



**Fotoluminescência Resolvida no Tempo
em Pontos Quânticos
de CdTe**

por

Marcela Leal Redígolo

Este exemplar corresponde à
redação final da tese de Mestrado
defendida pela aluna Marcela Leal
Redígolo e aprovada pela comissão
julgadora.

19. agosto. 1998

**Fotoluminescência Resolvida no Tempo
em Pontos Quânticos
de CdTe**

por

Marcela Leal Redígolo

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz

Dissertação apresentada ao Instituto de
Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP -
para a obtenção do título de Mestre em
Física.

Campinas, Janeiro de 1998

ADP IFGW
HABIDA:
UNICAMP
2614
EX.
BC/35363
395/98
D
R\$ 11,00
06/10/98
PD 0.400117148-6

IF. 1143

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW- UNICAMP

R248f Redígolo, Marcela Leal
Fotoluminescência resolvida no tempo em pontos quânticos de CdTe em vidro / Marcela Leal Redígolo . – Campinas, SP:[s.n.], 1998.

Orientador: Carlos Henrique de Brito Cruz.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Semicondutores \ * Dopagem. 2. Espectroscopia de laser.
3. Fotoluminescência. I. Cruz, Carlos Henrique de Brito. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.



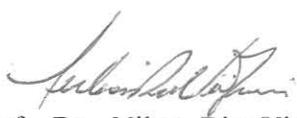
INSTITUTO DE FÍSICA
GLEB WATAGHIN

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE MESTRADO
MARCELA LEAL REDÍGOLO

DATA : 29 / 01 / 98

BANCA EXAMINADORA:


- Prof. Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz (Orientador da Candidata)


- Prof. Dr. Nilson Dias Vieira Júnior


- Profa. Dra. Ana Maria de Paula

Agradecimentos

Ao Prof. Brito pelo apoio, incentivo, dedicação, interesse, paciência e amizade com que me orientou ao longo deste trabalho.

À Prof. Ana pelas inúmeras discussões, críticas e todo o apoio, não apenas no aspecto acadêmico.

Aos Profs. Lenz, Barbosa, Kiel e Hugo pelas discussões e troca de idéias.

Ao Prof. Sakanaka por todas as discussões sobre programação em Mathematica.

Ao Prof. Laércio Gomes e Luiz Tarelho pela agradável acolhida no IPEN, para a realização das medidas dos espectros de absorção para este trabalho.

Ao Prof. Tessler por me ceder o espaço de seu laboratório durante o período de reformas do Depto. de Eletrônica Quântica.

À Do Carmo pelas aulas de polimento de amostras e ao Prof. Jaime por me permitir o uso de seus equipamentos para esta finalidade.

Aos técnicos Zé Aparecido (DEQ), Piacente (DFA) e ao Claudemir da Oficina Eletrônica pelo apoio técnico e ajuda sem precedentes.

Às secretárias Olga e Cleonice pelos agendamentos...

Às secretárias do DEQ, DFA, Pos-graduação, ao pessoal da Biblioteca e à Simone por toda a ajuda nos momentos oportunos.

Ao Raimundo, Valdemar, Zairo e todo o pessoal do DEQ pela valiosa ajuda em diversos momentos.

Aos amigos Leandro e Ricardo por todas as discussões, amizade e companheirismo.

À Luci, Rye e Fábio por toda ajuda, amizade e apoio durante esse trabalho.

Ao amigos Bajay, Marcão, Raquel, Mané, Cláudio, Alessandro, Daniel, Luz Elena, Sérgio, Thoróh, Mr. Janúncio, Mazzali, Carmen, Egberto e Daniela pela amizade e convívio.

Ao Montanha pela dedicação, apoio, carinho e por estar sempre tão presente.

Aos meus pais e irmã pelo
apoio incondicional.

Resumo

Apresentamos nesta dissertação um estudo das propriedades ópticas de vidros dopados com pontos quânticos de CdTe. Apresentamos espectros de absorção como função da temperatura e calculamos estes espectros considerando os alargamentos inhomogêneo, devido à distribuição de tamanhos dos pontos quânticos, e homogêneo, devido principalmente às interações elétron-fônon. Os resultados mostram que a largura homogênea cresce conforme o tamanho dos pontos quânticos diminui. Obtivemos também distribuições de tamanhos com desvio percentual (dependendo da amostra) de 5,8% ou 6,0% para amostras crescidas por um processo de dois tratamentos térmicos.

Nós também apresentamos neste trabalho medidas de fotoluminescência resolvida no tempo em uma escala de nanossegundos para pontos quânticos de CdTe em função da temperatura da amostra (20 K e 120 K). A fotoluminescência foi resolvida espectralmente e observamos dois picos, um dominante com um deslocamento Stokes em relação ao espectro de absorção e um pico menos intenso a mais baixa energia. Medimos os tempos de decaimento para várias energias nestes picos e obtivemos um comportamento exponencial com tempos de decaimento variando de 95 ns a aproximadamente um microssegundo. O pico mais intenso da fotoluminescência apresenta o tempo de decaimento mais rápido e está relacionado com recombinação banda-a-banda. Atribuímos o pico menos intenso da fotoluminescência, com tempos de decaimento mais lentos, a estados de armadilhas.

Abstract

In this work we present a study of optical properties in CdTe quantum dots in doped glasses. We present absorption spectra as a function of temperature and we calculate these absorption spectra considering the inhomogeneous broadening due to the quantum dot size distribution and the homogeneous broadening, due mainly to electron-phonon interactions. The results show that the homogeneous width increases as the quantum dot size decreases. Also, we obtain size distributions with standard deviation (depending on the sample) of 5,8% or 6,0% for samples grown with a two-step heat-treatment.

We also present time resolved photoluminescence measurements in a nanosecond time scale for CdTe quantum dots as a function of sample temperature (20 K and 120 K). We spectrally resolved the photoluminescence and we observe mainly two peaks, a dominant one with Stokes Shift in relation to the absorption spectra and a less intense one at lower energy. We measure the decay times for various energies within these peaks and we obtain an exponential behavior with decay times varying from 95 ns to about one microsecond. The photoluminescence most intense peak presents the faster decay time and is related to band-to-band recombination. We attribute the photoluminescence less intense peak with slower decay times to trap states.

Conteúdo

1.	Introdução	01
2.	Vidros Dopados com Semicondutor	05
	2.1 Vidros Dopados com Pontos Quânticos	05
	2.1.1 Características Básicas	05
	2.1.2 Telureto de Cádmio (CdTe)	06
	2.1.3 Confinamento Quântico	07
	2.1.4 Confinamento Forte ($R < a_b < a_e$)	10
	2.2 Método de Sercel e Vahala	12
	2.2.1 Absorção	15
	2.3 Amostras Utilizadas	17
	2.3.1 Fabricação	17
3.	Absorção em Pontos Quânticos de CdTe	21
	3.1 Introdução	21
	3.2 Montagem Experimental	21
	3.3 Resultados Experimentais	22
	3.4 Absorção na Amostra VDS39-60h: 660min	30
4.	Fotoluminescência em Pontos Quânticos de CdTe.....	33
	4.1 Introdução	33
	4.2 Espectros de Fotoluminescência	33
	4.2.1 Montagem Experimental	33
	4.2.2 Resultados Experimentais	35
	4.3 Dependência dos Picos de Fotoluminescência com a Temperatura ..	37
	4.4 Análise dos Dados	40
	4.5 Fotoluminescência Resolvida no Tempo	42
	4.5.1 Montagem Experimental	42
	4.6 Caracterização do Sistema	43
	4.7 Resultados Experimentais	45
5.	Conclusões.....	57

1.1 INTRODUÇÃO

Os vidros dopados com pontos quânticos (ou *quantum dots*) semicondutores (VDS) têm atraído muita atenção devido as suas propriedades principais: confinamento quântico tridimensional gerando um índice de refração muito alto, tempos de resposta rápidos e seu potencial para aplicações fotônicas como dispositivos ópticos.¹⁻⁵ Os pontos quânticos podem ser controlados de forma a apresentar absorção e emissão de luz em vários comprimentos de onda diferentes através da escolha apropriada de seus materiais e tamanhos. Estes pontos quânticos podem também servir de base para lasers semicondutores mais eficientes.⁶

Em geral, a energia dos elétrons em um semicondutor é limitada pela temperatura e propriedades do material. Quando os elétrons são confinados em uma camada suficientemente fina, entretanto, os requerimentos do princípio de incerteza neutralizam outras considerações. Como os elétrons não têm energia suficiente para quebrar o confinamento, eles se tomam efetivamente bi-dimensionais. Os elétrons confinados em um plano não têm liberdade de movimento na terceira dimensão. Podemos também confiná-los nos chamados fios quânticos, onde serão livres em apenas uma dimensão, e aqueles confinados em um ponto quântico, ilustrado na Figura 1-1, não terão liberdade em nenhuma dimensão. Para semicondutores comuns, o livre caminho médio percorrido para um elétron de condução livre é de cerca de 10 nm.⁸ Um elétron dentro de um cubo de material semicondutor com 10 nm de lado está essencialmente confinado a um ponto.

A engenharia de semicondutores com menos de 3 dimensões começou durante o início da década de 70, quando grupos da AT&T Bell Laboratories e IBM fizeram os primeiros poços quânticos (2 dimensões livres).¹⁶⁻¹⁹ Essas estruturas, feitas por técnicas de epitaxia de filmes finos - que crescem uma camada atômica de cada vez - são regiões finas de materiais semicondutores com energias de *gap* diferentes que confinam elétrons, sendo o semicondutor do poço com energia de *gap* menor que o semicondutor da barreira. Em combinação, os poços e as barreiras podem ser usados para construir estruturas complexas que previamente só existiam como exemplos de mecânica quântica.⁷

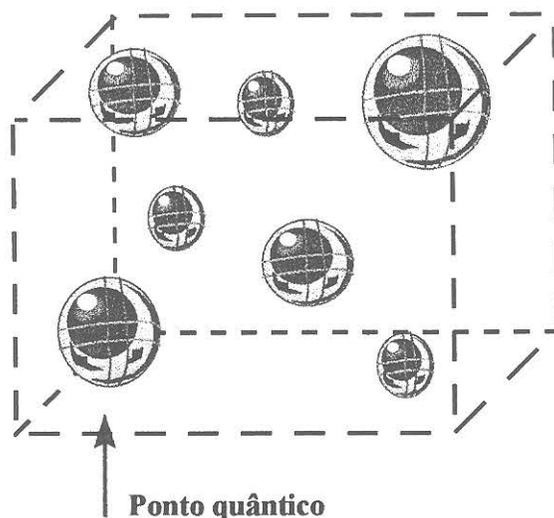


Figura 1-1: Nanocristais semicondutores (pontos quânticos) destacados pela seta, embebidos em uma matriz vítrea (modelo esquemático).

A primeira sugestão de que o confinamento quântico à dimensão zero era possível surgiu no início dos anos 80, quando A. I. Ekimov e seus colegas no Ioffe Physical-Technical Institute, em St. Petersburg, observaram um espectro óptico incomum para as amostras de vidro contendo os semicondutores Sulfeto de Cádmio (CdS) e Seleneto de Cádmio (CdSe).² Essas amostras foram tratadas a alta temperatura (550°C a 700°C). Ekimov sugeriu tentativamente que o calor tivesse causado a precipitação de nanocristais do semiconductor no vidro e que o confinamento quântico de elétrons nestes cristais tenha provocado um comportamento óptico não-usual.

Os potenciais eletrostáticos dos átomos em uma rede cristalina se superpõem para providenciar um meio no qual as ondas do elétron se propagam com menor resistência em relação ao espaço livre. A massa efetiva do elétron é então menor que sua massa real. No Arseneto de Gálio (GaAs) a massa efetiva é em torno de 7% do que seria no vácuo, e no silício é de 14%.⁸ Assim como a massa efetiva, é definido um raio de Bohr efetivo para o elétron no semiconductor. Para nanocristais semicondutores com dimensões menores que o raio de Bohr efetivo, o confinamento quântico pode ser melhor observado.³

O limiar da absorção óptica para estes nanocristais, com tamanho aproximado entre 15 Å e 100 Å, se desloca para energias maiores, conforme o cristal se torna menor. Esse efeito aparece claramente em nanocristais de Seleneto de Cádmio (CdSe)

e Telureto de Cádmio (CdTe); a progressão de vermelho para alaranjado e depois para amarelo, conforme o diâmetro do nanocristal diminui, pode ser identificado visualmente.

A hipótese de Ekimov se provou verdadeira mas levou alguns anos de trabalho de grupos na Corning Glass, IBM, City College of New York e vários outros lugares pelo mundo para chegarem às técnicas adequadas de preparação dos vidros e mostrarem convincentemente o confinamento quântico.

Um dos grandes problemas na fabricação de dispositivos ópticos não-lineares baseados em VDS é a presença de transições relacionadas com armadilhas, as quais aumentam o tempo de resposta do dispositivo, tornando-o mais lento. Sendo assim, através da análise dos tempos de relaxação dos portadores fotoexcitados pode-se aprender mais sobre estas armadilhas, cuja origem, ainda em discussão tem sido atribuída a estados de superfície, ou flutuações de composição do VDS, ou à presença de defeitos na rede ou superfície.^{3,5,10-15}

Nesta tese, apresentamos estudos das propriedades ópticas em nanocristais de CdTe.^{20,21} Os pontos quânticos aqui estudados são estruturas cristalinas embebidas em uma matriz vítrea do tipo borossilicato, perfeita hospedeira por ter liberdade de ligações químicas. A aplicação de vidros dopados (VDS) com CdTe para chaveamento óptico a 250 Gbits/s, foi demonstrada recentemente por Tsunetomo *et al.*⁹

Esse trabalho está exposto da seguinte forma:

- Capítulo 2: Apresentamos as características básicas dos vidros dopados com semicondutores e um resumo dos modelos teóricos aplicados a eles para a análise de dados.
- Capítulo 3: Neste capítulo descrevemos a montagem experimental para medidas de absorção. Os resultados são apresentados e analisados, aplicando o modelo esférico $k \cdot p$.
- Capítulo 4: As medidas dos espectros de fotoluminescência e da fotoluminescência resolvida no tempo são apresentadas, juntamente com suas respectivas montagens experimentais e os modelos teóricos utilizados.
- Capítulo 5: Discutimos e concluímos todos os resultados obtidos para os VDS, incluindo a presença de estados de armadilhas nestes materiais e seus tempos de resposta.

- ¹ Al. L. Éfros e A. L. Éfros, "Interband absorption of light in a semiconductor sphere", *Sov. Phys. Semicond.* **16**, p. 772 (1982).
- ² A. I. Ekimov e A. A. Onushchenko, "Quantum size effect in the optical spectra of semiconductor microcrystals", *Sov. Phys. Semicond.* **16**, p. 775 (1982).
- ³ J. Warnock e D.D. Awschalom, "Quantum size effects in simple colored glasses", *Phys. Rev. B* **32**, p. 5529 (1985).
- ⁴ B. G. Potter e J. H. Simmons, "Quantum size effects in optical properties of CdS-glass composites", *Phys. Rev. B* **37**, p. 10838 (1988).
- ⁵ N. F. Borreli, D. W. Hall, H. J. Holland e D. W. Smith, "Quantum confinement effects of semiconducting microcrystallites in glass", *J. Appl. Phys.* **61**, p. 5399 (1987).
- ⁶ M. A. Reed, "Quantum Dots", *Scientific American*, p. 98, Janeiro (1993).
- ⁷ E. Corcoran, "Trends in Materials: Diminishing Dimensions", *Scientific American* **263** (5), p.74, Novembro (1990).
- ⁸ C. Weisbuch e B. Vinter, "Quantum Semiconductor Structures: Fundamentals and Applications", Academic Press (1991).
- ⁹ K. Tsunetomo, S. Ohtsuka, T. Koyama, S. Tanaka, F. Sasaki e S. Kobayashi, "Ultrafast nonlinear optical response of CdTe microcrystallite-doped glasses fabricated by Laser Evaporation", *Nonlinear Optics* **13**, p. 109 (1995).
- ¹⁰ P. Roussignol, D. Ricard, K. C. Rustagi e C. Flytzanis, "Optical phase conjugation in semiconductor-doped glasses", *Opt. Commun.* **55**, p. 143 (1985).
- ¹¹ P. Roussignol, C. Flytzanis e D. Ricard, "Nonlinear optical-properties of commercial semiconductor-doped glasses", *Appl. Phys. A* **44**, p. 285 (1987).
- ¹² R. Rossetti, L. E. Bruss, J. M. Gibson e R. Hull, "Excited electronic states and optical-spectra of ZnS e CdS crystallites in the almost-equal-to-15 to 50 – a size range – evolution from molecular to bulk semiconducting properties", *J. Chem. Phys.* **82**, p. 552 (1985).
- ¹³ S. Permogorov, P. Flogel, G.O. Muller, M. Nikiforova, A. Reznitskii e S. Verbin, "Localized excitons in CdS_{1-x}Se_x solid-solutions", *Phys. Status Solidi* **113**, p. 589 (1982).
- ¹⁴ V. K. Mathur, P. S. Mak e H. L. Chi, "Carrier relaxation mechanism in CdS_{0.5}Se_{0.5} optoelectronics switches", *J. Appl. Phys.* **51**, p. 4889 (1980).
- ¹⁵ R. T. Cox e J.J.Davies, "Electron-hole exchange interaction for donor-acceptor pairs in CdS determined as a function of separation distance by optically detected magnetic resonance", *Phys. Rev. B* **34**, p. 8591 (1986).
- ¹⁶ H. Okamoto, "Semiconductor quantum-well structures for optoelectronics – recent advances and future prospects", *Jap. J. Appl. Phys.* **26**, p. 315 (1987).
- ¹⁷ D. S. Chemla e D. A. B. Miller, "Room-temperature excitonic nonlinear-optical effects in semiconductor quantum-well structures", *J. Opt. Soc. Am. B* **2**, p. 1155 (1985).
- ¹⁸ D. S. Chemla, "Optics of nanostructures", *Physics Today*, Junho (1993).
- ¹⁹ E. Garmire, "Nonlinear optics in semiconductors", *Physics Today*, Maio (1994).
- ²⁰ M. L. Redígolo, W.A. Arellano, L.C. Barbosa, C.H. Brito Cruz, C.L.Cesar e A.M. de Paula, "Temperature dependence of the absorption spectra in CdTe-doped-glasses", submetido para *Phys. Rev. B*, (1997).
- ²¹ C.H. Brito Cruz, C.L. Cesar, L.C. Barbosa, A.M. de Paula, S. Tsuda, "Ultrafast processes in semiconductor doped glasses", *Appl. Surf. Science* **109/110**, p. 30 (1997).

2.1 VIDROS DOPADOS COM PONTOS QUÂNTICOS

Neste capítulo, faremos a apresentação dos vidros dopados com nanocristais semicondutores (VDS) e suas características básicas. Também apresentaremos um resumo dos modelos teóricos utilizados para descrever estes VDS e suas respectivas limitações.

2.1.1 Características básicas

Os nanocristais semicondutores são crescidos em uma matriz vítrea como segue descrito na Figura 2-1.

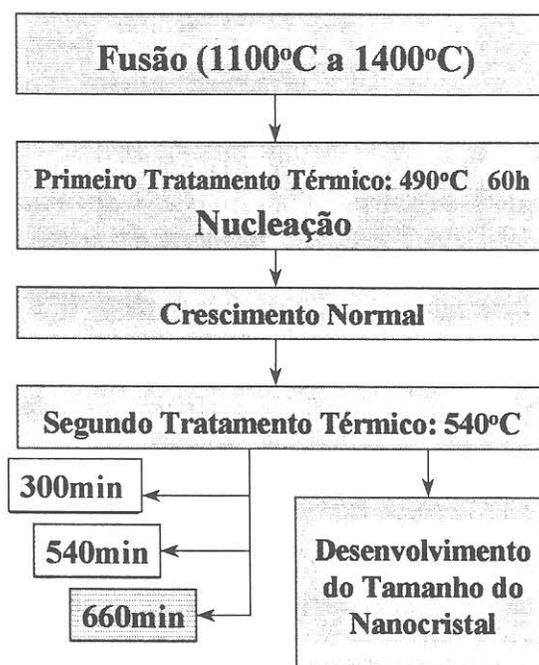


Figura 2-1: Etapas da formação dos vidros dopados com semicondutor

Os componentes formadores do vidro e do nanocristal semicondutor são fundidos em um forno com atmosfera controlada e temperatura variando de 1100°C a 1400°C.¹ Após a fusão, o vidro passa por um resfriamento rápido para que o material

semicondutor seja distribuído uniformemente pela matriz. A seguir, os nanocristais são formados por processos de tratamento térmico. As temperaturas e tempos desse tratamento 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 nanocristalitos, estas partículas crescerão se o seu raio é maior que um determinado raio crítico, e núcleos com raio menor serão redissolvidos no meio. Os nanocristais exibem um crescimento monotônico com o tempo de tratamento térmico até que todos os íons do semicondutor disponíveis na matriz vítrea sejam incorporados nos cristais.¹ Neste caso, começa o crescimento competitivo, quando os cristais maiores crescem em detrimento dos menores, ou seja, ocorre uma transferência de massa dos cristais menores para os maiores.

