

**Estudo do Controle do Crescimento de  
Nanoestruturas Semicondutoras  
do Tipo CdTe e CdTeS  
em Matrizes Vítreas  
Borosilicatos**

**Victor Ciro Solano Reynoso**

Tese apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin da  
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, como parte dos  
requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em  
Física

**Orientador**

**Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa  
UNICAMP**

ESSE EXEMPLAR CARACTERIZADO À RESERVA FINAL DA TESE E  
AUTUADO ADEQUADAMENTE PELO ALUNO VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO E  
APROVADO PELO COMISSÃO TITULAR  
15/05/82 C. C. Barbosa

UNIDADE IFGW/1093

N.º CHAMADA: 7/UNICAMP

50412

V. Ex.

T. S. D. BC/ 31110

PROC. 281/97

C  D

PREÇO 23.11,00

DATA 15/07/97

N.º CPD 04.000.98197-0

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

So41e

Solano Reynoso, Victor Ciro

Estudo do controle do crescimento de nanoestruturas semicondutoras do tipo CdTe e CdTeS em matrizes vítreas borosilicatos / Victor Ciro Solano Reynoso. -- Campinas, SP : [s.n.], 1996.

Orientador: Luiz Carlos Barbosa.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Semicondutores. 2. Materiais óticos.  
3. Ótica não-linear. I. Barbosa, Luiz Carlos.  
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

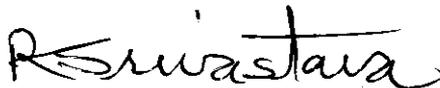
**PARECER DE APROVAÇÃO**  
**DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DE**  
**VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO**

DATA: 04 / 07 / 96

BANCA EXAMINADORA:



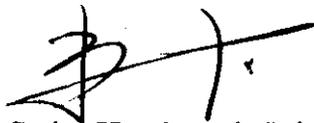
- Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa (Orientador)



- Prof. Dr. Ramakant Srivastava



- Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves



- Prof. Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz



- Prof. Dr. Carlos Lenz César

## **BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. LUIZ CARLOS BARBOSA (orientador) IFGW  
Prof. Dr. RAMAKANT SRIVASTAVA (Universidade da Florida - USA)  
Prof. Dr. OSWALDO LUIZ ALVES (Instituto de Química - Unicamp)  
Prof. Dr. CARLOS HENRIQUE DE BRITO CRUZ (IFGW)  
Prof. Dr. CARLOS LENZ CESAR (IFGW)  
Prof. Dr. EDSON CORREIA DA SILVA (Suplente) (IFGW)  
Prof. Dr. GERALD WEBER (Suplente) (USF - Itatiba)

Este trabalho contou com o apoio financeiro da Capes, Finep, FAPESP, PADCT e Telebras

*a mis queridos padres:*  
*Víctor Solano*

*Arsenia Reynoso*  
**AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, un profundo agradecimiento al Profesor Dr. Luiz Carlos Barbosa, quien me orientó en estos largos años de mi desarrollo profesional; el ejemplo de trabajo incansable y grande competencia mostrado, la amistad, el apoyo y estímulo recibido en situaciones críticas, será recordado siempre en mi carrera profesional futura.

Al Dr. Aldo Craievich, del Laboratorio Nacional de Luz Sincroton, quien posibilitó las medidas de SAXS en Francia, y la discusión de los resultados experimentales.

Al Dr. Oswaldo Luiz Alves por las sugerencias y medidas de EXAFS en Francia.

Al Dr. Yudong Liu por la amistad, ayuda en las medidas de absorción óptica e fotoluminiscencia y la discusión de los resultados experimentales.

Al Dr. Carlos Lenz Cesar, por las sugerencias en el desarrollo deste trabajo.

A la Dra. Ana Maria de Paula, por la ayuda y sugerencias en la discusión de los resultados.

Al Dr. Norberto Aranha, por su ayuda y sugerencias en estos años.

A Simone Telles, por su constante apoyo durante todo este tiempo.

Al personal del grupo, Romano, Valdemar, Joao, Raimundo por la amistad y el constante apoyo técnico recibido.

Al Personal de la Secretaria del Departamento de Eletrônica Quântica del Insituto.

Mis agradecimientos al personal de la CPG del IFGW, Maria Ignez R. Mokarzel, Armando Mariuzzo Jr. e Marcia Elaine Amado, por la constante paciencia y apoyo.

A los amigos Raul Fernando Cuevas, Pablo Héctor Rivera, Carlos Triveño Rios, e Edgar Martínez Marmolejo, por la amistad y apoyo recibido.

A los compañeros de sala Gino, Jerias por la amistad.

A mi hermano Walter por su constante estímulo al estudio.

A Héctor Opazo y Frida Uribe por su constante apoyo y preocupación en estos años.

*Mi agradecimiento especial  
a mi esposa Eugenia Opazo Uribe,*

*por su comprensión, apoyo y cariño.*

## **RESUMO**

Apresentamos nesta dissertação o estudo do controle do crescimento de nanoestruturas semicondutoras do tipo CdTe e CdTe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> em matriz vítrea borossilicato. Para este fim foram realizados estudos relacionados com a fabricação, caracterização e métodos de produção de nanoestruturas destes tipos, livres de defeitos e com dispersão de tamanho extremamente estreitas. Fez-se uso de técnicas de espalhamento de raio-x de baixo ângulo com luz síncrotron, espectroscopia de absorção linear, fotoluminescência e métodos térmicos como análise térmica diferencial e a dilatométrica.

Estudamos o efeito de tratamentos térmicos simples e duplos e verificamos os efeitos que os mesmos provocavam tanto na eliminação de defeitos superficiais das nanoestruturas como no estreitamento da dispersão de tamanho das mesmas.

Os resultados obtidos foram extremamente promissores, pois conseguimos produzir em vidros borossilicatos, nanoestruturas livres de defeitos como “traps” profundos e o mais importante, dispersão de tamanho da ordem de 6 %, o que conforme pesquisa bibliográfica no assunto, demonstrou ser uma das melhores entre diversas encontradas no assunto. Com isto espera-se que as propriedades ópticas não lineares sejam consideravelmente melhoradas, com este tratamento térmico, sendo de grande valia quando se projetar um dispositivo óptico não linear, baseado em quantum dots de semicondutores CdTe e CdTe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>.

## ABSTRACT

In this thesis we study the growth kinetics of semiconductor nanostructures in borosilicate glass matrix. We study the fabrication methods which allow us to obtain very low size dispersion and deep trap defects free nanostructures. We use small angle x-rays scattering (SAXS) techniques with synchrotron light to study the samples growth in situ, absorption and photoluminescence spectroscopy and thermal techniques such as dilatometry and Differential Thermal Analysis to characterized the samples and fabrication processes.

We observed that a double annealing fabrication technique produces samples with a much narrower size dispersion and avoid the creation of deep trap defects. We have been able to produce samples with less than 6% size dispersion and deep trap defects free in borosilicat glass, which is, to our knowledge, one of the best samples of its class in the world. We expect that the nonlinear optical properties to be largely enhanced with this double treatment method making the CdTe quantum dots more attractive from the devices point of view.

# SUMÁRIO

## CAPITULO 1

### 1. INTRODUÇÃO

1. Introdução.....	1
1.1 Método Coloidal.....	5
1.2 Método Sol Gel.....	5
1.3 Método de Sputtering.....	6
1.4 Método de Fusão e Tratamento Térmico.....	8

## CAPITULO 2

### 2. EXPERIMENTAL

2.1 Introdução.....	10
2.2 Preparação dos Vidros Dopados.....	10
2.3 A Matriz Vítreas.....	10
2.4 Os Dopantes.....	11
2.5 O Processo de Fusão.....	12
2.6 O Estado de Oxi-Redução na Fusão dos Vidros Dopados.....	13
2.7 Sistema de Fusão.....	13
2.8 Processos de Desenvolvimento das Nanoestruturas Semicondutoras....	15
2.9 Câmara de Alta Temperatura para Experiências SAXS.....	15
2.10 Preparação das Amostras para Caracterização.....	17
2.11 Técnicas de Caracterização .....	17

## CAPITULO 3

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Introdução.....	19
3.2 Aspectos Gerais da Preparação das Amostras .....	20
3.3 Medidas Térmicas.....	22
3.3.1 Análise Térmica Diferencial.....	22
3.3.2 Dilatometria.....	23
3.4 Espalhamento de Raio-X de Baixo Ângulo (SAXS).....	25
3.4.1 Matriz Vítreas com Estequiometria Ternária $CdTe_{0,3}S_{0,7}$ .....	27
3.4.2 Matriz Vítreas com Estequiometria Ternária $CdTe_{0,6}S_{0,4}$ .....	33
3.4.3 Matriz Vítreas com Estequiometria Binária de $CdTe$ .....	39
3.4.4 Conclusões das medidas SAXS .....	43
3.5 Espectroscopia de Absorção de Raio-X (XAFS).....	44

3.5.1	Introdução.....	44
3.5.2	XAFS de Vidros Dopados com Nanoestruturas Semicondutoras do Tipo $CdTe_xS_{1-x}$ .....	44
3.5.3	XAFS de Vidros Dopados com Nanoestruturas Semicondutoras do Tipo CdTe.....	46
3.6	Espectroscopia de Absorção Linear e Fotoluminescência.....	50
3.6.1	Introdução.....	50
3.6.2	Vidros Comerciais Dopados com Nanoestruturas do Tipo $CdSe_xS_{1-x}$ .....	51
3.6.3	Matriz Vítreia com Estequiometria Binária de CdTe.....	56
	3.6.3.1 Eliminação de Defeitos Superficiais.....	56
	3.6.3.2 Diminuição da Dispersão de Tamanho dos Quantum Dots CdTe.....	60
	3.6.3.3 Tratamento Térmico Duplo à 460 ° C e à 540 ° C	61
	3.6.3.4 Tratamento Térmico Duplo à 490 ° C e à 540 ° C	63
	3.6.3.5 Influência da Concentração de CdTe na Dispersão de Tamanho das Nanoestruturas nos Vidros Dopados.....	65
	3.6.3.6 Influência da Composição da Matriz Vítreia na Síntese de Nanoestruturas Binárias de CdTe.....	72
	3.6.3.6.1 Tratamento Térmico Simples à 580 °C.....	72
	3.6.3.6.2 Tratamento Térmico Simples à 600 ° C....	74
3.7	Estimativas do Coeficiente de Difusão e da Energia de Ativação.....	76
3.8	Matriz Vítreia com Estequiometria Ternária de $CdTe_xS_{1-x}$ .....	83
3.8.1	Introdução.....	83
3.8.2	Síntese de nanoestruturas do Tipo $CdTe_xS_{1-x}$ com Dupla Camada.....	84

## CAPITULO 4

<b>4 CONCLUSÕES.....</b>	<b>90</b>
--------------------------	-----------

## CAPITULO 5

### 5 APÊNDICES

5.1	A Técnica SAXS.....	94
5.2	A técnica XAFS.....	101
5.3	Nucleação e Crescimento de Nanoestruturas.....	103
5.4	A Teoria de Confinamento Quântico.....	117
5.5	Análises da Dispersão de Tamanho Pela Espectroscopia de Absorção.....	121

## CAPITULO 6

## LISTA DE FIGURAS

1.1	Diagrama esquemático de nanoestruturas semicondutoras (microcristalitos) do tipo CdTe embebidos em vidros.....	2
1.2	Relação entre o valor de $\chi^{(3)}$ e a concentração de nanoestruturas do tipo CdSe em vidros dopados.....	4
1.3	Equipamento para a fabricação de dispositivos totalmente ópticos de vidros dopados com nanoestruturas de CdTe pelo método de RF Sputtering.....	6
1.4a	Distribuição de tamanho de nanoestruturas semicondutoras CdTe fabricadas pelo método RF Magnetron Sputtering, para três dispersões de tamanho.....	7
1.4b	Figura de mérito $\chi^{(3)}/\alpha$ para as três distribuições de tamanhos da figura anterior em função do comprimento de onda . . . . .	8
2.1	Diagrama esquemático do processo de preparação dos vidros dopados com nanoestruturas semicondutoras de CdTe e CdTe <sub>x</sub> S <sub>1-x</sub> .....	11
2.2	Montagem experimental para o processo de fusão dos vidros dopados.	14
2.3.a	Vista superior em corte da câmara SAXS para experiências “in situ” SAXS.....	16
2.3.b	Vista frontal da câmara da alta temperatura para experiências SAXS “in situ”.....	16
3.2.1	Temperaturas de fusão em função do tempo com baixas taxas de aquecimento inicial do processo de fusão dos vidros compostos dopados.....	20
3.2.2	Temperaturas de fusão em função do tempo com altas taxas de aquecimento iniciais.....	21
3.3.1	Termograma do sistema vítreo com estequiometria binária CdTe para uma taxa de aquecimento de 10° C/min. em amostras na forma de blocos de 60 mg.....	22
3.3.2	Curva de dilatação para a matriz com liga binária de CdTe.Taxa de aquecimento de 10 ° C/ min., T <sub>g</sub> =400 °C e T <sub>d</sub> =500 °C	23
3.3.3	Curva de dilatação para a matriz com liga ternária CdTe <sub>0,3</sub> S <sub>0,7</sub> . A taxa	

	de aquecimento foi de 10 ° C/min., os valores de $T_g$ e $T_d$ são muito próximos dos da figura 3.3.2	24
3.4.1	Intensidade SAXS versus vetor $q$ , para o vidro com estequiometria ternária do tipo $CdTe_{0,3}S_{0,7}$ somente com esfriamento rápido “quenching”	27
3.4.2	Intensidade SAXS versus vetor $q$ para vidro com estequiometria ternária do tipo $CdTe_{0,3}S_{0,7}$ para tratamentos térmicos à temperatura de 580 ° C	28
3.4.3	Gráfico de Guinier da intensidade SAXS apresentada na figura anterior. Os tempos de tratamento térmico à 580 °C estão indicados na figura.	30
3.4.4	Gráfico de Porod da intensidade SAXS para vidros dopados com nanocristais de $CdTe_{0,3}S_{0,7}$ . Somente estão graficadas quatro curvas para maior clareza.	31
3.4.5	Gráfico $\log R_i$ em função do $m_i$ , associado com nanoestruturas semicondutoras do tipo $CdTe_{0,3}S_{0,7}$ . A escala para $\log R_i$ aplica-se para a curva superior, as outras foram deslocadas verticalmente para maior clareza	32
3.4.6	Gráfico de Guinier para amostras com nanoestruturas de $CdTe_{0,6}S_{0,4}$ com diferentes tempos de tratamentos térmicos à 580 ° C.	33
3.4.7	Gráfico de $\log R_i$ em função de $m_i$ , associado com nanoestruturas semicondutoras do tipo $CdTe_{0,6}S_{0,4}$ .	35
3.4.8	Evolução temporal dos raios de Guinier em função do tempo de tratamento térmico à 580 ° C para estequiometria ternárias com diferentes concentrações de enxofre	36
3.4.9	Raio geométrico médio dos nanocristais em função do tempo de tratamento térmico à 580 ° C para amostras com estequiometrias ternárias com diferentes concentrações de enxofre.	36
3.4.10	Parâmetro relacionado com o desvio padrão médio dos nanocristais em função do tempo de tratamento térmico à 580 ° C para amostras dopadas com estequiometrias ternárias.	37
3.4.11	Função distribuição normalizada de raios de nanoestruturas do tipo $CdTe_{0,3}S_{0,7}$ correspondentes (a) estágios iniciais e (b) estágios avançados do crescimento à temperatura de 580 ° C	38
3.4.12	Intensidade SAXS de amostras com estequiometria binária de $CdTe$ (1:1) pré tratadas à 433 ° C durante 13 horas com tratamentos térmicos à 580 ° C para diferentes tempos de 2, 8, 15, 26, 36, 55 e 63 minutos	39
3.4.13	Intensidade SAXS de vidro borossilicato contendo nanoestruturas $CdTe_{0,9}S_{0,1}$ pré aquecidas durante 20 horas à 433 ° C e tratamento térmico posterior à 580 ° C	40
3.4.14	Evolução temporal dos raios das nanoestruturas de $CdTe$ e $CdTe_{0,9}S_{0,1}$	

	em função do tempo e raios obtidos pela espectroscopia de absorção óptica, para comparação.....	41
3.4.15	Variação temporal do número de nanoestruturas $N_n(\Delta)$ e sua fração de volume total $V_n$ ( ) correspondentes às amostras contendo nanocristais de CdTe (símbolos vazios) e $CdTe_{0,9}S_{0,1}$ (símbolos cheios).....	42
3.4.16	Gráfico esquemático das velocidades de nucleação e de cristalização em função da temperatura para o sistema de vidros dopados com CdTe.....	43
3.5.1	XAFS de uma amostra com estequiometria ternária do tipo $CdTe_xS_{1-x}$ tratada a 580 °C, conforme ilustra a legenda da figura, como comparação estão o espectro XAFS do $CdCO_3$ , CdTe e CdS.....	45
3.5.2	Idem que a da figura anterior para nanoestruturas do tipo $CdTe_{0,6}S_{0,4}$ .....	45
3.5.3	Espectro XAFS de amostra com nanoestrutura do tipo $CdTe_{0,9}S_{0,1}$ com tratamento semelhante as da figura 3.5.1.....	46
3.5.4	Espectro EXAFS de amostra com nanoestrutura do tipo CdTe, às mesmas condições que a da figura 3.5.1.....	47
3.6.1	Espectro de Absorção Linear de vidros filtros da Corning.....	52
3.6.2	Espectro de fotoluminescência para filtros de vidros Corning.....	53
3.6.3	Espectro de Absorção linear para vidros filtros da Schott.....	53
3.6.4	Espectro de fotoluminescência para vidros comerciais da Schott.....	54
3.6.5	Diagrama de energia esquemático para vidros comerciais.....	54
3.6.6	Espectro de Absorção óptico das amostras dopadas com CdTe com tratamentos térmicos simples a 570 °C.....	57
3.6.7	Evolução do espectro de fotoluminescência de nanoestruturas de CdTe em vidros tratadas a 570 °C durante diferentes tempos.....	58
3.6.8	Variações do espectro de fotoluminescência dos portadores de carga nos “traps” para diferentes excitações.....	59
3.6.9	Dependência do sinal da fotoluminescência com a intensidade de excitação para o espectro das figura 3.6.7.	60
3.6.10	Espectro de Absorção de amostras vítreas com nanoestruturas de CdTe tratadas a 1) 460 °C durante 270 horas e 2) a 540 °C.	62
3.6.11	Espectro de fotoluminescência das amostras da figura anterior.	62
3.6.12	Espectro de Absorção de amostras com nanoestruturas de CdTe tratadas a 1) 490 °C durante 60 horas e 2) a 540 °C.....	64
3.6.13	Espectro de fotoluminescência em amostras vítreas com nanoestruturas de CdTe a 1) 490 °C durante 60 horas e 2) a 540 °C	65
3.6.14	Espectro de Absorção para amostras do grupo (i) com nanoestruturas do tipo CdTe.....	66
3.6.15	Relações de dispersão e tamanho médio com o tempo de tratamento	

	térmico, para amostras do grupo (i) com nanoestruturas do tipo binário CdTe.....	67
3.6.16	Espectro de absorção para amostras do grupo (ii) com nanoestruturas do tipo CdTe com os tratamentos térmicos ilustrados na legenda da mesma.....	69
3.6.17	Relações entre a dispersão de tamanho e o tamanho médio com o tempo de tratamento térmico para amostras do grupo (ii) com nanoestruturas binárias do tipo CdTe.....	69
3.6.18	Espectro de Absorção das amostras do grupo (iii) tratadas inicialmente a 460 °C durante 340 horas seguida de um segundo tratamento térmico a 505 °C.....	71
3.6.19	Relações de dispersão e tamanho médio com o tempo de tratamento térmico para amostras do grupo (iii) com nanoestruturas do tipo CdTe	71
3.6.20	Espectro de Absorção de amostras com a matriz nova com nanoestruturas do tipo do CdTe a 580 °C.....	73
3.6.21	Espectro de fotoluminescência de amostras novas com nanoestruturas de CdTe a 580 °C.....	73
3.6.22	Espectro de absorção linear da matriz nova com nanoestruturas de CdTe tratadas a 600 °C.	75
3.6.23	Espectro de fotoluminescência da matriz nova com nanoestruturas de CdTe tratadas a 600 °C.	75
3.7.1	(a) Espectros de Absorção com diferentes tempos de tratamento térmico a 540 °C; (b) raios obtidos em função do tempo, segundo a lei de crescimento normal .....	77
3.7.2	(a) Espectros de Absorção com diferentes tempos de tratamento térmico a 560 °C; (b) raios obtidos em função do tempo, segundo a lei de crescimento normal .....	77
3.7.3	(a) Espectros de Absorção com diferentes tempos de tratamento térmico a 570 °C; (b) raios obtidos em função do tempo, segundo a lei de crescimento normal .....	78
3.7.4	(a) Espectros de Absorção com diferentes tempos de tratamento térmico a 580 °C; (b) raios obtidos em função do tempo, segundo a lei de crescimento normal .....	79
3.7.5	Evolução dos raios das nanoestruturas segundo a lei de crescimento normal clássico. Estão mostrados as funções teóricas obtidas para cada temperatura, sendo que a inclinação das retas são o coeficiente de difusão D.....	81
3.7.6	Estimativa da energia de ativação do processo de crescimento das nanoestruturas semicondutoras no vidro dopado com CdTe.....	82
3.8.1	Diagrama de energia esquemático para nanoestruturas semicondutoras do tipo CdTe <sub>x</sub> S <sub>1-x</sub> .....	85

3.8.2	Espectro de fotoluminescência de quantum dots com dupla camada tratadas termicamente a 490 °C durante 60 horas e a 540 °C durante 0 a 150 minutos.....	87
3.8.3	Espectro de Absorção de quantum dos com dupla camada tratadas a 490 °C durante 60 horas e a 540 °C durante 0 a 150 minutos.....	87
3.8.4	Espectro de Absorção de quantum dos com dupla camada tratadas a 490 °C durante 200 horas e a 540 °C durante 0 a 300 minutos	88
3.8.5	Espectro de fotoluminescência de quantum dos com dupla camada tratadas termicamente a 490 °C durante 200 horas e a 540 °C durante 0 a 300 minutos	88
5.4.1	Interpretação das três transições do espectro de absorção de nanoestruturas semicondutoras com distribuição Gaussiana de tamanho.....	122
5.4.2	Fitagem experimental do espectro de absorção com Distribuição Gaussiana e Log normal de tamanho Espectro tirado a temperatura ambiente.....	122

## LISTA DE TABELAS

1.1	Propriedades do CdTe e CdS para o material “bulk” .....	2
1.2	Classificação do Confinamento Quântico.....	3
2.1	Matrizes Vítreas estudadas.....	12
3.6.1	Posições do “band gap” ( $E_1$ ) e da banda de menor energia ( $E_2$ ) dos vidros da Corning com relação ao espectro de absorção (ab) e o de fotoluminescência (PL).....	51
3.6.2	Resultados Experimentais de Vidros Dopados com Quantum Dots de CdTe, tratados a 570 °C.....	57
3.6.3	Parâmetros básicos das amostras do grupo (I).....	66
3.6.4	Parâmetros básicos para as amostras do grupo (ii).....	68
3.6.5	Parâmetros básicos das amostras do grupo (iii) com nanoestruturas do tipo binário de CdTe.....	70
3.6.6	Comparações entre as Composições das Matrizes.....	72
3.6.7	Parâmetros Básicos de Nanoestruturas do Tipo CdTe tratadas a 580 °C	74
3.6.8	Parâmetros Básicos para as Nanoestruturas de CdTe Tratadas a 600 °C	74
3.7.1	Valores do coeficiente de difusão obtidos para as diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	80
3.7.2	Valores da temperatura e coeficiente de difusão para obter a energia de ativação $\Delta E_{ac}$ , para as diferentes temperaturas de tratamento térmico ..	82

# CAPÍTULO 1

## 1 Introdução.

Uma quantidade extremamente grande de vidros podem ser produzidas para diferentes aplicações na óptica; dentre essas, destacam-se os vidros dopados com compostos semicondutores, que ocupam um lugar especial devido as suas propriedades ópticas não lineares.

