o desvio padrão percentual, e E_i^c as energias de confinamento para um ponto quântico de raio a_0 .

Com essa expressão podemos ajustar o primeiro pico no espectro de absorção, e obter E_1^c , e d . Através do valor ajustado de E_1^c , calculamos o raio médio a_0 usando a primeira energia de transição obtida pelos modelos de aproximação de massa efetiva, ou $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$. Calculamos os demais E_i^c , para o valor de a_0 obtido e assim calculamos o coeficiente de absorção total.

O coeficiente de absorção total é dado pela soma:

$$\bar{\alpha}(E) = \sum_i B_i \bar{\alpha}_i(E). \quad (3.33)$$

Consideramos, agora, o alargamento homogêneo em cada transição óptica fazendo a convolução da expressão 3.32 com uma Lorentziana:

$$\mathcal{L} = \frac{\Gamma}{\pi(E^2 + \Gamma^2)}, \quad (3.34)$$

onde Γ , é a meia-largura à meia-altura. Assim temos, para o coeficiente de absorção:

$$\alpha_h(E) = \sum_i B_i \int \bar{\alpha}_i(E - E') \mathcal{L}(E') dE', \quad (3.35)$$

onde introduzimos o índice h para indicar o alargamento homogêneo. Essa integral foi calculada numericamente. Fizemos um programa onde simulamos o espectro de absorção e comparamos com o espectro experimental.

Capítulo 4

Resultados Experimentais e Discussões

Este capítulo está organizado da seguinte forma. Na seção 4.1 apresentamos e discutimos os resultados de absorção óptica: a sub-seção 4.1.1 mostra os resultados para as amostras crescidas com dois tratamentos térmicos (amostras VCS39 série A) e a sub-seção 4.1.2 mostra os resultados para as amostras crescidas com um tratamento térmico (amostras VCS37). Apresentamos a seguir, na seção 4.2, os resultados de fotoluminescência para as duas series de amostras VCS39 (amostras com dois tratamentos térmicos) e para as amostras VCS37 (amostras crescidas com um tratamento térmico). Na seção 4.3 discutimos os deslocamentos Stokes (Stokes shift) observados na comparação dos resultados de absorção e fotoluminescência.

4.1 Resultados de Absorção Óptica

4.1.1 Amostras com dois Tratamentos Térmicos

Apresentamos na figura 4.1 os espectros de absorção à baixa temperatura (15 K) e à temperatura ambiente (300 K), para as amostras crescidas com dois tratamentos térmicos, amostras VCS39 série A (veja seção 2.3). As linhas cheias mostram os espectros à baixa temperatura e as linhas pontilhadas os espectros à temperatura ambiente. Para ambas temperaturas, observamos um deslocamento dos picos para energias menores à medida que aumenta o tempo de tratamento térmico. Isto indica, como já esperado, que o tamanho dos microcristalitos aumenta à medida que o segundo tempo de tratamento térmico aumenta. Observamos também que para os espectros à baixa temperatura os picos de absorção são mais intensos e têm larguras menores que os picos nos espectros à temperatura ambiente.

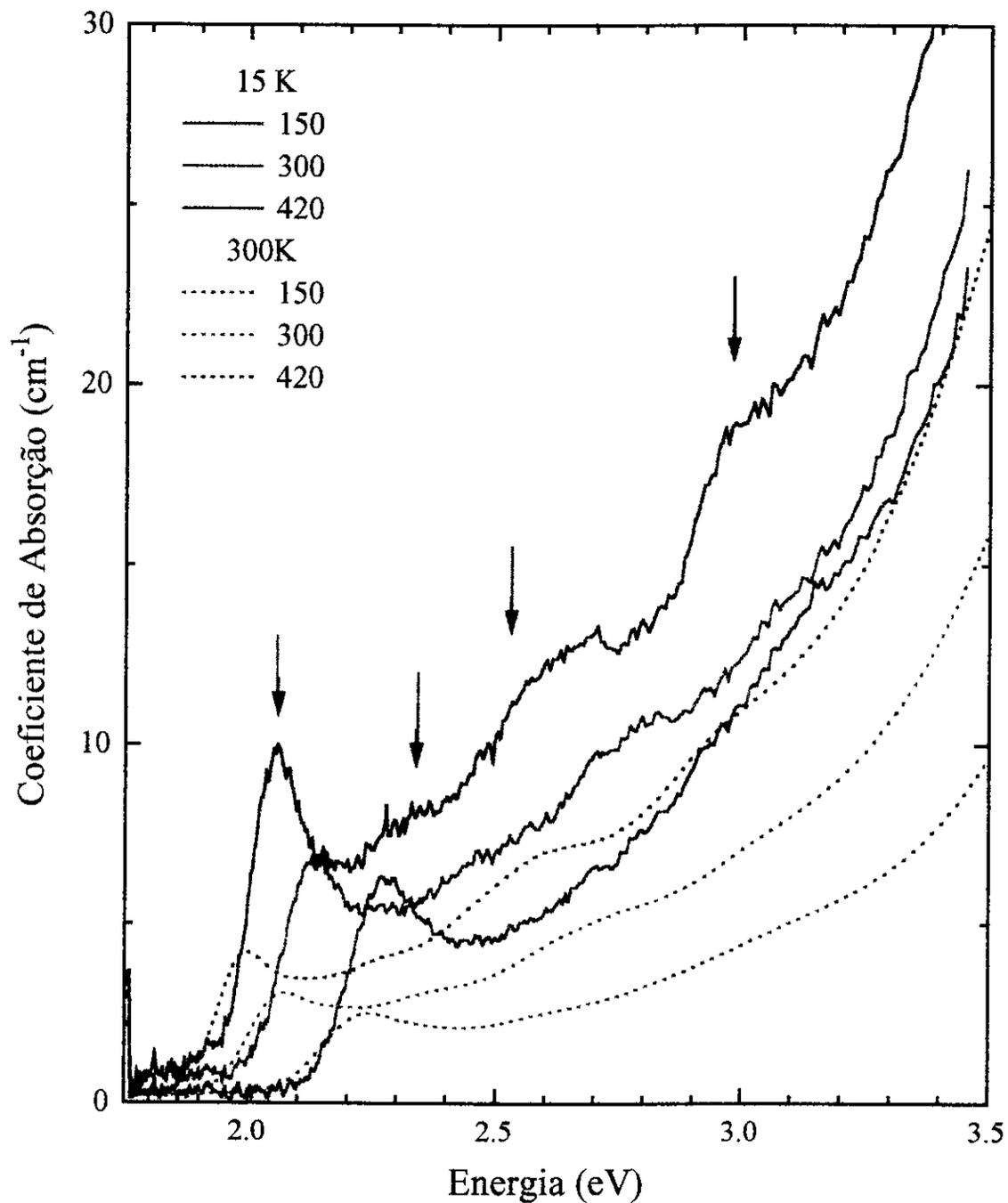


Figura 4.1: Espectro de absorção das amostras com dois tratamentos térmicos, 460 °C por 270 h e 540 °C por 150, 300 e 420 min. As linhas cheias correspondem aos espectros à baixa temperatura e as linhas pontilhadas correspondem aos espectros à temperatura ambiente. As setas verticais representam as energias de transição obtidas pelo modelo de aproximação de massa efetiva.

Inicialmente, consideramos o modelo de aproximação de massa efetiva [18] para calcular o raio médio e as respectivas energias das transições ópticas permitidas. Usamos a energia da primeira transição, correspondente ao pico mais baixo em energia do espectro de absorção, para calcular o raio médio. Com esse raio médio calculamos as energias das transições mais altas permitidas por este modelo. A tabela 4.1 mostra as transições permitidas e os respectivos valores de energia. As setas na figura 4.1 indica essas posições para a amostra de 420 min. Note que os valores obtidos não correspondem muito bem com as posições dos picos observados no espectro, ou seja o modelo de aproximação de massa efetiva não explica completamente os espectros medidos.

Medidas de fotoluminescência de excitação realizados por de Oliveira [9, 10] já demonstraram que esse modelo de aproximação de massa efetiva não obtém todas as transições ópticas medidas para as amostras de pontos quânticos. Foi também mostrado que o modelo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ esférico explica corretamente as energias de transições ópticas medidas. Usaremos esse modelo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ [20, 21] para calcular as energias de transição e ajustar os espectros experimentais.

tempo (min)	150	300	420
$E_{1S_{hh}-1S_e}$ (eV)	2.34	2.14	2.06
$E_{1S_{th}-1S_e}$ (eV)	2.80	2.47	2.34
$E_{1P_{hh}-1P_e}$ (eV)	3.10	2.69	2.53
$E_{1S_{so}-1S_e}$ (eV)	3.26	3.06	2.98
Raio (Å)	26.5	31.1	33.8

Tabela 4.1: Energia das transições permitidas pelo modelo de aproximação de massa efetiva para as amostras de 150, 300 e 420 min à baixa temperatura.