2.1.2 Telureto de Cádmio (CdTe)

O CdTe é um semicondutor do grupo II-VI que apresenta uma estrutura *zincblende* (simetria tetraédrica T_d^2).⁴ Esta estrutura é tratada como uma rede de Bravais cúbica de face centrada (fcc) com uma base de dois íons deslocados ao longo do eixo $[111]$ por $[a/4, a/4, a/4]$, onde a é a aresta do cubo (parâmetro de rede). No caso do CdTe, este parâmetro de rede é $6,481\text{Å}$.²

Na Figura 2-2, está representado o diagrama de energia do CdTe, no qual encontramos regiões onde há valores permitidos de energia e valores proibidos (*gap*). As bandas permitidas apresentam simetria do tipo *s*, *p*, *d*, etc., dependendo do orbital atômico do qual foram originadas. Para ambos os elementos, Cádmio e Telúrio, as quatro primeiras camadas estão completas e apenas a última incompleta. Já com a combinação dos dois elementos formando o semicondutor CdTe, a quinta camada torna-se completa com a transferência dos dois elétrons do orbital $5s$ do Cádmio para o orbital $5p$ do Telúrio. Desta forma, o último orbital a ser preenchido é o *p* e por isso diz-se que a banda de valência originada destes orbitais apresenta simetria do tipo *p*. A próxima banda a ser preenchida será originada de um orbital *s*, portanto a banda de condução tem simetria do tipo *s*.

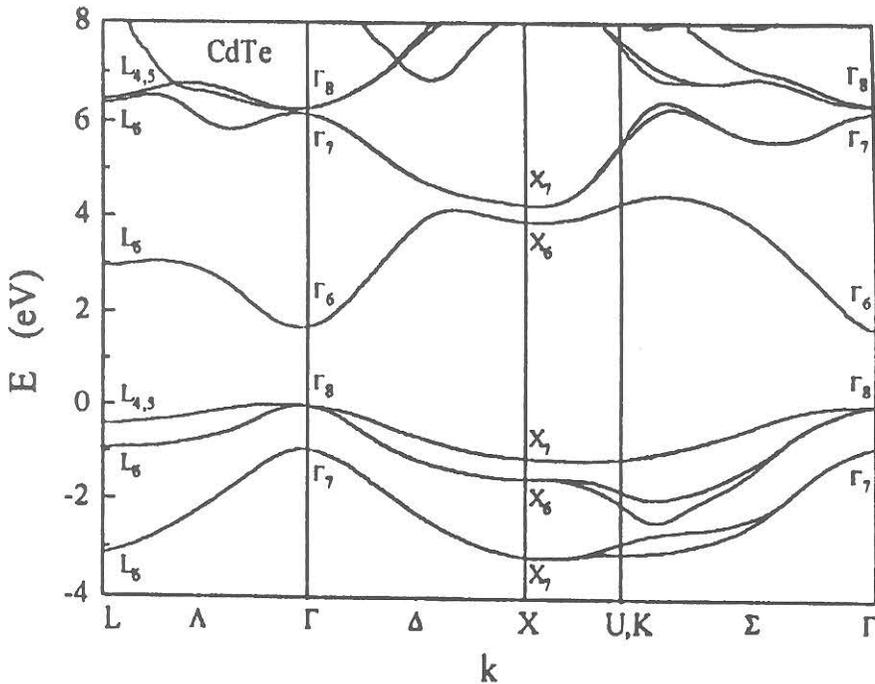


Figura 2-2: Diagrama de bandas do CdTe.

2.1.3 Confinamento Quântico

O confinamento quântico altera os estados de energia que um elétron pode ocupar em um material semicondutor. No caso do semicondutor *bulk*, a densidade de estados que os elétrons podem ocupar varia de um modo contínuo. Porém, quando coloca-se barreiras de potencial limitando o seu movimento, verifica-se que ocorre uma discretização na densidade dos estados de energia permitidos.¹⁵

Apesar da relativa simplicidade de sua fabricação em VDS, é possível obter nanocristais com diâmetros que podem ser bem menores do que 60 Å.^{5,16,17}

Uma característica desejável num sistema ideal de pontos quânticos é que todos eles tenham um só tamanho, pois com isso seria possível reduzir o alargamento inhomogêneo introduzido pela distribuição de tamanhos (voltaremos a esta questão mais tarde). Outra característica importante em qualquer material semicondutor é que o cristal crescido apresente o menor número de impurezas e defeitos. Os semicondutores são úteis para aplicações em dispositivos à medida que suas propriedades possam ser modificadas significativamente pelo acoplamento de pequenas quantidades de impurezas ou outros tipos de defeitos ao material. Entretanto, enquanto um tipo de

defeito pode tornar um semicondutor útil para a fabricação de um dispositivo, outro tipo pode ter efeitos indesejáveis, o que o inutilizaria. A quantidade de defeitos necessários para mudar as propriedades de um semicondutor é geralmente muito menor que um defeito por milhões de átomos.¹¹ Como resultado, nossa habilidade de controlar os defeitos em um material semicondutor determina onde e como ele pode ser usado em aplicações para dispositivos.

Controlar a quantidade e a natureza dos defeitos tipicamente envolve o desenvolvimento de um processo de crescimento de uma amostra relativamente livre de defeitos. Então, a quantidade desejada dos mesmos é introduzida durante o processo de crescimento ou depois. Existe uma extensa literatura sobre o estudo de defeitos em semicondutores *bulk*. Em pontos quânticos, a influência desses defeitos é fundamental para a compreensão de suas propriedades ópticas e alterações na resposta do semicondutor frente a esses novos estados de energia. Por serem fabricados com uma técnica que não permite exercer um controle muito preciso desses parâmetros, os VDS ainda não podem ser considerados como um sistema ideal de pontos quânticos, apesar de representarem hoje uma das alternativas para se avançar na compreensão das propriedades deste tipo de sistema.

Para analisar o confinamento de portadores nos VDS considera-se que os nanocristais possuem a forma esférica de raio R e ficam embutidos em um outro material, o hospedeiro. Um nanocristal semicondutor é considerado um ponto quântico se

$$l_c \ll R \cong a_0 \quad (2-1)$$

onde l_c é o parâmetro de rede do semicondutor e a_0 é o raio de Bohr dos portadores fotoexcitados. Ou seja, em comparação com uma célula unitária, um ponto quântico tem um tamanho macroscópico, mas em qualquer outra escala macroscópica ele é considerado pequeno.^{12,27} A principal consequência da condição dada pela desigualdade é que os estados deste sistema podem ser descritos como estados de Bloch, onde as funções de onda de uma partícula simples são dadas por

$$\psi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}) \cdot u(\mathbf{r}) \quad (2-2)$$

sendo $\varphi(\mathbf{r})$ a função envelope e $u(\mathbf{r})$ a função de Bloch - que descreve a periodicidade da rede, isto é, $u(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = u(\mathbf{r})$. Em outras palavras, a função envelope modula e impõe

limites para a função de Bloch. Essa aproximação significa que a dimensão de alguns parâmetros de rede é suficiente para que a sua estrutura seja considerada como cristalina e semelhante àquela de um semicondutor *bulk*. Ilustrativamente, tem-se que um nanocristal de CdS de 30 Angstroms de diâmetro contém aproximadamente 300 moléculas de CdS.¹³ Ou seja, mesmo que os estados eletrônicos acabem sendo perturbados pelo confinamento, a extensão do nanocristalito é suficiente para que os núcleos atômicos se mantenham essencialmente nas mesmas posições da rede cristalina de um semicondutor massivo. Dessa maneira, a aproximação de massa efetiva se torna válida e o problema é simplificado. Em contraste com o caso de um semicondutor *bulk*, $\psi(\mathbf{r})$ deve satisfazer as condições de contorno do ponto quântico. Para simplificar o problema, considera-se o caso ideal de confinamento quântico, onde

$$\psi(|\mathbf{r}| \geq R) = 0 \quad (2-3)$$

Dois fortes argumentos a favor desta condição de contorno são: primeiro, que fora dos nanocristais o material é amorfo e segundo, que a magnitude do *gap* de energia do vidro é da ordem de 3 eV (para os pontos quânticos, o *gap* está em torno de 2 eV), que aproxima-se do potencial de uma barreira infinita. Isso faz a função de onda perder rapidamente a coerência e se localizar.

Para se encontrar os auto-estados permitidos dos elétrons e buracos gerados ópticamente num ponto quântico, com suas respectivas auto-funções $[\psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_b)]$ e auto-energias $[E]$, deve-se resolver o Hamiltoniano que governa a função envelope dos mesmos^{5,12,14}, isto é,

$$H|\varphi\rangle = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b^*} \nabla_b^2 + V(r_e) + V(r_b) - \frac{e^2}{\epsilon|r_e - r_b|} \right) |\varphi\rangle = E|\varphi\rangle \quad (2-4)$$

onde os índices *e* e *b* se referem às coordenadas do elétron e do buraco respectivamente, $V(r_i)$ é o potencial de confinamento imposto sobre os portadores ($i=e,b$), pelo meio dielétrico ao redor da partícula semicondutora, m_i^* é a *massa efetiva* do elétron ou do buraco, ϵ é a constante dielétrica a baixa frequência e o último termo representa a interação Coulombiana entre elétron e buraco. Em geral, a solução desta equação só é viável através de métodos numéricos. Entretanto, se um potencial com uma forma analítica simples for utilizado, pode-se obter uma solução que incorpora as

características mais importantes do efeito de confinamento. Assim, supõe-se numa primeira aproximação que o potencial de confinamento, $V(r)$, seja um poço de potencial esférico infinito dado por

$$V(r_{e,b}) = \begin{cases} 0 \rightarrow |r_{e,b}| < R \\ \infty \rightarrow |r_{e,b}| > R \end{cases} \quad (2-5)$$

A solução da equação de Schrödinger pode ser separada em três diferentes regimes de confinamento: confinamento forte ($R < a_b < a_e$), confinamento intermediário ($a_b < R < a_e$) e confinamento fraco ($a_b < a_e < R$). Estes regimes são obtidos a partir da comparação de três grandezas: o raio R do nanocristal e os raios de Bohr do elétron e

do buraco, dados por $a_e = \frac{\epsilon \hbar}{e^2 m_e^*}$ e $a_b = \frac{\epsilon \hbar}{e^2 m_b^*}$, respectivamente, onde ϵ é a constante dielétrica estática.¹⁴ O regime de confinamento para o raio dos nanocristais utilizados neste trabalho é caracterizado pelo confinamento forte, uma vez que seus raios são menores que o raio de Bohr.

2.1.4 Confinamento forte ($R < a_b < a_e$)

No regime de confinamento forte, os dois tipos de portadores ficam confinados; Neste caso, considera-se que a energia de confinamento dos buracos e elétrons ($\sim \hbar^2 / m_i^* R^2$) seja dominante em relação a energia de interação Coulombiana ($\sim e^2 / \epsilon R$). Então, desprezando-se o termo de interação Coulombiana no Hamiltoniano dado pela equação (2-4), tem-se que o movimento dos dois portadores fica desacoplado, pelo modelo de massa efetiva simples, e o problema se resume no tratamento do movimento isolado de cada portador num poço de potencial esférico infinito.¹²

Nas condições acima descritas, as auto-funções e os autovalores de energia (E_e) do elétron são determinados pela seguinte equação

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla^2 \varphi_e(\mathbf{r}) = (E_e - E_g) \varphi_e(\mathbf{r}) \quad (2-6)$$

onde E_g é a energia do *gap* do material semiconductor *bulk*. De um modo similar, obtém-se a equação de autovalores de um buraco (E_b), que é dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m_b^*} \nabla^2 \varphi_b(\mathbf{r}) = E_b \varphi_b(\mathbf{r}) \quad (2-7)$$

O problema fica completamente definido quando se considera as condições de contorno

$$\varphi_e(\mathbf{r}) = \varphi_b(\mathbf{r}) = 0 \rightarrow \text{para } |\mathbf{r}| \geq R \quad (2-8)$$

A solução do problema resulta em uma autofunção dada por¹²

$$\varphi_{nlm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{R} \left(\frac{2}{r} \right)^{1/2} \frac{J_{l+1/2}(k_{nl}r)}{J_{l+3/2}(k_{nl}r)} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2-9)$$

onde $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos, l é o número quântico associado ao momento angular orbital do estado, m é a projeção de l em uma determinada direção e $J_\nu(k_{nl}r)$ é a função de Bessel esférica de ordem ν . A condição de contorno (2-3) é satisfeita quando

$$J_{l+1/2}(k_{nl}R) = 0 \quad (2-10)$$

onde $-l \leq m \leq l$; $l = 0, 1, 2, \dots$; $n = 1, 2, 3, \dots$. Denotando as raízes de $J_{l+1/2}$ por $\mathcal{G}_{n,l}$, pode-se obter k_{nl} de tal modo que,

$$k_{nl} = \frac{\mathcal{G}_{n,l}}{R} \quad (2-11)$$

Substituindo (2-9) em (2-6) e (2-7), obtêm-se as energias de confinamento dos elétrons e buracos que são dadas por¹²

$$E_{n,l}^e = E_g + \frac{\hbar^2 k_{n,l}^2}{2m_e^*} = E_g + \frac{\hbar^2 \mathcal{G}_{n,l}^2}{2m_e^* R^2} \quad (2-12)$$

e

$$E_{n,l}^b = \frac{\hbar^2 k_{n,l}^2}{2m_b^*} = \frac{\hbar^2 \mathcal{G}_{n,l}^2}{2m_b^* R^2} \quad (2-13)$$

Os auto-estados nl são normalmente identificados com a seguinte notação $1S_i$, $1P_i$, $1D_i$, $1F_i$, etc., onde n é o número principal de quantização orbital, l representa a simetria angular da função envelope e i identifica se o estado é de condução ou de valência. Em termos práticos, o confinamento dos portadores faz com que o espectro

dos estados de energia nas bandas de condução e de valência seja formado por uma série de linhas discretas. Como conseqüência, o efeito de confinamento quântico de elétrons e buracos faz com que a energia da transição entre os seus primeiros estados confinados seja maior do que a energia do *gap* do semicondutor *bulk* (transição em $k=0$). Isto significa que o espectro de absorção de um ponto quântico apresenta um limiar em um valor de energia que é maior do que aquele apresentado pelo semicondutor *bulk*, isto é, ele sofre um deslocamento para o azul. A variação em energia do limiar de absorção, devido ao efeito de confinamento quântico, depende do raio do nanocristal. Isto é bastante claro se considerarmos que a energia de confinamento de elétrons e buracos varia proporcionalmente a $1/R^2$.

Devido à simetria das funções de onda (2-9), as transições permitidas entre os auto-estados são aquelas que representam n e l , ou seja $\Delta n=0$ e $\Delta l=0$.^{12,14}

2.2 MÉTODO DE SERCEL E VAHALA

Sercel e Vahala^{6,7} descreveram um método para o cálculo da estrutura de bandas, baseado na aproximação $k \cdot p$ de Kane, ou seja, na reformulação do Hamiltoniano $k \cdot p$ do *bulk* em coordenadas esféricas, mais conveniente para a simetria do ponto quântico, na base dos autoestados do momento angular total.^{7,23,24}

Esse modelo considera a Hamiltoniana completa de Luttinger^{21,22}, que inclui o termo de interação *spin*-órbita, e onde o momento angular total F (a soma das funções de Bloch J e as funções envelope do momento angular L) é usado como uma base para escrever o operador $k \cdot p$. Desta forma, o Hamiltoniano é diagonal por blocos, com blocos definidos por $F=1/2, 3/2, 5/2, \dots$

Diagonalizando cada bloco, obtem-se os níveis confinados quanticamente.²⁵ Para os subespaços $F=1/2$ e $F=3/2$, são obtidas as relações de dispersão para o elétron de condução (EL), buracos leves (LH), *split off* (SO) e buracos pesados (HH), dadas por:

$$E_{EL} = E_g + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_0} \left[1 + \frac{E_p}{3} \left(\frac{2}{E_{EL} + E_g} + \frac{1}{(E_{EL} + E_g + \Delta)} \right) \right] \quad (2-14)$$

$$E_{LH} = \frac{\hbar^2 k_{LH}^2}{2m_0} \left[\frac{2E_p E_{LH}}{3E_g (E_{LH} - E_g)} - (\gamma_1 + 2\gamma_2) \right] \quad (2-15)$$

$$E_{SO} = \frac{\hbar^2 k_{SO}^2}{2m_0} \left[\frac{E_{SO} E_p}{3E_g (E_{SO} - E_g)} - \gamma_1 \right] - \Delta \quad (2-16)$$

$$E_{HH} = -\frac{\hbar^2 k_{HH}^2}{2m_0} (\gamma_1 - 2\gamma_2) \quad (2-17)$$

onde γ_1 e γ_2 são os parâmetros de Luttinger, a constante Δ é a separação em energia devido a interação *spin*-órbita⁹, E_p é o elemento da matriz de Kane⁸ e m_0 é a massa de repouso do portador.

Os autovalores são obtidos das condições de contorno³, para o caso de $F=1/2$:

	EL	SO	LH
Par	$j_0(k_{el}a)=0$	$j_1(k_{so}a)=0$	$j_1(k_{lh}a)=0$
Ímpar	$j_1(k_{el}a)=0$	$j_0(k_{so}a)=0$	$j_2(k_{lh}a)=0$

Para o caso $F=3/2$, temos:

	EL	SO
Par	$j_2(k_{el}a)=0$	$j_1(k_{so}a)=0$
Ímpar	$j_1(k_{el}a)=0$	$j_2(k_{so}a)=0$

e,

LH+HH	PAR	$9j_1(K_{HH}A)j_3(K_{LH}A)+j_1(K_{LH}A)j_3(K_{HH}A)=0$
LH+HH	Ímpar	$j_0(k_{hh}a)j_2(k_{lh}a)+j_0(k_{lh}a)j_2(k_{hh}a)=0$

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

A Figura 2-3 ilustra a diferença entre o modelo de massa efetiva (modelo simples) e o modelo esférico $k \cdot p$ (modelo completo). As diferenças principais introduzidas pelo modelo $k \cdot p$ são as misturas dos estados de buraco e um deslocamento, para energias menores, dos níveis de elétrons que é devido a efeitos de não-parabolicidade por causa da mistura dos níveis.

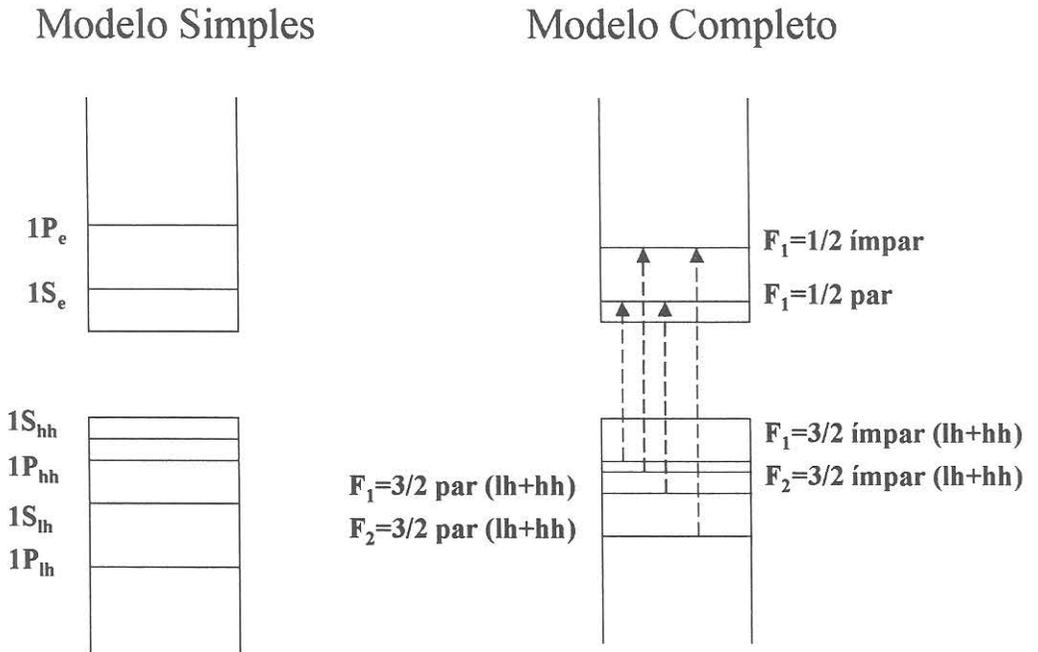


Figura 2-3: Representação dos níveis de energia de um ponto quântico pelo modelo de massa efetiva (modelo simples) e pelo modelo $k \cdot p$ esférico (modelo completo), para pontos quânticos de mesmo raio.