A preparação destes vidros não é nova; na literatura encontram-se trabalhos publicados cujo interesse inicial foi a de produzir vidros coloridos[1]; posteriormente com o avanço da ciência e da tecnologia, o objetivo de aplicação dos mesmos foi a produção de filtros ópticos coloridos cuja característica principal é apresentar corte na transmissão da luz num determinado comprimento de onda, como é o caso do vidro "Selenium-Ruby" dopado basicamente com  $CdSe_xS_{1-x}$ [2]

Jain e Lind[3] mediram através da técnica de mistura de quatro ondas degeneradas, não linearidades da ordem de  $\chi^{(3)} = 10^{-9}$  esu com tempos de relaxação da ordem de nanosegundos, mostrando a grande importância destes vidros para aplicações no campo dos dispositivos ópticos não lineares. Por outro lado, demonstraram que a não linearidade é do tipo ressonante e independente dos processos de difusão que normalmente ocorrem em cristais semicondutores (bulk).

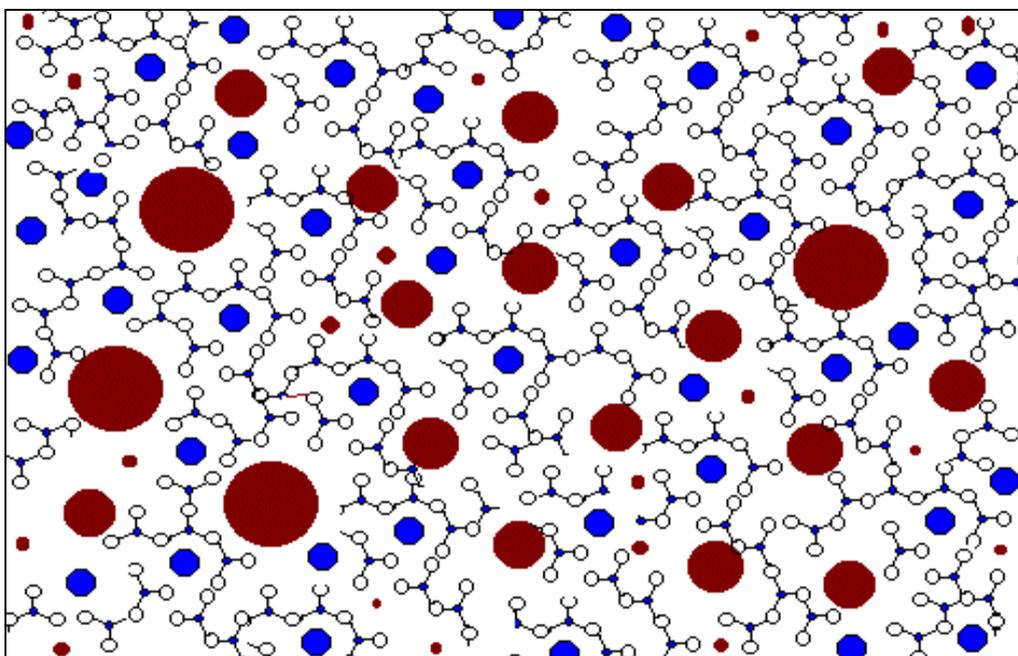
Foram realizados diversos estudos com vidros comerciais dopados com  $CdSe_xS_{1-x}$ . fabricados pela Corning[4], *CdSe*, *CdS* [5]. Nosso laboratório foi um dos primeiros do mundo a iniciar estudos semelhantes com vidros dopados com *CdTe* e  $CdTe_xS_{1-x}$ . [6]. O trabalho de tese de doutorado de J. A. Medeiros, sob o título de "*Preparação e Caracterização de Nanoestruturas Semicondutoras do Tipo  $CdTe_xS_{1-x}$  em Vidros Borosilicatos*", mostrou a possibilidade de preparar e caracterizar estes vidros, dando início em nossos laboratórios ao aprofundamento no estudo para melhorar as qualidades ópticas delas. O trabalho de Tese que aqui apresentamos, em certa forma é uma continuação no desenvolvimento deste tipo de vidros.

A característica principal destes vidros dopados é apresentar nanoestruturas semicondutoras com raios médios de  $10\text{Å}$  a  $100\text{Å}$ , o que é suficiente para apresentar efeitos de confinamento quântico tridimensional.

Demonstrou-se que o confinamento quântico forte aumenta com o tamanho do raio de Bohr dos elétrons[7] . Comparando as propriedades ilustradas na tabela 1.1 podemos verificar que vidros dopados com semicondutores da família do CdTe apresentam raios de Bohr maiores do que seus congêneres da família do CdSeS, alcançando mais facilmente o regime de confinamento quântico forte.

A questão fundamental seria: como é a morfologia destes vidros dopados com semicondutores dos tipos mencionados acima?. Na literatura este tipo de materiais, denomina-se de compósitos devido a que contem dois tipos de estruturas, neste caso, uma estrutura vítrea (matriz) e outra estrutura cristalina (microcristal semiconductor). A figura 1.1 ilustra de maneira esquemática estas estruturas.

No seio da matriz vítrea por diversos métodos consegue-se crescer estruturas cristalinas esféricas com as dimensões mencionadas acima. O processo de formação destas nanoestruturas é via mecanismos de nucleação e crescimento de uma fase supersaturada. A teoria de nucleação clássica demonstrada no apêndice 5.3 é de grande ajuda para entender os mecanismos de formação desta fase. Fato importante a ressaltar, é que a nucleação é homogênea, com o problema adicional de que a solubilidade (entendida no sentido de conseguir maior concentração, considerando o vidro um solvente e os precursores do semiconductor o soluto) desta fase é pequena na matriz vítrea de tal modo que somente pequenas concentrações podem ser utilizadas, uma das desvantagens do método de fabricação via fusão.



**Fig. 1.1** Diagrama esquemático de nanoestruturas semicondutoras do tipo CdTe (representados em círculos vermelhos) embebidas no vidro.

PROPRIEDADES	CdTe	CdS
Massa efetiva do elétron	$m_e = 0.11m_0$	$m_e = 0.2m_0$
Massa efetiva do buraco	$m_h = 0.35m_0$	$m_h = 0.7m_0$
Constante Dielétrica	$\epsilon = 10.9$	$\epsilon = 8.9$
Raio do Bohr do éxciton	$r_{ex} = 74 \text{ \AA}$	$r_{ex} = 30 \text{ \AA}$
Raio do Bohr do elétron	$r_e = 53 \text{ \AA}$	$r_e = 24 \text{ \AA}$
Raio do Bohr do buraco	$r_h = 17 \text{ \AA}$	$r_h = 7 \text{ \AA}$
Energia do Gap	$E_g = 1.49 \text{ eV}$	$E_g = 2.4 \text{ eV}$

**Tabela 1.1:** Propriedades do CdTe e CdS para o material "bulk"

Para sistemas vítreos dopados com semicondutores dos tipos mencionados acima, os efeitos não lineares mais importantes são os ressonantes[7], estes efeitos são produzidos devidos as transições dos níveis da banda de valência à banda de condução do semiconductor induzidos opticamente. Neste caso, tem grande importância o controle do tamanho e da dispersão que as nanoestruturas cristalinas apresentam após o crescimento dos mesmos na rede vítrea. Foi demonstrado que ambas influenciam de maneira muito forte o valor de  $\chi^{(3)}$ , quanto menor for a dispersão de tamanho maior será este valor[7]. Por sua vez, quanto maior a concentração das nanoestruturas cristalinas, maior será este valor.

Dois regimes de confinamento quântico devem ser considerados como as origens das não linearidades dos semicondutores nestes vidros, dependendo dos valores relativos do raio  $a$  das nanoestruturas e do raio de Bohr dos elétrons e dos buracos, dados pelas equações:

$$a_{e,h} = \frac{h^2 \epsilon}{m_{e,h}} \quad (1.1)$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica do semiconductor e  $m_{e,h}$  é a massa efetiva dos elétrons e dos buracos, respectivamente.

A classificação do efeito de confinamento de acordo com o tamanho relativo das nanoestruturas com a raio de Bohr do elétron e a do buraco foi inicialmente feito por Efros e Efros[20] e é mostrado na tabela 1.1. A importância da classificação é que indica que tipo de interação óptica é a dominante. Na tabela  $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$ ;  $M = m_e + m_h$ .

**Tabela 1.2 Classificação do Confinamento Quântico**

Confinamento	Tamanho	Shift de Energia	Exemplo
Forte	$a < a_e < a_h$	$h^2/2a^2\mu$	PbS $a_e=a_h=9\text{nm}$
Intermediário	$a_e < a < a_h$	$h^2/2a^2m_e$	CdSe $a_e=3\text{ nm } a_h=0.5\text{ nm}$
Fraco	$a > a_e, a_h$	$h^2/2a^2M$	CuCl $a_e, a_h = 0.5\text{ nm}$

Para o caso do confinamento fraco, que corresponde as condições em que o raio  $a$  seja maior do que o raio de Bohr, a interação Coulombiana é retida e é confinado o éxciton com menor nível de energia. Neste caso, subbandas discretas de excítons com menores níveis de energia são formados, e o efeito de preenchimento de banda é a origem da não linearidade.

A susceptibilidade não linear  $\chi^{(3)}$  pode ser dada pela seguinte equação[13]:

$$\chi^{(3)} = \{(2\sqrt{2/\pi})^4 |P_{cv}|^4 \theta(0)^4 p a^3\} / \{h^3(\omega - \omega_x)^3\} \quad (1.2)$$

onde  $P_{cv}$  é o momento de dipolo da transição,  $h\omega_x$  é a energia do éxciton,  $\theta(0)$  é a função de onda do éxciton na origem e  $a$  e  $p$  são os raios e a fração de volume das nanoestruturas semicondutoras, respectivamente.

No caso do confinamento forte, o raio das nanoestruturas semicondutoras é menor do que o raio de Bohr e tanto o confinamento quântico do elétron quanto o do buraco são assumidos serem dominantes com relação à interação Coulombiana. Isto resulta no desdobramento tanto da banda de valência quanto a banda de condução em uma série de subbandas. Isto é apropriado para vidros dopados com nanoestruturas de CdS, CdSe e CdTe com raios menores do que 10 nm. O efeito de preenchimento de banda explica qualitativamente as não linearidades observadas. Neste caso, a susceptibilidade  $\chi^{(3)}$  é dada pela seguinte equação:

$$\chi^{(3)} = \{3p|P_{cv}|^4\} / \{4\pi a^3 h^3 (\omega - \omega_1)^3\} \quad (1.3)$$

onde  $h\omega_1$  é a menor energia do elétron. H. Hiraga [14] conseguiu recentemente dopar uma grande quantidade de nanoestruturas de CdSe em uma matriz vítrea de fosfato de zinco. Como ilustra a figura 1.2 a susceptibilidade  $\chi^{(3)}$  alcançada foi da ordem de  $10^{-6}$  esu que dependeu fortemente da concentração destas nanoestruturas, isto é, existe uma forte dependência entre a concentração das mesmas e  $\chi^{(3)}$ . No gráfico observa-se medições feitas para dois tipos de condições de preparação destes vidros, mas nos dois casos podemos notar que o  $\chi^{(3)}$  aumenta conforme aumenta o número de nanocristais.

$$a_{e,h} = \frac{h^2 \epsilon}{m_{e,h}}$$

**Figura 1.2** Relação entre o valor de  $\chi^{(3)}$  e a concentração de nanoestruturas do tipo

Diversos métodos, apresentados na literatura disputam entre si, a fabricação destes sistemas vítreos. Dentre vários, podemos destacar: coloidal, sol gel, Rf-sputtering e fusão com posterior tratamento térmico.

## **1.1 Método Coloidal**

No método coloidal, soluções coloidais de CdTe são preparadas via precipitação de íons metálicos de  $\text{Na}_2\text{Te}$  na presença de polifosfatos[8]. A solução estequiométrica coloidal normalmente é preparada pela injeção de  $1 \times 10^{-4}$  M de  $\text{Na}_2\text{Te}$  em solução em 50 ml de uma solução contendo  $1 \times 10^{-4}$  M de  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  e  $1 \times 10^{-4}$  M de hexametáfosfato de sódio em atmosfera de argônio, pois os coloides são extremamente sensíveis ao oxigênio. Antes da injeção o pH é ajustado na faixa de 6 a 12. A função do hexametáfosfato é o de estabilizador. O tamanho das nanopartículas e sua dispersão são controladas pela fotólise com luz ultravioleta de 304 nm. O tamanho médio das partículas gira em torno de  $45 \text{ \AA}$ , mas a dispersão de tamanho sempre é da ordem de 20 %, uma das desvantagens deste método. O meio de suspensão destes coloides para que o mesmo possa ser aplicado no campo da óptica não linear seria em polímeros, ou vidro poroso.

## **1.2 Método Sol gel**

No método sol gel[9], o vidro de alta sílica contendo 0,99; 1,9 e 4,7 % de CdTe é preparado via sol gel utilizando  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e Te ou  $\text{CdTeO}_4$ . O  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  é hidrolisado pela adição gota a gota de uma solução misturada de  $\text{H}_2\text{O}$ , HCl e  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  na razão molar 1:0,0027:1 por mol de  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Após a solução ser agitada durante 1 hora, são adicionados  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e Te ou  $\text{CdTeO}_4$  (dissolvidos em  $\text{HNO}_3$  concentrado) seguido pela agitação durante 1,0 hora à temperatura ambiente. A solução homogênea resultante é hidrolisada pela adição de uma solução de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , conseguindo assim manter uma razão molar de 4:1 por mol de  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ .

Após a solução acima ser agitada durante 1 hora, a mesma é colocada em um recipiente de poliestireno durante 1 semana, objetivando formar o gel. Este é a seguir secado à temperatura ambiente durante 1 semana. Este gel é então aquecido a uma taxa de  $150 \text{ }^\circ\text{C/h}$  a uma determinada temperatura em um fluxo (50 ml/min) de um gás contendo 3 % de  $\text{H}_2$  e 97 % de  $\text{N}_2$  no interior de um tubo de sílica onde previamente se realizou o vácuo. Estes géis após a secagem são transparentes. A sinterização dos mesmos é realizada à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , onde ocorre o fechamento dos poros.

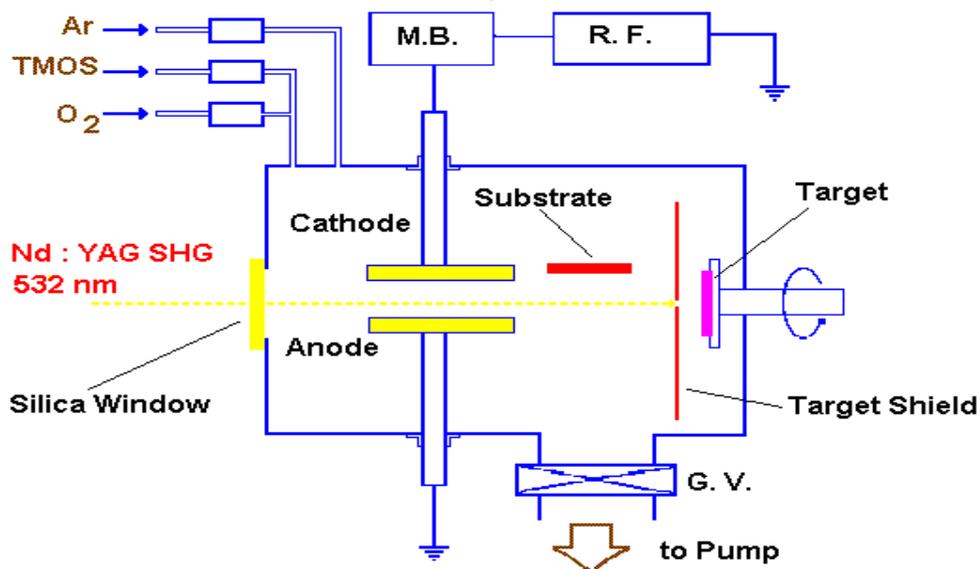
Encontrou-se que aquecendo estes vidros no ar sempre obtinha amostras transparentes. Entretanto, aquecendo as mesmas em uma atmosfera de  $\text{H}_2\text{-N}_2$  acima de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  mas abaixo de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , obtinha-se vidro com a coloração negra, típica de estruturas cristalinas de CdTe. Acima de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  observou-se a evaporação de todo os

compostos dopantes precursores do CdTe, não conseguindo com isto o fechamento dos poros, uma das desvantagens do método. Por meio da difratometria de raio-x encontrou-se tamanhos que variou de 5,1 a 9,7 nm que dependeu da temperatura e tempo de tratamento térmico. Embora consiga-se amostras homogêneas, a principal desvantagem do método é que a dispersão de tamanhos é extremamente larga, conforme indicou a espectroscopia de absorção.

### 1.3 Método de Sputtering.

Atualmente é o único método que conseguiu produzir dispositivos ópticos não lineares. Nesta técnica, vidros de sílica dopados com nanoestruturas de CdTe na forma de filme fino são preparados pelo método “Magnetron RF-Sputtering” em amostras (alvo) de 3 polegadas de diâmetro. O alvo mais comumente utilizado é uma placa de sílica com 3 polegadas de diâmetro, a fonte contém um grande número de “chips” de CdTe policristalino. O diâmetro médio das nanoestruturas semicondutoras nos filmes finos depende da área superficial e da posição destes “chips”. O sputtering é realizado durante 60 minutos em uma atmosfera de argônio ultra puro na pressão de  $5 \times 10^{-3}$  Torr, com 200 W de potência RF. Os substratos são aquecidos à 240°C, produzindo filmes finos de 4µm. É possível com esta técnica obter filmes finos com altas concentrações de CdTe (3.1% a 6.3%) com boa dispersão de tamanho. Já se conseguiu produzir industrialmente dispositivos ópticos não lineares do tipo Etalon Fabry-Perot operando em 600 nm (biestabilidade) à 200 Gbits/seg. [10],[11].

A figura 1.3 mostra de maneira esquemática o equipamento industrial utilizado para fabricar dispositivos vítreos com nanoestruturas semicondutoras por meio do método do filme fino. O alvo de CdTe e as placas (eletrodos) são fixados em uma câmara de alto vácuo.



**Figura 1.3** Equipamento para fabricação de dispositivos de vidros dopados com nanoestruturas de CdTe pelo método de RF Sputtering[12].

As nanoestruturas de CdTe são fabricadas pela irradiação de um pulso laser de alta potência no “wafer” policristalino de CdTe para evaporar os átomos ou moléculas do semiconductor sob uma pressão de argônio de 0,5 Torr. A excitação do feixe de laser é realizada a uma frequência de saída dobrada ( $\lambda = 532$  nm) de um laser Q-switched Nd:YAG do qual a máxima energia é da ordem de 200 mJ/pulso, a duração dos pulsos de cerca de 10 nseg. e a frequência incidente é de 5 Hz. A densidade de energia do feixe de laser na superfície do alvo é de 5-6 J/cm<sup>2</sup>. O wafer de CdTe apresenta pureza de 99,99 % girando durante a evaporação.