Alargamento não-Homogêneo e Homogêneo e à 300 K

Para ajustar os espectros de absorção nós usamos o método descrito na seção 3.3. Iniciamos o ajuste com os espectros à baixa temperatura. Calculamos o raio médio do ponto quântico para cada amostra considerando a energia do primeiro pico no espectro e a primeira energia de transição obtida pelo modelo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ esférico. Calculamos a seguir o alargamento devido a distribuição de tamanho dos pontos quânticos através da expressão 3.32. Essa simulação para o primeiro pico de absorção está mostrada na figura 4.2. Os valores de d (desvio padrão percentual da distribuição de tamanho), as energias de confinamento e os valores de raios médios obtidos estão listados na tabela 4.2. Consideramos esses valores de d e ajustamos os espectros à temperatura ambiente, para obter os valores de alargamento homogêneo (Γ_h). Estes ajustes estão também apresentados na figura 4.2 e valores de Γ_h

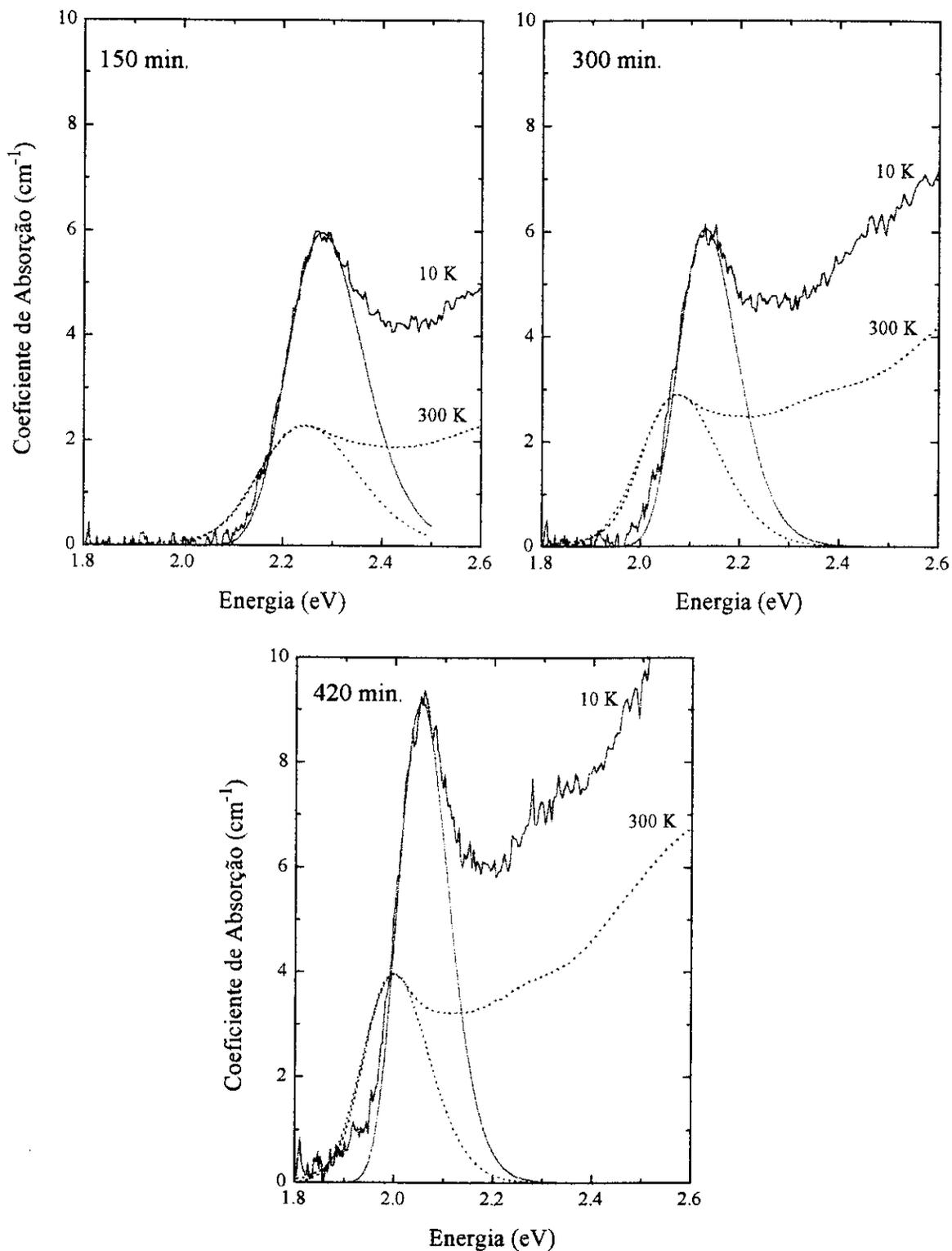


Figura 4.2: Espectros de absorção medidos (curvas azuis) e calculados (curvas vermelhas) para a primeira transição óptica, para as amostras de 150, 300 e 420 min. As curvas cheias são para os espectros à baixa temperatura, e as curvas pontilhadas para os espectros à temperatura ambiente.

estão listados na tabela 4.2. Calculamos também a largura em energia correspondente ao desvio padrão dos raios (alargamento não homogêneo, Γ_{ih}), considerando as energias obtidas pelo modelo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ esférico. Estes valores estão listados na tabela 4.2.

Amostra	Raio (Å)	E_1^c (meV)	d (%)	Γ_{ih} (meV)	Γ_h -300 K (meV)
150 min	27.5	690	5.8	66.5	42
300 min	31.5	539	5.8	52.1	38
420 min	34.2	465	5.8	46.4	28

Tabela 4.2: Larguras não-homogêneas (Γ_{ih}) e homogêneas à 300 K (Γ_h) para as amostras com dois tratamentos térmicos, amostras VSC39-série A.

A largura da distribuição de tamanhos (desvio padrão de 5.8 %) obtida para estas amostras é bem pequena. As menores larguras apresentadas na literatura [24-26] estão em torno de 4 %.

Note que o alargamento homogêneo diminui a medida que aumenta o raio médio dos pontos quânticos. Esse alargamento é diretamente proporcional ao acoplamento elétron-fônon, o que indica que este acoplamento também diminui a medida que aumenta o raio médio dos pontos quânticos. Medidas de espalhamento Raman em pontos quânticos de CdS e CdTe [13, 27] indicam que o acoplamento elétron-fônon longitudinal óptico (LO) aumenta a medida que aumenta o raio médio dos pontos quânticos, enquanto que medidas de espalhamento Raman para amostras de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ indicam que este acoplamento diminui com o aumento do raio do ponto quântico [28]. Entretanto estes resultados de espalhamento Raman medem apenas a interação Fröhlich para fônons LO. Nestes nanocristais temos também fônons ópticos de superfície [13] que provavelmente influenciam o alargamento homogêneo medido nos espectros de absorção. Além disso, a interação com os fônons acústicos via interação potencial deformação deve também ser levada em consideração.

Com o raio médio obtido do ajuste do primeiro pico de absorção calculamos as demais energias de transições E_i^c através do modelo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$. Calculamos assim o coeficiente de absorção total, considerando para todas as transições o mesmo valor de d . Para comparar o espectro calculado com o espectro experimental ajustamos os valores da constante multiplicativa B_i (veja expressão 3.35 do capítulo 3). Além disso, foi preciso somar ao espectro calculado uma curva crescente para altas energias. Esse *background* é em parte devido a absorção da matriz vítrea e provavelmente também devido a contribuições de transições de mais altas energias não consideradas em nosso modelo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$.

A figura 4.3 mostra os espectros experimentais (curvas em azul) e calculados (curvas em vermelho) para as amostras de 150, 300 e 420 min à baixa temperatura. A curva

preta é um exemplo da curva de *background* somada ao espectro calculado. Note que obtemos um ajuste muito bom dos espectros experimentais considerando as posições em energia obtidas do modelo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$. Os únicos parâmetros ajustáveis são as intensidades de cada transição.