2.2.1 Absorção

Até agora, foram analisadas as propriedades ópticas de um sistema de pontos quânticos constituído de esferas semicondutoras com um mesmo tamanho. No entanto, é preciso considerar que nos VDS o tamanho dos nanocristais não é único. Como foi visto anteriormente, os níveis eletrônicos em um ponto quântico são dependentes do seu tamanho e por isso é de se esperar que a distribuição de tamanhos também exerça uma forte influência na determinação das propriedades ópticas dos VDS. A comprovação da não-uniformidade de tamanhos dos nanocristais pode ser encontrada em diversos estudos, indiretamente por análise do espectro de absorção e em medidas diretas de microscopia eletrônica de transmissão.¹⁰ Devido a essa não-uniformidade, o espectro de absorção dessas amostras não apresenta aquela estrutura constituída por uma série de picos de absorção isolados associada a um sistema ideal de ponto quântico. O espectro de absorção de um ponto quântico é formado por diversas linhas de transições e o ponto de interesse em diversas aplicações não está exatamente na largura das linhas e sim na superposição entre elas, ou seja, na resolução espectral entre linhas vizinhas. Para entender melhor essa questão, é necessário examinar o efeito da distribuição de tamanhos sobre o espectro total de um sistema de pontos quânticos.

O problema que se quer analisar envolve o cálculo do espectro de absorção de um sistema ideal de pontos quânticos esféricos com raio R e com uma distribuição Gaussiana de tamanhos. A relevância do tempo de tratamento térmico na determinação do perfil de distribuição de tamanhos é apontada em alguns estudos onde se mostra que tratamentos realizados em um intervalo de tempo curto e a temperaturas relativamente baixas, resultam em uma distribuição Gaussiana, que é o nosso caso. No caso de tratamentos térmicos com tempo mais prolongado (mais de 12 horas) e/ou temperaturas mais elevadas, a distribuição resultante é aquela conhecida como de Lifshitz-Slyezov²⁶, que se diferencia da Gaussiana por envolver uma etapa de crescimento competitivo, quando os cristais maiores crescem em detrimento dos menores, ou seja, ocorre uma transferência de massa dos cristalitos menores para os maiores.¹⁷

Consideramos a seguir o cálculo do espectro de absorção para o caso de uma distribuição Gaussiana de raios. Esses cálculos foram desenvolvidos numericamente por Espinoza.³ Neste sistema, o coeficiente de absorção óptica de um ponto quântico de raio R seria representado por uma série de linhas discretas dadas por

$$\alpha_R(E) = \sum_i B_i \delta(E - E_i^t) \quad (2-18)$$

onde B_i é a intensidade de cada transição óptica e a somatória em i considera todas as transições permitidas, com energias E_i^t . Pelos modelos de confinamento quântico, podemos representar essas energias por:

$$E_i^t = E_g + \frac{A_i}{R^2} = E_g + E_i^c \quad (2-19)$$

onde E_i^c é a energia de confinamento de elétrons e buracos. A_i é uma constante obtida pelos modelos de confinamento quântico, aproximação de massa efetiva ou modelo k.p. Portanto:

$$\alpha_R(E) = \sum_i B_i \cdot \delta\left(E - E_g - \frac{A_i}{R^2}\right) \quad (2-20)$$

Fazendo a convolução com uma distribuição Gaussiana de raios, para cada transição, um coeficiente de absorção médio é dado por:¹⁸

$$\bar{\alpha}_i(E) = \frac{1}{R_0^3} \int R^3 \alpha_R(E) P(R) dR \quad (2-21)$$

sendo $P(R)$ a distribuição Gaussiana:

$$P(R) = \frac{1}{D\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(R - R_0)^2}{2D^2}\right] \quad (2-22)$$

onde R_0 é o raio médio e D o desvio padrão:

$$D = \sqrt{\langle (R - R_0)^2 \rangle} \quad (2-23)$$

Resolvendo a integral (2-21) obtemos:³

$$\bar{\alpha}_i(E) = \frac{(E_i^c)^2}{2\sqrt{2\pi}d(E - E_g)^3} \exp\left[-\frac{1}{2d^2} \left(\sqrt{\frac{E_i^c}{E - E_g}} - 1\right)^2\right] \quad (2-24)$$

onde $d = D/R_0$ é o desvio padrão percentual e E_i^c as energias de confinamento para um ponto quântico de raio R_0 .

Considerando agora o alargamento homogêneo, que é devido à interação elétron-fônon, em cada transição óptica permitida, calculada através do modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, fazemos a convolução da expressão (2-24) com uma Lorentziana:

$$L = \frac{\Gamma}{\pi(E^2 + \Gamma^2)} \quad (2-25)$$

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

$$\alpha_h(E) = \sum_i B_i \int \bar{\alpha}_i(E - E') L(E') dE' \quad (2-26)$$

onde introduzimos o índice h para indicar o alargamento homogêneo. Com essa expressão foi feito um programa de simulação que utilizamos para ajustar a posição do primeiro pico nos espectros de absorção medidos, e que estão expostos no Capítulo 3 desta tese, e obter E_i , d e Γ . Deste modelo pode-se também obter informações separadas dos alargamentos homogêneo e inhomogêneo, facilitando a análise.

2.3 AMOSTRAS UTILIZADAS

2.3.1 Fabricação

As amostras estudadas neste trabalho foram crescidas no Laboratório de Materiais Vítreos do Grupo de Fenômenos Ultra-rápidos e Comunicações Ópticas - Unicamp.¹ Elas consistem de um vidro do tipo borossilicato dopado com nanocristais de CdTe. O vidro é formado por SiO₂ (48%), B₂O₃ (17%), Na₂O (30%) e ZnO (5%), porcentagens em massa. E os dopantes são CdO (Óxido de Cádmio) e Te (Telúrio) metálico.

Trabalhamos em duas séries de amostras identificadas como VDS 39. Uma das séries tem como tempo para o primeiro tratamento térmico 270 h, a 460 °C. A segunda série, 60 h à temperatura de 490 °C. O segundo tratamento para ambas as amostras foi realizado a 540 °C, porém com tempos variando. No caso da primeira série citada, temos os seguintes tempos: 150 min, 300 min e 420 min. Para a segunda série: 300 min, 540 min e 660 min. Ao longo desta tese, usaremos a seguinte notação para nos referir às amostras: VDS39-270h: 300min ou VDS39-60h: 300min, por exemplo.

Nossas amostras foram polidas para evitar o espalhamento da luz de excitação, mantendo uma espessura entre 0,5 mm e 0,7 mm. A Figura 2-4 mostra a foto de um ponto quântico, com raio de 28 Å, da amostra VDS39-60h: 300min, obtida por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.²⁰ Podemos observar claramente a região cristalina, de forma esférica, cercada pelo vidro (material amorfo).

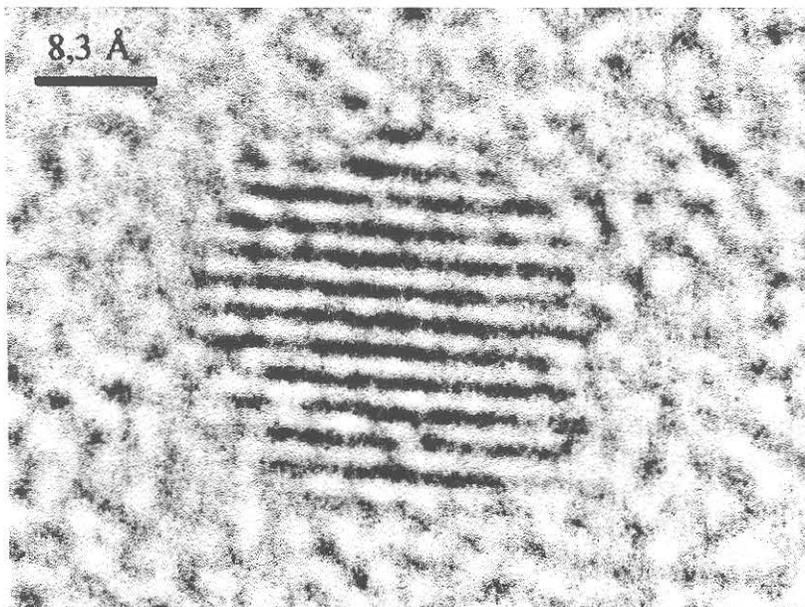


Figura 2-4: Foto de um ponto quântico obtida por microscopia eletrônica.

- ¹ V. C. S. Reynoso, "Controle do crescimento de nanoestruturas semicondutoras de CdTe e CdTeS em vidros borossilicatos", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Julho (1996).
- ² O. Madelung, M. Wschulz e H. Weiss, editores, *Semiconductors: Physics of II-VI and I-VII Compounds, Semimagnetic Semiconductors*, vol. 17(b) of Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1982).
- ³ Walter A. Espinoza, "Absorção óptica e fotoluminescência em pontos quânticos de CdTe em vidros dopados", Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Agosto (1996).
- ⁴ L. C. West e S. J. Eglash, "First observation of an extremely large-dipole infrared transition within the conduction band of a GaAs quantum well", *Appl. Phys. Lett.* **46**, p. 1156 (1985).
- ⁵ N. F. Borreli, D. W. Hall, H. J. Holland e D. W. Smith, "Quantum confinement effects of semiconducting microcrystallites in glass", *J. Appl. Phys.* **61**, p. 5399 (1987).
- ⁶ L. J. Sham e M. Nakayama, "Surface-induced valley-splitting in n-channel (001) silicon-MOS charge layer", *Phys. Rev. B* **20**, p.734 (1979).
- ⁷ E. O. Kane, "Energy band theory", *Handbook on Semiconductors*, edited by T. S. Mass, North-Holland, New York, vol. 1, p.193 (1982).
- ⁸ A. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kundryavtzev, T. V. Yazeva, A. V. Rodina e Al. L. Éfros, "Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions", *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, p. 100 (1993).
- ⁹ B. F. Levine, K. K. Choi, C. G. Bethea, J. Walker e R. J. Malik, "New 10 μm infrared detector using intersubband absorption in resonant tunneling GaAlAs", *Appl. Phys. Lett.* **50**, p.1092 (1987).
- ¹⁰ A. P. Alivisatos, "Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots", *Science* **271**, p.233, Fevereiro (1996).
- ¹¹ P. Y. Yu e M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, Springer Verlag Berlin Heidelberg (1996).
- ¹² H. Haug e S. W. Koch, "Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductor", ch. 20, *Semiconductor Quantum Dots*, New Jersey: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (1990).
- ¹³ P. Roussignol, "Nonlinearites optiques de microcristaux de semiconducteur CdSSe en matrice de verre. Dynamique des porteurs photoexcités et confinement quantique", Tese de Doutorado, Université de Paris – SUD – Centre D'Orsay, Junho (1989).
- ¹⁴ Al. L. Éfros e A. L. Éfros, "Interband absorption of light in a semiconductor sphere", *Sov. Phys. Semiconductor* **16**, p. 772 (1982).
- ¹⁵ R. T. Bate, "The quantum-effect device: tomorrow's transistor?", *Scientific American*, Março (1988).
- ¹⁶ J. A. Medeiros Neto, "Desenvolvimento e caracterização de nanoestruturas do tipo CdTe_xS_{1-x} em vidros borossilicatos", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Janeiro (1992).
- ¹⁷ J. M. M. Rios, "Relaxações ultra-rápidas em vidros dopados com CdTe", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Dezembro (1993).
- ¹⁸ H. Mathieu, T. Richard, J. Allege, P. Lefebvre e G. Arnaud, "Quantum confinement effects of CdS nanocrystals in a sodium borosilicate glass prepared by the sol-gel process", *J. Appl. Phys.* **77**, p. 287 (1995).
- ¹⁹ J.A. Medeiros Neto, L.C. Barbosa, C.L. Cesar, O.L. Alves e F. Galebeck, "Quantum size effects in CdTe_xS_{1-x} semiconductor doped glasses", *Appl. Phys. Lett.* **56**, p. 2715 (1991).
- ²⁰ A. M. de Paula, Foto de um ponto quântico por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, a publicar.
- ²¹ J. M. Luttinger e W. Kohn, "Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields", *Phys. Rev.* **97**, p.869 (1955).
- ²² J. M. Luttinger, "Quantum theory of cyclotron resonance in semiconductors: general theory", *Phys. Rev.* **102**, p. 1030 (1956).
- ²³ A. Baldereschi e N. O. Lipari, "Direct exciton spectrum in diamond and zinc-blende semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* **25**, p. 373 (1970).
- ²⁴ B. L. Gel'mont e M. I. D'yakonov, "Acceptor levels in diamond-type semiconductors", *Sov. Phys. Semicond.* **5**, p. 1905 (1972).
- ²⁵ 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. de Brito Cruz e C. L. Cesar, "Probing of the quantum dot size distribution in CdTe doped glasses by photoluminescence excitation spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* **66**, p. 439 (1995).
- ²⁶ I. M. Lifshitz e V. V. Slyezov, "The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions", *J. Phys. Chem. Solids* **19**, p. 35 (1995).
- ²⁷ S. Tsuda, "Espectroscopia de femtossegundos em vidros dopados com CdS_xSe_{1-x} e pontos quânticos de CdTe", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Fevereiro (1994).

ABSORÇÃO EM PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe

3.1 INTRODUÇÃO

Como vimos no capítulo anterior, o modelo mais simples para calcular os efeitos de confinamento quântico, nos nanocristais, considera-os como partículas esféricas com um potencial infinitamente alto na superfície, e bandas independentes de elétrons e buracos. Esse modelo simples de aproximação de massa efetiva¹ é o modelo de confinamento quântico mais usado na literatura para análises experimentais. Porém, esse modelo não explica totalmente as transições confinadas quanticamente observadas para as amostras de pontos quânticos. Para obter todas as transições observadas, utilizamos o modelo mais completo, considerando a mistura das bandas de elétrons e buracos², que nós denotamos de modelo esférico $k \cdot p$.

Neste capítulo, apresentamos as medidas de absorção óptica das nossas amostras de vidros dopados com pontos quânticos e analisamos os resultados, aplicando o modelo esférico $k \cdot p$ para absorção.

3.2 MONTAGEM EXPERIMENTAL

Nossas medidas de absorção foram realizadas no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, no Laboratório de Espectroscopia de Absorção Óptica. O sistema utilizado, conforme Figura 3-1, consiste em um Espectrômetro modelo Cary 17D, ao qual estava acoplado um criostato de ciclo fechado de He da APD Cryogenics, modelo Displex - DE202, onde nossa amostra se localizava, nos possibilitando realizar medidas em temperaturas variando de 10 K a 300 K, com resolução de 0,5 K. O compressor utilizado no sistema também é da APD Cryogenics, modelo HC-2. Conectado ao porta amostra havia um controlador de temperatura da mesma marca, modelo E. A entrada de nitrogênio líquido melhorava o desempenho do sistema de vácuo. Nossa amostra foi centralizada no espectrômetro, observando-se um feixe de luz em torno de 620 nm passar pela mesma. O espaço reservado para o

criostato no espectrômetro era depois lacrado para evitar a entrada de luz ambiente durante as medidas.

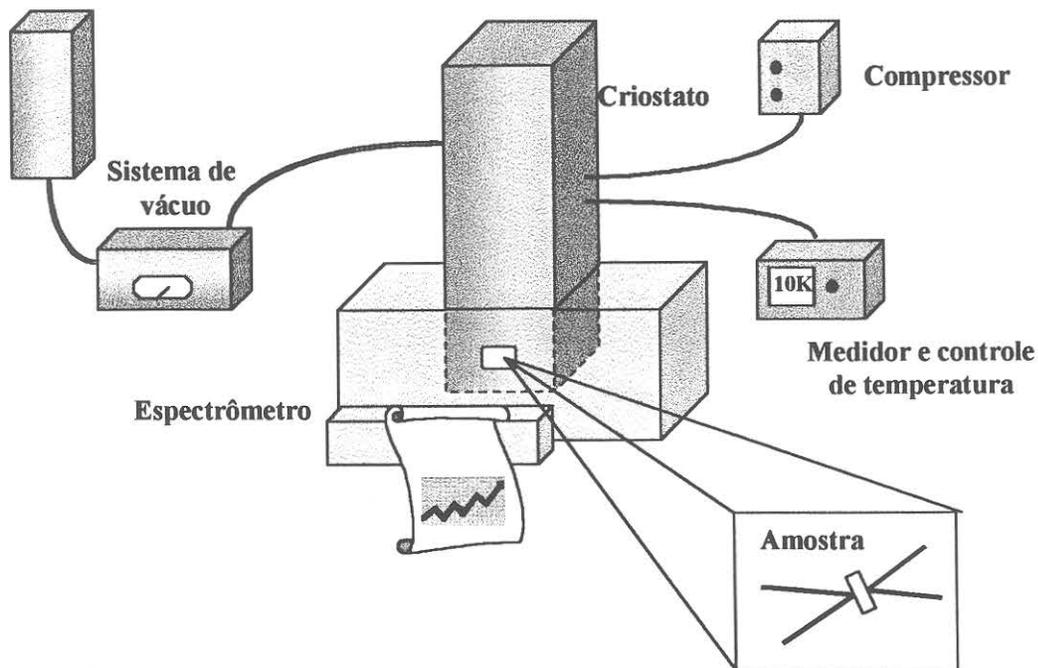


Figura 3-1: Montagem experimental usada para as medidas de absorção.

A aquisição de dados era feita pelo próprio Cary através de um registro em papel milimetrado. Esses dados eram passados por um *scanner* e depois digitalizados por um programa específico. A resolução do espectrômetro varia com a abertura da fenda e em nossas medidas foram usadas as resoluções de 0,5 nm e 0,2 nm.

3.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Apresentamos na Figura 3-2, os espectros de absorção da amostra VDS39-60h: 660min, medidos às temperaturas de 20 K, 180 K e 300 K. Observamos que o início da absorção das nossas amostras encontra-se em energias maiores que a energia do *gap* do CdTe *bulk* (1,606 eV a 2 K ; 1,505 eV a 300 K).¹⁴ Isso ocorre devido ao confinamento quântico tridimensional do ponto quântico, como já expomos no Capítulo 2. Destas medidas, também percebemos que, ao invés de linhas discretas,

temos um espectro contínuo que é resultado de um alargamento inhomogêneo devido à distribuição de tamanhos de pontos quânticos na amostra.