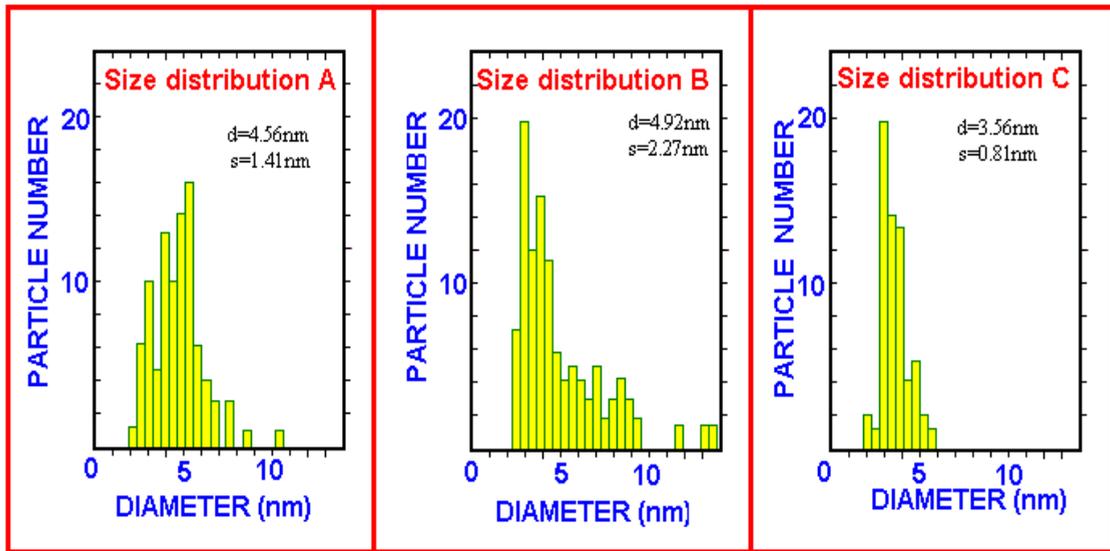
A fonte da matriz vítrea é um alkóxido metálico denominado tetrametoxiortosilano (TMOS). Vapor de TMOS evaporado é introduzido na câmara. Taxas de 0 a 200 sccm é controlada. Não se deve introduzir oxigênio na câmara para evitar a oxidação das partículas de CdTe. A potência RF de entrada é de 50 W operando na frequência de 13,56 Mhz.

Placas de sílica fundida são utilizadas como substratos, as quais são fixadas entre os eletrodos e o alvo de CdTe. A taxa de deposição da matriz vítrea no substrato depende da distância do substrato ao eletrodo. Uma taxa média de deposição de 20-50 nm/min é facilmente alcançada.

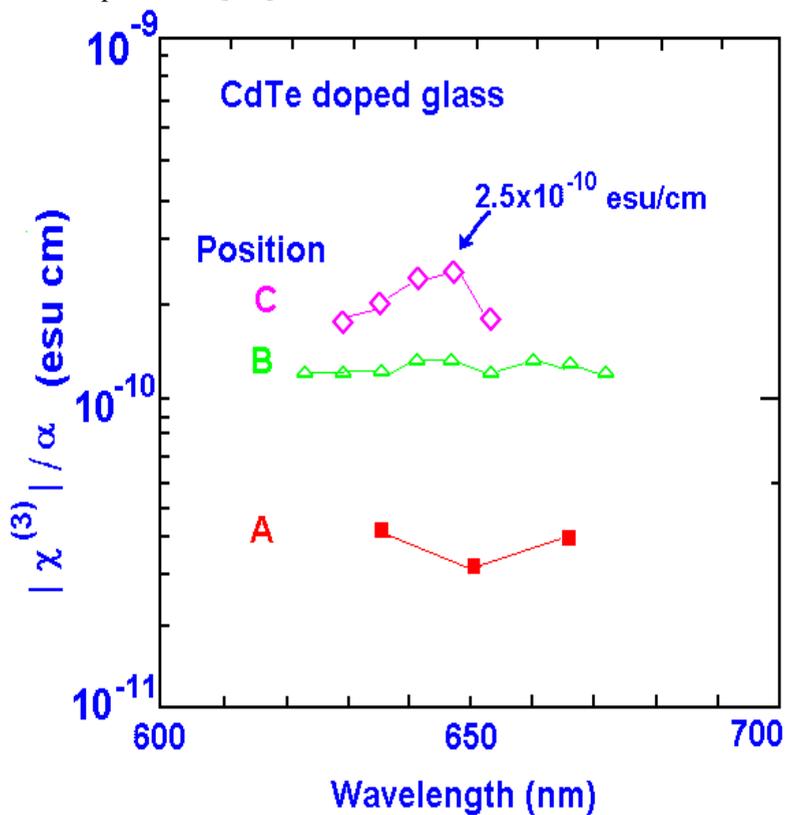
Inicialmente, nanocristais de CdTe são depositados no substrato vítreo através deste processo. Então um filme fino vítreo é depositado sobre estes nanocristais por meio do processo de deposição química a vapor por plasma (PCVD). Este filme fino vítreo circunda e cobre as nanoestruturas.

A dispersão de tamanho é de extrema importância para que se obtenha não linearidades o suficientemente altas, que seja adequado para que o dispositivo possa ser aplicado na óptica não linear. Por exemplo, nas figuras 1.4a e 1.4b observa-se para três dispersões de tamanho como afeta a não linearidade, isto é, quanto mais estreita for a dispersão de tamanho maior será a chance do dispositivo ser aplicado neste campo.

A dispersão de tamanho é de extrema importância para que se obtenha não linearidades o suficientemente altas, que seja adequado para que o dispositivo possa ser aplicado na óptica não linear. Por exemplo, nas figuras 1.4a e 1.4b observa-se para três dispersões de tamanho como afeta a não linearidade, isto é, quanto mais estreita for a dispersão de tamanho maior será a chance do dispositivo ser aplicado neste campo.



**Figura 1.4a** Distribuição de tamanho de nanoestruturas semicondutoras CdTe fabricadas pelo método “RF Magnetrão Sputtering”, para três diferentes dispersões fabricadas por este processo[12]



**Figura 1.4b** Figura de Mérito  $\chi^{(3)}/\alpha$  para as três distribuições de tamanhos da figura anterior, em função do comprimento de onda [12]

Os dois processos descritos acima são repetidos 40-50 vezes até que a quantidade de nanocristais seja suficiente para ser medida pela não linearidade óptica. A espessura total pode ser controlada variando o tempo de deposição. Geralmente com tempo de deposição de 1 minuto em um ciclo consegue-se uma espessura de 1  $\mu\text{m}$ .

#### **1.4 Método de Fusão e Tratamento Térmico.**

É o método mais utilizado[3],[5], sendo que apresenta dispersão de tamanho mais estreita, que depende do tipo de tratamento térmico. Neste método vidros compostos, normalmente borosilicatos são produzidos pelo método de fusão em forno de resistência, em cadinhos de platina ou alumina a altas temperaturas (1400°C) durante algumas horas.

Após a homogeneização e eliminação de bolhas, os vidros são rapidamente vazados em moldes de aço para evitar cristalizações adicionais pelo método do “quenching”. A seguir os mesmos são levados a temperaturas intermediárias, onde por intermédio da difusão produz-se o crescimento das nanoestruturas de CdTe[4].

A temperatura e o tempo de tratamento térmico influenciam o tamanho e a dispersão dos mesmos na matriz vítrea. Como estes dois parâmetros são os de maior importância em relação as propriedades ópticas não lineares, e como este método apresenta grande facilidade de fabricação quando comparado com os outros, será o utilizado neste trabalho de tese, onde procurar-se-a produzir estruturas nanocristalinas com menores tamanhos e dispersão o mais estreita possível.

Finalizando a introdução, no capítulo 2 serão descritos a parte experimental e os tipos de análises utilizadas no trabalho; no capítulo 3, serão descritos os resultados e as discussões relacionados com os mesmos; no capítulo 4 serão dados as conclusões e trabalhos futuros que este trabalho de tese originou; finalmente, no capítulo 5, serão dados na forma de apêndice diversos aspectos teóricos relacionados com os principais temas abordados por este trabalho de tese, que já foi amplamente estudado na bibliografia no assunto.

# CAPITULO 2

## 2 Experimental

### 2.1 Introdução

Neste capítulo serão descritos os métodos de fabricação dos vidros dopados, assim como as caracterizações que foram realizadas neste trabalho de tese. Serão dadas ênfase nos processos que ocorrem durante a fusão como por exemplo, efeitos da temperatura e tempo de fusão, taxas iniciais de aquecimento e principalmente efeitos da atmosfera no interior da câmara de fusão do forno de RF utilizado.

Para o caso das caracterizações que foram utilizadas neste trabalho de tese, serão descritas somente os equipamentos utilizados, assim como uma breve descrição da preparação das amostras para a realização das mesmas.

### 2.2 Preparação dos Vidros Dopados

Podemos resumir o processo consistente na eleição adequada dos componentes da matriz vítrea e do material semiconductor. A figura 2.1 descreve de maneira esquemática os processos envolvidos durante a preparação dos vidros dopados. Compostos na forma de pó são adequadamente pesados seguindo uma determinada estequiometria, misturados e homogeneizados, e levados para o processo de fusão onde formarão o vidro e os compostos do semiconductor dissolvidos na matriz vítrea na forma de íons em determinados estados de oxidação.

Para evitar a precipitação destes íons e o crescimento das nanoestruturas é necessário fazer um esfriamento rápido (processo que é denominado de "quenching") da alta temperatura de fusão à temperatura ambiente, pelo fato que dependendo das quantidades de dopantes e da temperatura de fusão atingida; o esfriamento lento favorecerão a rápida nucleação dos cristais e seria impossível dessa forma controlar o crescimento.

Depois desta etapa, o vidro deve ser submetido ao processo de recozimento a baixas temperaturas para a diminuição das tensões internas.

A seguir o vidro já dopado é submetido a processos de tratamento térmico em determinadas temperaturas e tempos para o controle do crescimento das nanoestruturas. Desta forma o crescimento vai ser nesta etapa função da temperatura e dos tempos de tratamento.

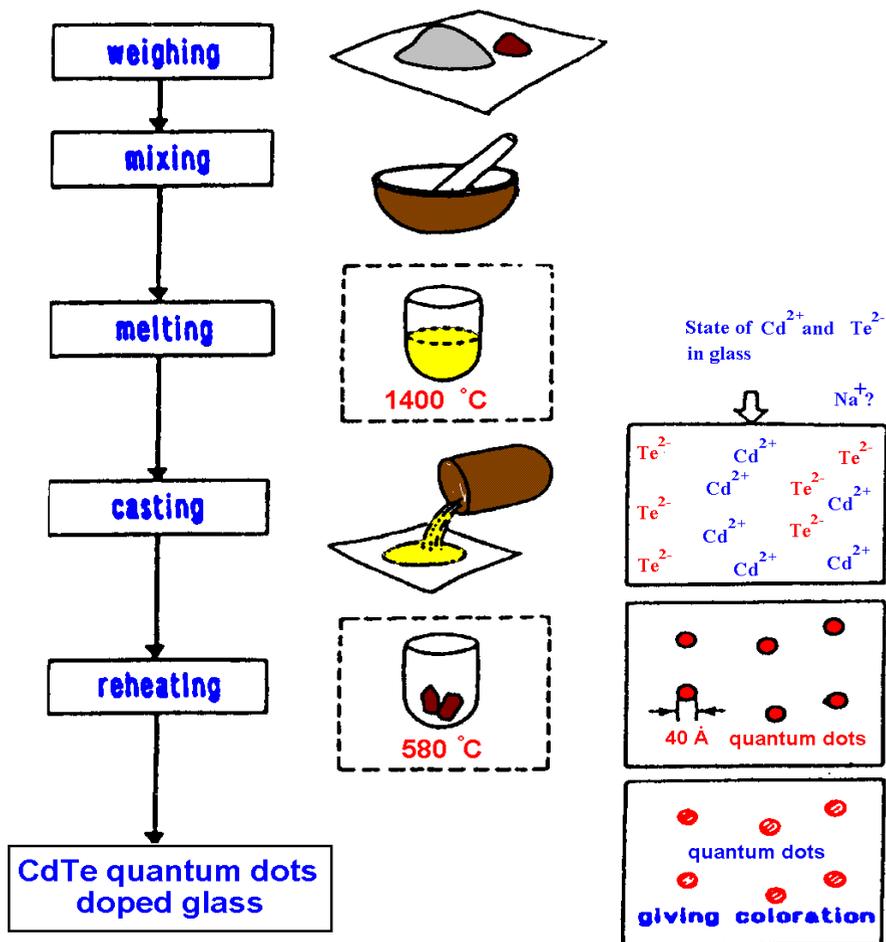
### 2.3 A Matriz Vítrea:

A etapa experimental envolvida na obtenção dos vidros dopados começa com a escolha do tipo de matriz a ser utilizada. Esta constitui a primeira etapa do processo experimental.

A primeira coisa a se fazer é escolher a composição do vidro que normalmente chamamos de "matriz" que será a fase amorfa hospedeira, na maioria dos vidros conhecidos na literatura os componentes principais são  $SiO_2$  e  $B_2O_3$  como formadores do vidro; outros óxidos atuam como modificadores de rede ou para diminuir a temperatura de fusão ( $Na_2O$ ,  $K_2O$ ), estabilizadores químicos da rede vítrea ( $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ); e evitar a formação de bolhas ( $Sb_2O_3$ ). Pela presença de maior quantidade do óxido de silício a fusão desta matriz vítrea é realizada a altas temperaturas acima de 1300 °C dependendo das quantidades molares dos outros óxidos.

## 2.4 Os Dopantes:

Para a formação das fases cristalinas semicondutoras no vidro, é agregado pequenas quantidades de 0.5% a 5% ou mais do peso total da matriz vítrea dos compostos que formarão o semicondutor ou seja  $S$ ,  $Te$ ,  $CdO$ .



**Figura 2.1** Diagrama esquemático do processo de preparação dos vidros dopados com nanoestruturas de  $CdTe$  e  $CdTe_xS_{1-x}$ .

Damos alguns exemplos de matrizes vítreas usadas em trabalhos recentes:  
 $SiO_2 = 56 \text{ wt\%}$ ,  $B_2O_3 = 8 \text{ wt\%}$ ,  $K_2O = 24 \text{ wt\%}$ ,  $CaO = 3 \text{ wt\%}$ ,  $BaO = 9 \text{ wt\%}$  com Temperatura de Fusão = 1400 °C, Tempo de fusão= 1.5 horas, Dopantes  $CdO$ ,  $S$ ,  $Se$  [4].  
 $SiO_2 = 54 \text{ wt\%}$ ,  $B_2O_3 = 6 \text{ wt\%}$ ,  $K_2O = 20 \text{ wt\%}$ ,  $ZnO = 20 \text{ wt\%}$ , com Temperatura de Fusão = 1400 °C, Tempo de fusão = 1.5 horas, Dopantes  $CdO$ ,  $Se$  [5,7]. Levando em conta a pesquisa bibliográfica realizada, diversas matrizes vítreas foram pesquisadas, todas apresentando bons resultados quanto ao fato de produzirem nanoestruturas semicondutoras.

A tabela 2.1 abaixo, ilustra as diversas matrizes pesquisadas e estudadas, entretanto fixamos na matriz A, pois foi a que do ponto de vista da óptica, foi a que melhores resultados apresentaram. Convém ressaltar que as matrizes a base de fosfatos foram as que apresentaram maior solubilidade com relação ao CdTe.

**Tabela 2.1 Matrizes vítreas estudadas**

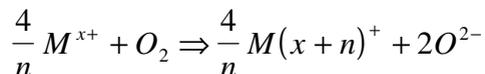
Elementos	Matriz A (%)	Matriz B (%)	Matriz C (%)	Matriz D (%)
$SiO_2$	47.66	54		
$B_2O_3$	16.55	6.0		
$Na_2O$	15.00			
$K_2O$		20.0		
$ZnO$	9.00	20.0		10.0
$P_2O_5$			48.0	50.0
$PbO$			50.0	
$Al_2O_3$		4.0	2.0	
$CdO$				40.0

## 2.5 O Processo de Fusão:

Podem ser utilizados diferentes tipos de fornos normalmente usados para a fundição de materiais sólidos e vidros, mas, no processo de fusão de sistemas vítreos dopados, existem certas particularidades experimentais que tem quer resolvidas como , o controle da atmosfera, a temperatura e tempo de fusão necessários para a obtenção de um bom vidro e de qualidade óptica. Para se entender o que estaria acontecendo na fusão dos vidros dopados tem-se feito pesquisas estudando a química do processo.

## 2.6 O Estado de Oxi-Redução na Fusão dos Vidros Dopados:

A equação geral que descreve os possíveis estados de oxidação de um elemento M é descrita como:[6a]



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

Esta equação mostra que se a pressão do oxigênio disponível na atmosfera de fusão for controlada a um nível desejado, a quantidade de espécies oxidáveis e reduzidas pode ser controlada, em princípio a qualquer nível. Experimentalmente este é um problema bastante difícil de ser tratado, mas, baseados nesta consideração, tem-se feito pesquisas fundindo os vidros dopados em diferentes condições de atmosfera de fusão para logo assim determinar o melhor sistema que otimizaria a qualidade do vidro e o crescimento das nanoestruturas.

Os resultados obtidos[6a] mostraram o seguinte:

- Vidros dopados fundidos no sistema de cadinho aberto, quer dizer em contato com a atmosfera ambiente, implica em uma atmosfera com excesso de oxigênio, caracterizando um meio altamente oxidante. Os vidros obtidos nestas condições apresentam-se completamente transparentes e não desenvolvem coloração, isto é, não formam nanoestruturas semicondutoras. No caso de por exemplo o Telúrio para a formação do  $CdTe$  estiver no estado oxidado na forma de  $Te^{4+}$  com boa possibilidade deve formar parte da rede vítrea. Para a formação da liga de  $CdTe$  seria necessário que o Telúrio estivesse na forma de  $Te^{2-}$  na matriz vítrea.
- Ao serem fundidos em um meio altamente redutor, os vidros obtidos nestas condições apresentam como característica uma coloração negra escura, o que está indicando a presença dos dopantes em forte estado de redução. Neste caso a insuficiência de oxigênio faz com que por exemplo o  $CdO$ , seja reduzido para  $Cd$  metálico.

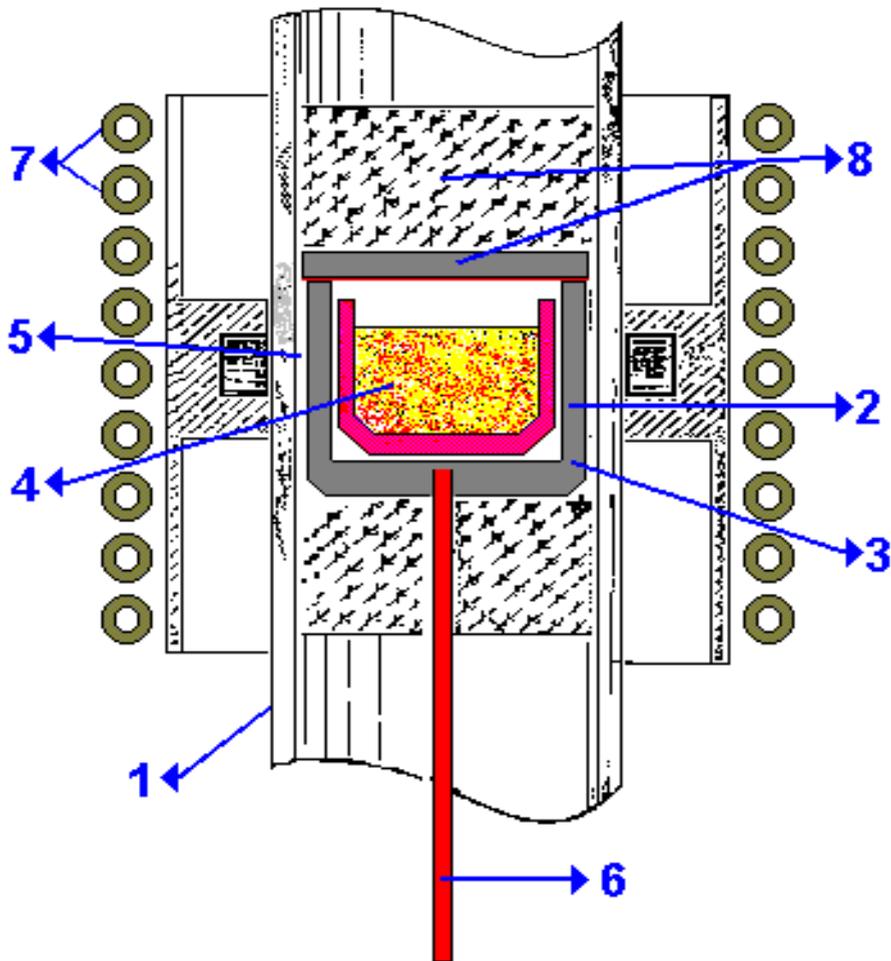
Portanto, estes exemplos mostram de uma forma ilustrativa a importância do controle da pressão de oxigênio na atmosfera de fusão. O controle da pressão de oxigênio vai ser o ponto fundamental na obtenção de um estado de equilíbrio que permitirá a existência dos elementos dopantes: Cádmio, Telúrio, e Enxofre nos estados de valência  $Cd^{2+}$ ,  $Te^{2-}$  e  $S^{2-}$ , de forma a tornar possível a obtenção das nanoestruturas semicondutoras na matriz vítrea, após processos de tratamentos térmicos específicos.

## 2.7 Sistema de Fusão:

O sistema de fusão deste trabalho de tese utiliza um forno de indução de RF operando na frequência de 5 Mhz e com potência máxima de 30 KW. O processo de fusão com este sistema é feito através de um sistema de aquecimento indutivo por via

indireta, isto é, utiliza-se um cadinho de grafite que é aquecido indutivamente. Dentro do grafite é colocado o cadinho de alumina com os compostos a serem fundidos e logo fechado com mantas de grafite para isolar e criar a atmosfera redutora controlando a pressão de oxigênio. O problema relacionado com a medida da temperatura é solucionado pela utilização de termômetros de radiação no infravermelho, que é calibrado comparando as medidas da radiação com termopares de Platina-Ródio.

Na figura 2.2 apresentamos os detalhes da montagem experimental utilizada.