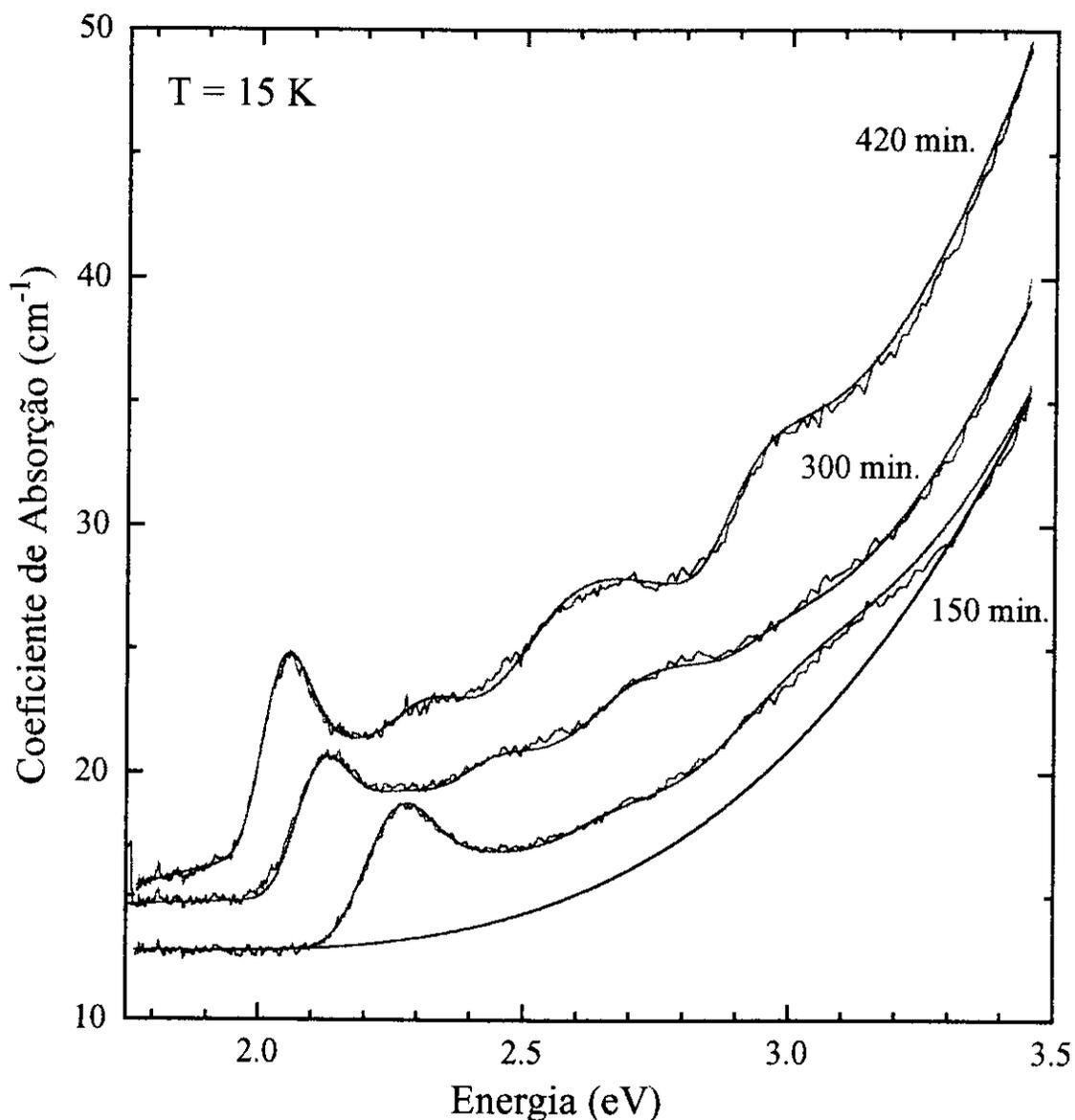


Figura 4.3: Espectro de absorção à baixa temperatura, calculados (curvas em azul) e medidos (curvas em vermelho) para as amostras de 150, 300 e 420 min. A curva em preto mostra um exemplo de curva usada para obter a subida do espectro em altas energias.

4.1.2 Amostras com um Tratamento Térmico

A figura 4.4 mostra os espectros de absorção à baixa temperatura (15 K) e à temperatura ambiente (300 K), para as amostras crescidas com um tratamentos térmico, amostras VCS37. As linhas cheias mostram os espectros à baixa temperatura e as linhas pontilhadas os espectros à temperatura ambiente. Analogamente às amostras com dois tratamentos térmico, observamos um deslocamento dos picos para energias menores, à medida que aumenta o tempo de tratamento térmico. Também, para os espectros à baixa temperatura os picos de absorção são mais intensos e têm larguras menores que os picos nos espectros à temperatura ambiente. Entretanto para essas amostras os picos são todos bem mais largos que os respectivos picos nos espectros para as amostras com dois tratamentos térmicos. Isto indica, que estas amostras com apenas um tratamento térmico apresentam distribuições de tamanho mais largas que as amostras crescidas com dois tratamentos.

Fizemos os ajustes destes espectros seguindo o mesmo procedimento já discutido para o caso das amostras com dois tratamentos. Os espectros calculados para o primeiro pico estão apresentados na figura 4.5 e os parâmetros obtidos estão listados na tabela 4.3. Neste caso, o ajuste é um pouco pior. O primeiro pico apresenta um alargamento bastante assimétrico na região de baixas energias, que não pode ser ajustado considerando a distribuição de tamanhos como gaussiana. Para essas amostras como o tempo de tratamento térmico é alto (560 °C), o crescimento é mais rápido e possivelmente as amostras já estão apresentando efeitos de coalescência. Note que as larguras obtidas para as distribuições de tamanho são bem maiores que as obtidas para as amostras com dois tratamentos térmicos.

Amostra	Raio (Å)	E_1^c (meV)	d (%)	Γ_{ih} (meV)	Γ_h -300 K (meV)
22 min	27.2	705	8.5	100	55
32 min	28.5	647	10.3	112	50
60 min	29.1	625	15.0	141	45

Tabela 4.3: Larguras não-homogêneas (Γ_{ih}) e homogêneas (Γ_h) à 300 K para as amostras com um tratamento térmico em 560 °C por 22, 32 e 60 min.

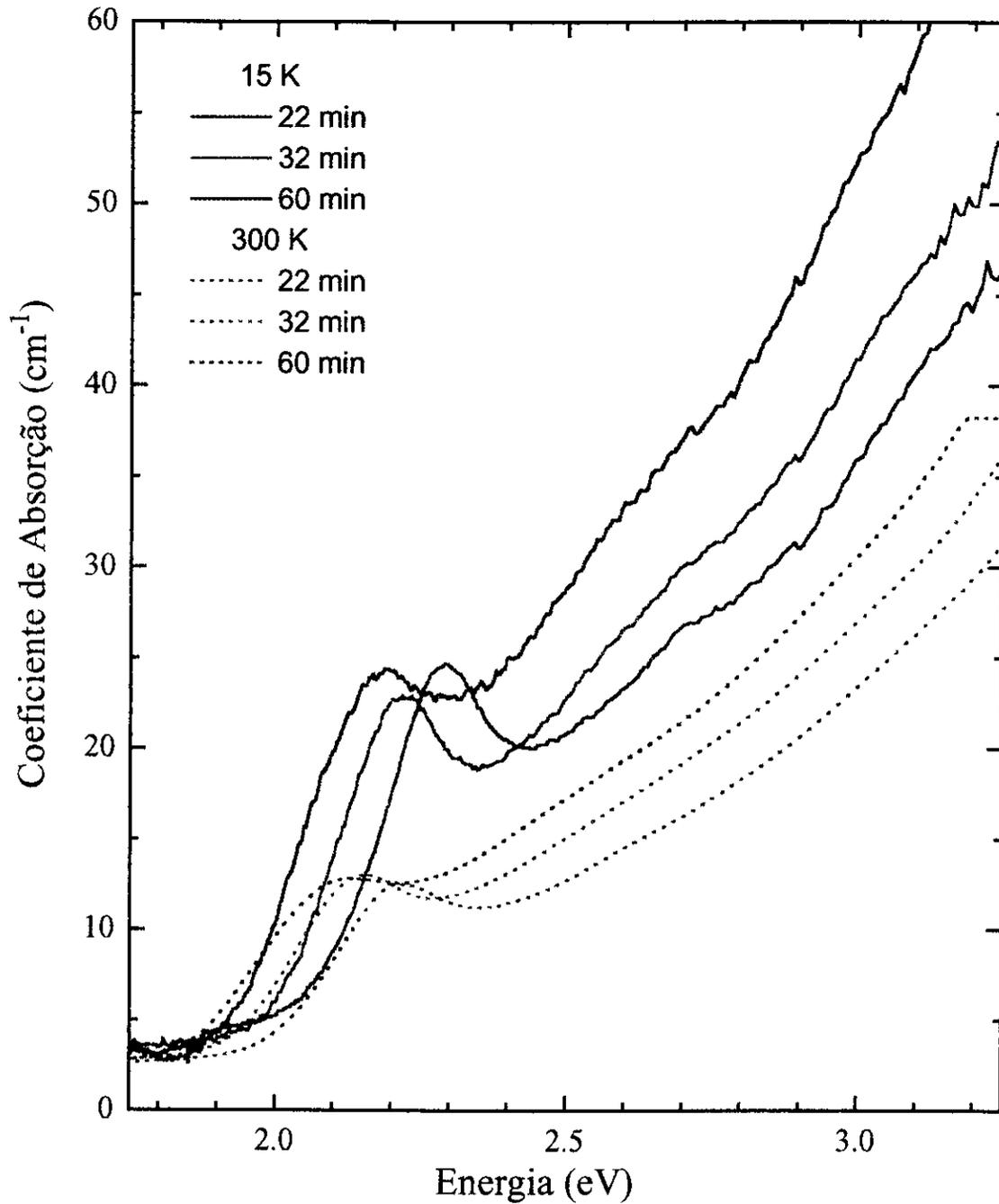


Figura 4.4: Espectros de absorção para as amostras com tratamento 560 °C por 22, 32 e 60 min. As linhas cheias correspondem aos espectros à baixa temperatura e as linhas pontilhadas aos espectros à temperatura ambiente.