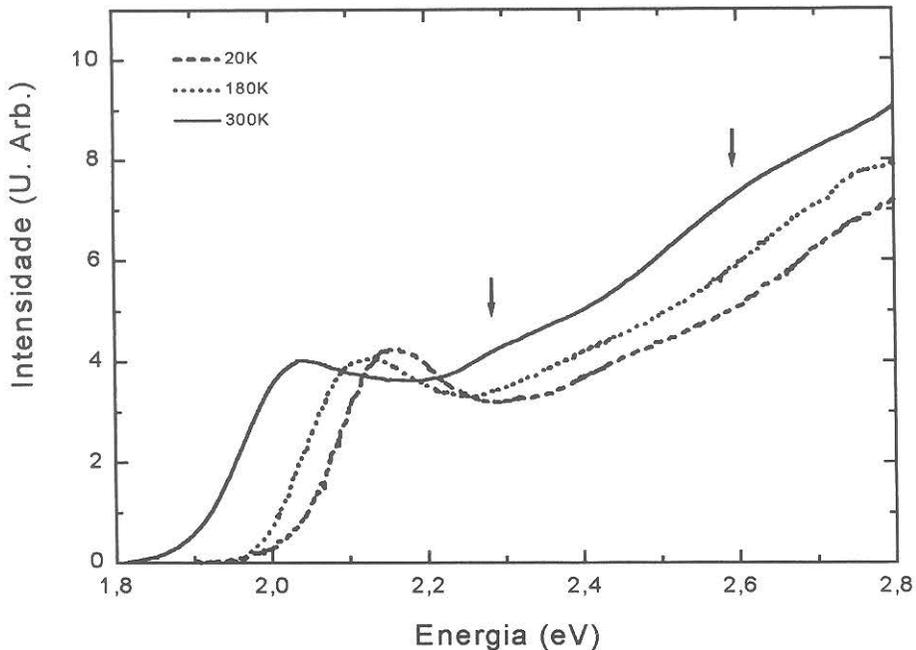


Figura 3-2: Medidas do espectro de absorção da amostra VCS39-60h: 660min, às temperaturas de 20 K (curva tracejada), 180 K (curva pontilhada) e 300 K (curva cheia).

Além da posição do primeiro pico da absorção, que corresponde à energia da primeira transição permitida do ponto quântico, podemos identificar outros picos, destacados na Figura 3-2 pelas setas, que são devidos aos vários níveis confinados de energia. Para baixas temperaturas, os picos são mais bem definidos mostrando o efeito de alargamento homogêneo conforme o aumento da temperatura. Observamos que o primeiro pico se desloca para energias mais baixas à medida que a temperatura aumenta, mostrando um mesmo comportamento que o pico de absorção para o CdTe *bulk*.

Utilizamos o modelo $k \cdot p$ esférico para ajustar a posição do primeiro pico da absorção. Para tal, foi feito um programa de simulação do espectro de absorção a partir da equação (2-26). Apresentamos na Figura 3-3, uma das medidas feita à temperatura de 120 K, para a amostra VDS39-270h: 420min. A linha tracejada mostra a primeira transição calculada. Começamos o cálculo pela curva medida a 20 K, pois apresenta picos mais estreitos. A melhor definição das curvas a baixas temperaturas ocorre devido

à diminuição do efeito de alargamento homogêneo, ou seja, a interação elétron-fônons se torna mais fraca para temperaturas mais baixas, porém não nula.

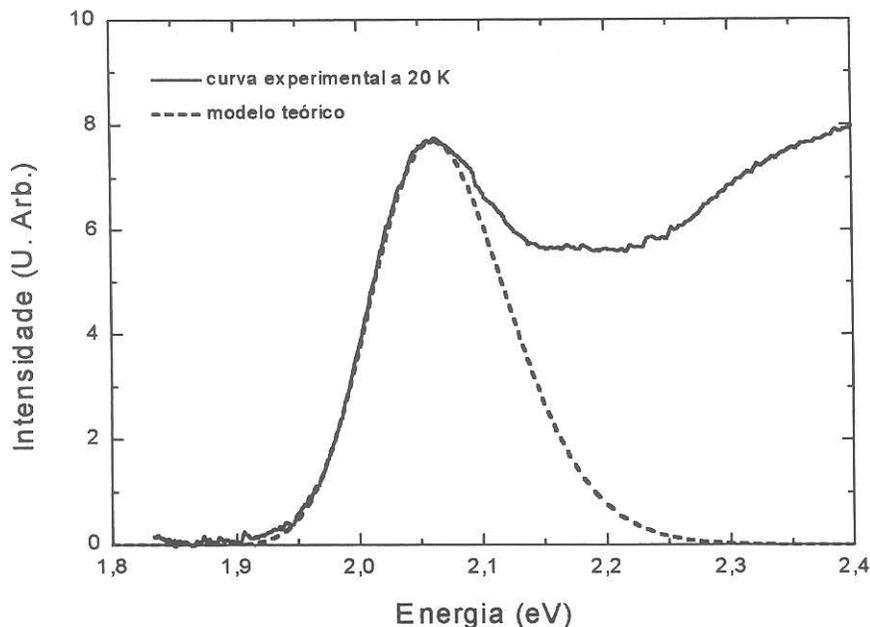


Figura 3-3: Medida de absorção para a amostra VDS39-270h: 420 min, realizada a 120 K (curva cheia) e o modelo teórico aplicado para o primeiro pico (curva tracejada).

Em materiais *bulk* II-VI, o acoplamento elétron-fônon é dado pela interação de Fröhlich. Desde que os pontos quânticos estejam cercados por um meio cuja permissividade é diferente daquela do nanocristal, nós devemos considerar os efeitos de polarização por uma barreira finita de potencial. Para certos valores de permissividade, de tamanho do ponto quântico e de altura da barreira potencial, uma separação espacial apreciável das funções de onda do elétron e do buraco pode surgir, fazendo com que uma das partículas se localize na superfície. Essa separação espacial de cargas resulta em uma constante de interação maior com vibrações polares dos íons na rede cristalina (fônons ópticos).¹⁷

Para o cálculo, primeiramente ajustamos o espectro à baixa temperatura e obtemos a posição em energia do primeiro pico de absorção no espectro medido (E_1) e a largura da distribuição de tamanhos (d), que nos fornece o alargamento inhomogêneo. Depois, ajustamos o valor para o alargamento homogêneo (Γ). Uma curva com o ajuste pode ser observada na Figura 3-2. À medida que a temperatura aumenta, as curvas se tornam mais largas e com uma menor resolução de seus picos. Executo então uma primeira simulação e reajusto os valores de d , Γ e E_1 . Repito estes passos até que o

primeiro pico de absorção à baixa temperatura esteja ajustado. Só então estendo os cálculos para os espectros medidos a mais altas temperaturas. Para estes ajustes, mantenho o valor de d , pois a distribuição de tamanhos de pontos quânticos não muda para a mesma amostra.

O programa de simulação dos espectros de absorção calcula a primeira energia de transição (E^c) obtida pelo modelo k - p esférico, conforme foi explicado no Capítulo 2. Usando este valor, as equações (2-22) e (2-23), e sabendo que $d = D/R_0$, posso calcular o raio médio dos pontos quânticos para qualquer E^c . Estes valores e o desvio percentual da distribuição de tamanhos (d) obtido para cada amostra estão apresentados na Tabela 3-1. A precisão no cálculo da primeira energia de transição (E^c) é resultado do ajuste de todo o espectro de absorção. Para erros maiores que 0,003 eV já não temos como resultado o ajuste dos picos a mais altas energias. Observamos que os raios dos nanocristais aumentam à medida que passam por um maior tempo de segundo tratamento térmico, para ambas as séries de amostras, como esperado. O desvio percentual da distribuição de tamanhos, para as amostras da série VDS39-270h, é em torno de 5,9%. Para a série VDS39-60h, podemos observar um aumento deste desvio, de 6,0% para 6,3% e depois para 7,0%. Este resultado reflete o comportamento das amostras, descrito como coalescência e que é discutido na seção 3-4.

AMOSTRA	E^c ($\pm 0,003$ eV)	RAIO MÉDIO	d
VDS39-60h: 300min	2,132 eV	2,8 nm	6,0%
540min	2,053 eV	3,0 nm	6,3%
660min	2,058 eV	3,0 nm	7,0%
VDS39-270h:150min	2,252 eV	2,5 nm	5,9%
300min	2,079 eV	2,9 nm	6,0%
420min	2,007 eV	3,1 nm	5,8%

Tabela 3-1: Valores calculados da energia para o primeiro pico da absorção (E^c) a 300 K, do raio médio dos pontos quânticos e do desvio percentual da distribuição de tamanhos (d), para cada amostra estudada.

Para o cálculo do alargamento inhomogêneo, utilizo o desvio percentual da distribuição de tamanhos para obter a distribuição de raios dos nanocristais. Em seguida, usamos este resultado para calcular, pela equação 2-24, a energia do primeiro

nível de transição do ponto quântico e, portanto, obter o alargamento inhomogêneo. Neste caso, a largura de linha homogênea está separada do cálculo, pois ela é obtida durante o ajuste da curva de absorção pela equação 2-25, quando uma convolução entre estas equações é realizada.

Na Tabela 3-2, apresentamos o alargamento homogêneo (calculado da forma como foi descrita para a realização da primeira simulação), o alargamento inhomogêneo (que é calculado a partir do desvio percentual da distribuição de tamanhos dos pontos quânticos, d), e a largura de linha total resultante. Consideramos valores de alargamento homogêneo calculados para medidas à temperatura ambiente (300K). A largura de linha total é dada, aproximadamente, pela soma das larguras homogênea e inhomogênea. Este resultado é obtido pela convolução entre a distribuição de tamanhos Gaussiana e a Lorentziana que descreve a largura homogênea, conforme foi descrito no Capítulo 2.

AMOSTRA	$\Delta E_{\text{INOMOGÊNEO}}$	$\Delta E_{\text{HOMOGÊNEO}}$ (300 K)	ΔE_{TOTAL} (300 K)
VDS39-60h: 300min	136 meV	74 meV	210 meV
540min	126 meV	48 meV	174 meV
660min	140 meV	90 meV	230 meV
VDS39-270h: 150min	133 meV	88 meV	221 meV
300min	104 meV	74 meV	178 meV
420min	93 meV	62 meV	155 meV

Tabela 3-2: Valores calculados dos alargamentos inhomogêneo ($\Delta E_{\text{INOMOGÊNEO}}$) e homogêneo ($\Delta E_{\text{HOMOGÊNEO}}$), e a largura de linha total (ΔE_{TOTAL}), para cada amostra estudada.

Observamos, para a série VDS39-270h, que os alargamentos homogêneo e inhomogêneo e, conseqüentemente, a largura de linha total, diminuem à medida que aumenta o segundo tempo de tratamento térmico das amostras, ou seja, à medida que aumenta o raio dos pontos quânticos. O mesmo comportamento é observado para a série VDS39-60h, porém não para a amostra de 660 min. Neste caso, as larguras de linha aumentam e este fato será discutido na seção 3-4. Klein *et al* observou evidências de fônons de superfície em nanocristais de CdSe¹⁵, mas seus resultados não mostraram dependência destes com o tamanho dos pontos quânticos. Foram feitas

medidas de espalhamento Raman em CdTe e comprovaram que a intensidade do acoplamento elétron-fônons de superfície diminui conforme o tamanho do ponto quântico aumenta¹⁶, porém o comportamento do acoplamento elétron-fônon longitudinal óptico (LO) observado foi o inverso, ou seja, ele diminui à medida que o tamanho dos pontos quânticos diminui. Podemos dizer que as nossas medidas mostradas e analisadas aqui refletem o comportamento dos fônons de superfície.

Na Figura 3-4, mostramos como a energia do primeiro pico de absorção se comporta com a variação de temperatura, para as amostras VDS39-279h: 420min e VDS39-60h: 300min. Os pontos (quadrados e círculos) são os valores obtidos do ajuste dos espectros experimentais.

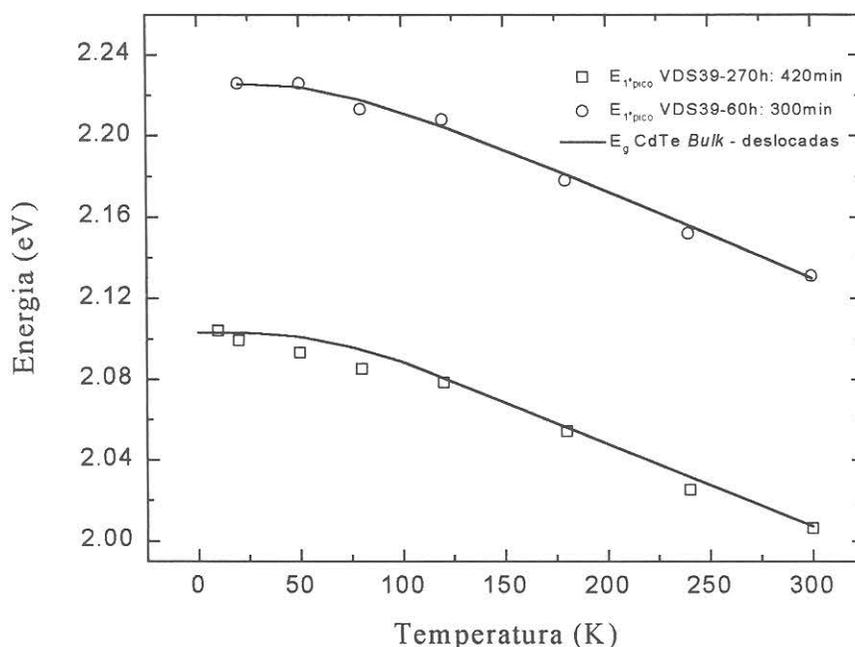


Figura 3-4: Variação da energia do primeiro pico de absorção com a temperatura para as amostras VDS39-270h: 420min (quadrados) e VDS39-60h: 300min (círculos). As curvas cheias representam a variação da energia do *gap* para o CdTe *bulk*, deslocadas para efeito de comparação.

As curvas contínuas são a relação para a energia do *gap* dependente da temperatura para o CdTe *bulk*, que aqui se encontra deslocada verticalmente de 0,5 eV (amostra VDS39-270h: 420min) e 0,6 eV (amostra VDS39-60h: 300min) para efeito de comparação. Esta relação foi introduzida por Krustok *et al*³ e é dada por

$$E(T) = E_g(0) - E_{ex} - S\langle\hbar\omega\rangle \left[\coth\left(\frac{\langle\hbar\omega\rangle}{2kT}\right) - 1 \right] \quad (3-1)$$

onde $E_g(0)$ é a energia do *gap* do *bulk* à temperatura absoluta (1,606 eV), E_{ex} é a energia de blindagem do exciton (2,620 eV), $\langle\hbar\omega\rangle$ é a energia média do fônon e S é uma constante adimensional de acoplamento ($S\langle\hbar\omega\rangle = 0.017$ eV).

Podemos notar que o comportamento para o caso do semicondutor *bulk* e do ponto quântico é o mesmo, a menos de um deslocamento do *gap* para energias mais altas. Obtivemos o mesmo resultado para as outras amostras de ambas as séries. Este comportamento registra o fato de que o ponto quântico possui uma estrutura cristalina grande, ou seja, com cerca de 1000 átomos, ele mantém características de um semicondutor *bulk*.

Na Figura 3-5, mostramos o comportamento da largura de linha total com a variação de temperatura, para as amostras VDS39-270h: 150min, 300min e 420min, onde a maior influência a baixas temperaturas é do alargamento inomogêneo, enquanto que o alargamento homogêneo se torna mais expressivo com o aumento da temperatura.

O comportamento do alargamento homogêneo com a temperatura pode ser observado na Figura 3-6. Os pontos são os valores experimentais enquanto que a linha cheia representa o ajuste teórico para os sistemas *bulk* e de baixas dimensões onde o mecanismo predominante no alargamento térmico é a interação com o fônon LO, que pode ser descrito por uma expressão do tipo Bose-Einstein:⁴⁻¹³

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \frac{\Gamma_{ep}}{\left[\text{Exp}\left(\frac{E_{LO}}{k_B T}\right) - 1 \right]} \quad (3-2)$$

onde Γ_0 é a largura intrínseca à temperatura absoluta (0,005 eV), Γ_{ep} é a constante de acoplamento (0,02 eV) e E_{LO} é a energia do fônon LO (21 meV). Para as temperaturas mais baixas, este alargamento é inexpressivo, permanecendo apenas o efeito do alargamento inomogêneo, como descrito anteriormente.

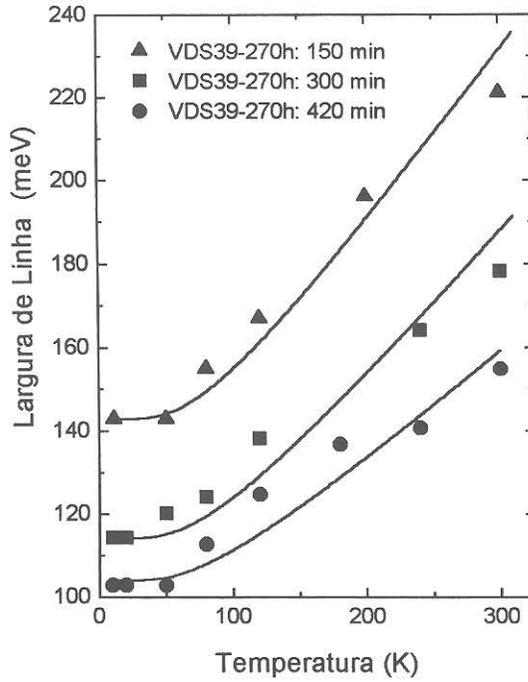


Figura 3-5: Comportamento da largura de linha total da amostra VDS39-270h: 420min, com a temperatura.

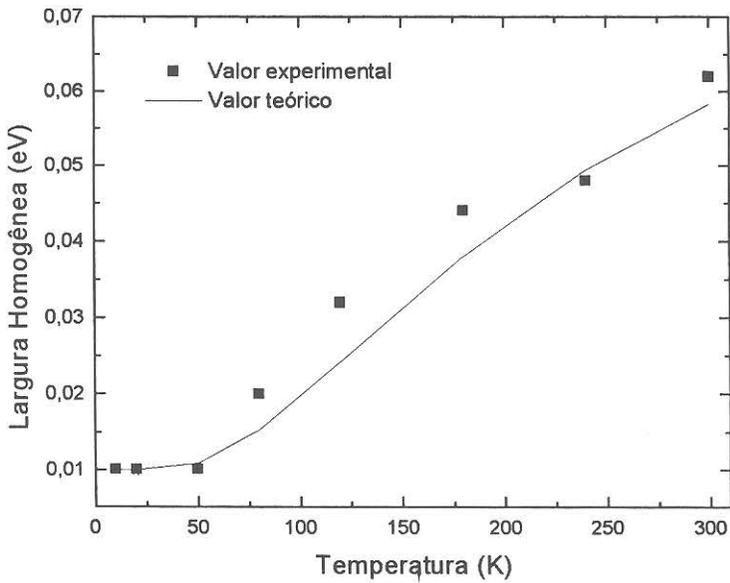


Figura 3-6: Comportamento do alargamento homogêneo com a temperatura, para a amostra VDS39-270h: 420min

3.4 ABSORÇÃO NA AMOSTRA VDS39-60H: 660 MIN

Em todas estas análises, a amostra VDS39-60h:660min apresentou um comportamento contraditório. As amostras com pouco tempo de segundo tratamento térmico apresentam nanocristais menores. Estes vão aumentar à medida que os íons formadores do nanocristal se agregarem a eles. Após um tempo muito grande de tratamento térmico, não teremos mais material semiconductor na forma iônica, dissolvido na matriz vítrea. Isto faz com que o equilíbrio termodinâmico se desloque de tal forma que os nanocristais menores começam a se redissolver na matriz vítrea e se agregar aos outros nanocristais, tornando-os maiores. Esta é a etapa de coalescência mencionada na seção 2.1.1.

Observando a Figura 3-7, onde apresentamos os espectros de absorção das amostras VDS39-60h: 300min, 540min e 660min, medidos à temperatura ambiente (300 K), podemos notar o comportamento diferenciado da amostra de 660 min. O que ocorre é que as curvas de absorção se deslocam em direção a energias mais baixas, mais próximas da energia do *bulk*, que é o comportamento esperado conforme os pontos quânticos aumentam. Porém, para as amostras de 540 min e 660 min, não ocorre um deslocamento significativo. Isso ocorre provavelmente porque a partir de 540 min, a amostra inicia o processo de coalescência.

Neste caso, a amostra VDS39-60h: 660min, deve apresentar um desvio percentual de distribuição de tamanhos de pontos quânticos diferente do que foi obtido para as outras amostras da mesma série. Isto pode ser observado na Tabela 3-1. O valor de 7% é bem maior do que os valores obtidos para as outras amostras da mesma série. Outro resultado obtido que diferencia esta amostra é o valor para as larguras de linha homogênea e inhomogênea. Esperava-se o mesmo comportamento obtido para as amostras VDS39-60h: 300min e 540min. Ou seja, esperava-se que os alargamentos diminuíssem com o aumento de tempo do segundo tratamento térmico. Porém, observou-se exatamente o oposto: o aumento das larguras de linha. Voltaremos neste assunto ao discutir os espectros de fotoluminescência, no próximo Capítulo.