**Figura 2.2** *Montagem experimental para o processo de fusão dos vidros dopados.*

Na figura acima, os números indicam: **1.**Tubo de sílica, suporte do sistema. **2.** Cadinho de grafite de alta pureza. **3.**Cadinho de alumina 99.9% pureza.**4.**Matéria a ser fundida. **5.** Pó de zirconia (isolante térmico). **6.** Espelho de alumínio. **7.**Espiras indutoras. **8.**Mantas de grafite e de zirconia.

## 2.8 Processos de Desenvolvimento das Nanoestruturas Semicondutoras.

O processo de controle do crescimento dos microcristalitos na forma de nanoestruturas semicondutoras é de importância fundamental do ponto de vista de obter um sistema com características de confinamento quântico. Este crescimento segue processos cinéticos bem definidos através de mudanças de fases por efeitos térmicos ao qual estes materiais são submetidos e está em dependência com o valor da temperatura e do tempo de tratamento térmico que farão desempenhar um papel fundamental na natureza estrutural das nanoestruturas semicondutoras.

Neste trabalho de tese realizou-se os seguintes tratamentos térmicos: (i) tratamento térmico simples à temperatura de 580 °C durante tempos de 10 a 120 minutos; à 560 °C durante tempos de 10 a 300 minutos e à 540 °C durante 10 a 540 minutos. (ii) tratamento térmico duplo, inicialmente tratamento térmico na faixa de temperatura compreendida entre a temperatura de transição vítrea da matriz e a temperatura de amolecimento, isto é entre 350 a 500 °C durante curtos e longos tempos e a seguir um segundo tratamento térmico da mesma amostra a temperaturas superiores a do amolecimento, isto é acima de 500 °C durante curtos intervalos de tempo.

## 2.9 Câmara de Alta Temperatura para Experiências de Espalhamento de Raio-x em Baixos Ângulos (SAXS).

Este equipamento foi projetado e construído para aplicações em experiências SAXS[15], especialmente para observação “in situ” de vidros em altas temperaturas. As figuras (2.3 a) e (2.3 b) ilustram de maneira esquemática em corte superior e frontal está câmara de alta temperatura para experiências SAXS.

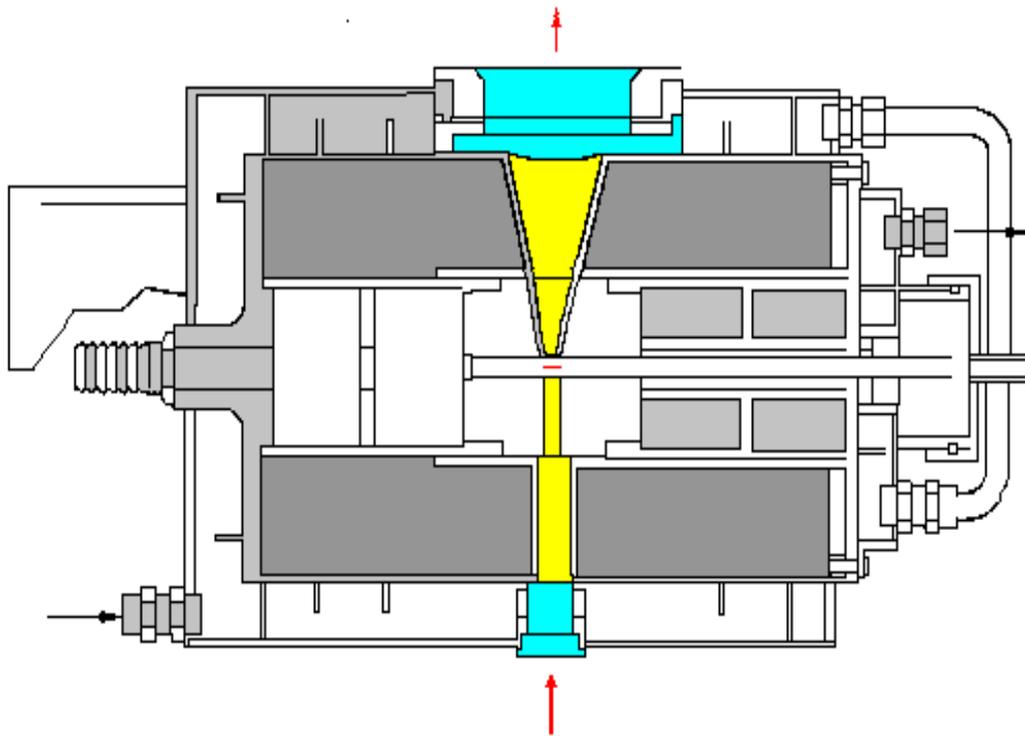
As características mais importantes deste equipamento são: o núcleo de aquecimento é de aço inoxidável AISI 310 com isoladores de alumina ( 96 %) e com resistência de fio Kanthal A1 com diâmetro de 0,90 mm com 2,185  $\Omega$ /m, com isto a resistência total dos núcleos de aquecimento foram para o núcleo 1 de 5,40  $\Omega$ , núcleo 2 5,25  $\Omega$  e núcleo 3 7,50  $\Omega$  com diâmetro de 0,800 mm com 2,486  $\Omega$ /m.

As condições de aquecimento deste equipamento foram de: aquecimento máximo em torno de 1000 ° C com máxima taxa de aquecimento de 65 ° C/min. O sistema foi refrigerado com água à vazão mínima de 0,5 litros/min à uma temperatura de 25 ° C e pressão máxima de 1,2 Kg/cm<sup>2</sup>.

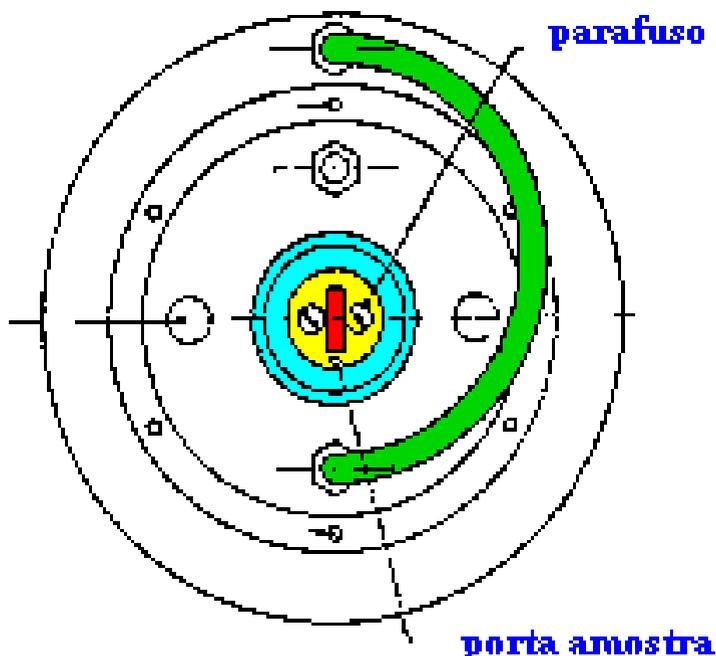
Em condições normais, mediu-se os seguintes valores: com o núcleo à 1000 ° C no porta amostra verificou-se que a temperatura externa ao mesmo era de 193 ° C, o conector de resistência apresentou temperatura de 62 ° C e na saída do feixe de luz síncrotron a temperatura medida foi de 57 ° C e na entrada do feixe, mediu-se 42,5 ° C e na tampa deste equipamento 28 ° C.

A montagem do equipamento para cada experiência SAXS seguiu-se o seguinte roteiro: inicialmente introduzia-se o termopar de cromel alumel pelo furo da tampa, conforme ilustra a figura 2.3a e em seguida na câmara de aquecimento. Deve-se apertar o parafuso trava do termopar, conforme ilustra a figura 2.3b. Em seguida, fixar a tampa na

câmara de aquecimento através dos dois parafusos de fixação conforme ilustra a figura 2.3b. Posteriormente, deve-se introduzir o conjunto na câmara de água passando os conectores da resistência pelo furo central ilustrado na figura 2.3b e em seguida fixar à câmara da água. Na parte posterior da câmara instalar os conectores da resistência e o cabo de alimentação no bloco de ligação conforme ilustra a figura 2.3b.



**Figura 2.3a.** Vista superior em corte da câmara para experiências “in situ” SAXS



**Figura 2.3b** Vista frontal da câmara de alta temperatura para experiências SAXS “in situ”

Interligar os conectores de água da tampa e da câmara através do tubo curvo ilustrado na figura 2.3a e instalar os conectores de entrada e saída de água mostrados na figura 2.3b, não se esquecendo de encher a câmara de água na posição vertical para evitar a formação de bolhas de ar. Finalmente colocar a câmara sobre uma mesa xz e fixar as cintas metálicas, tudo isto em frente ao feixe de luz síncrotron.

Deixar o forno aquecer até à temperatura de trabalho, deixar estabilizar e finalmente introduzir o porta amostra com a amostra na câmara. De tempos em tempos, deixa-se passar pela amostra o feixe de radiação, armazenado num computador os dados da intensidade da luz espalhada em função dos ângulos de espalhamento, para depois fazer o tratamento teórico para os cálculos SAXS correspondentes.

## **2.10 Preparação das Amostras para Caracterização.**

Os vidros após processo de quenching e tratamento térmico de recozimento à temperatura de 450 °C durante 2 horas, sofreram processo de polimento especial nas duas faces de tal modo que estas apresentaram dimensões de 1 x 1 x 0,1 cm.

## **2.11 Técnicas de Caracterização**

Para este trabalho de tese utilizamos as seguintes técnicas de caracterização:

- **Dilatometria:** Fez-se uso de um analisador termomecânico TMA50 da marca Shimadzu com taxas de aquecimento de 10 °C/min. Com este procedimento determinamos as temperaturas de transição vítrea e a de amolecimento (soft point dilatométrico).
- **Análise Térmica Diferencial (DTA):** O equipamento utilizado para este fim foi o analisador termo diferencial DTA50 da Shimadzu com taxas de aquecimento de 10 °C/min.
- **Espalhamento de raio-x de baixo ângulo (SAXS):** Para este trabalho de tese fez-se uso da estação de radiação síncrotron D24 do LURE da Universidade Paris-Sud em Orsay na França. O equipamento principal é constituído de uma cristal de Si em corte assimétrico e várias fendas que forneceu o feixe de raio-x monocromático em comprimento de onda  $\lambda = 1,60 \text{ \AA}$ . Um detector de raio-x sensível à posição foi utilizado para registrar os fótons de raio-x. A distância entre a amostra e o detector foi de 100 cm. A trajetória do feixe entre o detector e a amostra foi realizada no vácuo, com objetivos de reduzir espalhamentos parasitas do ar. As experiências foram realizadas “in situ” em um forno previamente descrito.
- **Espectroscopia de Absorção de Raio-x (XAFS) :** Semelhante ao item anterior, fez-se uso da estação experimental de radiação síncrotron do LURE da Universidade Paris-Sud em Orsay na França. Realizaram-se as medidas somente na borda k do Cd, pois para o caso da borda k do Telúrio, não havia energia disponível para tal.
- **Espectroscopia de Absorção Óptica:** Fez-se uso de um espectrofotômetro UV-Vis Lambda 9 Perkin Elmer na região de 300-900 nm. Na referência não se utilizou compensação usando como referência somente o ar. Os espectros foram medidos à temperatura ambiente.
- **Fotoluminescência:** As medidas foram realizadas através de um Laser de Argônio na linha 514 ou 488 nm com potências de 60 mW e um espectrômetro com uma fotomultiplicadora como detector à temperatura ambiente.

# CAPITULO 3

## 3 Resultados e Discussões

### 3.1 Introdução

Neste capítulo serão descritos todos os resultados experimentais realizados neste trabalho de tese. Alguns dados relacionados com processos de preparação das amostras como efeitos das taxas de aquecimento, atmosfera, temperatura e tempo de fusão receberão atenção. Para o caso do espalhamento de raio-x de baixo ângulo (SAXS), técnica utilizada com luz síncrotron, que fornece informação das estruturas provenientes de heterogeneidades eletrônicas, considera-se que as análises dos dados experimentais para este trabalho de tese é particularmente simples, quando se representa a estrutura do vidro dopado por um modelo com duas densidades eletrônicas composto de um sistema diluído de partículas (nanoestruturas semicondutoras) esféricas imersas em uma matriz vítrea considerada homogênea.

Este modelo mostrou ser extremamente importante a sistemas compostos de nanoestruturas semicondutoras com tamanhos que variou de 15 a 100 Å.

Os resultados provenientes de experimentos XAFS, foram incluídos somente de maneira qualitativa para ilustrar o ambiente químico em torno dos átomos de Cd no interior das nanoestruturas semicondutoras.

Para completar os estudos, fazendo uso das espectroscopia de absorção e da fotoluminescência, serão discutidos os resultados provenientes de tratamentos térmicos duplos e simples, tanto em amostras com estequiometria ternária como binária para mostrar como estes tratamentos influenciam a dispersão de tamanho das nanoestruturas semicondutoras.

Para simplificação, neste capítulo, conforme os objetivos deste trabalho de tese, são apresentados e analisados os resultados obtidos do estudo do controle do crescimento de nanoestruturas semicondutoras do tipo CdTe e  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$  em matrizes vítreas borosilicatos, na seguinte seqüência:

3.2 Aspectos Gerais da Preparação das Amostras.

3.3 Medidas Térmicas.

3.3.1. Análise Térmica Diferencial.

3.3.2. Dilatometria.

3.4 Espalhamento de Raio-x de Baixo ângulo (SAXS)

3.4.1. Matriz Vítrea com Estequiometria Ternária  $\text{CdTe}_{0.3}\text{S}_{0.7}$ .

3.4.2. Matriz Vítrea com Estequiometria Ternária  $\text{CdTe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ .

3.4.3. Matriz Vítrea com Estequiometria Binária CdTe.

3.5 XAFS de Vidros Dopados com Nanoestruturas Semicondutoras do Tipo CdTe e CdTeS.

3.6 Espectroscopia de Absorção Linear e Fotoluminescência.

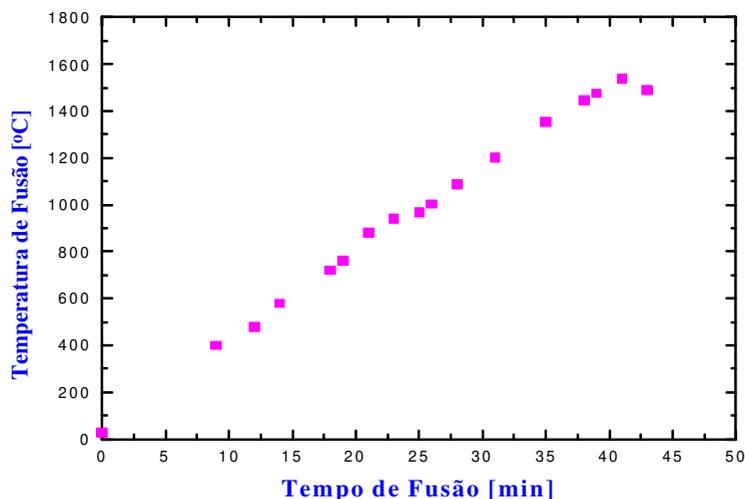
3.6.1. Introdução

- 3.6.2. Vidros Comerciais Dopados com nanoestruturas do Tipo  $CdSe_xS_{1-x}$ .
- 3.6.3. Matriz Vítrea com Estequiometria Binária de CdTe.
  - 3.6.3.1. Eliminação de Defeitos Superficiais
  - 3.6.3.2. Diminuição da Dispersão de Tamanhos de Nanoestruturas de CdTe.
  - 3.6.3.3. Tratamento Térmico Duplo à 460 °C e 540 °C.
  - 3.6.3.4. Tratamento Térmico Duplo à 490 °C e 540 °C.
  - 3.6.3.5. Influência da Concentração de CdTe na Dispersão de Tamanho.
  - 3.6.3.6. Influência da Composição da Matriz Vítrea.
    - 3.6.3.6.1. Tratamento Térmico Simples à 580 °C.
    - 3.6.3.6.2. Tratamento Térmico Simples à 600 °C.
- 3.7. Estimativas do Coeficiente de Difusão e da Energia de Ativação.
- 3.8. Matriz Vítrea com Estequiometria Ternária de  $CdTe_xS_{1-x}$ .
  - 3.8.1. Introdução
  - 3.8.2. Síntese de nanoestruturas do Tipo  $CdTe_xS_{1-x}$  com Dupla Camada.

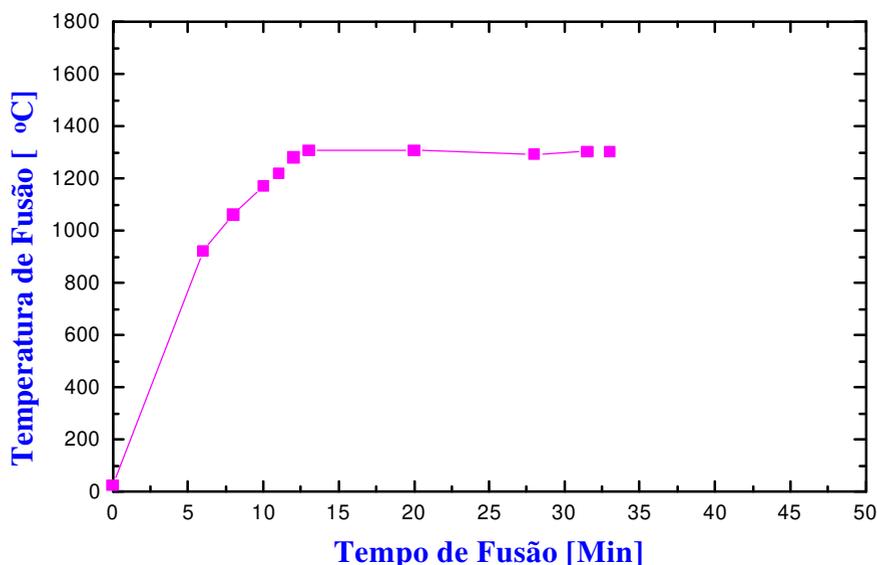
## 3.2 Aspectos Gerais da Preparação das Amostras

A taxa inicial de aquecimento apresenta grande influência na preparação das amostras, mostramos aqui dois procedimentos estudados dentre vários pesquisados.

Por exemplo, se utilizarmos baixas taxas de aquecimento ilustrada na figura 3.2.1, o processo de fundição começa desde a temperatura ambiente até atingir a temperatura de fundição do vidro, aproximadamente a 1400 °C, processo que é realizado em 45 minutos, sendo em seguida o vidro tirado do forno e vazado; notamos que o vidro assim produzido apesar da boa qualidade óptica, quanto a homogeneidade e a não presença de bolhas, não consegue desenvolver as nanoestruturas semicondutoras no mesmo.



**Figura 3.2.1** Temperatura de fusão em função do tempo com baixas taxas de aquecimento inicial do processo de fusão dos vidros compostos dopados.



**Figura 3.2.2** Temperatura de fusão em função do tempo para amostras com altas taxas de aquecimento inicial.

No caso de utilizar altas taxas iniciais de aquecimento semelhantes aquelas ilustradas na figura 3.2.2, onde desde a temperatura ambiente até a temperatura de fundição do vidro (1350 °C) atinge aproximadamente em 15 minutos, deixando nessa temperatura constante até os 35 minutos, é que se consegue produzir vidros de boa qualidade óptica e que após os tratamentos térmicos crescem as nanoestruturas semicondutoras.

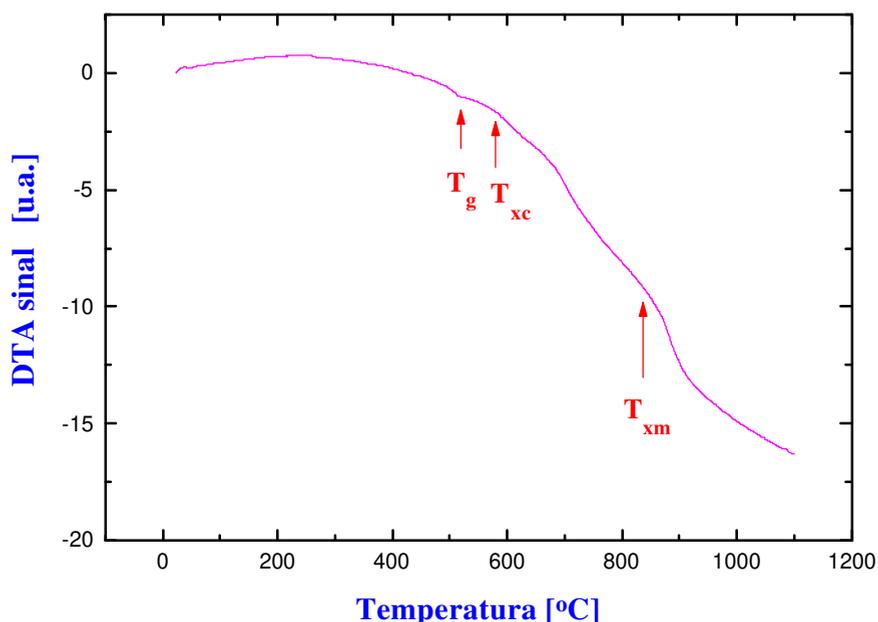
A razão da dependência da taxa de aquecimento no processo de fundição de nossos vidros pode ser explicado devido principalmente à necessidade básica de controlar dois parâmetros que influenciam de maneira decisiva. O primeiro que é fundamental, **o controle da atmosfera de fusão**, como já foi explicado tem que ser redutora, nos observamos, que ainda na atmosfera redutora, lentamente os componentes dos dopantes sofrem processo de oxidação e são “absorvidos” pela rede vítrea, ou evaporam alterando a estequiometria; o segundo é **o tempo de fusão**, principalmente devido à necessidade de homogeneizar o vidro, está claro que, com tempos longos na fusão, consegue-se ter um vidro com boa qualidade óptica, mas, a quantidade de íons dopantes diminui drasticamente afetando a fixação dos dopantes no vidro e o desenvolvimento posterior das nanoestruturas semicondutoras no vidro; portanto, procuramos em nossa pesquisa um compromisso de achar uma melhor taxa para não alterar esses dois fatores.