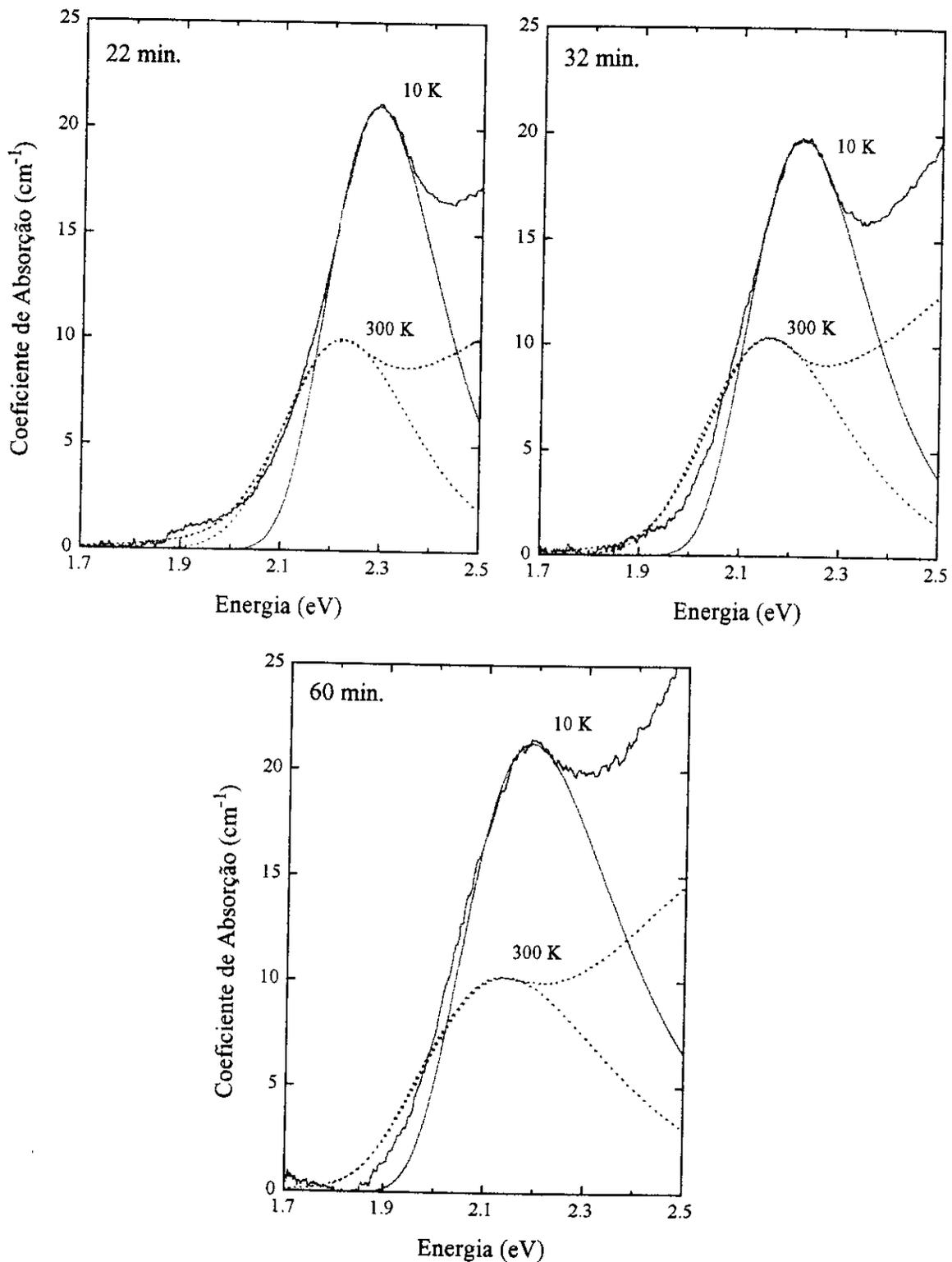


Figura 4.5: Espectros de absorção medidos (curvas azuis) e calculados (curvas vermelhas) para a primeira transição óptica, para as amostras de 22, 32 e 60 min. As curvas cheias são para os espectros à baixa temperatura, e as curvas pontilhadas para os espectros à temperatura ambiente.

4.2 Resultados de Fotoluminescência

Nesta seção apresentamos e discutimos os espectros de fotoluminescência medidos à baixa temperatura (2 K). Mostramos os resultados obtidos para as três séries de amostras, amostras com dois tratamentos térmicos, VCS39 séries A e B, e as amostras com um tratamento térmico, VCS37 (veja seção 2.3).

4.2.1 Amostras com dois Tratamentos Térmicos

A figura 4.6 mostra os espectros de fotoluminescência para as amostras VSC39-série A (tratamento em 460 °C por 270 h, e em 540 °C por 150, 300 e 420 min). Estas são as mesmas amostras usadas nos estudo de absorção óptica. Apresentamos os espectros normalizados pela intensidade do pico. Os picos de energia estão em 2.18, 2.06 e 2.0 eV para as amostras de 150, 300 e 420 min, respectivamente. Para a amostra de 150 min observamos também uma banda larga com energia mais baixa que o pico principal.

Apresentamos na figura 4.7 estes espectros de fotoluminescência (linhas cheias) junto com os espectros de absorção à baixa temperatura (linhas pontilhadas). Os espectros de fotoluminescência foram normalizados pela intensidade do primeiro pico de absorção para cada amostra. Note que os picos de fotoluminescência estão sempre em energias menores que os picos de absorção. Note também que a diferença em energia entres estes picos, o deslocamento Stokes (*Stokes shift*), aumenta para as amostras de raios menores. Discutiremos essa dependência do deslocamento Stokes na seção 4.3.

Fizemos medidas de fotoluminescência em função da potência do laser de excitação para tentar entender a origem dos picos. Mostramos na figura 4.8 os espectros para as amostras de 150 e 300 min. As curvas em azul são para a potência de 20 mW e as curvas em vermelho para a potência de 4 mW. As curvas em violeta são as mesmas curvas de 4 mW normalizadas para a intensidade do pico principal nas curvas de 20 mW. Note que os espectros são praticamente idênticos. Não há nenhuma saturação da intensidade para a banda de baixa energia para a amostra de 150 min. A amostra de 420 min apresenta o mesmo comportamento. Este comportamento indica que esta banda não está relacionada com níveis de *traps*. Esta banda foi atribuída à fotoluminescência devido a íons de Cd e Te na matriz vítrea, ou seja íons que ainda não foram incorporados nos nanocristais [11]. Esta interpretação é consistente com a ausência desta banda nas amostras de 300 e 400 min. Nestas amostras, com nanocristais de raios maiores, a maior parte dos íons já devem ter sido incorporados nos nanocristais.