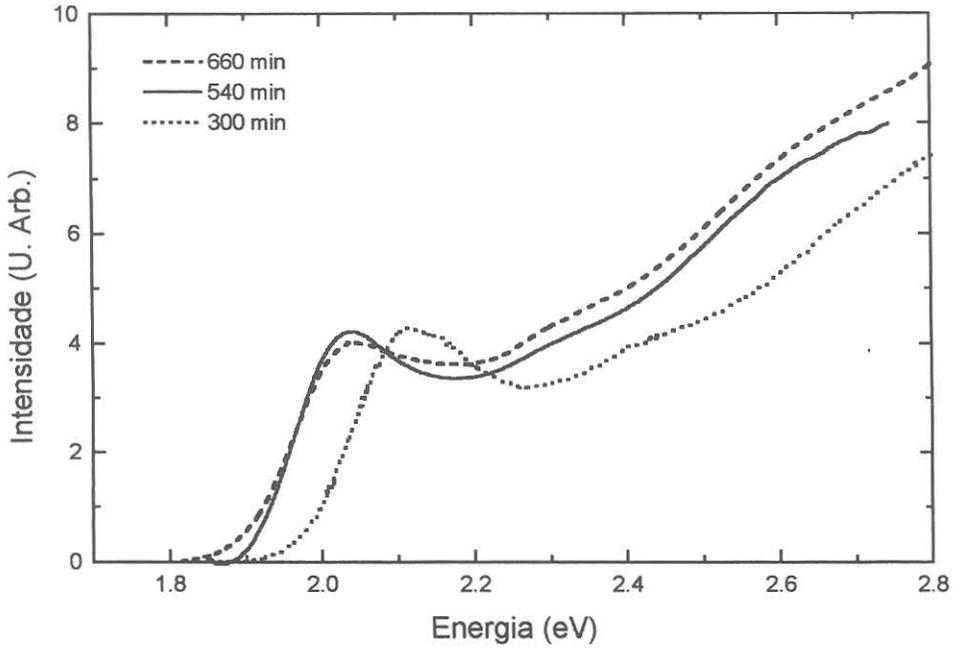


Figura 3-7: Medidas dos espectros de absorção das amostras VDS39-60h: 300min, 540min e 660min, à temperatura ambiente (300K).

- ¹ Al. L. Éfros and A. L. Éfros, "Interband absorption of light in a semiconductor sphere", *Sov. Phys. Semicond.* **16**, p. 772 (1982).
- ² 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. de Brito Cruz e C. L. Cesar, "Probing of the quantum dot size distribution in CdTe-doped-glasses by photoluminescence excitation spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* **66**, p. 439 (1995).
- ³ J. Krustok, J. Mádasson, K. Hjelt e H. Collan, "Study of the edge and exciton emission in CdTe:Cu:Cl powder samples", *J. Mat. Sc. Lett.* **14**, p. 1490 (1995).
- ⁴ Y. Chen, G. P. Kothiyal, J. Singh e P. K. Bhattacharya, "Absorption and photoluminescence studies of the temperature dependence of exciton life time in lattice-matched and strained quantum well systems", *Superlatt. Microstruc.* **3**, p.657 (1987).
- ⁵ S. Selci, A. Cricenti, M. Righini, C. Petrillo, F. Sacchetti, F. Alexandre e G. Chiarotti, "Evaluation of electron-phonon coupling of $Al_{0.27}Ga_{0.73}As/GaAs$ quantum-wells by normal incidence reflectance", *Solid State Commun.* **79**, p. 561 (1991).
- ⁶ N. T. Pelekanos, J. Ding, M. Hagerott, A. V. Nurimikko, H. Luo, N. Samarth e H. K. Furdyna, "Quasi-2-dimensional excitons in (Zn,Cd)Se/ZnSe quantum-wells – reduced exciton LO-phonon coupling due to confinement effects", *Phys. Rev B* **45**, p. 6037 (1992).
- ⁷ P. Doran, J. F. Donegan, J. Hegarty, R. D. Feldman e R. F. Austin, "Quantum-well width dependence of exciton phonon interaction in $Cd_{0.33}Zn_{0.67}Te/ZnTe$ single quantum-wells", *Solid State Commun.* **81**, p.801 (1992).
- ⁸ P. Lautenschlager, P. B. Allen e M. Cardona, "Phonon-induced lifetime broadenings of electronic states and critical-points in Si and Ge", *Phys. Rev. B* **33**, p. 5501 (1986).
- ⁹ P. Lautenschlager, M. Cardona, M. Garriga e S. Logothetidis, "Interband critical-points of GaAs and their temperature-dependence", *Phys. Rev. B* **35**, p. 9174 (1987).
- ¹⁰ S. Rudin, J. L. Reineck e B. Segall, "Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors", *Phys. Rev. B* **42**, p. 11218 (1990).
- ¹¹ D. B. A. Miller, D. S. Chemla, D. J. Eilenberger, P. W. Smith, A. C. Gossard e W. T. Tsang, "Large room-temperature optical nonlinearity in $GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs$ multiple quantum well structures", *Appl. Phys. Lett.* **41**, p. 679 (1982).
- ¹² O. J. Glembocki, B. V. Shanabrook e W. T. Beard, "Temperature dependence of photoreflectance in $GaAs-AlGaAs$ multiple quantum wells", *Surf. Sci.* **174**, p.206 (1986).
- ¹³ Y. S. Huang, H. Quiang, F.H. Pollak, G. D. Pettit, P. D. Kirchner, J. M. Woodall, H. Stragier e L. B. Sorensen, "Temperature-dependence of the photoreflectance of a strained layer (001) $In_{0.21}Ga_{0.79}As/GaAs$ single quantum-well", *J. Appl. Phys.* **70**, p. 7537 (1991).
- ¹⁴ R. K. Willardson e A. C. Beer, *Semiconductors and Semimetals* **13**, Academic Express, New York, NY (1973).
- ¹⁵ M. C. Klein, F. Hache, D. Ricard e C. Flytzanis, "Size dependence of electron-phonon coupling in semiconductor nanospheres – the case of CdSe", *Phys. Rev. B* **42**, p. 1123 (1990).
- ¹⁶ A. M. de Paula, L. C. Barbosa, C. H. de Brito Cruz, O. L. Alves, J. A. Sanjurjo e C. L. Cesar, "Size effects on the phonon spectra of quantum dots in CdTe-doped glasses", *Appl. Phys. Lett.* **69**, p. 357 (1996).
- ¹⁷ L. Banyai, P. Gilliot, Y. Z. Hu e S. W. Koch, "Surface-polarization instabilities of electron-hole pairs in semiconductor quantum dots", *Phys. Rev. B* **45**, p. 4136 (1992).

FOTOLUMINESCÊNCIA EM PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe

4.1 INTRODUÇÃO

Após a realização e a análise das medidas de absorção, medimos a fotoluminescência das amostras. Este capítulo está organizado da seguinte forma: na seção 4.2, apresentamos as medidas com resolução espectral e sua respectiva modelagem teórica, baseada na soma de duas Gaussianas. Na seção 4.3, analisamos a dependência dos picos de fotoluminescência com a temperatura. Comparamos, na seção 4.4, os resultados destas seções anteriores com as medidas de absorção já apresentadas. As medidas de fotoluminescência com resolução temporal são apresentadas na seção 4.5, juntamente com a análise dos resultados.

4.2 ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA

4.2.1 Montagem experimental

Para realizar as medidas do espectro de fotoluminescência das amostras com resolução em energia, foi utilizado um laser pulsado de Nd:YLF ($\lambda=1047$ nm) com um dobrador de frequência ($\lambda=523,5$ nm), com largura de pulso menor que 7 ns. Seu feixe foi focalizado sobre a amostra em um criostato de ciclo fechado de He, da Janis Research CO, modelo Supertran-V, cuja temperatura pode variar de 4,2 K a 300 K. Utilizou-se cola prata para fixar as amostras no criostato, garantindo assim um maior contato térmico. A fotoluminescência da amostra foi então focalizada, através de duas lentes biconvexas, em um monocromador, modelo GM252, com resolução espectral de aproximadamente 3 nm, que resolveu o espectro com uma grade de difração de 1200 linhas/mm.

Tomou-se o cuidado de não colocar o porta-amostras do criostato em 45° , evitando assim o sinal do laser direto no monocromador. Colocou-se um filtro do tipo OG 550 para cortar o sinal do laser espalhado e não interferir nos resultados. O

monocromador teve suas aberturas de fendas mantidas em 5,0 mm e 2,5 mm, para entrada e saída da fotoluminescência, respectivamente.

O sinal da fotoluminescência foi captado por um detector tipo avalanche, cujo esquema está representado na Figura 4-1, que foi montado com uma resistência de 10 K Ω , um capacitor de 0,82 nF e um fotodiodo Hamamatsu S2381. O tempo de resposta do detector é da ordem de nanossegundos e este foi polarizado com 75 V.

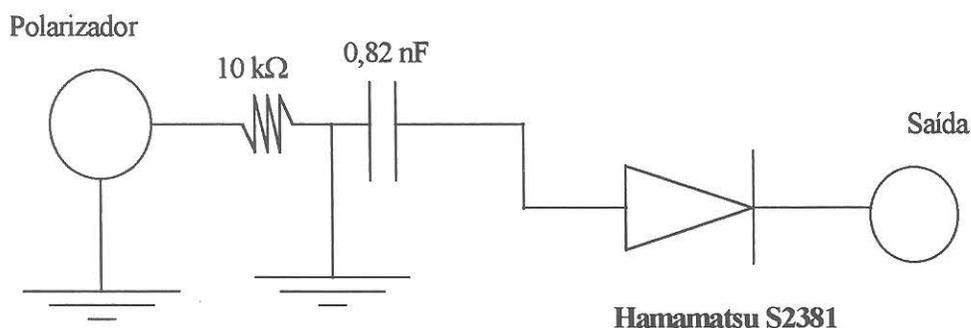


Figura 4-1: Detector do tipo avalanche, usado para as medidas dos espectros de fotoluminescência.

Um amplificador lock-in, Stanford modelo SR-530, sincronizado pela frequência do próprio laser de bombeio, mediu o sinal do detector e o enviou para um microcomputador via interface GPIB.

Obteve-se os espectros de fotoluminescência através de um programa de aquisição de dados que controla a varredura de comprimento de onda no monocromador e lê o sinal medido no lock-in.

As medidas foram todas tomadas com uma velocidade de 20 nm/min, à frequência e corrente do laser em 260 Hz e 8,2 A, o que corresponde a uma potência média de pulsos de 3 mW.

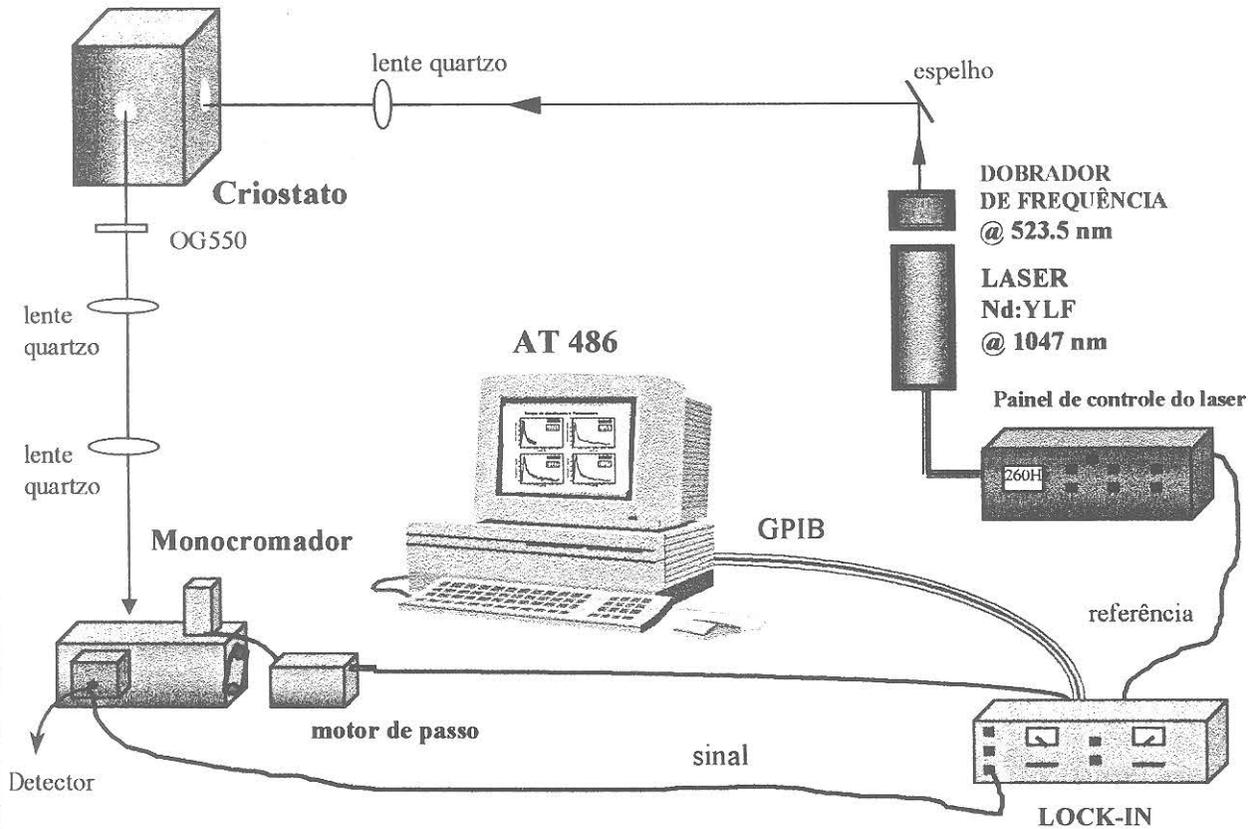


Figura 4-2: Esquema experimental utilizado para a realização das medidas dos espectros de fotoluminescência.

4.2.2 Resultados Experimentais

Apresentamos na Figura 4-3, os espectros de absorção (linha cheia) e de fotoluminescência (linha tracejada) medidos para a amostra VDS39-60h: 540min, à temperatura de 20 K. Observamos que, ao invés de um pico de fotoluminescência na mesma posição em energia do primeiro pico de absorção para a mesma amostra, temos dois picos de fotoluminescência, ambos abaixo da absorção, sendo um mais intenso que o outro. Este mesmo comportamento foi obtido para todas as amostras estudadas.

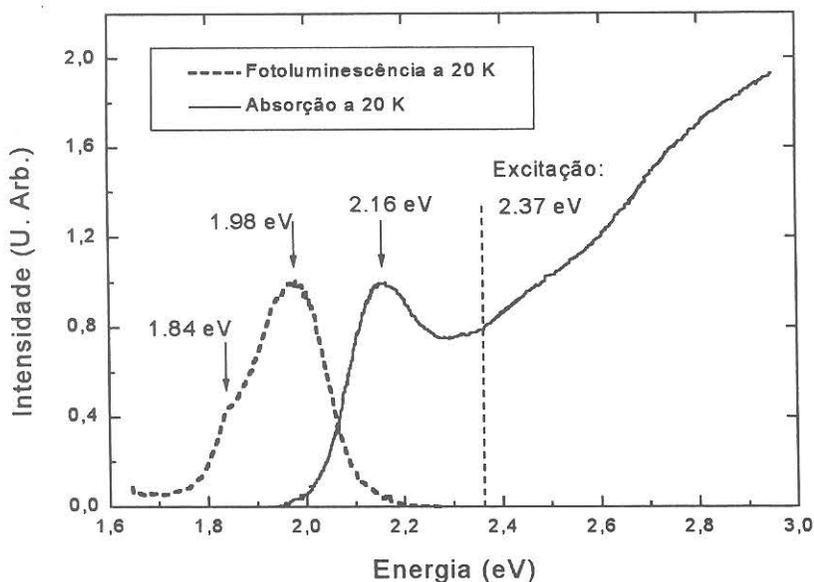


Figura 4-3: Medidas de absorção (curva cheia) e fotoluminescência (curva tracejada) da amostra VDS39-60h: 540min, a 20K. Os espectros foram normalizados para efeito de comparação. A linha tracejada na vertical representa a posição, em energia, do laser de bombeio.

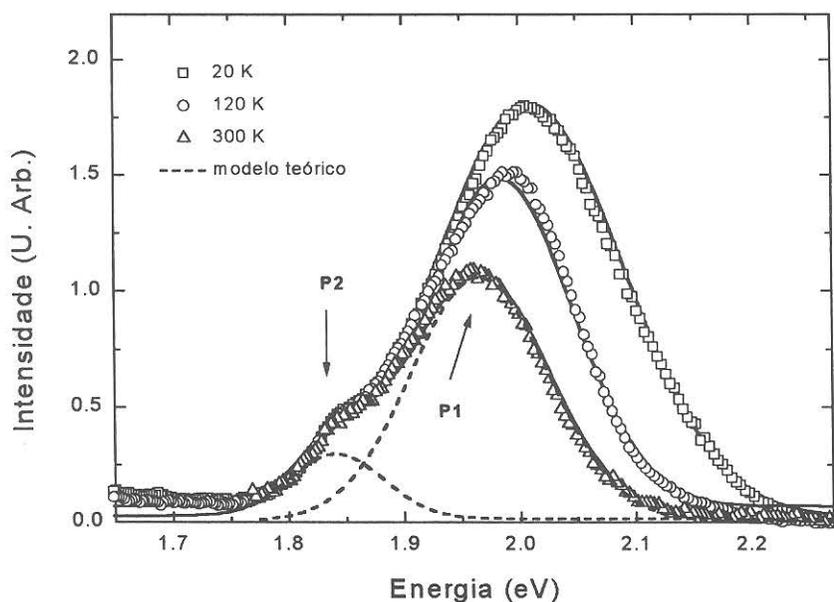


Figura 4-4: Resultados experimentais dos espectros de fotoluminescência da amostra VDS39-270h: 300min, medidos às temperaturas de 20 K (quadrados), 120 K (círculos) e 300 K (triângulos). As linhas tracejadas representam as duas Gaussianas que, somadas (curvas cheias), ajustam os dados experimentais. Os picos P1 e P2 estão indicados pelas setas.

Apresentamos na Figura 4-4, os espectros medidos para a amostra VDS39-270h: 300min. Os pontos (quadrados, círculos e triângulos) são os resultados experimentais medidos às temperaturas de 20 K, 120 K e à temperatura ambiente (300K).

As linhas tracejadas representam duas Gaussianas usadas para ajustar estes resultados:

$$y(R) = y_0 + \frac{1}{D\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(R - R_0)^2}{2D^2}\right] \quad (4-1)$$

onde y_0 descreve a fotoluminescência ambiente (quando na ausência da amostra no sistema experimental – neste caso, procuramos anular todo e qualquer efeito do ambiente nas medidas), R_0 é o centro da Gaussiana e D representa a sua largura espectral à meia altura.

Aplicamos a equação (4-1) aos dados experimentais duas vezes. Uma para ajustar o pico mais intenso, que denominamos P1, e outra para ajustar o segundo pico, P2, que se faz presente em todas as curvas, para ambas as séries de amostras.

A soma destes dois ajustes resulta nas linhas cheias da Figura 4-4, que modela os pontos experimentais. Porém, neste ajuste não estamos considerando o pequeno aumento de intensidade da curva experimental para as energias menores.

Estas medidas não foram estendidas devido a um limite do sistema experimental, então não verificamos a existência ou não de outros picos para valores abaixo de 1,7 eV. Mas, mesmo sem essa consideração, o ajuste simples por duas Gaussianas descreve bem o comportamento das curvas de fotoluminescência.

Na tabela 4-1, podemos observar os valores em energia dos picos P1 e P2, para medidas realizadas a 20 K, considerando as duas séries de amostras VDS39-60h: 300min, 540min e 660min, e VDS39-270h: 150min, 300min e 420min.

AMOSTRA	P1	P2
VDS39-60h: 300min	2,03 eV	1.83 eV
540min	2,00 eV	1,87 eV
660min	1.97 eV	1.84 eV
VDS39-270h:150min	2,17 eV	1.84 eV
300min	2,01 eV	1.84 eV
420min	1.99 eV	1.85 eV

Tabela 4-1: Posições em energia dos picos P1 e P2 de fotoluminescência, para as amostras: VDS39-60h: 300min, 540min e 660min, e VDS39-270h: 150min, 300min e 420min, à temperatura de 20 K.