Os vidros assim produzidos apresentam boa qualidade óptica após o vazamento e quenching em molde de aço. Verificou-se que além da temperatura máxima de aquecimento o tempo de fusão apresentou grande influência neste processamento. Observou-se que existe uma pequena faixa de temperatura de  $\pm 20^\circ\text{C}$  em torno de  $1300^\circ\text{C}$  onde não ocorre a evaporação ou mesmo a não fixação dos dopantes na matriz vítrea.

## 3.3 Medidas Térmicas

### 3.3.1 Análise Térmica Diferencial

O termograma da matriz vítrea dopada com CdTe está ilustrado na figura 3.3.1 para uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Podemos notar que a temperatura de transição vítrea ilustrada como o primeiro evento endotérmico situa-se para este sistema em  $450^\circ\text{C}$ . Devido a pequena concentração dos dopantes o evento exotérmico característico de cristalização dos quantum dots de CdTe é pouco pronunciado, entretanto, este evento pode ser encontrado em  $580^\circ\text{C}$ . Além disso, podemos observar outro evento exotérmico em  $650^\circ\text{C}$ , evento este ainda desconhecido por nos. O evento  $T_{\text{xm}}$ , indica a temperatura de cristalização da matriz vítrea.



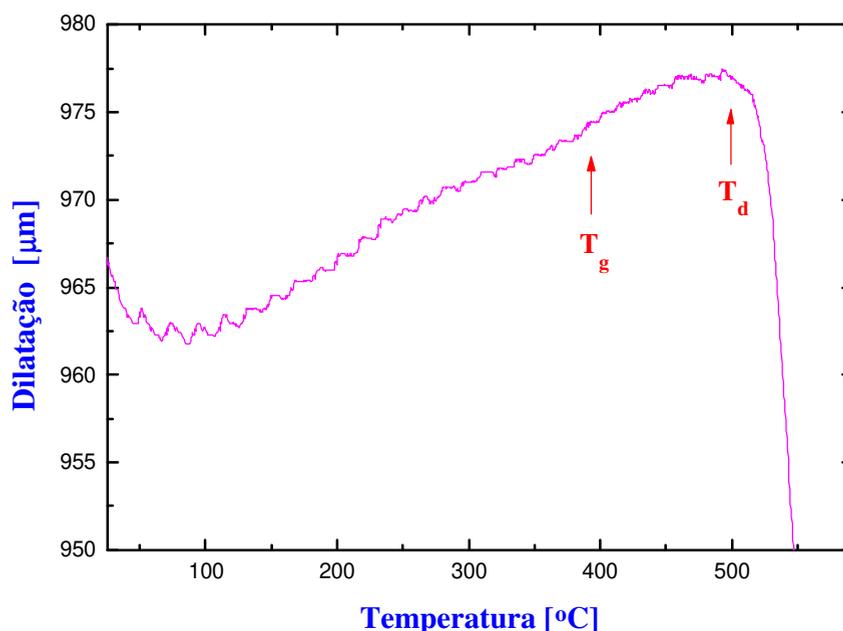
**Figura 3.3.1** Termograma do sistema vítreo com estequiometria binária de CdTe para uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  em amostras na forma de bloco de 60 mg.

A ausência de picos exotérmicos pronunciados, indica que este sistema vítreo pode ser puxado na forma de fibras ópticas sem grandes problemas relacionados com a cristalização da matriz, devido a termos um termograma liso (“smoot”).

Na figura 3.3.1.,  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea;  $T_{xc}$  é a temperatura de cristalização das nanoestruturas de CdTe e  $T_{xm}$  é a temperatura de cristalização da matriz vítrea.

### 3.3.2 Dilatometria

As medidas dilatométricas são realizados com taxas de aquecimento de  $10^\circ \text{C}/\text{min}$ , mostrando a curva característica. Da figura 3.3.2 podemos observar para matrizes dopadas com Cd e Te, primeiro, o vidro sofre uma contração até a temperatura de  $100^\circ \text{C}$ , seguidamente, o vidro sofre dilatação que aumenta linearmente até aproximadamente os  $300^\circ \text{C}$  onde observa-se uma queda muito suave, nessa região o vidro atinge a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), determinada onde é o mínimo da concavidade, situa-se em torno de  $400^\circ \text{C}$ ; depois desta região de temperatura o vidro continua a dilatação até atingir um ponto máximo para logo ter uma queda muito rápida, é a região onde o vidro começa a amolecer; no ponto máximo da dilatação, antes da queda desta, é determinado com esta taxa de aquecimento a temperatura de amolecimento ( $T_d$ ), sendo em torno de  $500^\circ \text{C}$ , para o vidro dopado com CdTe.

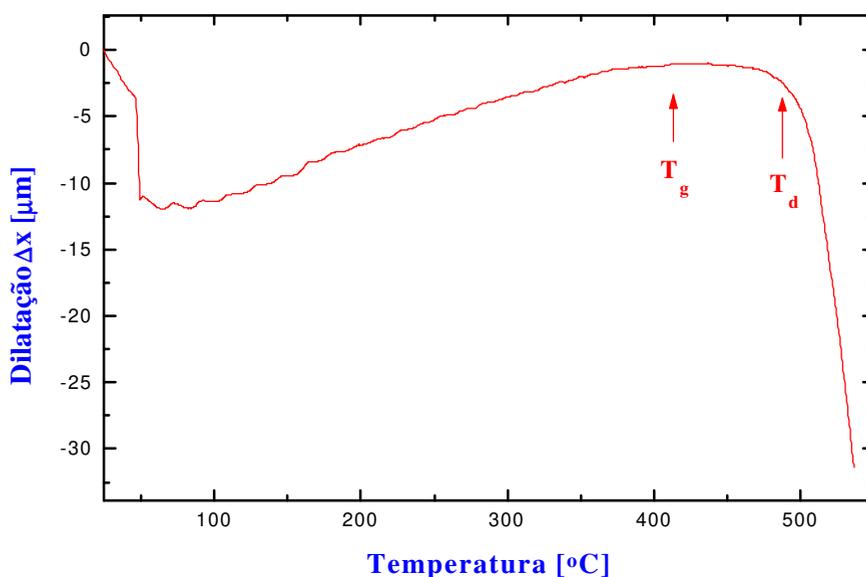


**Figura 3.3.2** Curva de dilatação para a matriz com liga binária de CdTe. Taxa de aquecimento de  $10^\circ \text{C}/\text{min}$ ,  $T_g = 400^\circ \text{C}$  e  $T_d = 500^\circ \text{C}$

As temperaturas de Transição Vítre e de Amolecimento, definem uma faixa de temperaturas que são de extrema importância para que consigamos produzir nanoestruturas semicondutoras com dispersão de tamanho estreita, conforme veremos no transcorrer da discussão deste trabalho de tese.

Por sua vez a curva de dilatação para a liga ternária CdTeS, está ilustrada na figura 3.3.3. Pode-se observar o encolhimento da matriz durante o processo de aquecimento. O encolhimento é observado porque a dilatação medida em toda a faixa de temperaturas é negativa, ainda que a curva de dilatação tem a forma característica.

O termograma do vidro matriz sem dopante não mostrado, mas que é similar ao dopado com CdTe explicado acima segue um processo de dilatação característico em muitos vidros borosilicatos e tem a dilatação positiva; mas para o caso CdTeS observamos o processo de contração; a explicação para este fato poderia estar relacionado com a localização dos íons dopantes na rede vítrea ou com o processo de crescimento das nanoestruturas semicondutoras, parece que isto é provocado pelo enxofre, mas este é um processo não entendido até o presente momento, sendo ainda um ponto a ser pesquisado.



**Figura 3.3.3** Curva de dilatação para a matriz com liga ternária CdTe<sub>0,5</sub>S<sub>0,5</sub>. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, os valores de T<sub>g</sub> e T<sub>d</sub> são muito próximos dos da figura 3.3.2

As temperaturas características determinadas da medida dilatométrica são muito semelhantes ao da matriz com estequiometria binária.

Convém ressaltar que as duas temperaturas mencionadas acima, são pontos bem estabelecidos no campo da ciência dos vidros, T<sub>g</sub> corresponde ao sistema vítreo com viscosidade em torno de 10<sup>13</sup> Poise, T<sub>d</sub> por sua vez corresponde ao ponto onde a

viscosidade do sistema vítreo apresenta valor em torno de  $10^{11}$  Poise. Finalmente, apesar de não ser medido, outro ponto de grande importância tecnológica vem a ser o “flow point”, onde o sistema vítreo apresenta viscosidade em torno de  $10^{5.5}$  Poise, ou ponto onde efetua-se o puxamento de fibras ópticas. Os valores da viscosidade assinalados acima, são genéricos, toda vez que são muito similares em diferentes sistemas vítreos, motivo pelo qual esses valores se fossem medidos experimentalmente não seriam muito diferentes em nosso sistema vítreo estudado.

Na prática, para o caso dos vidros dopados com nanoestruturas semicondutoras deve-se evitar a região da temperatura do “flow point”, pois as nanoestruturas crescem em um ambiente onde a estrutura vítrea está amolecida, acarretando problemas para conseguir uma estreita distribuição de tamanho.

### 3.4 Espalhamento de raio-x de Baixo Ângulo (SAXS) por Luz Síncrotron.

O tratamento dos dados experimentais obtidos mediante esta técnica, foram feitas utilizando a teoria desenvolvida já muito tempo atrás por diferentes autores[16], os pontos fundamentais desta, estão explicados no apêndice 5.1, mas, faremos uma breve introdução de como foi utilizada para realizar os cálculos correspondentes.

Os dados experimentais levados a um gráfico são a *Intensidade da luz espalhada* e o *ângulo de espalhamento*  $2\theta$ , na forma de  $q = (4\pi / \lambda) \sin(2\theta)$ , onde  $\lambda$  representa o comprimento de onda do raio X incidente e medido em Angstrom. Definem curvas características de SAXS como por exemplo aquelas do gráfico 3.4.2, estas mostram a tendência de crescimento das nanopartículas e serão explicados depois. A curva graficada dessa forma pode ser ajustado a uma função teórica definindo uma dependência funcional  $I(q)$  da intensidade da luz espalhada com o módulo  $q$  do vetor de espalhamento  $\mathbf{q}$ , que contem os ângulos de espalhamento do raio X.

Um dos motivos dos cálculos teóricos é achar os tamanhos das nanopartículas e a distribuição das mesmas no vidro conforme aumenta o tempo de tratamento térmico. Para isso, a teoria proporciona uma aproximação chamada de Guinier, que consiste em ajustar a curva experimental SAXS a uma função exponencial para valores pequenos de  $q$ ; Outra relação fundamental a ser satisfeita e o que se chama lei de Porod, fundamentada em que para valores grandes de  $q$ , a intensidade de espalhamento  $I(q)$  e muito pequeno com tendência assintótica.

Vários parâmetros característicos das curvas SAXS podem ser calculados, e que estão relacionados com os tamanhos das partículas, e por sua vez destes tamanhos podem ser determinados os parâmetros que definem uma função de distribuição qualquer.

Na aproximação de Guinier, a curva de espalhamento é aproximado a uma função exponencial, de onde construiu-se o gráfico de:  $\ln I(q)$  Vs.  $q^2$ , dando a relação linear da forma:

$$\ln I(q) = -\frac{R_G^2}{3} q^2 + \ln(I_e(\Delta\rho)^2 N_p v^2)$$

A inclinação da reta é proporcional ao valor de  $-R_G^2$  o qual, permite determinar um parâmetro SAXS  $R_G$  que é chamado raio de giro eletrônico ou raio de Guinier. O valor extrapolado para quando  $q \rightarrow 0$ , dá um valor bastante importante chamado a intensidade zero  $I(0) = I_e(\Delta\rho)^2 N_p v^2$  necessário para fazer outros cálculos como o número e o volume total de nanopartículas obtido do mesmo gráfico.

Por sua vez, utilizando a lei de Porod na região de grandes valores de  $q$ , ou para  $q \rightarrow \infty$  a intensidade é assintótica, já que esta diminui tendendo a zero, construímos a curva que corresponde a  $I(q)q^4$  vs  $q^4$ , dando a relação linear

$$I(q)q^4 = K_p + C_l q^4 \quad (q \rightarrow \infty)$$

de onde podem ser tirados dois parâmetros como por exemplo  $K_p$  que corresponde ao fundo devido ao espalhamento do vidro,  $C_l$  corresponde as flutuações de curto alcance da densidade eletrônica das nanopartículas e é proporcional à superfície interna do microcristal.

Foram calculados três diferentes parâmetros característicos SAXS para cada curva correspondente a um tempo de tratamento térmico, construindo as funções matemáticas que definem estas, utilizando as relações teóricas:

Dimensão da esfera:

$$\langle D \rangle = \left( \frac{4}{\pi} \int_0^\infty s^2 I(s) ds \right) \frac{1}{K_p} \quad \text{onde: } K_p = \lim_{s \rightarrow \infty} I(s) s^4$$

O volume da esfera:

$$\langle V \rangle = \frac{2\pi^2 I(0)}{\int_0^\infty s^2 I(s) ds}$$

O raio de Guinier:  $\langle R_G \rangle$ , utilizando a aproximação de Guinier.

Estes três parâmetros por sua vez estão relacionados (ver apêndice 5.1) com três diferentes tamanhos das nanopartículas:

$$\text{O raio de Porod: } R_p = \frac{2}{3} \langle D \rangle$$

O raio do Volume:  $R_V = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \langle V \rangle$  e,

O raio de Guinier:  $R_G = \left(\frac{5}{3}\right)^{1/2} \langle R_G \rangle$

Finalmente, estes valores dos raios achados, se relacionam com uma função de distribuição de tamanhos; para o nosso estudo, utilizamos a função de distribuição Log-normal amplamente utilizado nos tratamentos teóricos do SAXS e que é da forma:

$$N(R) = \left(\frac{1}{R} \sqrt{2\pi} \ln \sigma\right) \exp\left(-\frac{(\ln R - \ln \mu)^2}{2 \ln^2 \sigma}\right)$$

contém dois parâmetros,  $\mu$  chamado o raio geométrico médio e o  $\sigma$  que é o desvio padrão geométrico. Estes estão relacionados com os diferentes raios das nanopartículas mediante a relação geral:

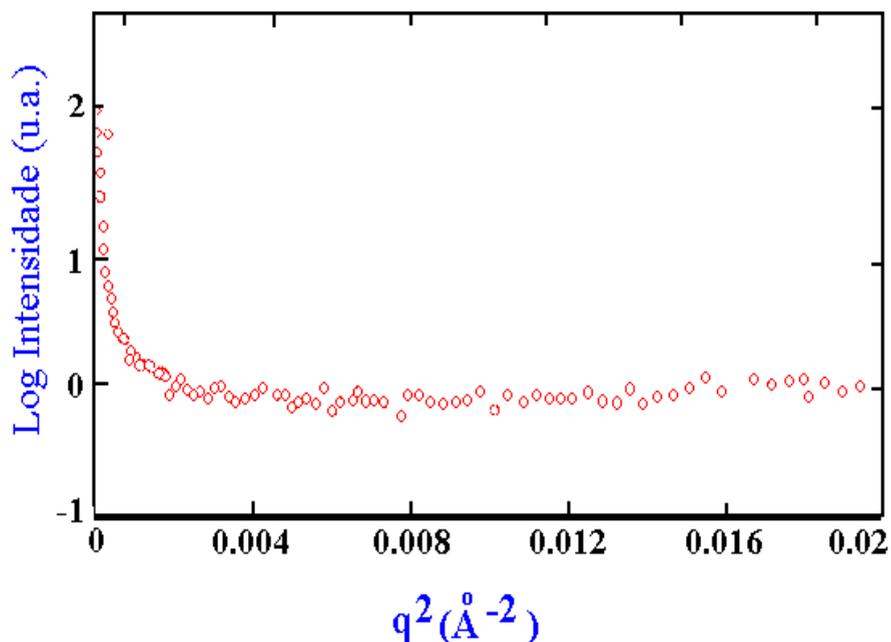
$$\ln R_i = \ln \mu + m_i \ln^2 \sigma$$

permitindo dessa forma calcular os parâmetros da função de distribuição. Os valores dos  $m_i$  que correspondem a cada raio calculado são mostrados na equação 5.1.19 do apêndice. Levados a um gráfico os logaritmos dos raios  $\ln R_i$  em função dos  $m_i$  para cada tempo de tratamento térmico dá uma relação linear, de onde, da inclinação da reta obtemos  $\sigma$  e no ponto para  $m_i=0$  o valor de  $\mu$ .

Feita esta resumida explicação sobre a utilização da teoria SAXS para o caso de nossos vidros, passamos a discutir os resultados experimentais obtidos [17,18].

### 3.4.1 Matriz Vítreia com Estequiometria Ternária CdTe<sub>0.3</sub>S<sub>0.7</sub>

Para certificar se o resfriamento rápido (“quenching”) foi realmente efetivo na eliminação de qualquer crescimento das nanoestruturas semicondutoras com esta estequiometria, realizou-se estudo SAXS à temperatura ambiente de uma amostra transparente, que sofreu este processo.

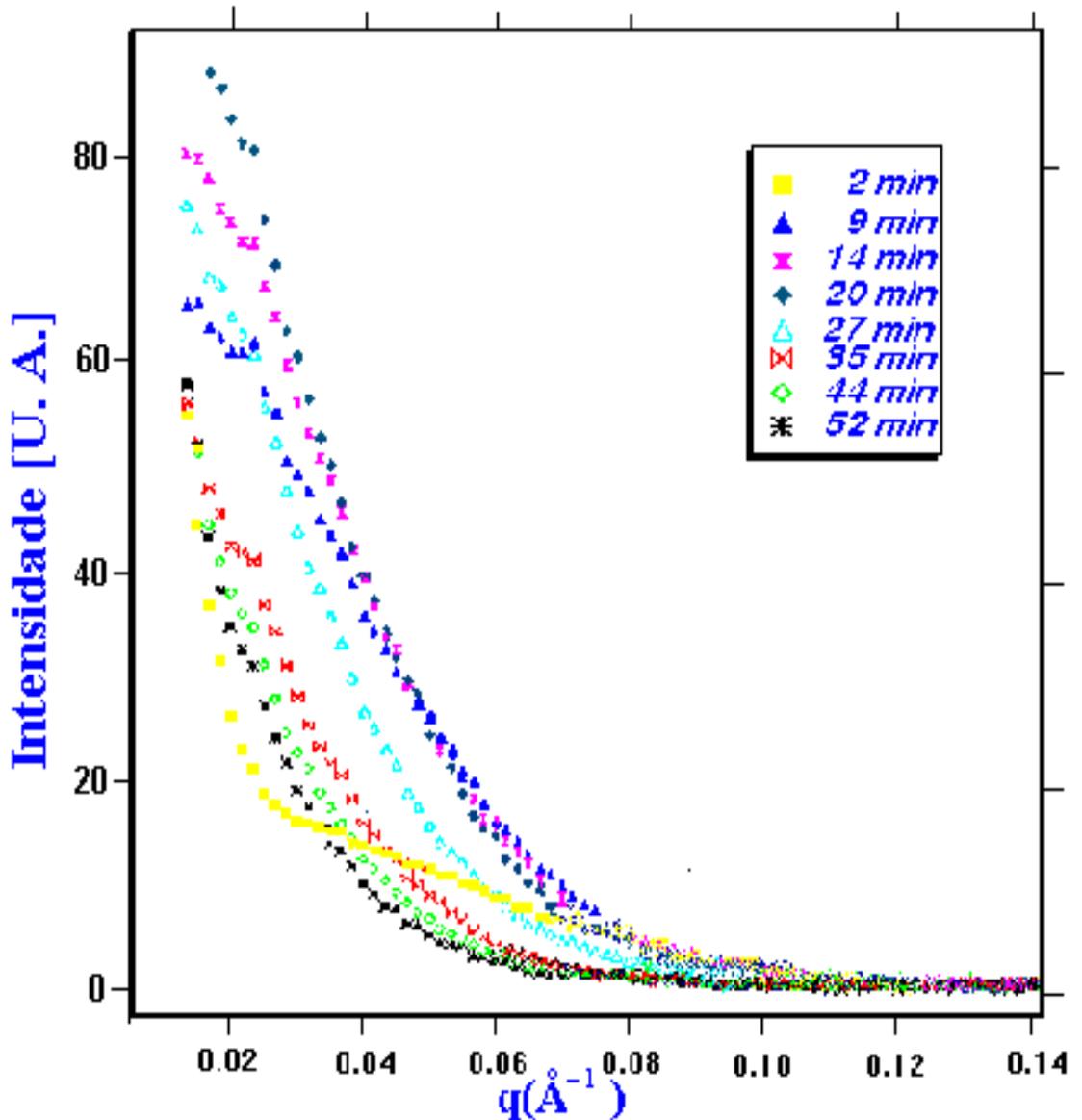


**.Figura 3.4.1** Intensidade SAXS versus vetor  $q$  para vidro com estequiometria ternária do tipo  $\text{CdTe}_{0,3}\text{S}_{0,7}$  somente com esfriamento rápido “quenching”.

A figura 3.4.1 ilustra o gráfico de Guinier, onde se mostra que a intensidade SAXS é constante em quase toda a faixa dos eixos  $q$ , indicativo da não ocorrência de crescimento de nanoestruturas; o crescimento se verificaria no caso da curva mostrar certa inclinação

na parte linear da curva, mostrando variação no logaritmo da intensidade ao longo dos valores de  $q^2$ , indicando uma distribuição de tamanhos.