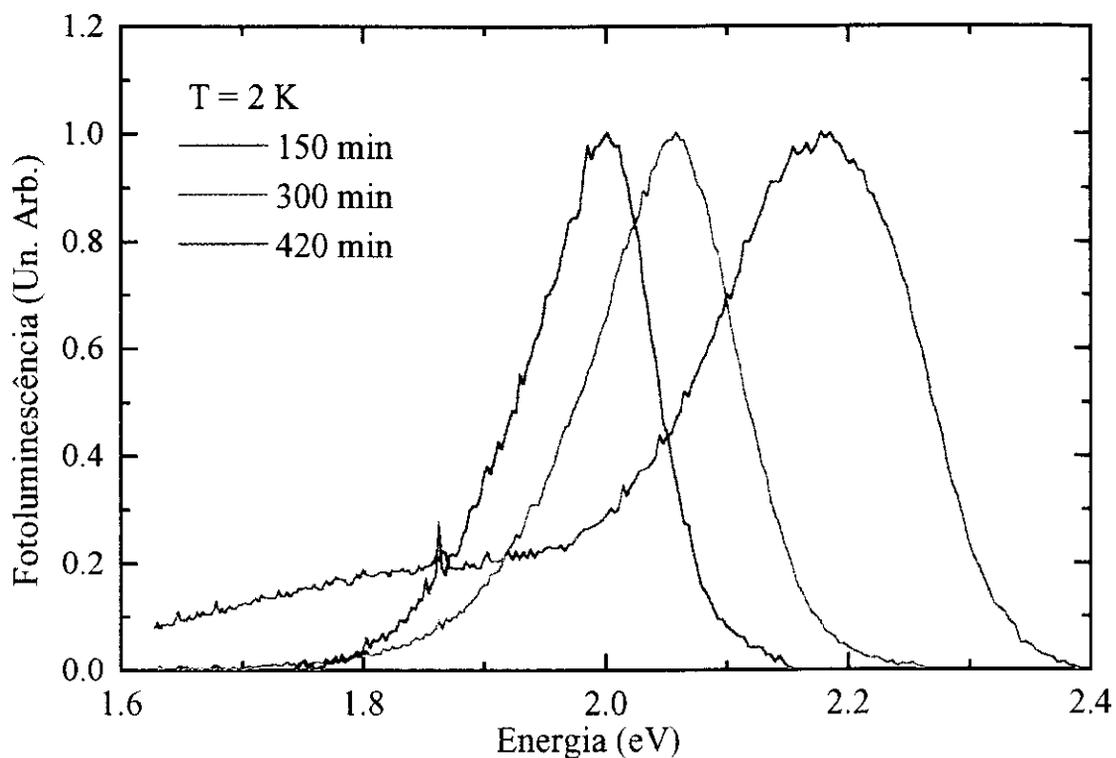


Figura 4.6: Espectros de fotoluminescência para as amostras com dois tratamentos térmicos, VCS39-série A (460 °C por 270 h e 540 °C por 150, 300 e 420 min).

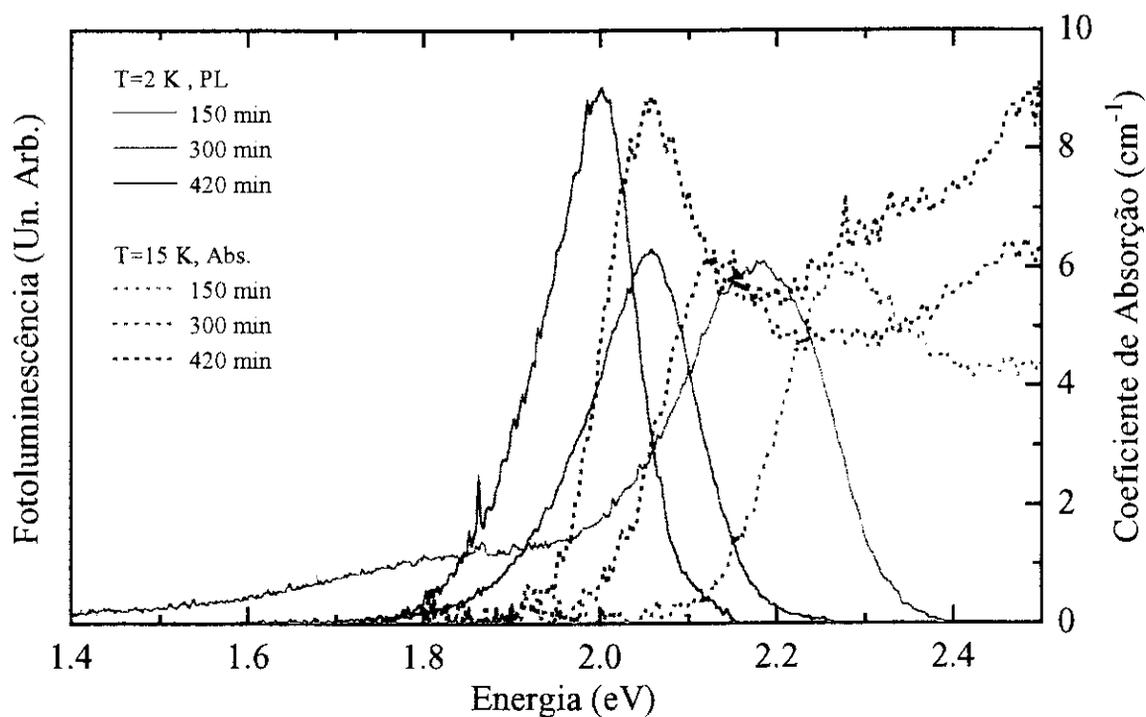


Figura 4.7: Espectros de absorção (curvas pontilhadas) e fotoluminescência (curvas cheias) para as amostras VCS39-série A, medidos à baixa temperatura.

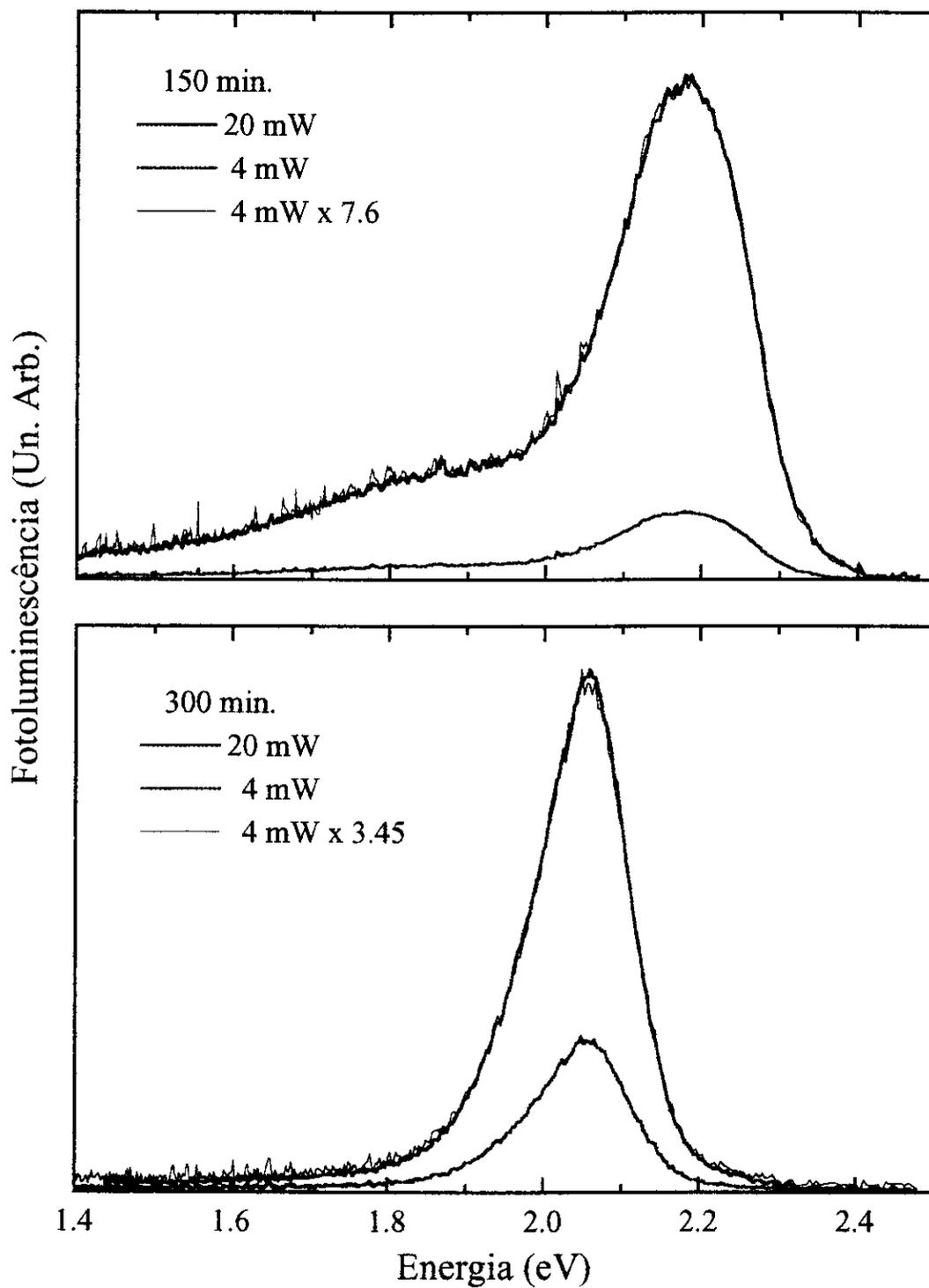


Figura 4.8: Fotoluminescência em função da potência de excitação para as amostras de 150 e 300 min, amostras VCS39-série A. As curvas em azul são para a potência de 20 mW e as curvas em vermelho para a potência de 4 mW. As curvas em violeta são as mesmas curvas de 4 mW normalizadas para a intensidade do pico principal nas curvas de 20 mW.