Observamos que o pico P1 desloca-se para valores menores em energia à medida que o tempo de segundo tratamento térmico da amostra aumenta, enquanto que o pico P2 praticamente se mantém na mesma posição para o caso da série VDS39-270h e apresenta deslocamentos para a série VDS39-60h.

Trataremos essa questão com maiores detalhes a seguir.

4.3 DEPENDÊNCIA DOS PICOS DE FOTOLUMINESCÊNCIA COM A TEMPERATURA

Destes espectros de fotoluminescência, observamos claramente o deslocamento do pico P1 para mais baixas energias conforme a temperatura aumenta.

Para realizarmos um estudo mais detalhado de como a posição desses picos varia com a temperatura, vamos analisar os gráficos das Figuras 4-5 e 4-6.

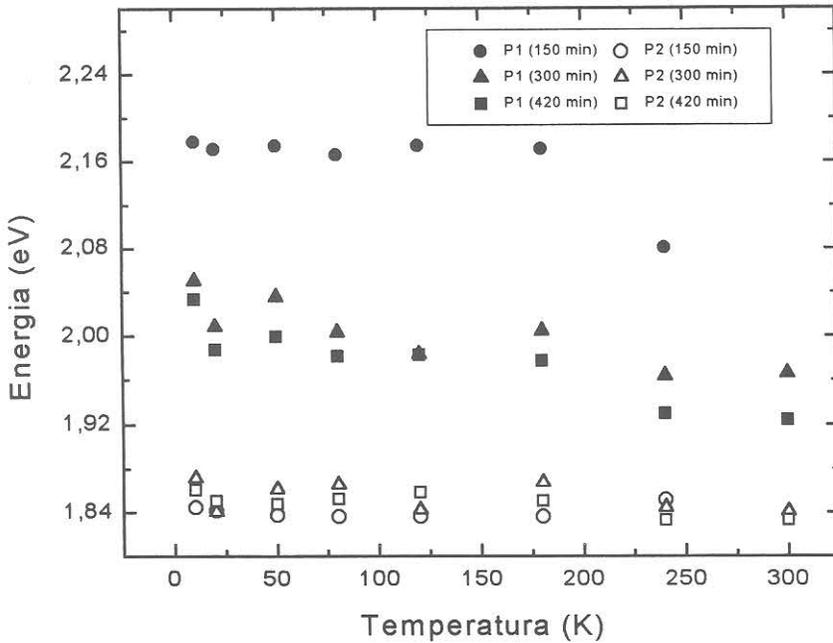


Figura 4-5: Posição em energia, dos picos P1 e P2 de fotoluminescência conforme a variação de temperatura, para as amostras VDS39-270h: 150min, 300min e 420min.

Observamos que, conforme a amostra apresenta um maior tempo para o segundo tratamento térmico (aqui, alterando de 150min para 300min e depois para 420min), a variação em energia do pico P1 do espectro de fotoluminescência é maior que a do pico P2 que tem uma variação de aproximadamente 40 meV, enquanto que P1 tem cerca de quatro vezes essa variação, ou seja, aproximadamente 160 meV. Este comportamento também ocorre para a outra série de amostras.

Na Figura 4-6, estão apresentadas as medidas do primeiro pico de absorção (círculos) e dos picos de fotoluminescência P1 e P2 (triângulos e quadrados, respectivamente), para a amostra VDS39-60h: 660min. As linhas cheias representam um ajuste linear ($y = A + Bx$) realizado para efeito de comparação entre os dados. Os valores para o ajuste estão apresentados na Tabela 4-2.

Observamos que a curva para o primeiro pico de absorção e para o pico P1 de fotoluminescência apresentam uma evolução para mais baixas energias conforme o aumento da temperatura, enquanto que os pontos que representam o pico P2 de fotoluminescência se comportam de forma diferenciada. Deste comportamento, podemos afirmar que P1 e o primeiro pico de absorção estão relacionados com um

autoestado de origem *bulk* confinado, pois há uma relação entre este pico P1 e o primeiro nível de transição permitido. Já o pico P2 pode estar relacionado com a emissão de um estado gerado por algum dos componentes do semiconductor em fase iônica, na matriz vítrea. Esse mesmo comportamento foi obtido para as outras amostras, em ambas as séries.

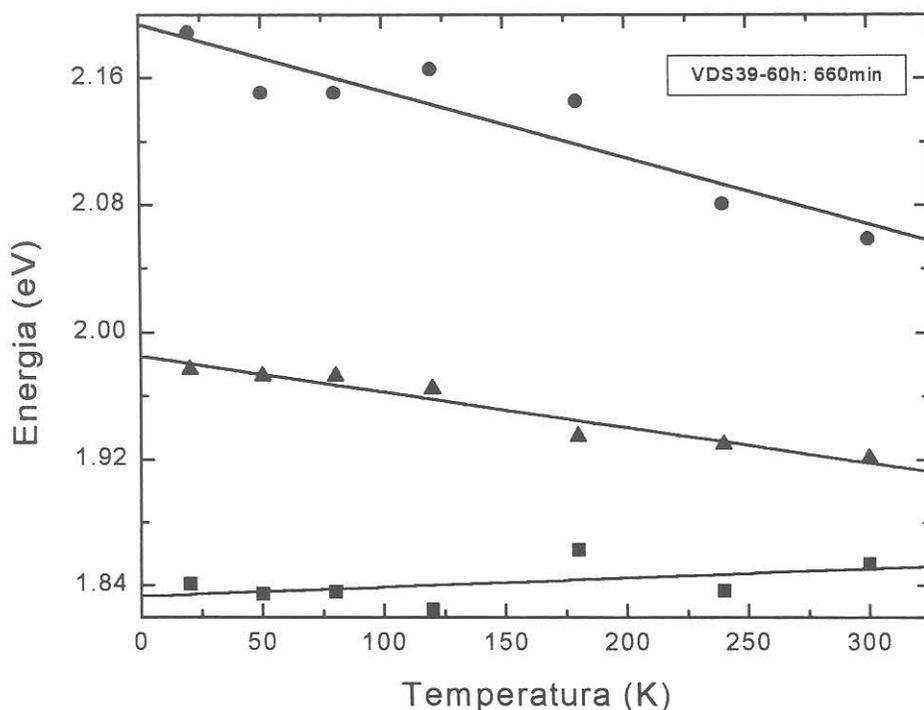


Figura 4-6: Posição, em energia, do primeiro pico de absorção (círculos), e dos picos de fotoluminescência P1 e P2 (triângulos e quadrados, respectivamente) conforme a variação da temperatura, para a amostra VDS39-60h: 660min. As linhas cheias representam um ajuste linear dos dados.

	Coeficiente A (eV)	Coeficiente B (eV/K)
1o. pico de absorção	$(2,194 \pm 0,004)$	$-4,2 \cdot 10^{-4}$
P1	$(1,985 \pm 0,004)$	$-2,2 \cdot 10^{-4}$
P2	$(1,833 \pm 0,008)$	$5,8 \cdot 10^{-5}$

Tabela 4-2: Valores do ajuste linear feito para os dados da Figura 4-6.

4.4 ANÁLISE DOS DADOS

Os espectros de fotoluminescência para pontos quânticos com compostos de Cádmio (CdS, CdSe, CdTe), apresentados na literatura, têm mostrado a presença de outros picos além do pico mais intenso. Estes são sempre associados a vacâncias ou de Cádmio ou do outro elemento do composto. No nosso caso, observamos a presença de um pico a mais (P2) em todas as amostras, mostrando-se mais explicitamente em amostras com um tempo menor para o segundo tratamento térmico (VDS39-60h: 300min e VDS39-270h: 150min).

Na literatura, temos que Bryant *et al*¹ observou um pico de fotoluminescência, para amostras de CdTe *bulk*, em 1,573 eV e o associou à vacância de Cádmio. O mesmo pico também foi observado por Giles-Taylor *et al*² para o mesmo material. Uma vacância de Telúrio em um cristal pode gerar um pico de fotoluminescência em 1.1 eV, como observou Krustok *et al*³ e outros trabalhos, em policristais de CdTe.

Já Klimov *et al*⁴ sugeriram um modelo para a dinâmica de portadores em pontos quânticos de CdS considerando que a vacância de Cd pode gerar dois estados, um acima do nível de valência e outro logo abaixo do nível de condução. Um pico deslocado de aproximadamente 270 meV do pico P1 de fotoluminescência foi atribuído à recombinação de elétrons nestes estados.

No nosso caso, observamos dois picos de fotoluminescência, P1, com sua posição variável entre 1,92 eV e 2,18 eV (depende da amostra), e P2 em 1,84 eV, aproximadamente. O pico P1 apresenta deslocamentos Stokes de 150 meV a 200 meV em relação ao pico de absorção. Este deslocamento varia com a amostra, conforme será discutido posteriormente.

O pico P2 tem uma posição praticamente fixa, como já foi mencionado, e acreditamos que possa estar relacionado com uma vacância de Cádmio, uma vez que a vacância de outros elementos têm gerado níveis de armadilhas profundas, ou seja, muito abaixo do nível de condução do ponto quântico. A presença de Cádmio ou Telúrio em estado iônico, na matriz vítrea, também pode ser a origem deste pico.

Na Figura 4-7, as setas mostram a diferença em energia do primeiro pico de absorção para os picos de fotoluminescência P1 (111 meV) e P2 (248 meV), para a amostra VDS39-270h: 420min. As curvas de fotoluminescência e de absorção estão normalizadas para a intensidade do primeiro pico, para efeito de comparação.

Apresentamos estas mesmas informações para as outras amostras, na Tabela 4-2, para medidas realizadas a 20 K.

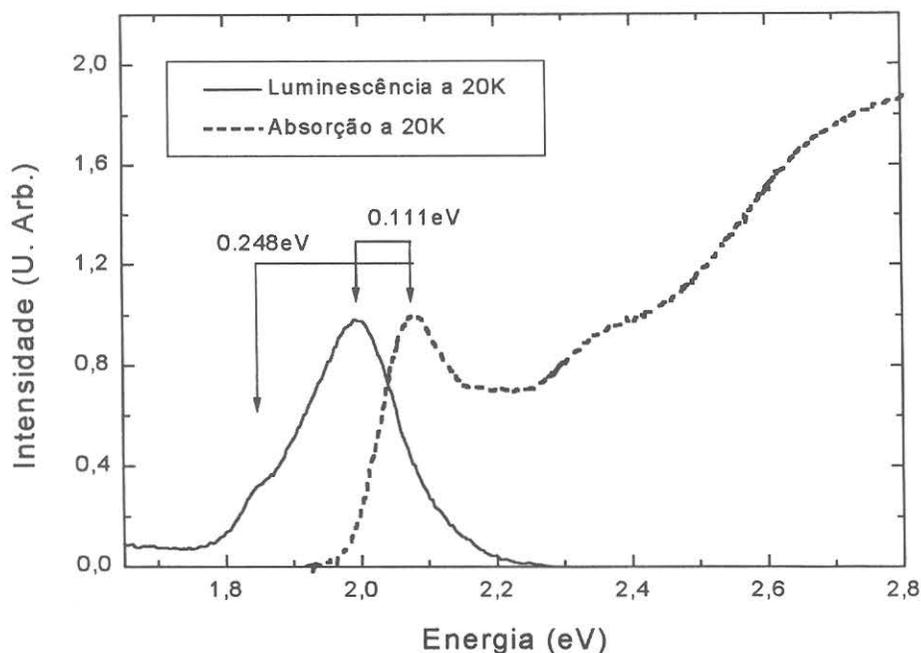


Figura 4-7: Gráfico de fotoluminescência (curva cheia) e de absorção (curva tracejada) para a amostra VDS39-270h: 420min, a 20 K.

AMOSTRAS	RAIO MÉDIO	$\Delta E - P1$ (Stokes)	$\Delta E - P2$
VDS39-60h: 300min	2,8 nm	190 meV	382 meV
540min	3,0 nm	180 meV	308 meV
660min	3,0 nm	212 meV	348 meV
VDS39-270h: 300min	2,9 nm	169 meV	337 meV
420min	3,1 nm	111 meV	248 meV

Tabela 4-3: Valores do deslocamento em energia dos picos P1 e P2 de fotoluminescência, em relação ao primeiro pico de absorção, para as amostras VDS39-60h: 300min, 540min e 660min, e VDS39-270h: 300min e 420min, à temperatura de 20 K.

Para todas as amostras, ocorre uma diferença entre o primeiro pico de absorção e o pico P1 de fotoluminescência. A diferença em energia é variável, conforme mostra a Tabela 4-3. Para amostras com maiores tempos de tratamento térmico, as distâncias em energia dos picos de fotoluminescência em relação ao primeiro pico de absorção diminuem. A única amostra que foge a esse comportamento é a VDS39-60h: 660min, que já foi discutida no Capítulo anterior. Como não é possível garantir que os mesmos pontos quânticos que absorvem na máxima intensidade do primeiro pico são os mesmos pontos quânticos que luminescem na máxima intensidade do pico P1, não se pode afirmar que este efeito representa exclusivamente a ocorrência de deslocamento Stokes por fônons. Essa impossibilidade é devido a influência do alargamento inhomogêneo, tanto nas curvas de absorção como nas de fotoluminescência.

4.5 FOTOLUMINESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO

4.5.1 Montagem Experimental

Para as medidas com resolução temporal, foi utilizado o mesmo *setup* antes descrito para as medidas dos espectros das fotoluminescências resolvidas em energia, porém com algumas alterações necessárias, conforme a Figura 4-8. No monocromador agora, foi selecionada a posição em energia onde seriam medidos os tempos de decaimento da amostra. Fez-se medidas nos picos P1 e P2 dos espectros de fotoluminescência antes registrados e também procurou-se medir o tempo de decaimento em outras posições próximas a estas energias. Uma vez que a energia estava fixada, o sinal passou por um amplificador que o aumentou 25 vezes e depois o enviou para um boxcar, onde o laser de bombeio se conectava como sinal de referência. O boxcar, modelo SRS - Stanford Research System, capturou os dados. O sinal da luminescência e a janela de coleta do boxcar foram observados durante as medidas em um osciloscópio, modelo Tektronix 7854.

Para se trabalhar com o boxcar, alguns cuidados foram tomados: devido à eletrônica do aparelho atrasar o sinal de referência em 30 ns, se fez necessário atrasar o sinal da fotoluminescência o mesmo valor. Para isso, o sinal percorreu um cabo de 10 m antes de chegar ao boxcar. Tomamos o cuidado de enviar os sinais de referência

e da fotoluminescência para o osciloscópio, utilizando dois cabos de igual tamanho, para não gerar nenhum atraso de um em relação ao outro.

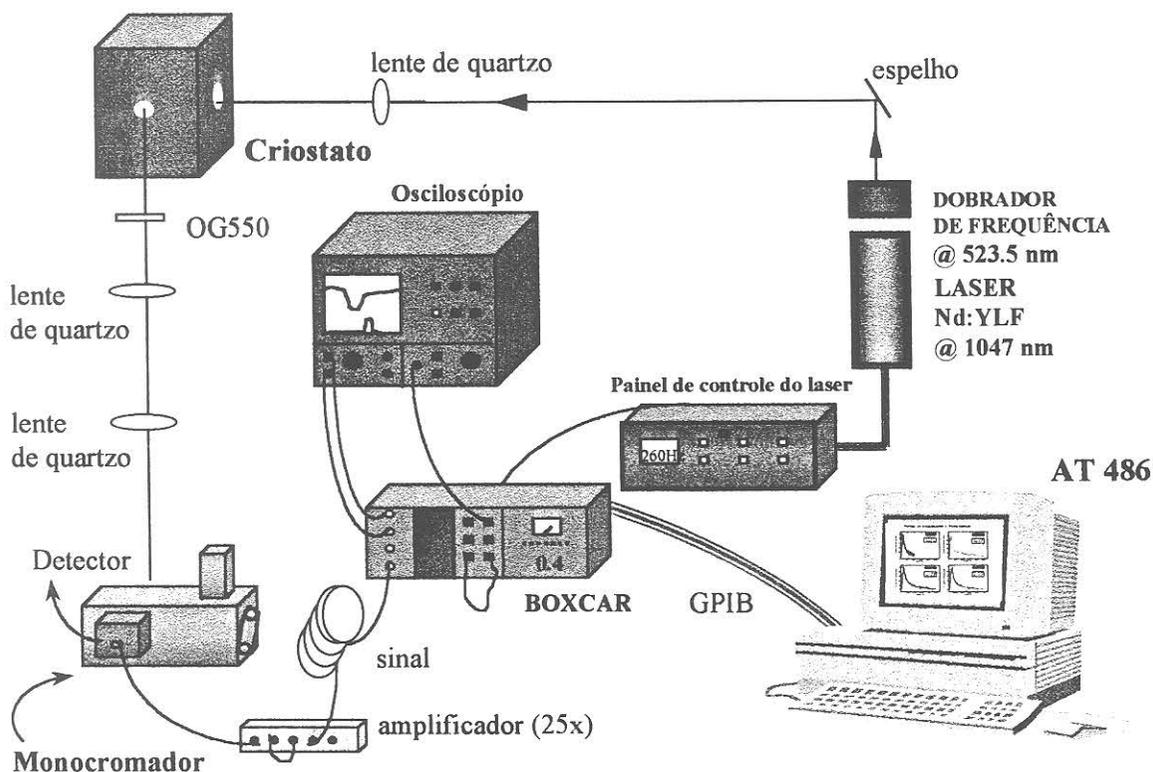


Figura 4-8: Sistema experimental utilizado para realizar as medidas de fotoluminescência resolvida no tempo.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA

Para caracterizar o sistema de medidas, primeiramente o colocamos em operação sem a presença das amostras e medimos o seu tempo de resposta com o laser espalhado no porta-amostras. Depois, foi feito um ajuste, conforme mostra a Figura 4-9, através de duas Gaussianas, uma para o tempo de subida e outra para o tempo de descida, que nos caracterizou o sistema com um tempo de resposta de 21 ns. Este resultado depois será utilizado para a convolução dos dados de decaimento da fotoluminescência resolvido no tempo.

A equação do ajuste do tempo de resposta do sistema é dada por:

$$y = \begin{cases} \frac{A_a}{T_a \sqrt{\pi/2}} \exp\left[-\frac{2(t-t_{ca})^2}{T_a^2}\right] \\ y_0 + \frac{A_b}{T_b \sqrt{\pi/2}} \exp\left[-\frac{2(t-t_{cb})^2}{T_b^2}\right] \end{cases} \rightarrow \text{para} \begin{cases} 0 < t < 53 \text{ ns} \\ 53 \text{ ns} < t < 100 \text{ ns} \end{cases} \quad (4-2)$$

onde y_0 representa um patamar em y da segunda Gaussiana (linha pontilhada) e os índices a e b se referem à primeira Gaussiana (linha tracejada) e à segunda, respectivamente, conforme a Figura 4-9. A amplitude da curva é descrita pela variável A , t_c é a posição do centro da Gaussiana e T é sua largura à meia altura, que nos fornece o tempo de resposta do sistema, em nanossegundos.

Os valores da equação estão expostos na Tabela 4-4:

Variáveis	Primeira Gaussiana (a)	Segunda Gaussiana (b)
y_0	-----	(0,00030 ± 0,00001)
A	(0,087 ± 0,001)	(0,079 ± 0,001)
T	(20,9 ± 0,2) ns	(21,0 ± 0,2) ns
t_c	(58,19 ± 0,07) ns	(53,00 ± 0,07) ns

Tabela 4-4: Valores utilizados para a modelagem da resposta temporal do sistema experimental.