Observa-se também que para pequenos valores de  $q$ , menores que 0,004 o aumento muito rápido da intensidade SAXS, indicando a presença de inhomogeneidades na matriz vítrea. Até o presente momento ainda não temos uma explicação para a ocorrência deste fenômeno, pois não se observa qualquer indicação de crescimento cristalino com microscopia eletrônica.



**Figura 3.4.2** Intensidade SAXS versus vetor  $q$  para vidro com estequiometria ternária do tipo  $\text{CdTe}_{0,3}\text{S}_{0,7}$  para tratamentos térmicos à temperatura de  $580^\circ\text{C}$ .

Na figura 3.4.2 observamos os gráficos característicos das curvas SAXS, onde a intensidade de espalhamento SAXS exibe fortes variações, quando aumenta-se o tempo de tratamento térmico à temperatura de  $580^\circ\text{C}$ , que esta acima do ponto de amolecimento da matriz vítrea.

O aumento e a variação da intensidade SAXS é atribuída ao aumento do número e do tamanho dos nanocristais e também a modificação com o tempo da distribuição de tamanho dos mesmos. Para esta análise lembramos que estamos sempre considerando que os nanocristais são esféricos, conforme observado por microscopia eletrônica por J. A. Medeiros Neto, et. al.[6].

O correspondente a tempos de tratamentos térmicos de 2 minutos indicou que mesmo para este curto intervalo de tempo, já ocorreu a formação de nanoestruturas de  $\text{CdTe}_{0.3}\text{S}_{0.7}$ , indicando um rápido crescimento inicial destas.

Conforme aumenta o tempo de tratamento térmico as curvas mostram o aumento das intensidades ao longo de toda a faixa do eixo  $q$  até os 20 minutos (pontos azuis em diamantes). Depois deste máximo de intensidade SAXS observado, a intensidade SAXS, nos posteriores tempos de tratamento térmico decresce ao longo de toda a faixa de valores de  $q$ .

Para visualizar as características da intensidade SAXS para baixos valores de  $q$ , apresentamos na figura 3.4.3 em escala logarítmica o que se denomina gráfico de Guinier. Pode-se observar que as curvas SAXS exibem para tempos de tratamento térmico acima de 2 minutos à temperatura de  $580^\circ\text{C}$ , um domínio mais linear. O comportamento linear nos gráficos Guinier para uma ampla faixa  $q$ , indica a existência de uma distribuição de tamanho estreita.

Desta figura é aparente que existe um comportamento anômalo da intensidade SAXS, correspondendo à amostras nos estágios iniciais na formação dos nanocristais (para tempos de tratamentos térmicos inferiores à 2 minutos). Estas curvas exibem dois domínios lineares com diferentes inclinações, que devem estar associados com uma distribuição de tamanho bimodal.

A razão para este comportamento ainda não é bem entendido. Isto pode ser devido a efeitos de transientes durante o estágio de nucleação e o crescimento cristalino posterior ou então isto é devido a erros sistemáticos devido a erros parasitas quando se realizou a subtração de intensidade na faixa de baixos valores de  $q$ , na qual o espalhamento é relativamente alto.

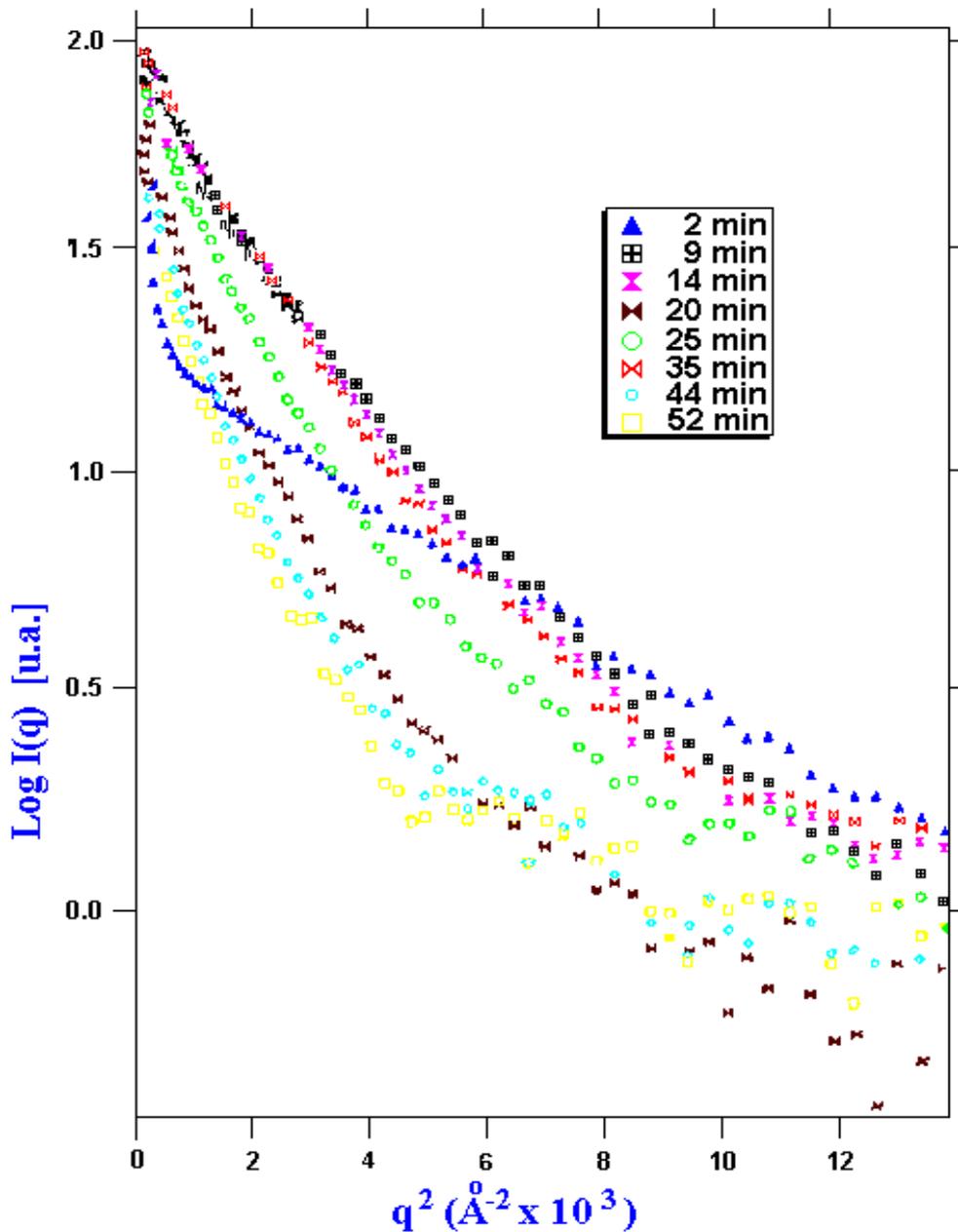
De qualquer maneira, como assumimos um modelo com uma única distribuição de tamanho, não incluímos o domínio de  $q$  para a curva correspondente à tratamentos térmicos em 2 minutos, para os cálculos de  $I(0)$ ,  $R_G$  e  $Q$ .

Outro resultado não esperado está relacionado com o decréscimo da intensidade SAXS durante os estágios avançados do crescimento das nanoestruturas com esta estequiometria. Isto provavelmente seja devido a um aumento na espessura da amostra, durante o processo de tratamento térmico, relacionado ao incipiente fluxo do vidro.

Este processo deve estar relacionado com o fato de que a temperatura de  $580^\circ\text{C}$ , situa-se na faixa de temperatura de “flow point” da matriz vítrea (viscosidades na faixa de  $10^{5.5}$  poise).

Este efeito impediu qualquer comparação quantitativa entre as intensidades SAXS produzidas pela amostra em diferentes tempos de tratamento térmico. Por outro lado, podemos determinar e comparar sem grandes problemas os parâmetros que envolvem quocientes entre a intensidade à diferentes tempos de tratamentos térmicos.

Então parâmetros SAXS como  $\langle R_G \rangle$ ,  $\langle V \rangle$  e  $\langle D \rangle$  nas equações ilustradas no apêndice 5.1 são independentes da escala de intensidade, mesmo se a espessura da amostra variar durante o transcórre do experimento SAXS.

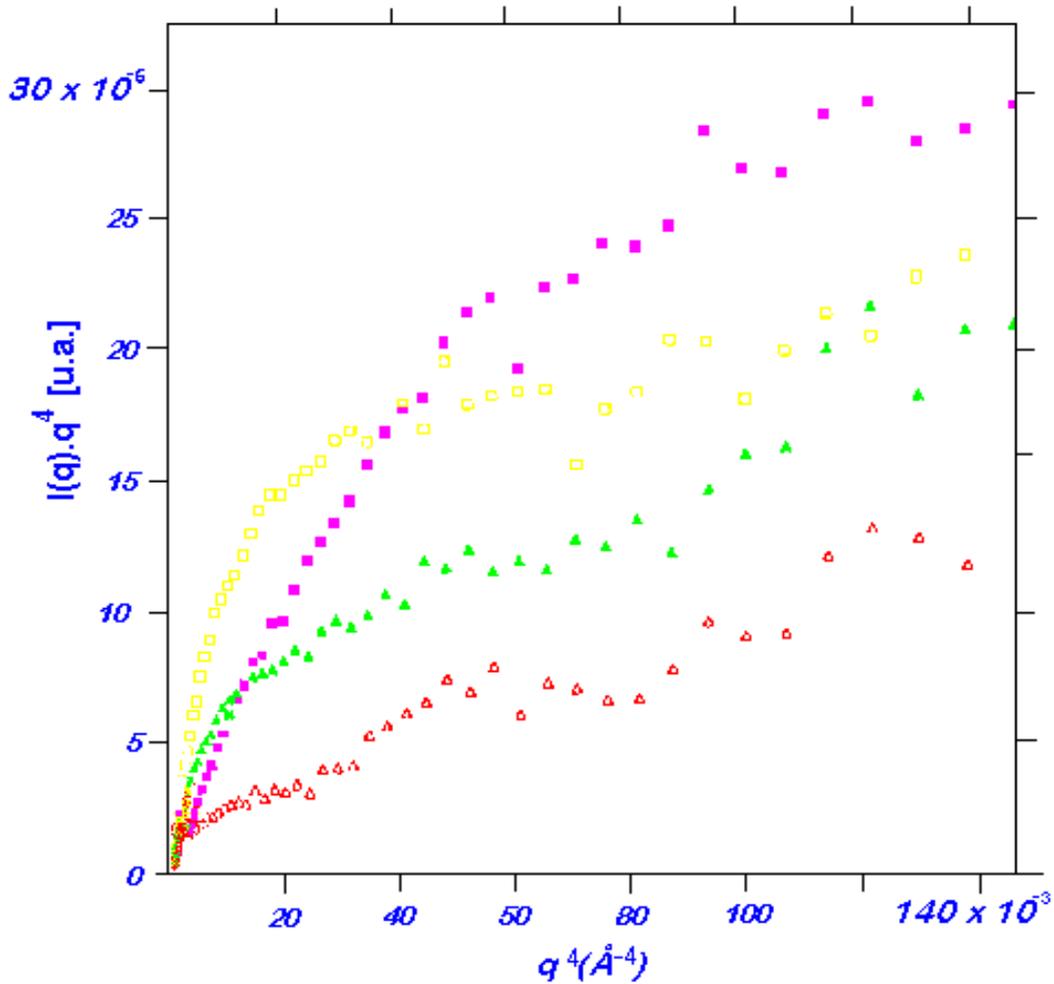


**Figura 3.4.3** Gráfico de Guinier da Intensidade SAXS apresentada na figura anterior. Os tempos de tratamento térmico à 580 °C estão indicados na figura.

O gráfico de Porod da intensidade SAXS correspondente a matriz vítrea com estequiometria  $\text{CdTe}_{0.3}\text{S}_{0.7}$  está ilustrado na figura 3.4.4. Deste gráfico foram determinados os parâmetros  $K_p$  e  $C_1$ . (eq. 5.1.10 do apêndice 5.1)

Os valores de  $C_1$  foram subtraídos da intensidade SAXS para suprimir as contribuições de curto alcance das flutuações da densidade eletrônica devido a matriz

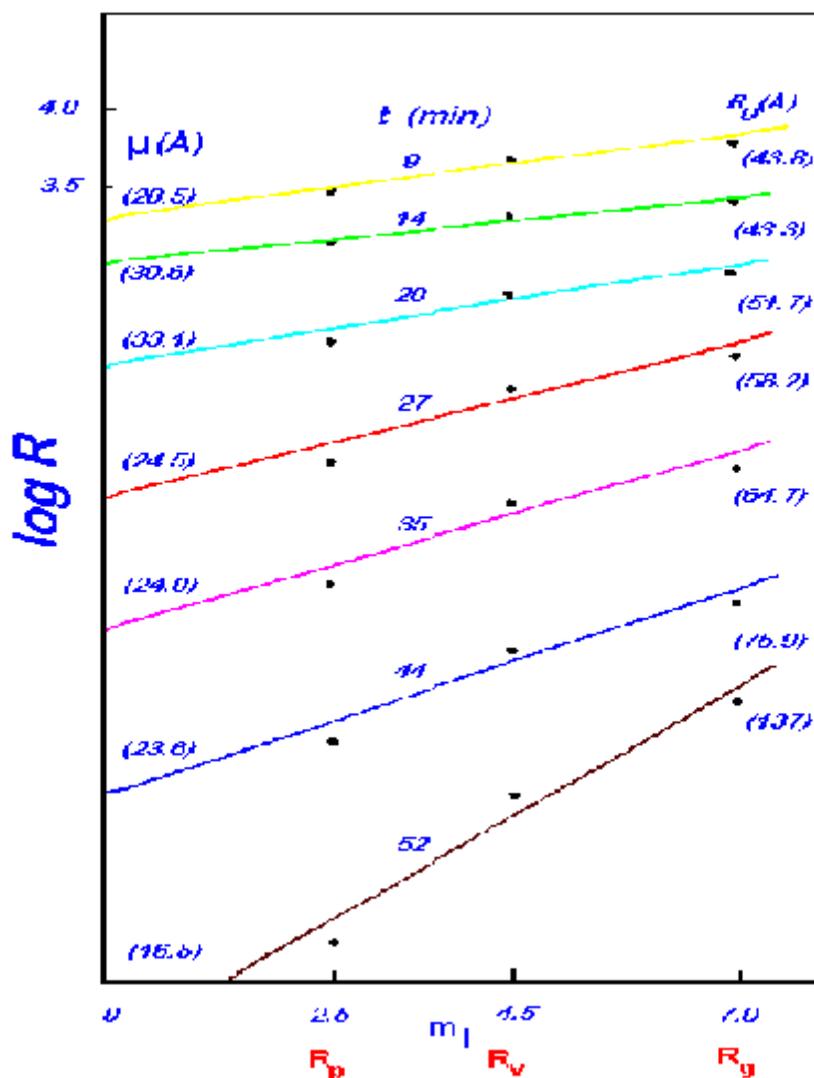
vítrea. O valor da extrapolada intensidade zero  $I(0)$  e da inclinação, foram determinados dos resultados mostrados na figura 3.4.2.



**Figura 3.4.4** Gráfico de Porod da intensidade SAXS para vidro dopado com nanocristais de  $\text{CdTe}_{0,3}\text{S}_{0,7}$ . Somente estão graficadas quatro curvas para maior clareza. Estas correspondem a: ( ) 2 minutos; (•) 14 minutos; (▲) 27 minutos e (△) 44 minutos de tratamento térmico à  $580^\circ\text{C}$ .

Na avaliação dos dados experimentais, foram calculadas numericamente usando a extrapolação linear (Guinier) para  $q \rightarrow 0$  e a de Porod para  $q \rightarrow \infty$ , respectivamente, com o auxílio da relação 5.1.10 do apêndice 5.1.

Os gráficos de  $\ln R_i$  vs.  $m_i$  correspondentes a intensidade SAXS, para diferentes tempos de tratamento térmico estão ilustrados na figura 3.4.5. Destes gráficos o valor de  $\mu$  (raio geométrico médio) e  $\sigma$  (desvio padrão geométrico) foram determinados para cada tempo de tratamento térmico. Mais adiante serão discutidos estes resultados.

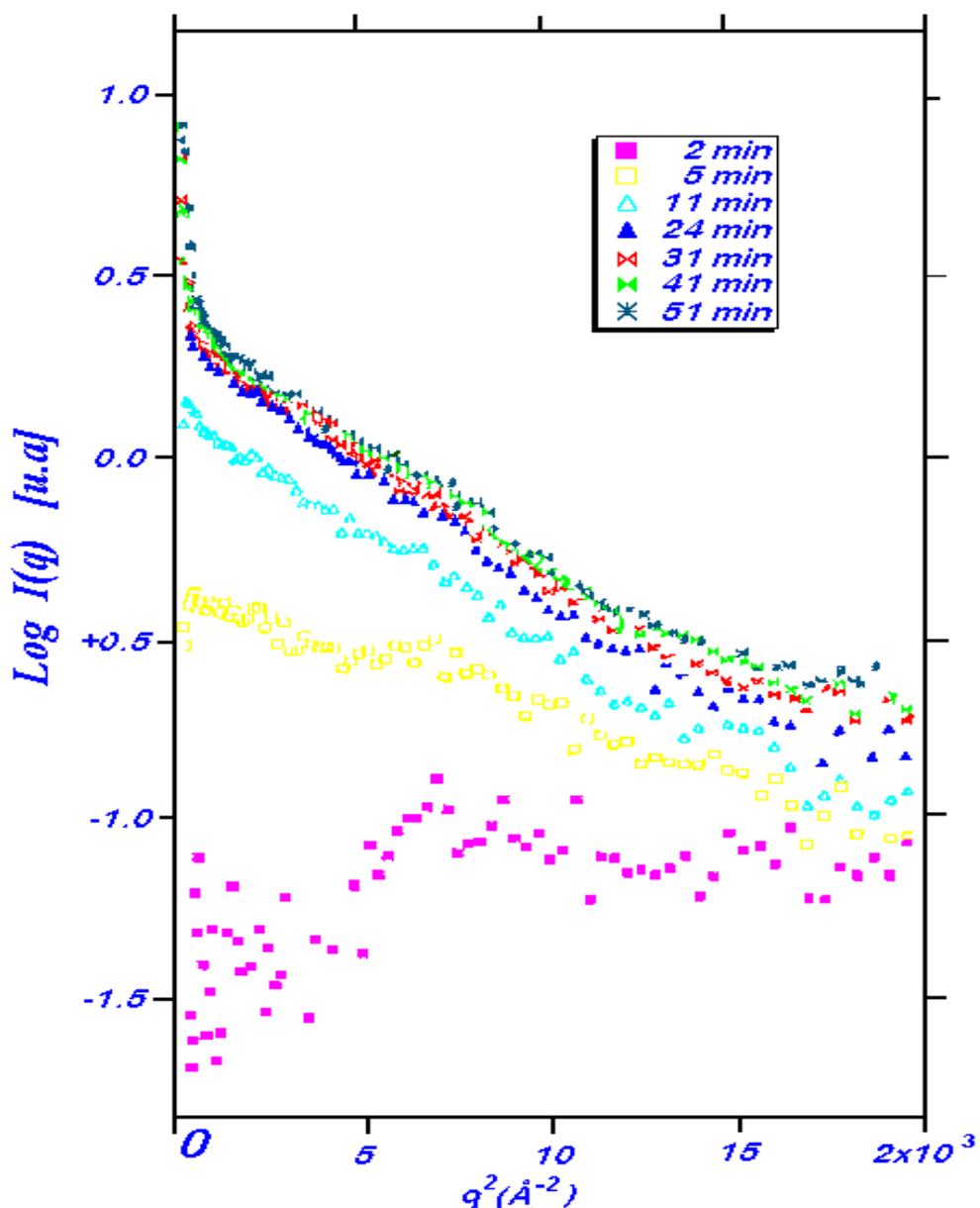


**Figura 3.4.5** Gráfico do  $\log R_i$  em função de  $m_i$  associado com nanoestruturas semicondutoras do tipo  $\text{CdTe}_{0.3}\text{S}_{0.7}$ . A escala para  $\log R_i$  aplica-se para a curva superior; as outras foram deslocadas verticalmente para maior clareza. Estão indicados os valores de  $\mu$  ( $R_i$  para  $m = 0$ ) e  $R_g$ .

### 3.4.2 Matriz Vítreas com Estequiometria Ternária $\text{CdTe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$

Amostras com estequiometria com menor concentração de enxofre sofreram processo de crescimento “in situ” de nanocristais e medidos por SAXS. O estudo da cinética “in situ” foi realizado com amostras vítreas contendo a estequiometria  $\text{CdTe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$

à temperatura de 580 °C. Os gráficos Guinier correspondentes a estas amostras estão apresentados na figura 3.4.6.



**Figura 3.4.6** Gráfico de Guinier para amostras com nanoestruturas de  $\text{CdTe}_{0,6}\text{S}_{0,4}$  com diferentes tempos de tratamentos térmicos à 580 ° C..

Podemos ver que a cinética de crescimento dos nanocristais, nos estágios iniciais é mais lenta do que as amostras contendo estequiometria  $\text{CdTe}_{0,3}\text{S}_{0,7}$  discutidas no item anterior. O lento crescimento é verificado porque as curvas correspondentes as medidas dos 11 minutos até os 51 minutos, estão muito próximas e mantêm quase a mesma inclinação.

Pode-se notar que a intensidade SAXS correspondente à tempos de tratamento térmico de 2 minutos é muito mais fraco e essencialmente plano. A intensidade e a inclinação da parte linear dos gráficos Guinier na região de pequenos valores de  $q$  aumenta com o tempo de tratamento térmico.