A figura 4.9 mostra os espectros de fotoluminescência para as amostras VCS39-série B (tratamento em 490 °C por 60 h e 540 °C por 150, 300, 540 e 660 min). Os espectros estão normalizados pela intensidade do pico. Os picos de energia estão em 2.15, 2.08, 1.99 e 1.99 eV para as amostras de 150, 300, 540 e 660 min, respectivamente. Para esta série de amostras a banda de mais baixa energia não foi observada. Note que para as amostras de 540 e 660 min os picos estão centrados na mesma energia, porém o pico para a amostra de 660 min é um pouco mais largo. Este comportamento é característico da fase de crescimento competitivo dos nanocristais, ou fase de coalescência. Os microcristalitos de raios maiores crescem em detrimento dos de raios menores, e a largura da distribuição de tamanho aumenta.

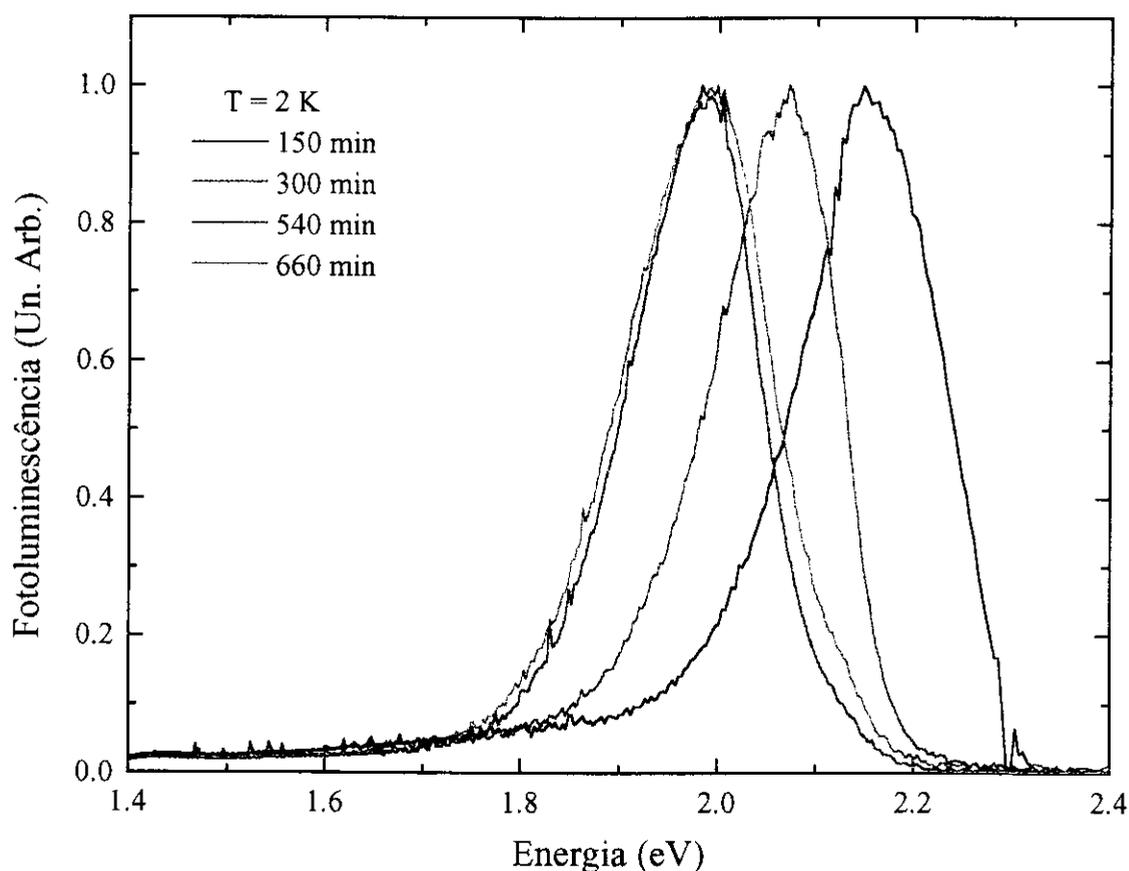


Figura 4.9: Espectros de fotoluminescência para as amostras com dois tratamentos térmicos em 490 °C por 60 h e em 540 °C por 150, 300, 540 e 660 min.

4.2.2 Amostras com um Tratamento Térmico

Mostramos na figura 4.10 os espectros de fotoluminescência para as amostras com um tratamento térmico, amostras VCS37 (tratamento em 560 °C por 22, 32 e 60 min). Os espectros apresentam dois picos e estão normalizados pela intensidade do pico de mais baixa energia. A queda rápida em 1.4 eV é devido à resposta da fotomultiplicadora. Para estas amostras o pico mais intenso é bastante baixo em energia quando comparado com os picos de absorção. Os espectros de absorção estão mostrados pelas curvas pontilhadas na figura 4.10.

A intensidade do pico de mais baixa energia satura à medida que aumentamos a potência de excitação do laser. Porém, mesmo para a maior potência medida (20 mW, que são as curvas mostradas na figura 4.10) a intensidade do pico próximo ao pico de absorção ainda é muito pequena. Atribuímos o pico de mais baixa energia à luminescência devido a *traps*. Neste caso não foi possível medir com precisão os deslocamentos Stokes.

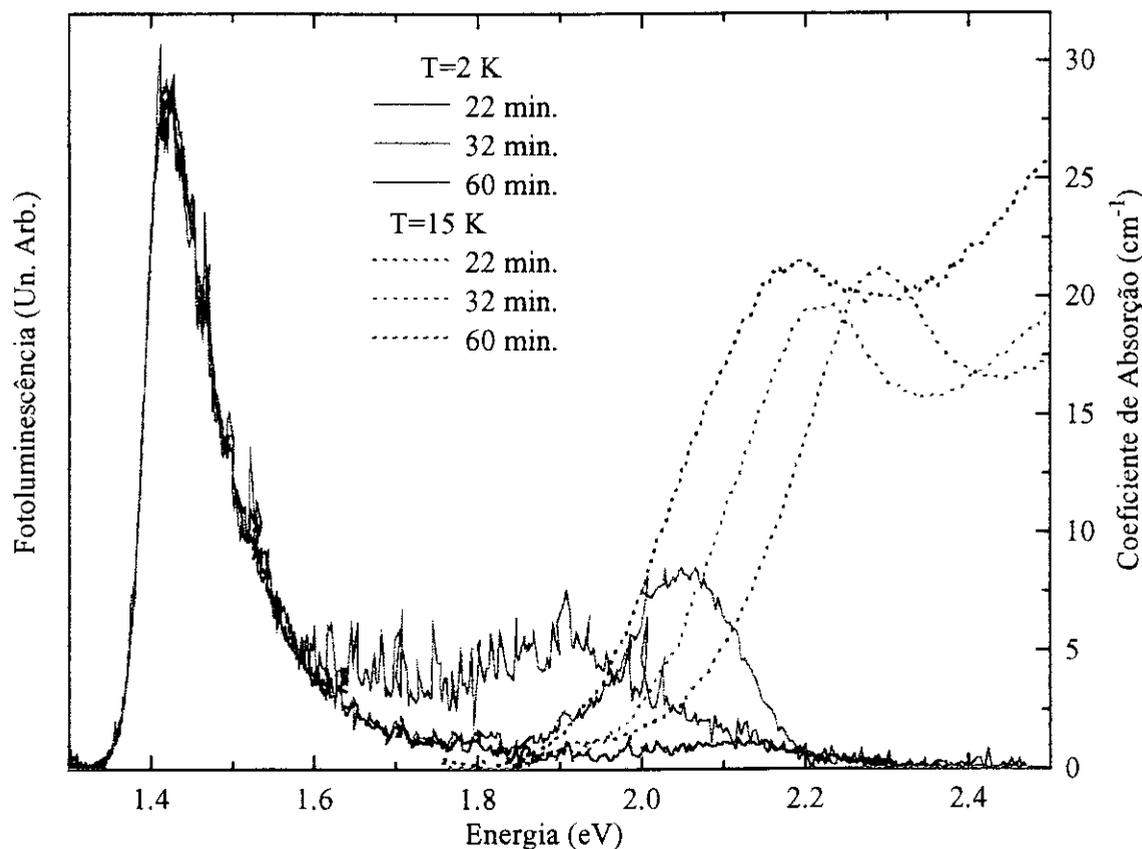


Figura 4.10: Espectros de fotoluminescência (curvas cheias) para as amostras com um tratamento térmico, amostras VCS37 (560 °C por 22, 32 e 60 min). As curvas pontilhadas mostram os espectros de absorção.

4.3 Deslocamentos Stokes

Nesta seção discutimos a dependência do deslocamento Stokes com o raio do ponto quântico. A Tabela 4.4 mostra os valores medidos através dos espectros de absorção e fotoluminescência para as amostras de 150, 300 e 420 min da série A. Como já mencionado, o deslocamento Stokes diminui à medida que aumenta o Raio do ponto quântico.