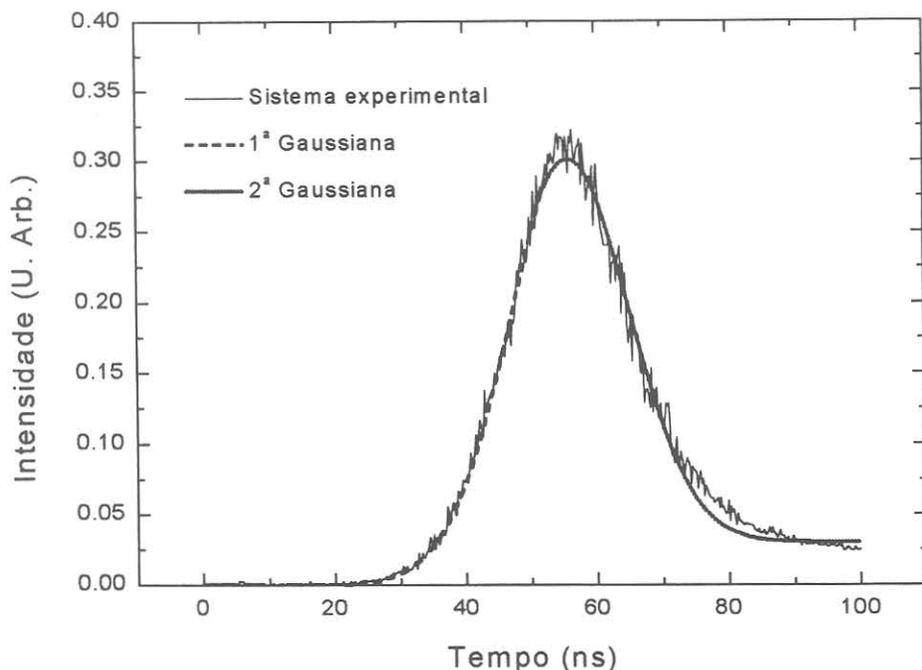


Figura 4-9: Caracterização do tempo de resposta do sistema experimental.

4.7 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Apresentamos a seguir, os resultados das medidas de fotoluminescência resolvida no tempo, na escala de nanossegundos, das amostras VDS39-60: 660min e 300min. Estas medidas foram feitas para várias energias, correspondentes a diferentes picos e posições intermediárias, observadas nos espectros de fotoluminescência na Figura 4-10. Observe que a amostra VDS39-60h: 300min apresenta o pico P1 em uma energia maior (em torno de 2,03 eV) que o da outra amostra (1,98 eV). Este comportamento está consistente com os tamanhos menores de pontos quânticos nesta amostra. Além disso, o espectro desta amostra apresenta algumas estruturas a mais, não sendo uma curva suave como a da amostra VDS39-60h: 660min. O pico P2, em 1,84 eV, está presente em ambos os espectros.

Apresentamos nas Figuras 4-11 e 4-12, os espectros com resolução temporal destas amostras, medidos a 20 K. Em ambas as figuras, a resposta do sistema experimental está apresentado no primeiro *box* (linha tracejada). Os resultados experimentais estão apresentados em curvas cheias enquanto que o ajuste, obtido através da convolução entre um decaimento exponencial e a resposta do sistema experimental, é mostrado em curvas pontilhadas. Para os valores de tempo de decaimento apresentados nos gráficos, o erro experimental é de 5 ns. As curvas mostram um decaimento exponencial com tempos variando de 95 ns a pouco mais de 1 μ s.

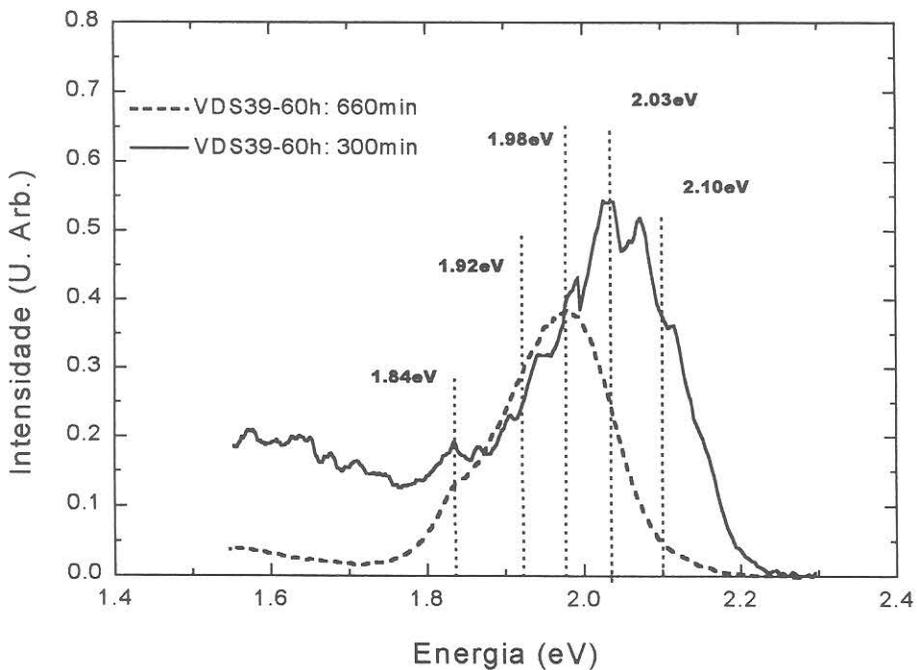


Figura 4-10: Espectro de fotoluminescência das amostras VDS39-60h: 300min (linha cheia) e 660min (linha tracejada), a 20K. As linhas pontilhadas, na vertical, representam as posições em energia onde mediu-se o tempo de decaimento da amostra.

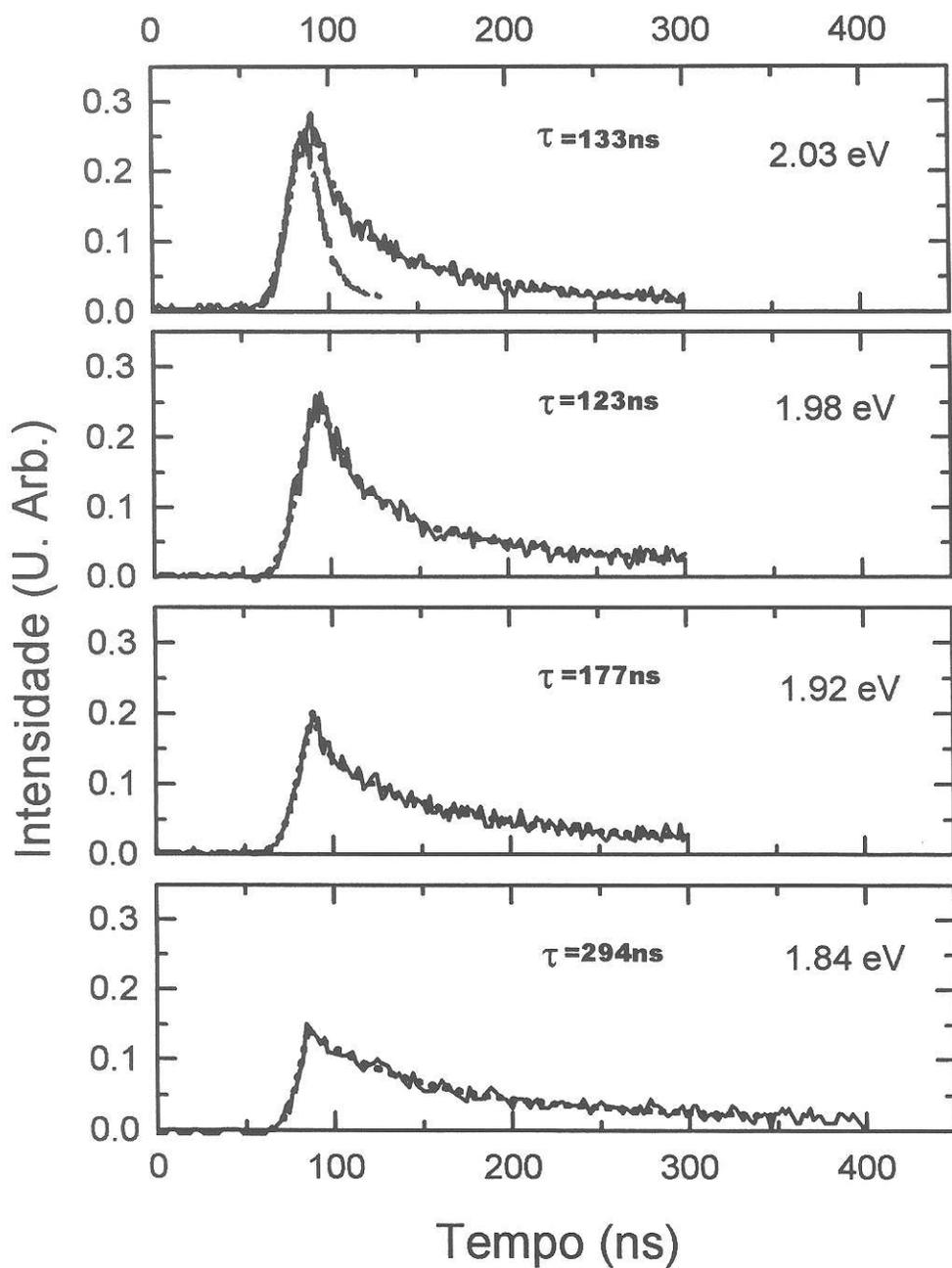


Figura 4-11: Fotoluminescência resolvida no tempo para a amostra VDS39-60h: 660min, a 20K. As curvas pontilhadas representam a convolução feita para obter o tempo do decaimento. A curva tracejada no primeiro box mostra a resolução do sistema.

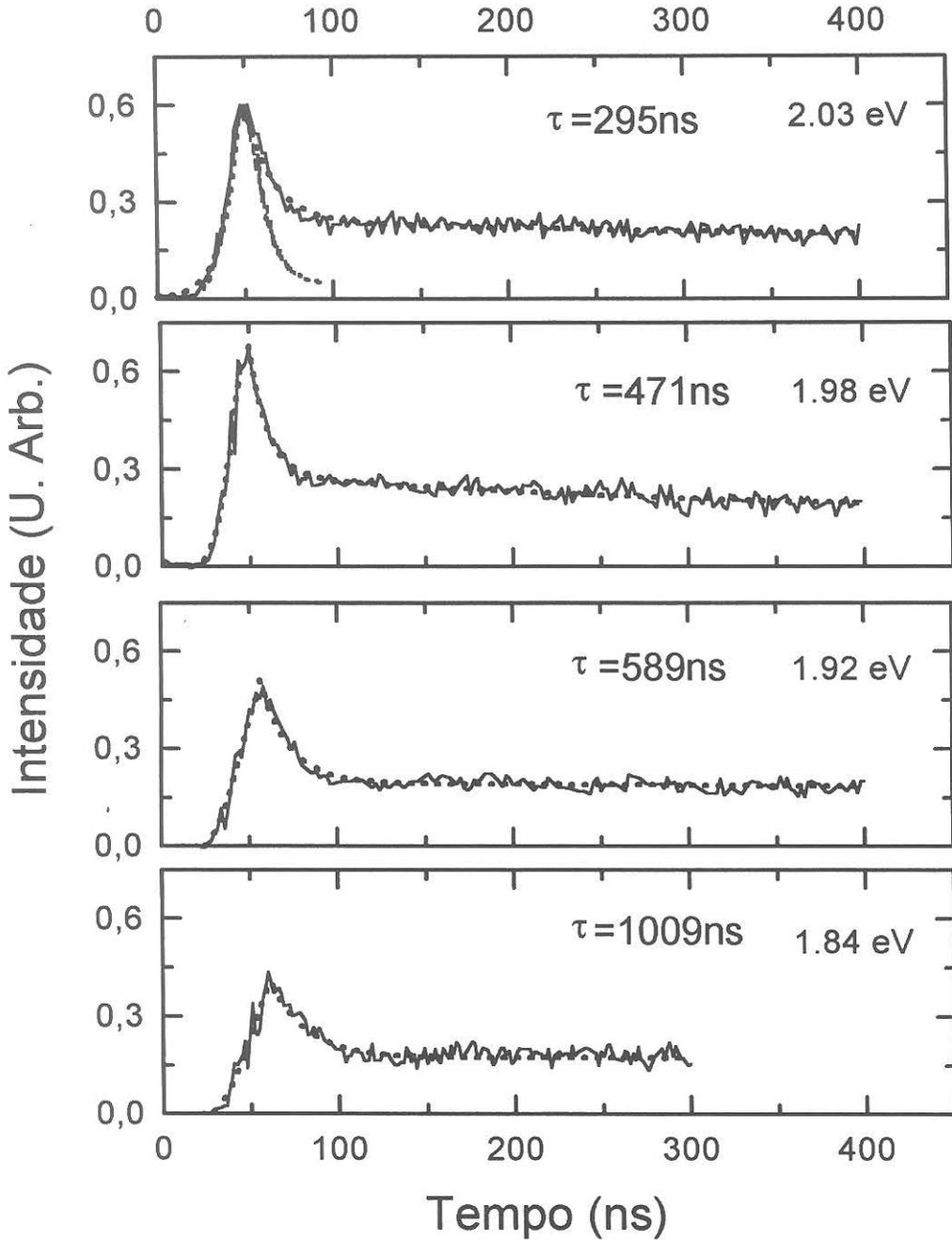


Figura 4-12: Fotoluminescência resolvida no tempo para a amostra VDS39-60h: 300min, a 20K. As curvas pontilhadas representam a convolução feita para obter o tempo do decaimento. A curva tracejada no primeiro box mostra a resolução do sistema.

Os tempos de decaimento, para as amostras com maior tempo de tratamento térmico, se mostram mais rápidos. Para estas amostras (por exemplo, VDS39-60h: 660min), o tempo longo de tratamento térmico faz com que estes pontos quânticos apresentem raios maiores. Para as amostras com tempo de tratamento térmico menor, ainda temos a presença de íons dos semicondutores espalhados na matriz vítrea e uma presença maior de defeitos nos nanocristais (vacâncias que serão ocupadas ao longo do tratamento térmico), gerando alguns estados de armadilhas, na matriz vítrea ou na superfície do ponto quântico.

Tsunetomo *et al*⁵ realizou medidas com pontos quânticos de CdTe obtendo tempos de relaxação da ordem de poucos picossegundos (aproximadamente 6ps) enquanto que sua análise de vidros da Corning CS2-61 apresentou decaimentos da ordem de centenas de nanossegundos. Este comportamento foi explicado através de uma recombinação não radiativa dos portadores, uma vez que a amostra de CdTe estudada foi produzida pelo método de evaporação a laser, gerando menos estados de armadilhas relacionados com impurezas.

Inúmeros trabalhos na literatura relatam decaimentos multiexponenciais^{4,6,7,8}, sendo que o primeiro deles acontece em um tempo ultra-rápido (em femtossegundos ou picossegundos, dependendo da resolução do sistema experimental utilizado), seguido de um decaimento longo (centenas de picossegundos ou nanossegundos, podendo chegar a microssegundos, dependendo do sistema). O decaimento rápido é explicado de forma unânime como sendo uma relaxação dos portadores para estados de armadilhas, a maioria descrita como níveis de superfície, enquanto que o decaimento longo é relacionado com a recombinação dos portadores destes estados. Para ilustrar melhor, vamos analisar o diagrama de energias da Figura 4-13.

Considerando as posições em energia, de forma qualitativa, da fonte de excitação das amostras, do primeiro pico de absorção e das posições em energia dos picos de fotoluminescência, podemos montar o seguinte esquema:

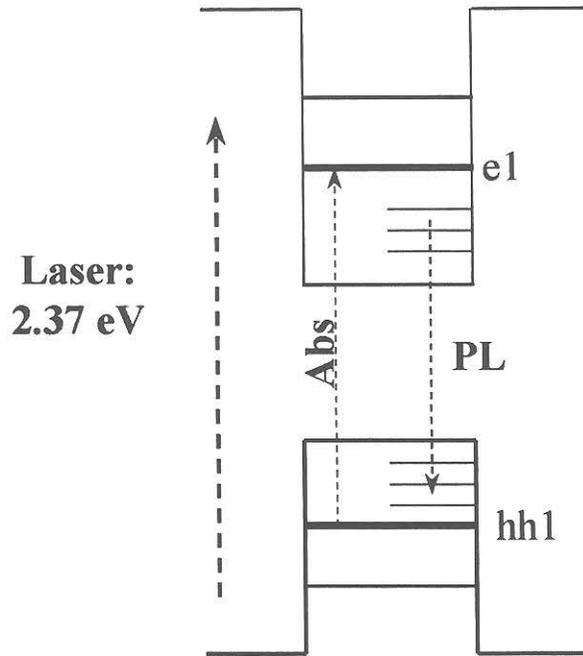


Figura 4-13: Representação qualitativa das posições do bombeio laser, da absorção das amostras (Abs) e da fotoluminescência (PL), no diagrama de energia.

Observamos pelo esquema acima que as medidas de fotoluminescência apresentadas neste trabalho estão localizadas a uma energia mais baixa que a energia do primeiro pico de absorção, que corresponde à primeira transição permitida para o ponto quântico. Estes níveis são estados de superfície resultantes da presença de defeitos no nanocristal, que podem ser vacâncias relacionadas ao Cádmiu ou ao Telúrio, como já discutimos antes ou podem ser íons distribuídos na matriz vítrea, que ainda não foram agregados a algum ponto quântico.

Outro detalhe que devemos ressaltar das Figuras 4-11 e 4-12, é a medida dos tempos de decaimento na posição máxima dos dois picos de fotoluminescência, P1 e P2 (1,84 eV). Observamos que os tempos para o pico P2 são mais longos que para P1.

Pode-se querer relacionar a origem do pico P1 aqui apresentado com um fenômeno descrito na literatura como "exciton escuro". A ocorrência desse efeito é devido ao primeiro nível de energia do ponto quântico ser proibido para a absorção, então ela ocorre em um segundo nível e os portadores termalizam para

o primeiro nível de forma não radiativa e emitem a fotoluminescência a partir deste último.⁹ Porém este tipo de efeito se confirmou para pontos quânticos de CdSe, que têm uma estrutura cristalina do tipo *wurtzita*. As nossas amostras, como mencionado na seção 2.1.2, apresenta uma estrutura do tipo *zinc-blend*, e não deveriam apresentar esse comportamento.

As medidas de fotoluminescência resolvida no tempo feitas a temperaturas da amostra mais altas, mostraram o mesmo comportamento das medidas feitas a 20 K, porém mais rápidas, como era esperado. Estas medidas estão apresentadas nas Figuras 4-14 e 4-15. As curvas pontilhadas representam a convolução entre um decaimento exponencial e a resposta do sistema experimental, que está representada na curva tracejada no primeiro *box* de cada gráfico.

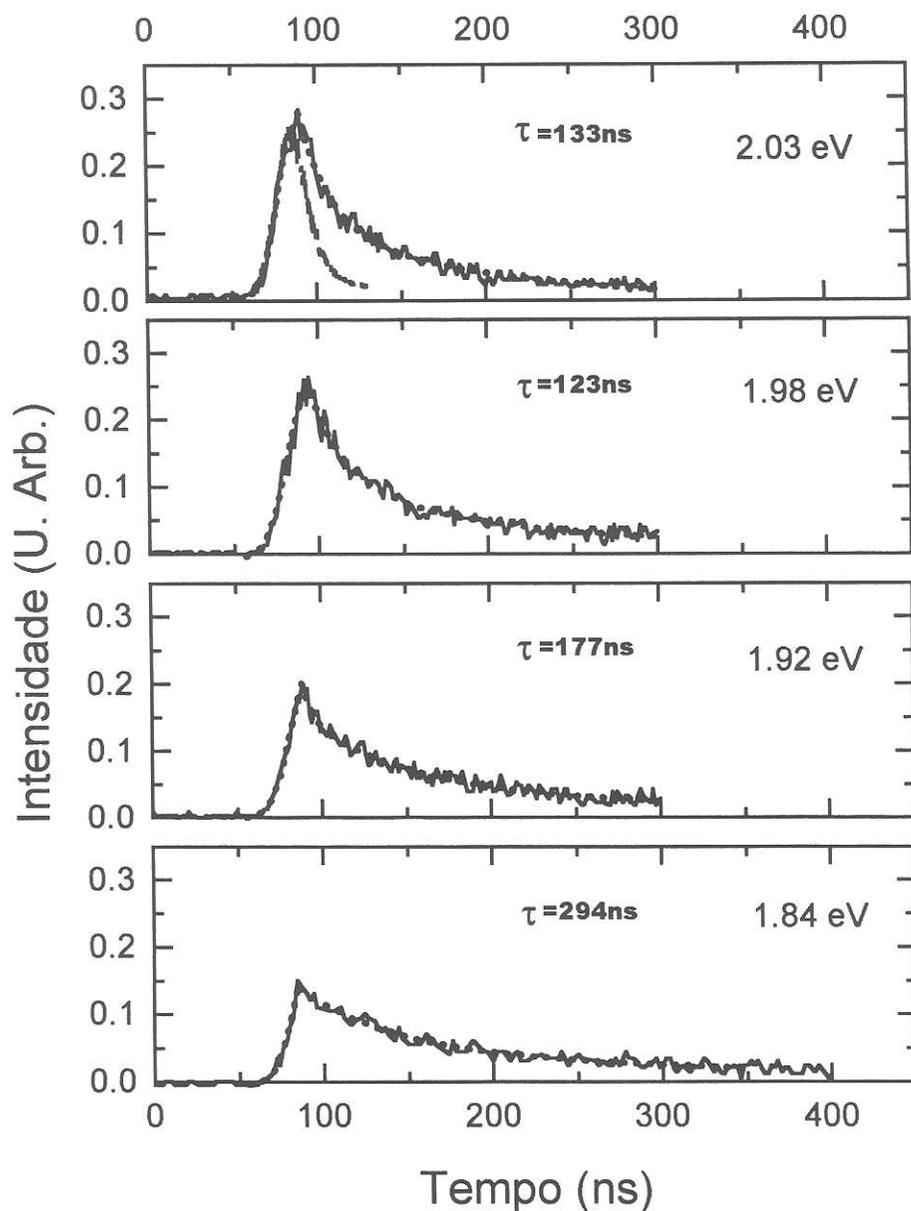


Figura 4-14: Fotoluminescência resolvida no tempo para a amostra VDS39-60h: 660min, a 20K. A curva pontilhada representa a convolução feita para obter o tempo do decaimento. A curva tracejada no primeiro *box* mostra a resolução do sistema.