Um efeito semelhante foi observado nas amostras contendo a estequiometria  $\text{CdTe}_{0,3}\text{S}_{0,7}$  para baixos valores de  $q$ , onde a intensidade SAXS apresenta um forte aumento e uma alta inclinação, sugerindo a possibilidade de uma distribuição de tamanho bimodal. Neste caso, o efeito foi observado para estágios de crescimento mais avançados. A origem deste efeito não está ainda claro. Como o modelo que utilizamos para as análises das curvas SAXS assumem uma única distribuição de tamanho, temos suprimido os baixos valores de  $q$  na análise dos dados.

O gráfico dos raios  $R_i$  em função de  $m_j$  está ilustrado na figura 3.4.7. Do valor de  $R_i$  em  $m = 0$  e da inclinação da parte linear, podemos determinar os parâmetros  $\mu$  e  $\sigma$  da função de distribuição.

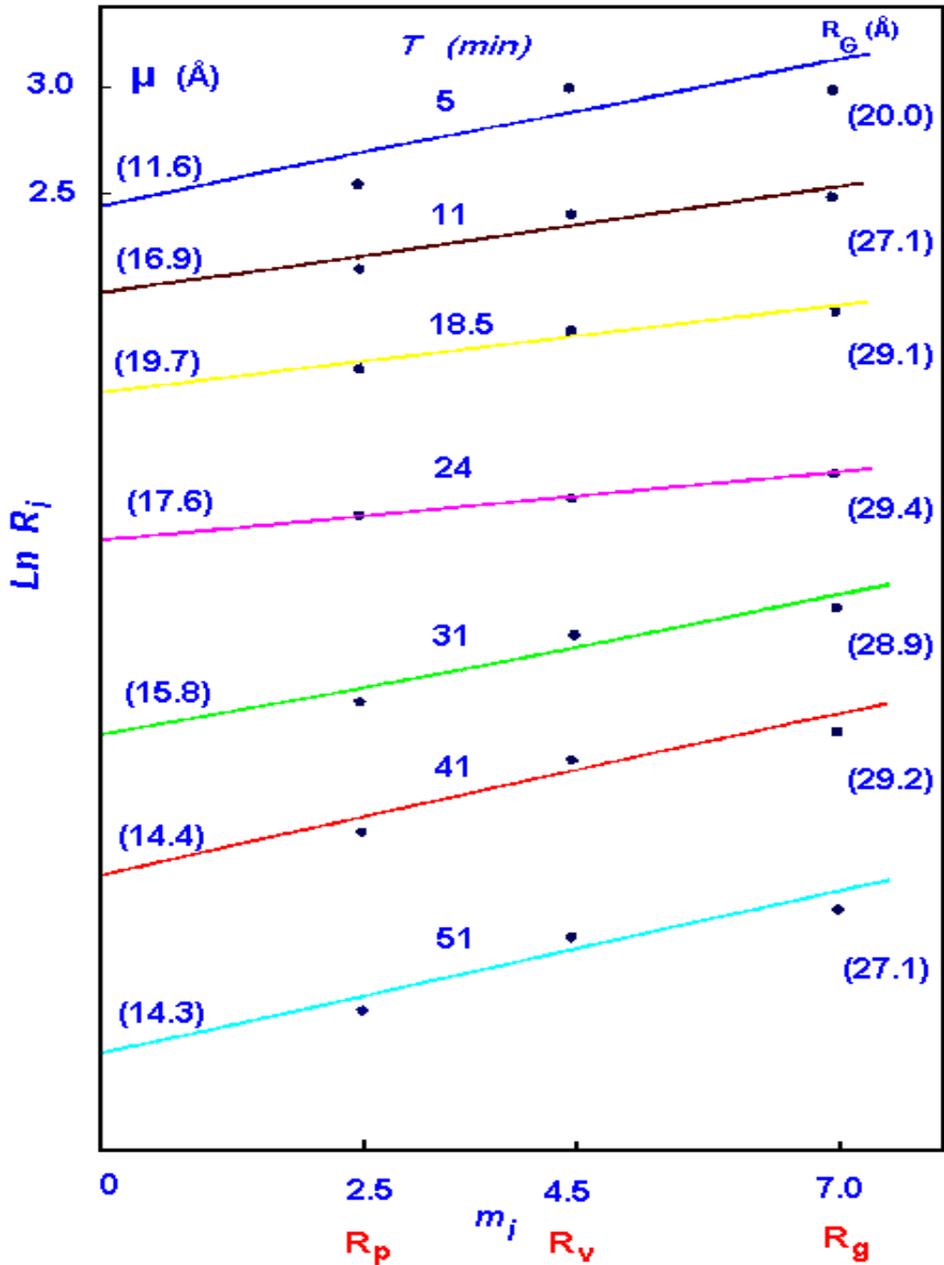
Comparamos na figura 3.4.8 a evolução temporal dos raios obtidos dos gráficos de Guinier, para as amostras com as duas estequiometrias discutidas acima. Desta figura é aparente que temos um aumento monotônico do raio médio de Guinier dos nanocristais para as duas estequiometrias discutidas acima. Nos estágios iniciais de formação das nanoestruturas a taxa de crescimento é maior quando se aumenta a concentração de enxofre. Nas amostras com maior concentração de enxofre ( $x = 0,7$  na figura), o raio de Guinier das nanoestruturas aumenta mesmo para os estágios avançados de tratamento térmico. O parâmetro  $R_G$  correspondente para  $x = 0,4$  (menor concentração de enxofre) torna-se constante para tempos de tratamentos térmicos maiores do que 20 minutos à temperatura de  $580^\circ\text{C}$ .

Na figura 3.4.9 incluímos os valores dos raios geométricos médios  $\mu$  que foram calculados e mostrados nos gráficos das figuras 3.4.5 e 3.4.7. Nestas, observamos a existência de diferenças significativas entre  $R_G$  e  $\mu$  para  $x = 0,4$  e  $x = 0,7$ , que indica uma distribuição de tamanho mais ampla. Os raios médios dos nanocristais são maiores nas amostras contendo maior concentração de enxofre durante todo o processo de crescimento.

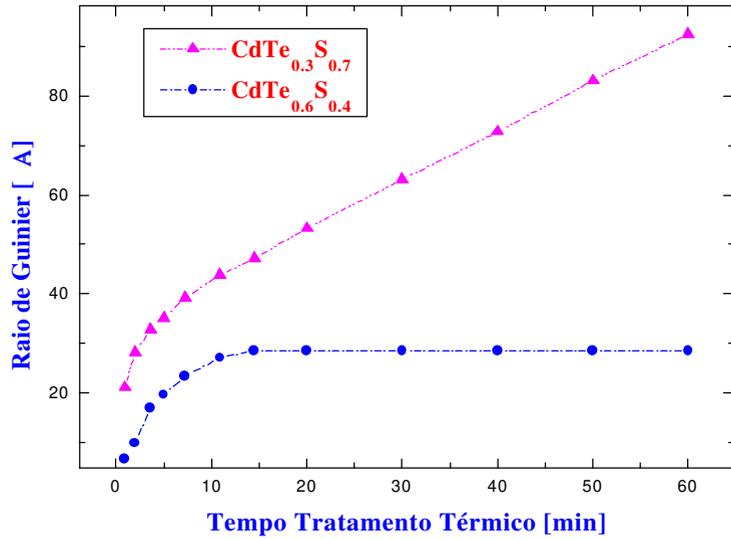
O raio geométrico médio  $\mu$  é muito maior para  $x = 0,7$  do que para  $x = 0,4$  durante todo o processo de crescimento. O valor de  $\mu$  exibe um máximo que não apareceu no gráfico de  $R_G$ .

Para explicar estes resultados, concluímos que o crescimento inicial dos nanocristais sempre é acompanhado por uma continua formação de pequenos cristais (nucleação) mesmo durante os estágios avançados do crescimento dos mesmos.

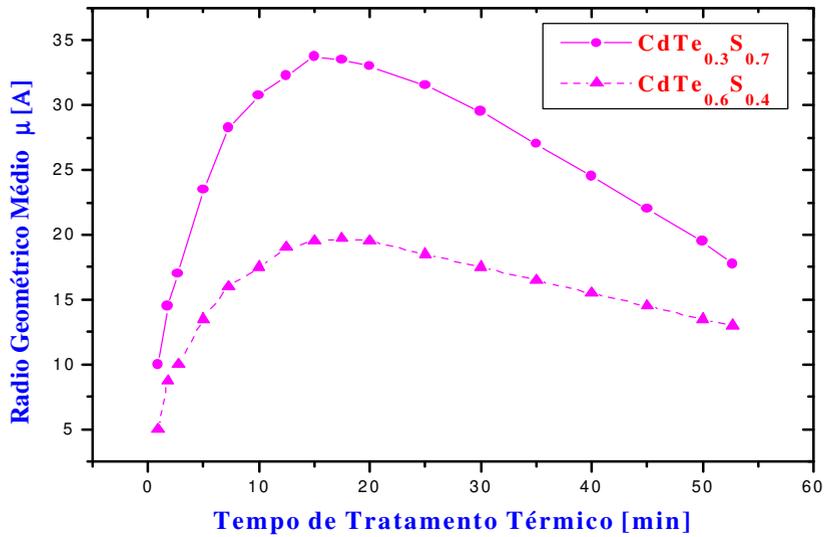
O máximo observado na figura 3.4.9 não é aparente para  $R_G$  (veja figura 3.4.8), porque este raio corresponde a uma média ponderável que é influenciado mais fortemente pelos nanocristais maiores (veja a equação do apêndice 5.1). Os nanocristais menores influenciam mais fortemente os cálculos dos raios geométricos médios  $\mu$ .



**Figura 3.4.7** Gráfico do  $\log R_i$  em função de  $m_i$  associado com nanoestruturas semicondutoras do tipo  $CdTe_{0.6}S_{0.4}$ . A escala para  $\log R_i$  aplica-se para a curva superior; as outras foram deslocadas verticalmente para maior clareza. Estão indicados os valores de  $\mu$  ( $R_i$  para  $m = 0$ ) e  $R_G$ .

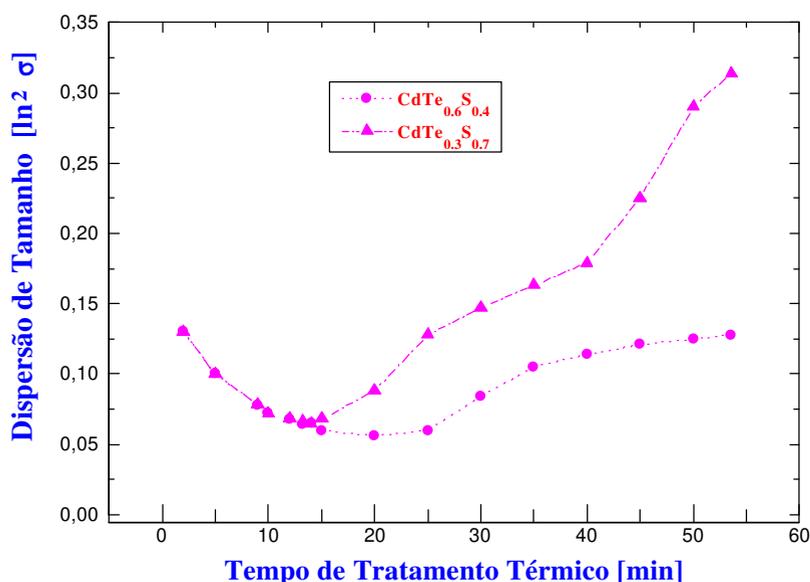


**Figura 3.4.8** Evolução temporal dos raios de Guinier em função do tempo de tratamento térmico à 580 °C para estequiometrias ternárias com diferentes concentrações de enxofre.



**Figura 3.4.9** Raio Geométrico médio dos nanocristais em função do tempo de tratamento térmico à 580 ° C para amostras com estequiometrias ternárias com diferentes concentrações de enxofre.

Os desvios padrões médios dos raios dos nanocristais  $\sigma$  estão ilustrados na figura 3.4.10 para as duas matrizes com as estequiometrias discutidas acima. Podemos notar que inicialmente  $\sigma$  decresce até alcançar um valor mínimo para um tempo de tratamento térmico em torno de 15-20 minutos para então aumentar monotonicamente para ambas as estequiometrias.



**Figura 3.4.10** Parâmetro relacionado com o desvio padrão geométrico médio dos nanocristais em função do tempo de tratamento térmico à 580 ° C para amostras dopadas com estequiometrias ternárias. Este parâmetro nos dá uma indicação da dispersão de tamanho da distribuição.

A função distribuição de tamanho  $N(R)$  está ilustrada na figura 3.4.11 em função do tamanho das nanoestruturas, correspondendo à amostras ternárias do tipo  $\text{CdTe}_{0,3}\text{S}_{0,7}$ . Estas foram calculadas fazendo uso das equações do apêndice 5.1, onde os parâmetros  $\mu$  e  $\sigma$  foram retirados das figuras 3.4.9 e 3.4.10, respectivamente.

As funções de distribuição de tamanhos relacionadas com os estágios iniciais e avançados estão ilustradas em gráficos diferentes (figuras 3.4.11a e 3.4.11b, respectivamente). As funções  $N(R)$  correspondentes aos estágios iniciais de crescimento das nanoestruturas (figura 3.4.11a) exibem um contínuo deslocamento em direção a maiores valores de  $R$  (raios das nanoestruturas).

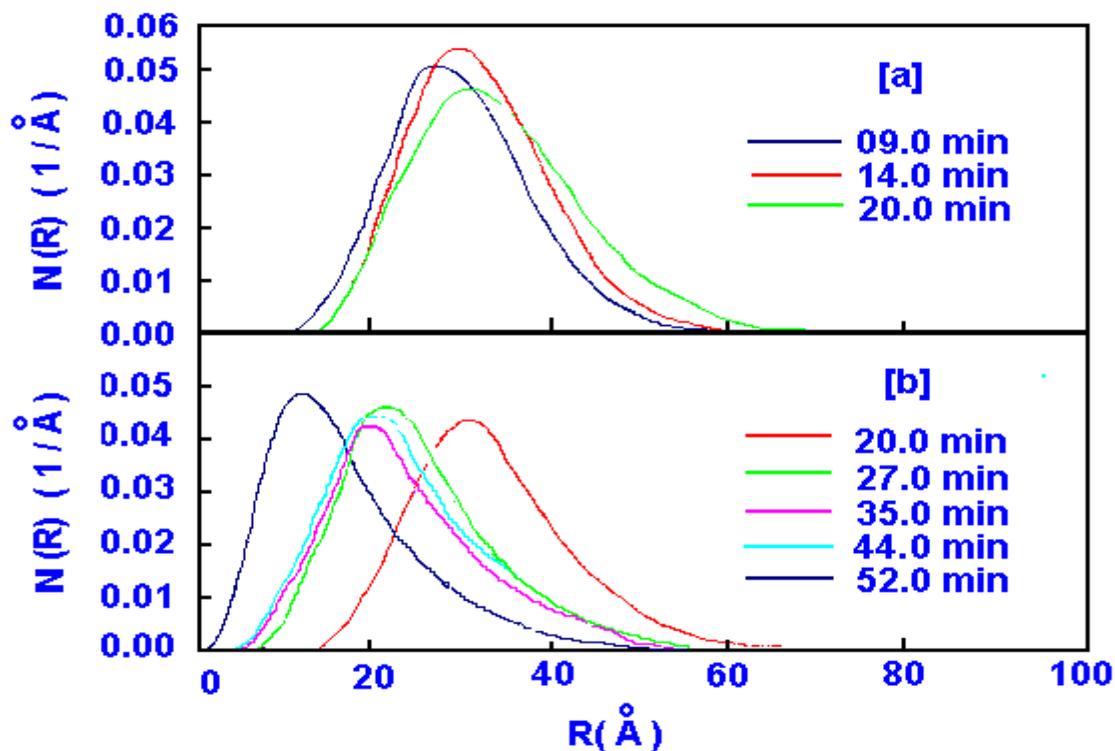
Este comportamento é esperado ocorrer quando estamos na presença de processos clássicos de nucleação e crescimento cristalino. A figura 3.4.11b corresponde à amostras com  $x = 0,7$  para estágios avançados de tratamentos térmicos, indicando a presença de um deslocamento progressivo das funções  $N(R)$  em direção à pequenos valores de  $R$ . Nos estágios avançados, o mecanismo clássico de coalescência (cristais maiores crescem às expensas dos menores) é esperado ser predominante.

Como a coalescência produz um crescimento contínuo dos cristais maiores com a correspondente eliminação dos menores, espera-se que a distribuição de tamanho desloca-se em direção à maiores valores de  $R$ .

Os resultados ilustrados na figura 3.4.11b indicam um comportamento oposto, levando-nos a concluir que a coalescência não pode ser o único mecanismo ativo que ocorre durante os estágios avançados do crescimento das nanoestruturas.

Uma conclusão equivalente foi encontrada dos estudos SAXS para amostras contendo estequiometria ternária do tipo  $\text{CdTe}_{0,6}\text{S}_{0,4}$ .

Os resultados relacionados com os estágios avançados podem ser entendidos qualitativamente, assumindo que ao mesmo tempo que ocorre o crescimento das nanoestruturas, estejam nucleando novos nanocristais com tamanhos extremamente pequenos. Isto deve ocorrer quando a temperatura de tratamento térmico for escolhida de tal modo que as taxas de nucleação e as de crescimento das nanoestruturas forem extremamente altas.

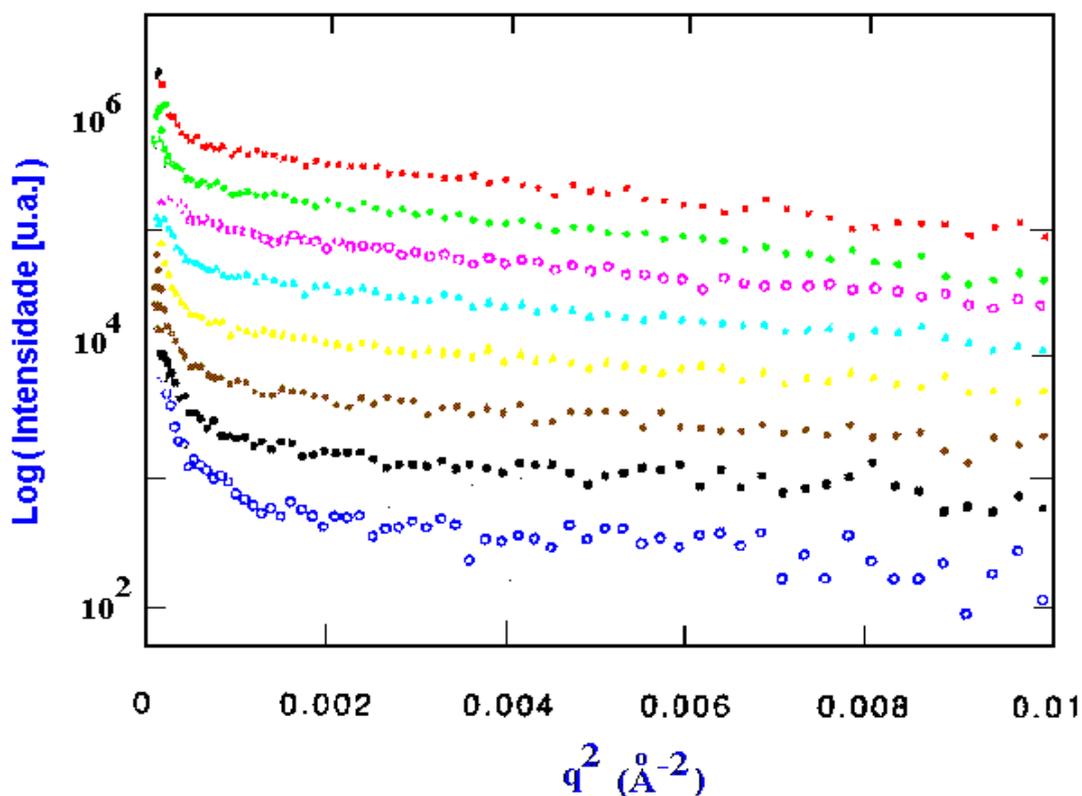


**Figura 3.4.11.** *Função distribuição normalizada de raios de nanoestruturas do tipo  $CdTe_{0,3}S_{0,7}$  correspondentes (a) estágios iniciais e (b) estágios avançados do crescimento à temperatura de 580 ° C.*

Durante os primeiros estágios do processo a taxa de crescimento das nanoestruturas é muito rápida e mesmo se novos cristais ainda nucleiam, a distribuição global de tamanhos deslocará em direção aos grandes valores de R como ilustram as figuras 3.4.8 e 3.4.11a. Durante os estágios avançados, a taxa de crescimento cristalino é lenta e a nucleação adicional das pequenas nanoestruturas produzirão um decréscimo no tamanho geométrico médio, como ilustram as figuras 3.4.9 e 3.4.11b. Entretanto, isto deve ser considerado até o presente momento somente como uma explicação qualitativa dos resultados experimentais.

### **3.4.3 Matriz Vítreia com Estequiometria Binária de CdTe.**

Para comparação realizou-se experimentos SAXS dos vidros dopados com CdTe, e vidros dopados com  $CdTe_{0,9}S_{0,1}$ . O gráfico da intensidade SAXS ilustrado na figura 3.4.12 corresponde a um vidro borossilicato no qual foi adicionado Cd e Te na proporção 1:1. Esta amostra sofreu processo de tratamento térmico à 433 °C durante 13,5 horas e realizadas experiências SAXS “in situ” à temperatura de 580 ° C. O comportamento linear deste gráfico dentro de uma grande faixa de q ( $0,001 < q^2 < 0,01 \text{ \AA}^{-2}$ ), indica a boa aproximação da lei de Guinier para nanocristais de CdTe na matriz vítrea.