Amostra	Raio (Å)	ΔE (meV)
150 min	27.5	138
300 min	31.5	110
420 min	34.2	85

Tabela 4.4: Deslocamentos Stokes (ΔE) para as amostras de 150, 300 e 420 min, amostras VCS39-série A.

Os espectros de absorção de pontos quânticos são bem explicados pelos modelos de confinamento quântico, entretanto a natureza dos estados dos quais os elétrons e buracos se recombinam ainda é essencialmente desconhecida. A maioria dos trabalhos na literatura [1] atribuem a luminescência (próxima ao pico de absorção) à recombinação de elétrons e buracos em estados ligados à defeitos ou impurezas na superfície. Esses estados são em geral denominados de *traps* rasos. Porém, estes estados não foram ainda claramente determinados.

Brus [29] em 1984, estudou os níveis de energia em pontos quânticos considerando os efeitos de interação coulombiana entre elétrons e buracos. Foi considerado também os efeitos de polarização de superfície devido à blindagem da interação coulombiana (efeitos de “carga imagem”). Essa polarização dá origem à níveis de superfície. Como a polarização não é instantânea estes níveis poderiam ser observados nas medidas de fotoluminescência. Entretanto, considerando o potencial infinito na superfície do ponto quântico, Brus obteve estados de polarização de superfície com energias mais altas que os estados de confinamento quântico.

Em 1992, Bányai *et al.* [30] calculou os estados de superfície devido à polarização considerando pontos quânticos com barreiras finitas. Neste caso, os elétrons ficam localizados na superfície, e os níveis de energia são mais baixos que os níveis devido ao confinamento quântico. A separação em energia desses níveis diminui com o aumento do raio dos pontos quânticos. Porém essa separação é pequena, em torno de 7 meV (valor estimado da figura 7 da ref. [30]) para um ponto quântico com raio de 30 Å. Esse valor é bem menor que os deslocamentos Stokes observados, veja tabela 4.4.

Consideramos a seguir, a possibilidade de efeitos de renormalização do *gap* explicarem os deslocamentos Stokes observados. Para pontos quânticos com raios pequenos, a excita-

ção de apenas um par elétron-buraco corresponde a densidades de portadores por unidade de volume bastante altas. Listamos na tabela 4.5 os valores da densidade de pares elétron-buraco para as nossas amostras. Vashishta e Kalia [31] obtiveram uma expressão universal para a diferença de energia devido a renormalização do *gap* em semicondutores *bulk*, dada por (em unidades de rydberg efetivo):

$$\Delta E_{ren} = \frac{a + br_s}{c + dr_s + r_s^2}, \quad (4.1)$$

onde $a = -4.8316$, $b = -5.0879$, $c = 0.0152$ e $d = 3.0426$. O termo r_s é o raio de uma esfera cujo inverso do volume é igual a densidade de pares elétron-buraco (r_s em unidades do raio de Bohr do exciton). Listamos na tabela 4.5 essas energias para as densidades de portadores obtidas para os nossos pontos quânticos. A figura 4.11 mostra a comparação entre os resultados experimentais e calculados. Essas energias aproximam-se mais dos valores experimentais do que as obtidas pelo efeito de polarização da superfície. Devemos ainda lembrar que a expressão acima não leva em consideração os efeitos de confinamento quântico.

Amostra	Raio (Å)	n (10^{18} cm^{-3})	ΔE_{ren} (meV)
150 min	27.5	11.0	50
300 min	31.5	7.4	45
420 min	34.2	5.7	41

Tabela 4.5: Densidade de portadores n , e diferença de energia devido a renormalização do *gap* ΔE_{ren} , em função do raio do ponto quântico.

Ambas as discussões acima apresentam estimativas bastante simplificadas, que sugerem que os efeitos de renormalização do *gap* sejam a contribuição mais importantes para os deslocamentos Stokes observados. Fica claro, no entanto, a necessidade de uma análise teórica mais aprofundada e realista.

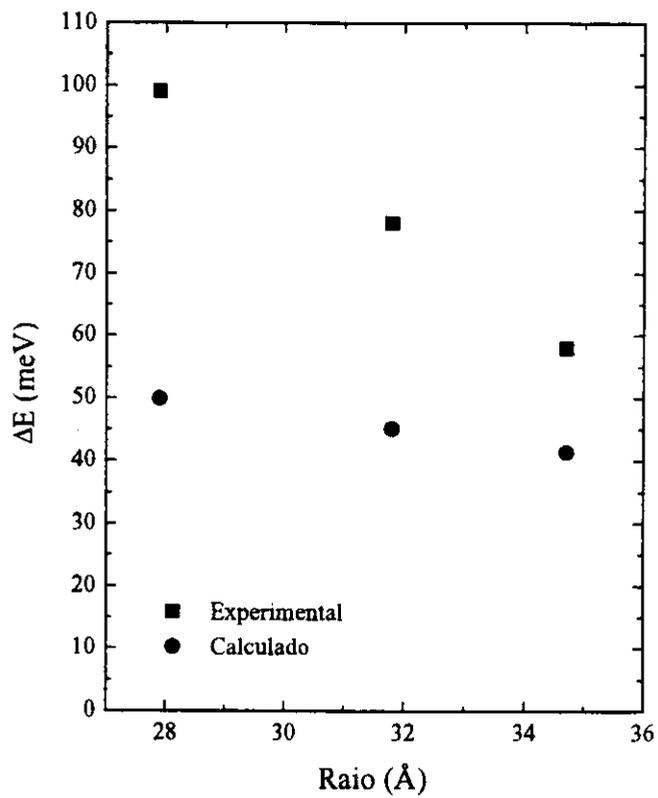


Figura 4.11: Deslocamento Stokes (quadrados) e diferença de energia devido a renormalização do *gap* (círculos), em função do raio do ponto quântico.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Nós apresentamos medidas de absorção óptica e fotoluminescência para amostras de nanocristais de CdTe em vidros dopados. Estudamos três séries de amostras, uma série crescida com um processo de tratamento térmico à temperatura de 560 °C e duas séries crescidas com dois processos de tratamento térmico, o primeiro processo em temperaturas de 460 °C e 490 °C, onde ocorre principalmente a nucleação dos nanocristais, e o segundo à temperatura de 540 °C, quando ocorre principalmente o crescimento dos nanocristais. Os espectros foram medidos com as amostras mantidas à baixa temperatura (2 K e 15 K para fotoluminescência e absorção respectivamente) e à temperatura ambiente (300 K).

Ajustamos os espectros de absorção à baixa temperatura considerando um alargamento dos picos devido a distribuição de tamanho dos pontos quânticos, com uma forma gaussiana. Neste caso consideramos o alargamento homogêneo desprezível. Usando as energias de transições ópticas obtidas através do modelo $k \cdot p$ esférico, obtivemos um bom ajuste dos espectros para as amostras com dois tratamentos térmicos. A largura obtida neste caso (desvio padrão 5,8 %) é comparável com a largura para as melhores amostras apresentadas na literatura (desvio padrão da ordem de 4 %). Para as amostras com um tratamento térmico as larguras são maiores, e além disso as distribuições de tamanho não podem ser muito bem ajustadas pela forma gaussiana.

Ajustamos os espectros de absorção à temperatura ambiente usando o alargamento não homogêneo obtido à baixa temperatura e considerando um alargamento homogêneo com uma forma lorentziana. Obtivemos alargamentos homogêneos que aumentam à medida que diminui o raio dos pontos quânticos. Estes resultados indicam que a interação elétron-fônon aumenta para pontos quânticos com raios menores. Porém, seria necessário medidas mais completas em função da temperatura da amostra para evidenciar melhor essa dependência. Os resultados de espalhamento Raman apresentados na literatura também não são conclusivos à respeito dessa dependência com o tamanho do ponto quântico.

Os resultados de fotoluminescência mostram que as amostras com dois tratamentos térmicos apresentam melhor qualidade óptica que as crescidas com apenas um tratamento. Neste último caso, observamos que a luminescência devido à *traps* profundos domina os espectros. Para as amostras com dois tratamentos térmicos, os espectros apresentam picos bem mais finos e intensos, próximos ao primeiro pico nos espectros de absorção. Observamos que o deslocamento Stokes, medido pela diferença de energia entre os picos de absorção e fotoluminescência, aumenta à medida que diminui o raio dos pontos quânticos. Consideramos as possibilidades de esse comportamento ser explicado por efeitos de renormalização do *gap* e/ou efeitos de polarização da superfície dos pontos quânticos. Entretanto, resultados experimentais para outras séries de amostras e outras temperaturas, em conjunto com análises teóricas mais completas seriam necessários para o entender esses processos.