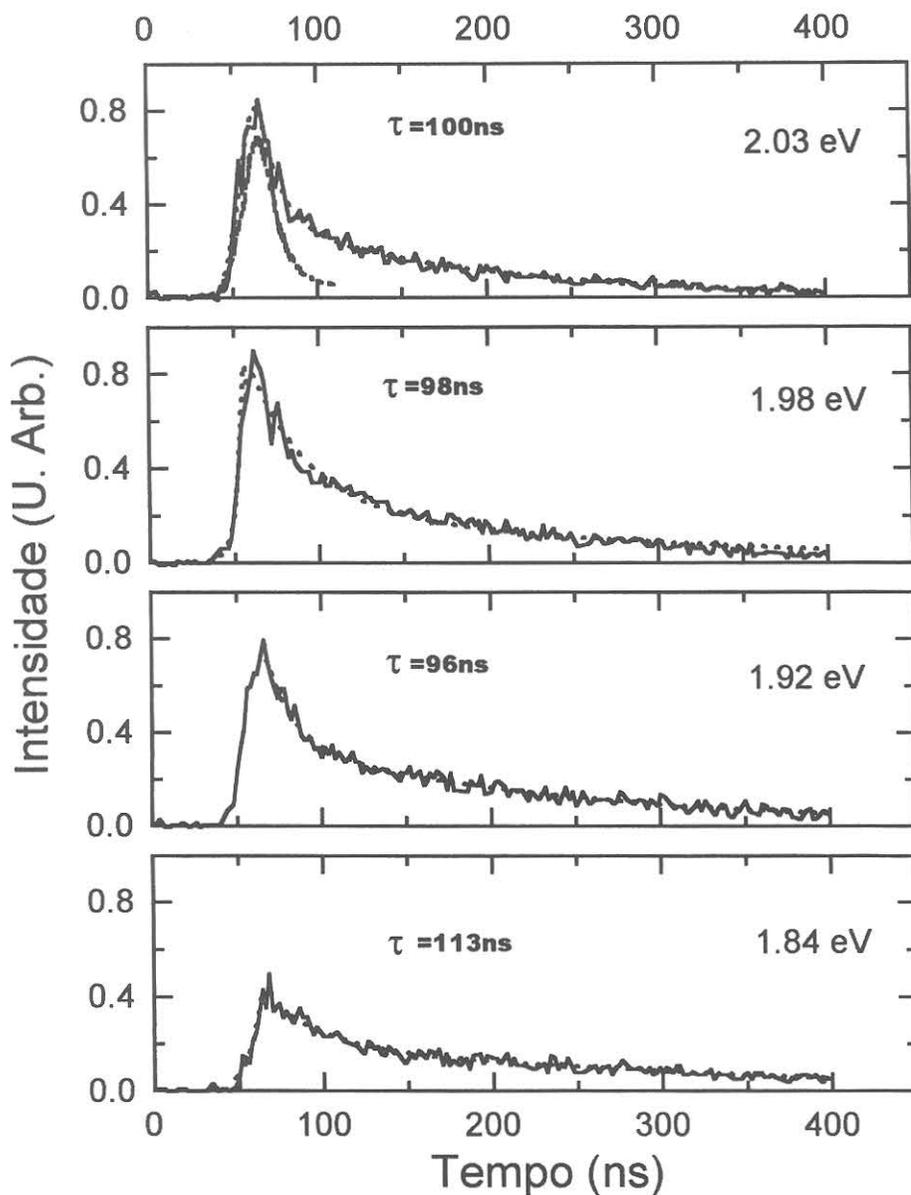


Figura 4-16: Fotoluminescência resolvida no tempo para a amostra VDS39-60h: 660min, a 120K. A curva pontilhada representa a convolução feita para obter o tempo do decaimento. A curva tracejada no primeiro box mostra a resolução do sistema.

Os tempos de relaxação dos portadores são dependentes do *overlap* das funções de onda dos elétrons e dos buracos. A dependência com a temperatura é refletida no aumento dos tempos de recombinação conforme a temperatura diminui.

Nirmal *et al*¹⁰ estudou esse efeito em pontos quânticos de CdSe. Seus resultados indicaram que a baixas temperaturas (1,75 K) o decaimento assume um caráter fortemente não-exponencial, com uma componente rápida (entre 20 ns e 50 ns), seguido de uma longa calda multiexponencial (da ordem de poucos microssegundos). Esse decaimento se torna mais uniexponencial à medida que a temperatura aumenta (para valores acima de 10 K).

Observamos a componente exponencial longa (chegando até 1 μ s). Nossas medidas foram feitas com temperatura mínima de 20K e toda a modelagem indica um comportamento uniexponencial. A resolução temporal do sistema experimental usado aqui pode estar obscurecendo uma relaxação rápida inicial. A componente lenta está relacionada com a dispersão em decaimento radiativo de portadores em níveis de armadilhas, como já discutimos anteriormente.

-
- ¹ F. J. Bryant, D. H. J. Totterdell e W. E. Hagston, "Broad band cathodoluminescence of cadmium telluride", *J. Phys. C* **4**, p.641 (1971).
- ² N. C. Giles-Taylor, R. N. Bicknell, D. K. Blanks, T. H. Myers e J. F. Schetzina, "Photoluminescence of CdTe – a comparison of bulk and epitaxial material", *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, p. 76 (1985).
- ³ J. Krustok, V. Valdna, K. Hjelt e H. Collan, "Deep center luminescence in p-type CdTe", *J. Appl. Phys.* **80**, p. 1757 (1996).
- ⁴ V. Klimov, P. Haring Bolivar e H. Kurz, "Ultrafast carrier dynamics in semiconductor quantum dots", *Phys. Rev. B* **53**, p. 1463 (1996).
- ⁵ K. Tsunetomo, S. Ohtsuka, T. Koyama, S. Tanaka, F. Sasaki e S. Kobayashi, "Ultrafast nonlinear optical response of CdTe microcrystallite-doped glasses fabricated by laser evaporation", *Nonlinear Opt.* **13**, p. 109 (1995).
- ⁶ J. Z. Zhang, R. H. O'Neil e T. W. Roberti, "Femtosecond studies of interfacial electron-hole recombination in aqueous CdS colloids", *Appl. Phys. Lett.* **64**, p. 1989 (1994).
- ⁷ M. C. Nuss, W. Zinth e W. Kaiser, "Femtosecond carrier relaxation in semiconductor-doped glasses", *Appl. Phys. Lett.* **49**, p. 1717 (1986).
- ⁸ M. G. Bawendi, W. L. Wilson, L. Rothberg, P. J. Carrol, T. M. Jedju, M. L. Steigerwald e L. E. Brus, "Electronic-structure and photoexcited-carrier dynamics in nanometer-size CdSe clusters", *Phys. Rev. Lett.* **65**, p. 1623 (1990).
- ⁹ D. J. Norris, "Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in Cadmium Selenide (CdSe) quantum dots", PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Setembro (1995).
- ¹⁰ M. Nirmal, C. B. Murray e M. G. Bawendi, "Fluorescence-line narrowing in CdSe quantum dots: surface localization of the photogenerated exciton", *Phys. Rev. B* **50**, p. 2293 (1994).
- ¹⁷ Al. L. Éfros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris e M. G. Bawendi, "Band edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: dark and light exciton states", *Phys. Rev. B* **54**, p. 4843 (1996).
- ¹⁸ M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi, Al. L. Éfros e M. Rosen. "Observation of the 'Dark Exciton' in CdSe quantum dots", *Phys. Rev. Lett.* **75**, p. 3728 (1995).

CONCLUSÕES

As experiências apresentadas nesta dissertação envolveram uma série de estudos sobre as propriedades ópticas de vidros dopados com nanocristais semicondutores de CdTe. Foram analisadas duas séries de amostras: uma tem como tempo para o primeiro tratamento térmico 270h, a 460°C e a outra, 60h, à temperatura de 490°C. O segundo tratamento para ambas as séries foi realizado a 540°C, porém com tempos variando. No caso da primeira série citada, temos os seguintes tempos: 150 min, 300 min e 420 min. Para a segunda série: 300 min, 540 min e 660 min.

Seus espectros de absorção e fotoluminescência foram estudados. Analisando os resultados obtidos para as curvas de absorção, observamos que, ao invés de linhas discretas, temos um espectro contínuo que é consequência de um alargamento inhomogêneo devido à distribuição de tamanhos de pontos quânticos na matriz vítrea. Porém, comprovamos o forte confinamento quântico tridimensional através do deslocamento do primeiro pico de absorção para mais altas energias, ou seja, do primeiro nível de transição permitido, em relação à energia do *gap* do CdTe *bulk*. Além deste primeiro pico, podemos identificar outros que são devidos aos vários níveis confinados de energia.

O comportamento do primeiro pico de absorção para os pontos quânticos se mostrou similar ao comportamento para o CdTe *bulk* (a menos de um deslocamento do *gap* para energias mais altas), ou seja, esse pico se desloca para energias mais baixas à medida que a temperatura aumenta. Também foi observado uma melhor definição das curvas a baixas temperaturas devido à diminuição do efeito de alargamento homogêneo que é devido a interações elétron-fônon. Este comportamento está de acordo com a modelagem teórica apresentada na literatura¹⁻¹⁰.

Aplicamos o modelo *k*·*p* esférico para a primeira transição permitida e obtivemos informações sobre o comportamento dos alargamentos homogêneo e inhomogêneo e, conseqüentemente, a largura de linha total. Os resultados mostram que, à medida que se aumenta o segundo tempo de tratamento térmico das amostras e com ele o raio dos pontos quânticos, as larguras de linha diminuem. Também obtivemos como resultado as

distribuições de tamanho com desvio percentual de 5,8% para a série VDS39-270h e aproximadamente 6,0% para a série VDS39-60h.

A amostra VDS39-60h: 660min apresentou um comportamento contraditório, em todas estas análises. Durante o processo de fabricação, ao subir o tempo de segundo tratamento térmico, maior se tornarão os nanocristais, devido à agregação dos íons formadores dos mesmos. Após um tempo muito grande de tratamento, não teremos mais material semiconductor na forma iônica, dissolvido na matriz vítrea. Isto faz com que os nanocristais menores comecem a se redissolver na matriz vítrea e a se agregar aos outros nanocristais, tornando-os maiores. Este processo é chamado de coalescência e ocorre para a amostra VDS39-60h: 660min. Para as amostras VDS39-60h: 540 min e 660min, as curvas de absorção não apresentam um deslocamento significativo uma em relação a outra, conforme o tempo de tratamento térmico muda, como era esperado. Isso ocorre provavelmente porque somente a partir de 540min, a amostra inicia o processo de coalescência.

Dos espectros de fotoluminescência, observamos que, ao invés de um pico na mesma posição em energia do primeiro pico de absorção, as amostras apresentam dois picos, ambos abaixo da absorção, sendo um mais intenso (P1) que o outro (P2). O pico P1 tem sua posição variável entre 1,92 eV e 2,18 eV (depende da amostra), e P2 se localiza em 1,84 eV, aproximadamente. Modelamos estas curvas com um ajuste simples: a soma de duas Gaussianas, cada uma descrevendo um dos picos observados. Este modelo descreve bem o comportamento das curvas de fotoluminescência. Destes resultados, observamos claramente o deslocamento do pico P1 para mais baixas energias conforme a temperatura aumenta. Já o pico P2 também sofre um deslocamento com a temperatura, porém é menos intenso que o sofrido pelo primeiro.

Quando comparamos a posição em energia do pico P1 com a primeira transição permitida no espectro de absorção, conforme aumentamos a temperatura, observamos que qualquer efeito que ocorra a uma das curvas reflete no comportamento da outra. As duas curvas apresentam uma evolução para mais baixas energias, enquanto que o pico P2 se comporta de forma diferenciada. Deste comportamento, podemos afirmar que o pico P1 de fotoluminescência e de absorção estão relacionados com um autoestado de origem *bulk* confinado, enquanto que o pico P2 pode estar relacionado com a emissão de um estado de superfície do nanocristal ou com algum dos componentes do semiconductor em fase iônica, na matriz vítrea.

Para todas as amostras, observou-se uma diferença entre o primeiro pico de absorção e o pico P1 de fotoluminescência. Para amostras com maiores tempos de tratamento térmico, as distâncias em energia dos picos de fotoluminescência em relação ao primeiro pico de absorção diminuem. Como não podemos observar esses espectros para um único ponto quântico, não podemos afirmar que esse efeito se deve exclusivamente a um deslocamento Stokes por fônons. Essa impossibilidade ocorre devido a influência do alargamento inhomogêneo, tanto nas curvas de absorção como nas de fotoluminescência.

Os espectros com resolução temporal nos mostraram um decaimento exponencial com tempos variando de 95 ns a pouco mais de 1 μ s. Os tempos de decaimento, para as amostras com maior tempo de tratamento térmico, se mostram mais rápidos. Para as amostras com tempo de tratamento térmico menor, ainda temos a presença de íons dos semicondutores espalhados na matriz vítrea e uma presença maior de defeitos nos nanocristais (vacâncias que serão ocupadas ao longo do tratamento térmico), gerando alguns estados de armadilhas, na matriz vítrea ou na superfície do ponto quântico. E a recombinação de portadores destes estados é que apresenta tempos longos.

Quando estudamos os tempos de decaimento, outro detalhe que reforça a idéia de que o pico de fotoluminescência P2 está relacionado com um estado de armadilha, provavelmente na matriz vítrea, é que estes tempos para esse nível são mais longos que para o pico P1.

Para as medidas de tempos de relaxação a mais altas temperaturas (120 K), a dependência dos resultados é refletida no aumento dos tempos de recombinação conforme a temperatura diminui. Temos que os tempos de relaxação dos portadores são dependentes do *overlap* das funções de onda dos elétrons e dos buracos.

Os tempos de relaxação em pontos quânticos de CdSe, variando a temperatura das amostras, foram estudados por Nirmal *et al*¹⁶. Seus resultados indicaram que o decaimento assume um caráter fortemente não-exponencial, a baixas temperaturas (1,75 K). Esse decaimento é da ordem de 20 ns a 50 ns. Em seguida, observa-se uma longa calda multiexponencial (da ordem de poucos microssegundos). Para valores de temperatura acima de 10 K, esse decaimento se torna mais uniexponencial.

A resolução temporal do sistema experimental usado aqui (20 ns) obscurece qualquer relaxação rápida inicial. Nossas medidas foram feitas com temperatura mínima de 20 K e toda a modelagem indica um comportamento uniexponencial longo

(chegando até $1\mu\text{s}$). Essa componente está relacionada com a dispersão em decaimento radiativo de portadores em níveis de armadilhas.

- ¹ Y. Chen, G. P. Kothiyal, J. Singh e P. K. Bhattacharya, "Absorption and photoluminescence studies of the temperature dependence of exciton life time in lattice-matched and strained quantum well systems", *Superlatt. Microstruc.* **3**, p.657 (1987).
- ² S. Selci, A. Cricenti, M. Righini, C. Petrillo, F. Sacchetti, F. Alexandre e G. Chiarotti, "Evaluation of electron-phonon coupling of $Al_{0.27}Ga_{0.73}As/GaAs$ quantum-wells by normal incidence reflectance", *Solid State Commun.* **79**, p. 561 (1991).
- ³ N. T. Pelekanos, J. Ding, M. Hagerott, A. V. Nurimikko, H. Luo, N. Samarth e H. K. Furdyna, "Quasi-2-dimensional excitons in $(Zn,Cd)Se/ZnSe$ quantum-wells – reduced exciton LO-phonon coupling due to confinement effects", *Phys. Rev B* **45**, p. 6037 (1992).
- ⁴ P. Doran, J. F. Donegan, J. Hegarty, R. D. Feldman e R. F. Austin, "Quantum-well width dependence of exciton phonon interaction in $Cd_{0.33}Zn_{0.67}Te/ZnTe$ single quantum-wells", *Solid State Commun.* **81**, p.801 (1992).
- ⁵ P. Lautenschlager, P. B. Allen e M. Cardona, "Phonon-induced lifetime broadenings of electronic states and critical-points in Si and Ge", *Phys. Rev. B* **33**, p. 5501 (1986).
- ⁶ P. Lautenschlager, M. Cardona, M. Garriga e S. Logothetidis, "Interband critical-points of GaAs and their temperature-dependence", *Phys. Rev. B* **35**, p. 9174 (1987).
- ⁷ S. Rudin, J. L. Reineck e B. Segall, "Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors", *Phys. Rev. B* **42**, p. 11218 (1990).
- ⁸ D. B. A. Miller, D. S. Chemla, D. J. Eilenberger, P. W. Smith, A. C. Gossard e W. T. Tsang, "Large room-temperature optical nonlinearity in $GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs$ multiple quantum well structures", *Appl. Phys. Lett.* **41**, p. 679 (1982).
- ⁹ O. J. Glembocki, B. V. Shanabrook e W. T. Beard, "Temperature dependence of photorefectance in $GaAs-AlGaAs$ multiple quantum wells", *Surf. Sci.* **174**, p.206 (1986).
- ¹⁰ Y. S. Huang, H. Quiang, F.H. Pollak, G. D. Pettit, P. D. Kirchner, J. M. Woodall, H. Stragier e L. B. Sorensen, "Temperature-dependence of the photorefectance of a strained layer (001) $In_{0.21}Ga_{0.79}As/GaAs$ single quantum-well", *J. Appl. Phys.* **70**, p. 7537 (1991).
- ¹¹ V. Klimov, P. Haring Bolivar e H. Kurz, "Ultrafast carrier dynamics in semiconductor quantum dots", *Phys. Rev. B* **53**, p. 1463 (1996).
- ¹² J. Z. Zhang, R. H. O'Neil e T. W. Roberti, "Femtosecond studies of interfacial electron-hole recombination in aqueous CdS colloids", *Appl. Phys. Lett.* **64**, p. 1989 (1994).
- ¹³ M. C. Nuss, W. Zinth e W. Kaiser, "Femtosecond carrier relaxation in semiconductor-doped glasses", *Appl. Phys. Lett.* **49**, p. 1717 (1986).
- ¹⁴ M. G. Bawendi, W. L. Wilson, L. Rothberg, P. J. Carrol, T. M. Jedju, M. L. Steigerwald e L. E. Brus, "Electronic-structure and photoexcited-carrier dynamics in nanometer-size CdSe clusters", *Phys. Rev. Lett.* **65**, p. 1623 (1990).
- ¹⁵ D. J. Norris, "Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in Cadmium Selenide (CdSe) quantum dots", PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Setembro (1995).
- ¹⁶ M. Nirmal, C. B. Murray e M. G. Bawendi, "Fluorescence-line narrowing in CdSe quantum dots: surface localization of the photogenerated exciton", *Phys. Rev. B* **50**, p. 2293 (1994).