Apêndice A

Detalhes do Cálculo do Coeficiente de Absorção

Neste apêndice apresentamos o cálculo da integral na equação 3.30:

$$\bar{\alpha}_i(E) = \frac{1}{a_0^3} \int a^3 \alpha_a(E) P(a) da. \quad (\text{A.1})$$

Temos a seguinte propriedade da função delta de Dirac:

$$\delta(f(a)) = \sum_n \frac{\delta(a - a_n)}{\left. \frac{df(a)}{da} \right|_{a_n}} \quad (\text{A.2})$$

onde a_n são as raízes da função $f(a)$. Na expressão de $\alpha_a(E)$ temos a função $\delta(E)$ como:

$$\delta(E) = \delta\left(E - E_g - \frac{A_i}{a^2}\right) \quad (\text{A.3})$$

assim temos:

$$f(a) = E - E_g + \frac{A_i}{a^2}, \quad (\text{A.4})$$

com raízes:

$$a_n = \pm \sqrt{\frac{A_i}{E - E_g}}, \quad (\text{A.5})$$

somente a raiz positiva tem significado físico, uma vez que a é o raio do ponto quântico. A derivada primeira de $f(a)$ é:

$$\frac{df(a)}{da} = \frac{2A_i}{a^3}, \quad (\text{A.6})$$

então:

$$\left. \frac{df(a)}{da} \right|_{a_1} = \frac{2}{\sqrt{A_i}} (E - E_g)^{3/2}, \quad (\text{A.7})$$

e a função $\delta(E)$ fica:

$$\delta(E) = \frac{2}{\sqrt{A_i}} (E - E_g)^{3/2} \delta\left(a - \sqrt{\frac{A_i}{E - E_g}}\right). \quad (\text{A.8})$$

Levando essa expressão na equação A.1 temos:

$$\bar{\alpha}_i(E) = \frac{1}{a_0^3} \int a^3 \frac{2}{\sqrt{A_i}} (E - E_g)^{3/2} \delta \left(a - \sqrt{\frac{A_i}{E - E_g}} \right) \frac{1}{D\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(a - a_0)^2}{2D^2} \right], \quad (\text{A.9})$$

então, lembrando que $\int f(x)\delta(x - x_0)dx = f(x_0)$, obtemos:

$$\bar{\alpha}_i(E) = \frac{(A_i)^2}{2D(a_0)^3\sqrt{2\pi}(E - E_g)^3} \exp \left[-\frac{1}{2D^2} \left(\sqrt{\frac{A_i}{E - E_g}} - a_0 \right)^2 \right]. \quad (\text{A.10})$$

Definindo o desvio padrão percentual, $d = D/a_0$, temos:

$$\bar{\alpha}_i(E) = \frac{(A_i)^2}{2d(a_0)^4\sqrt{2\pi}(E - E_g)^3} \exp \left[-\frac{1}{2d^2} \left(\sqrt{\frac{A_i/a_0^2}{E - E_g}} - 1 \right)^2 \right]. \quad (\text{A.11})$$

Usando $E_i^c = A_i/a_0^2$, a energia de confinamento para um ponto quântico de raio a_0 obtemos a expressão apresentada na seção 3.3:

$$\bar{\alpha}_i(E) = \frac{(E_i^c)^2}{2d\sqrt{2\pi}(E - E_g)^3} \exp \left[-\frac{1}{2d^2} \left(\sqrt{\frac{E_i^c}{E - E_g}} - 1 \right)^2 \right]. \quad (\text{A.12})$$

Referências

- [1] U Woggon and S V Gaponenko. Excitons in quantum dots. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 189:285–343, 1995.
- [2] A D Yoffe. Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems. *Adv. Phys.*, 42:173–266, 1993.
- [3] L Bányai and S W Koch. *Semiconductor quantum dots*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1993.
- [4] J A Medeiros Neto, L C Barbosa, C L Cesar, O L Alves, and F Galembeck. Quantum size effects on $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ semiconductor-doped glass. *Appl. Phys. Lett.*, 59:2715–2717, 1991.
- [5] J A Medeiros Neto. *Desenvolvimento e caracterização de nanoestruturas do tipo $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ em vidros borossilicatos*. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1992.
- [6] J M M Rios. *Relaxação ultra-rápida em vidros dopados com CdTe*. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1993.
- [7] H L Fragnito, J M M Rios, A S Duarte, E Palange, J A M Neto, C L Cesar, L C Barbosa, O L Alves, and C H B Cruz. Nonlinear optical properties and femtosecond dynamics of CdTe quantum dots. *J. Phys. Condens. Matter*, 5:A179–A180, 1993.
- [8] S Tsuda. *Espectroscopia de femtossegundos em vidros dopados com $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ e pontos quânticos de CdTe*. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1994.
- [9] C R M de Oliveira, A M de Paula, F O P Filho, J A M Neto, L C Barbosa, O L Alves, E A Menezes, J M M Rios, H L Fragnito, C H B Cruz, and C L Cesar. Probing of the quantum dot size distribution in CdTe-doped-glasses by photoluminescence excitation spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 66:439–441, 1995.

- [10] Carlos Roberto Mendes de Oliveira. *Estudo de confinamento quânticos em semicondutores II-IV : poços quânticos e pontos quânticos*. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1995.
- [11] Y Liu, V C S Reynoso, L C Barbosa, R F C Rojas, H L Fragnito, C L Cesar, and O L Alves. Trap elimination in CdTe quantum dots in glasses. *J. Mat. Sci. Lett.*, 14:635–639, 1995.
- [12] V C S Reynoso. *Controle do Crescimento de Nanoestruturas Semicondutoras de CdTe e CdTeS em Vidros Borosilicatos*. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1996.
- [13] A M de Paula, L C Barbosa, C H B Cruz, O L Alves, J A Sanjurjo, and C. L. Cesar. Size effects on the phonon spectra of quantum dots in CdTe-doped-glasses. *Appl. Phys. Lett.*, 69:357–359, 1996.
- [14] 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. PbTe quantum dot doped glasses with absorption edge in the 1.5 μm wavelength region. *Electron. Lett.*, 31:1013–1015, 1995.
- [15] K Tsunetomo, S Ohtsuka, T Koyama, S Tanaka, F Sasaki, and S Kobayashi. Ultrafast nonlinear optical response of CdTe microcrystallite-doped glasses fabricated by laser evaporation. *Nonlinear Optics*, 13:109–126, 1995.
- [16] I M Lifshitz and V V Slyozov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids*, 19:35–50, 1961.
- [17] O Madelung, M Schulz, and H Weiss, editors. *Semiconductors: Physics of II-VI and I-VII Compounds, Semimagnetic Semiconductors*, volume 17(b) of *Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1982.
- [18] Al L Éfros and A L Éfros. Interband absorption of light in a semiconductor sphere. *Sov. Phys. Semicond.*, 16:772–775, 1982.
- [19] E O Kane. Band structure of indium antimonide. *J. Phys. Chem. Solids*, 1:249–261, 1957.
- [20] K J Vahala and P C Sercel. Application of a total-angular-momentum basis to quantum-dot band structure. *Phys. Rev. Lett.*, 65:239–242, 1990.
- [21] P C Sercel and K J Vahala. Analytical formalism for determining quantum-wire and quantum-dot band structure in the multiband envelope-function approximation. *Phys. Rev. B*, 42:3690–3710, 1990.

- [22] Gerald Bastard. *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*. Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1988.
- [23] H Mathieu, T Richard, J allegre, P Lefebvre, and G Arnaud. Quantum confinement effects of CdS nanocrystals in a sodium borosilicate glass prepared by the sol-gel process. *J. Appl. Phys.*, 77:287–291, 1995.
- [24] D J Norris A Sacra C B Murray and M G Bawendi. Measurement of the size dependent hole spectrum in CdSe quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 72:2612–2615, 1994.
- [25] M Nirmal, C B Murray, and M G Bawendi. Fluorescence-line narrowing in CdSe quantum dots: surface localization of the photogenerated exciton. *Phys. Rev. B*, 50:2293–2300, 1994.
- [26] N Nirmal, D J Norris, M Kuno, M G Bawendi, Al L Efros, and M Rosen. Observation of the “dark exciton” in CdSe quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 75:3728–3731, 1995.
- [27] J J Shiang, S H Risbud, and A P Alivisatos. Resonance Raman studies of the ground and lowest electronic excited state in CdS nanocrystals. *J. Chem. Phys.*, 98:8432–8442, 1993.
- [28] V Spagnolo, G Ventruti, G Scamarcio, M Lugarà, and G C Righini. Frölich electron-phonon interaction in $\text{cds}_x\text{se}_{1-x}$ nanocrystals. *Superlat. Microstruct.*, 18:113–119, 1995.
- [29] L E Brus. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys.*, 80:4403–4409, 1984.
- [30] L Bányai and P Gilliot. Surface-polarization instabilities of electron-hole pairs in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. B*, 45:14136–14141, 1992.
- [31] P Vashishta and R K Kalia. Universal behavior of exchange-correlation energy in electron-hole liquid. *Phys. Rev. B*, 25:6492–6495, 1982.