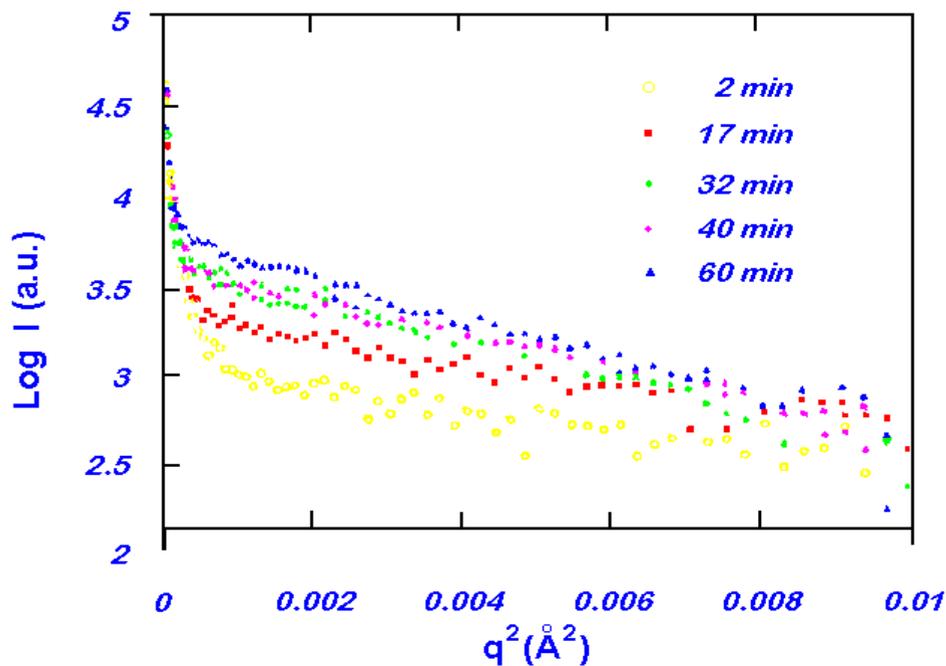
**Figura 3.4.12** Intensidade SAXS de amostras com estequiometria binária de CdTe (1:1) pré tratadas a 433 ° C durante 13 horas e com tratamentos térmicos à 580 ° C para diferentes tempos de 2, 8, 15, 26, 36, 46, 55 e 63 minutos. A legenda deve ser lida de baixo para cima, pois as curvas foram deslocadas verticalmente para maior clareza. A inclinação da porção linear do gráfico Guinier está associada com o raio de giro médio dos nanocristais. A inclinação e conseqüentemente o raio aumenta monotonicamente com o tempo de tratamento térmico, como pode ser observado na figura. Comportamento semelhante foi exibido pelas curvas SAXS de amostras com CdTe<sub>0,9</sub>S<sub>0,1</sub>, conforme ilustra a figura 3.4.13.

O rápido decréscimo na intensidade SAXS com o aumento de  $q$  para pequenos ângulos é aparente para ambas as estequiometrias (amostras com CdTe e CdTe<sub>0,9</sub>S<sub>0,1</sub>), mesmo acontece nos dados correspondentes a amostras que foram submetidas a curtos tratamentos térmicos. Associamos esta contribuição à intensidade SAXS com a existência de heterogeneidades grosseiras na densidade eletrônica, formada durante o esfriamento da amostras (quenching). Estas heterogeneidades devem ser produzidas por algum tipo de segregação não controlada de Cd e/ou Te, ou nanocristais de CdTeS. Isto indica que a microestrutura das amostras contendo CdTeS é composta de heterogeneidades com uma distribuição bimodal de tamanho, as menores sendo constituída de nanocristais de CdTe ou CdTe<sub>0,9</sub>S<sub>0,1</sub> cujos tamanhos característicos aumentam com o tempo e as maiores com

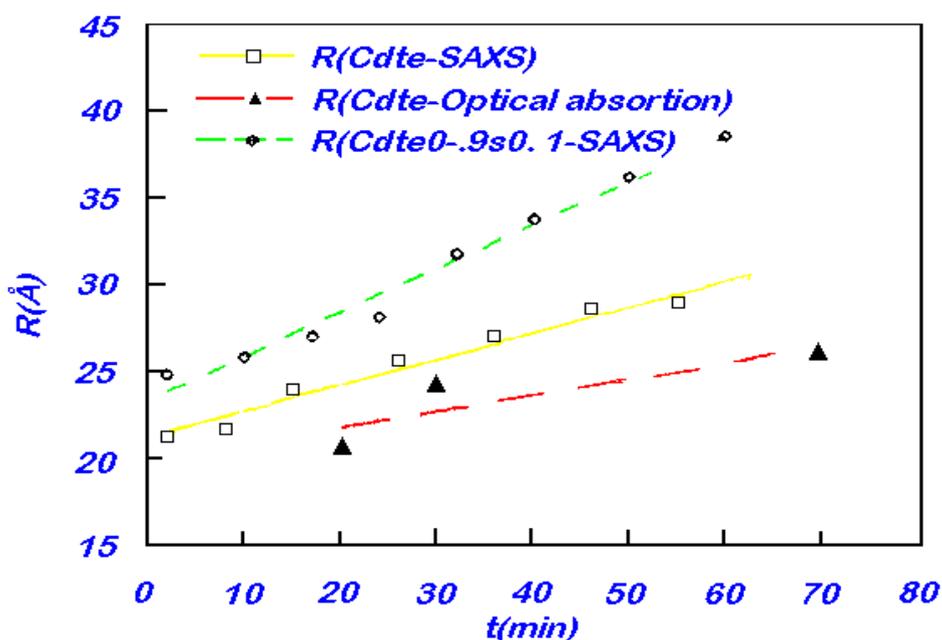
definição muito pobre define agregados tendo um tamanho que é constante com o transcorrer do tempo de tratamento térmico com tamanhos em torno de 200 Å.

A variação com o tempo no raio médio dos nanocristais, determinados pelo uso da lei de Guinier, assumindo forma esférica está ilustrada na figura 3.4.14 para amostras contendo a estequiometria binária de CdTe e também CdTe<sub>0,9</sub>S<sub>0,1</sub>.

Na mesma figura, podemos observar o raio médio correspondente a amostras contendo estequiometria binária de CdTe, determinados pela espectroscopia de absorção.



**Figura 3.4.13** Intensidade SAXS do vidro borossilicato contendo nanoestruturas CdTe<sub>0,9</sub>S<sub>0,1</sub> pré aquecido durante 20 horas à 430 ° C e tratamento térmico posterior à 580 ° C.



**Figura 3.4.14** Evolução dos raios de das nanoestruturas de CdTe e CdTe<sub>0,9</sub>S<sub>0,1</sub> em função do tempo e raios obtidos pela espectroscopia de absorção óptica, para comparação

Pode-se notar que o raio médio obtido dos resultados SAXS para nanocristais de CdTe é sempre um pouco maior do que aqueles determinados pelo uso das medidas da espectroscopia de absorção. Esta diferença é esperada, porque a média do raio pelo uso da lei de Guinier fornece mais peso para grandes nanocristais.

Devido a fraca intensidade SAXS produzida pelas amostras contendo CdTe e CdTe<sub>0,9</sub>S<sub>0,1</sub>, não foi possível determinar a função de distribuição de tamanhos utilizando os procedimentos clássicos ilustrados para amostras com estequiometria ternária dos itens anteriores.

Os raios dos nanocristais de CdTe e CdTe<sub>0,9</sub>S<sub>0,1</sub> aumenta linearmente com o tempo durante a primeira hora de tratamento térmico à temperatura de 580 ° C. Esta dependência temporal não é a esperada levando em conta os modelos simples de crescimento controlado pela difusão ( $R \propto t^{1/2}$  e  $R \propto t^{1/3}$ ) já clássicos no assunto.

Os dados experimentais aqui, estão sugerindo que processos mais complexos envolvendo mais do que um mecanismo competidor ocorre durante o tratamento térmico nesta temperatura.

Assumindo uma distribuição de tamanho estreita e uma forma esférica para os nanocristais e com a ajuda das equações mostradas no apêndice 5.1:

$$I(0) \propto NR^6 ; N \propto I(0)/R^6 \text{ e } V \propto I(0)/R^3$$

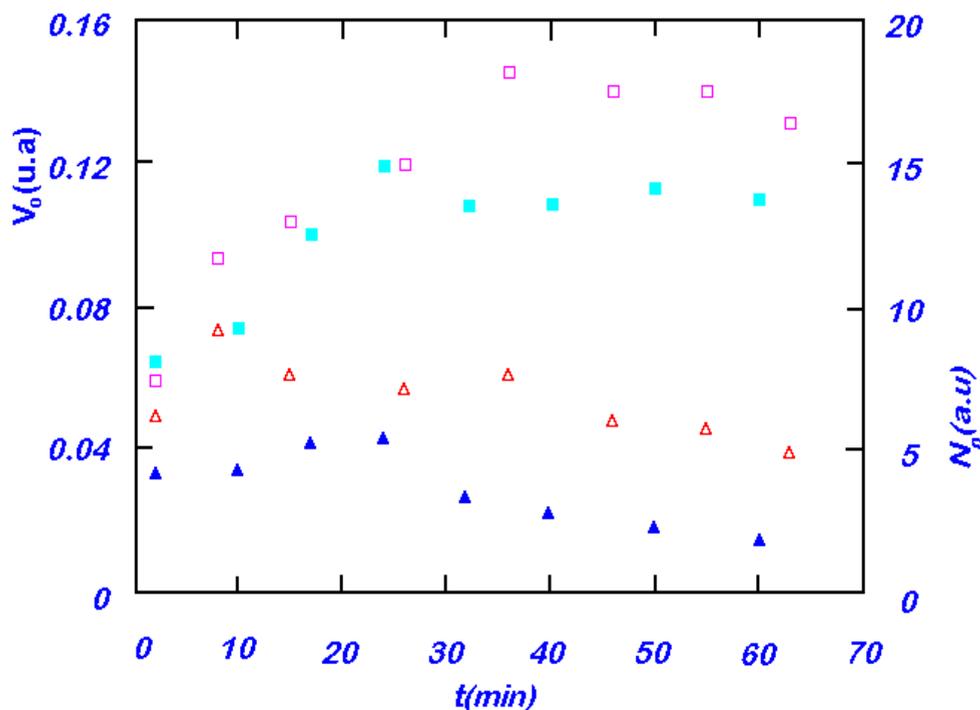
estimamos a variação com o tempo do número  $N_n$  e da fração total do volume  $V_n$  dos nanocristais de CdTe e  $\text{CdTe}_{0,9}\text{S}_{0,1}$ . A intensidade zero  $I(0)$  foi determinado pela extrapolação da parte linear dos gráficos de Guinier das figuras 3.4.12 e 3.4.13;  $N_n$  e  $V_n$  são mostrados na figura 3.4.15 em função do tempo de tratamento térmico à  $580^\circ\text{C}$ .

Pode-se notar que o número de nanocristais aumenta nos primeiros 20 minutos de tratamento térmico, decrescendo para longos tempos de tratamento térmico. A fração de volume ocupada pelos nanocristais aumenta até a saturação após o tempo de 30 minutos de tratamento térmico.

Os comportamentos de  $V_n(t)$  e  $N_n(t)$  indicam que, durante os primeiros estágios do processo de crescimento, os nanocristais crescem e ocorre simultaneamente a nucleação de novos nanocristais.

Nos estágios avançados (após 30 minutos de tratamento térmico), a fração total do volume dos nanocristais permanece constante e o número de nanocristais decresce.

Este decréscimo no número dos nanocristais é esperado ocorrer quando o crescimento dos nanocristais situa-se no estágio da coalescência (cristais maiores crescem as expensas dos menores).



**Figura 3.4.15** Variação temporal do número de nanoestruturas  $N_n$  ( $\Delta$ ) e sua fração de volume total  $V_n$  (  $\square$  ) correspondentes à amostras contendo nanocristais de CdTe (símbolos vazios) e  $\text{CdTe}_{0,9}\text{S}_{0,1}$  (símbolos cheios).

Uma idéia simplificada do que realmente está ocorrendo com os processos de nucleação e crescimento dos nanocristais com tratamentos à temperatura de 580 ° C é observar que ocorre simultaneamente a nucleação e o crescimento.

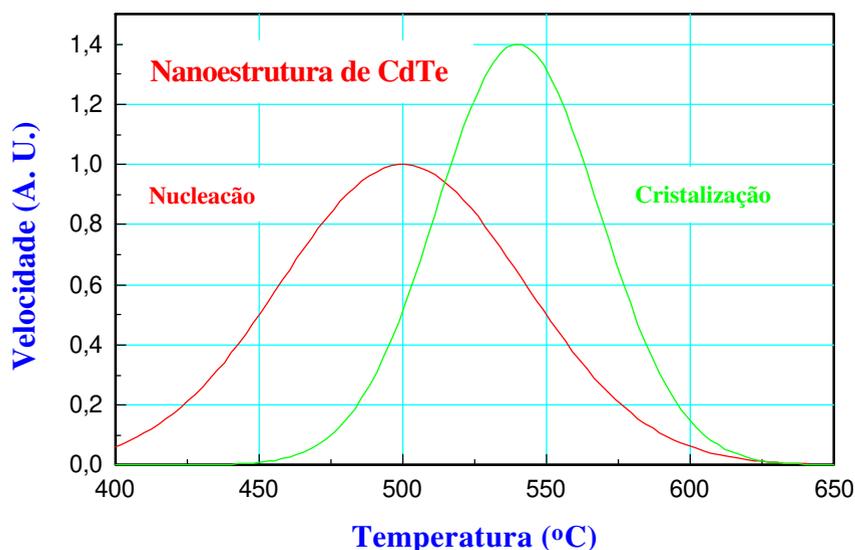
Para eliminar este problema esta figura sugere que devemos realizar dois tratamentos, um a baixas temperaturas para que todo o sistema nucleie e posteriormente a uma maior temperatura para produzir somente o processo de crescimento

### 3.4.4 Conclusões das Medidas SAXS.

Levando em conta as discussões mencionadas acima das medidas SAXS, uma possível explicação do que poderia estar ocorrendo com os vidros do presente trabalho de tese pode ser inferido da figura 3.4.16, onde mostramos gráficos esquemáticos da velocidade de nucleação e crescimento, estas curvas de velocidade podem ser determinadas experimentalmente; notamos que a máxima velocidade de nucleação ocorre em torno de 500 ° C e a de máximo crescimento em torno de 560 ° C.

Quando realizamos crescimento à temperatura de 580 ° C de maneira direta, sempre estará ocorrendo simultaneamente a nucleação e o crescimento.

Uma saída conforme sugere esta figura, inicialmente seria realizar tratamentos térmicos de nucleação à temperatura próxima de 500 ° C para em seguida às temperaturas próximas do máximo de cristalização realizar um segundo tratamento térmico para somente produzir o crescimento das nanoestruturas de CdTe.



**Figura 3.4.16** *Gráfico esquemático das velocidades de nucleação e de cristalização em função da temperatura para o sistema de vidros dopados com CdTe.*

## 3.5 Espectroscopia de Absorção de Raio-x (XAFS)

### 3.5.1 Introdução

O principal objetivo é estudar com esta técnica de XAFS (nas bordas do Cd e do Te) amostras borossilicatos contendo nanoestruturas de  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$  a fim de se verificar o número de coordenação do íons de Cd e de Te durante os processos de nucleação, crescimento e estágios de coalescência.

Outro ponto está relacionado com a caracterização da natureza das heterogeneidades observadas pelas medidas SAXS. Realizaram-se medidas em amostras que receberam tratamento térmico a 580 °C durante diferentes tempos de 10 a 200 minutos. A concentração dos dopantes nas amostras foram < 3 %. As medidas foram realizadas em amostras na forma de pó.

Os primeiros resultados do estudo XAFS em nanoestruturas semicondutoras do tipo do CdTe foram obtidos na borda de absorção k do Cd. Devido ao baixo fluxo de fótons para altas energias, foi necessário realizar a aquisição dos dados durante longos períodos de tempo em torno de 5 horas. A despeito disto a qualidade dos espectros não foi muito boa. Seria interessante realizar estas experiências em um anel de luz síncrotron com melhores condições de fluxo do que a do LURE

### 3.5.2 XAFS de Vidros Dopados com Nanoestruturas Semicondutoras do tipo $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ .

Nossos resultados experimentais deduzidos das análises qualitativas dos dados XAFS foram as seguintes:

A figura 3.5.1 ilustra o espectro XAFS para uma amostra dopada com estequiometria de  $\text{CdTe}_{0,3}\text{S}_{0,7}$ . Como comparação realizou-se conjuntamente espectroscopia XAFS de  $\text{CdCO}_3$ , matéria prima fonte de CdO, CdS e CdTe “bulk”. Sabe-se que no bulk, o CdTe cristaliza na fase cúbica e o CdS na fase Wurtzita, hexagonal.

Desta figura pode-se inferir de imediato que tanto a amostra “as cast” quanto a amostra tratada durante 60 minutos à 580 °C, cristalizam com uma estrutura que se assemelha mais à do CdS (wurtzita) do que a do CdTe (cúbica). Outro fato interessante a observar é que tanto a amostra “as cast” quanto à tratada durante 60 minutos, apresentam, estruturas semelhantes à do  $\text{CdCO}_3$ , indicativo da presença de CdO nas proximidades ou nas nanoestruturas de CdTe, conforme indica a presença do pico inicial em todas as amostras à exceção a de CdTe.

Diminuindo a concentração de enxofre, talvez esta figura mudaria, entretanto, como pode-se observar da figura 3.5.2 onde realizou-se espectroscopia XAFS de amostras dopadas com  $\text{CdTe}_{0,6}\text{S}_{0,4}$ , que a estrutura apresentada pelas nanoestruturas é a da wurtzita e que observa-se uma banda a menores energias indicativo da presença de CdO próximo ou no interior das nanoestruturas.

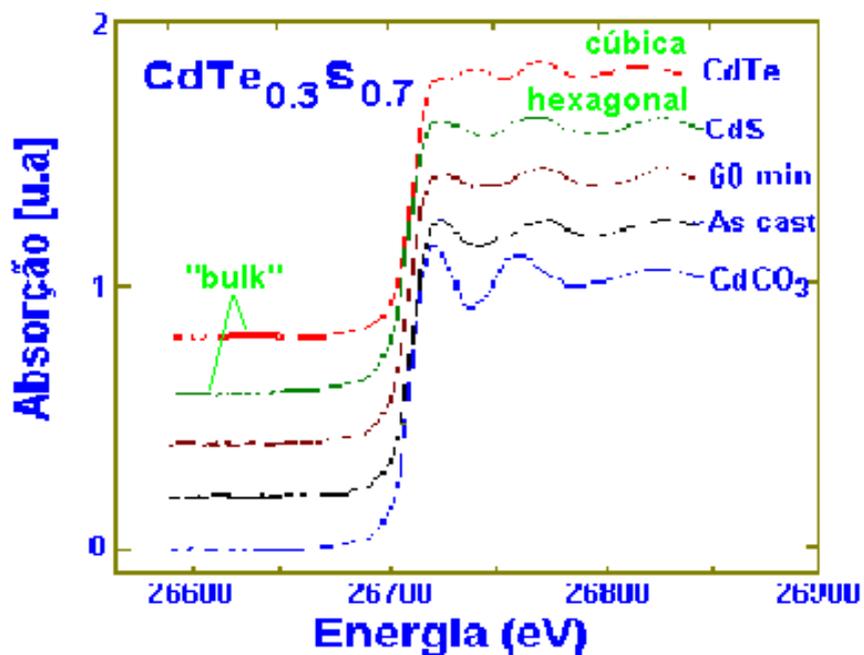


Figura 3.5.1 XAFS de uma amostra com estequiometria ternária do tipo  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$  tratada à 580 ° C conforme ilustra a legenda da figura, como comparação estão o espectro XAFS do  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{CdTe}$  e  $\text{CdS}$ .

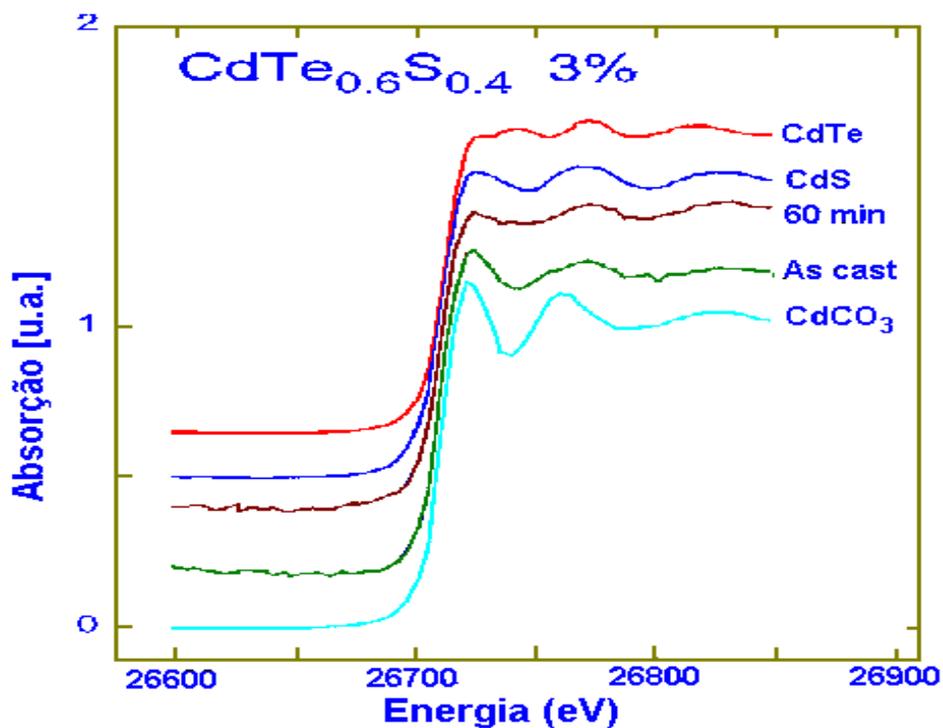
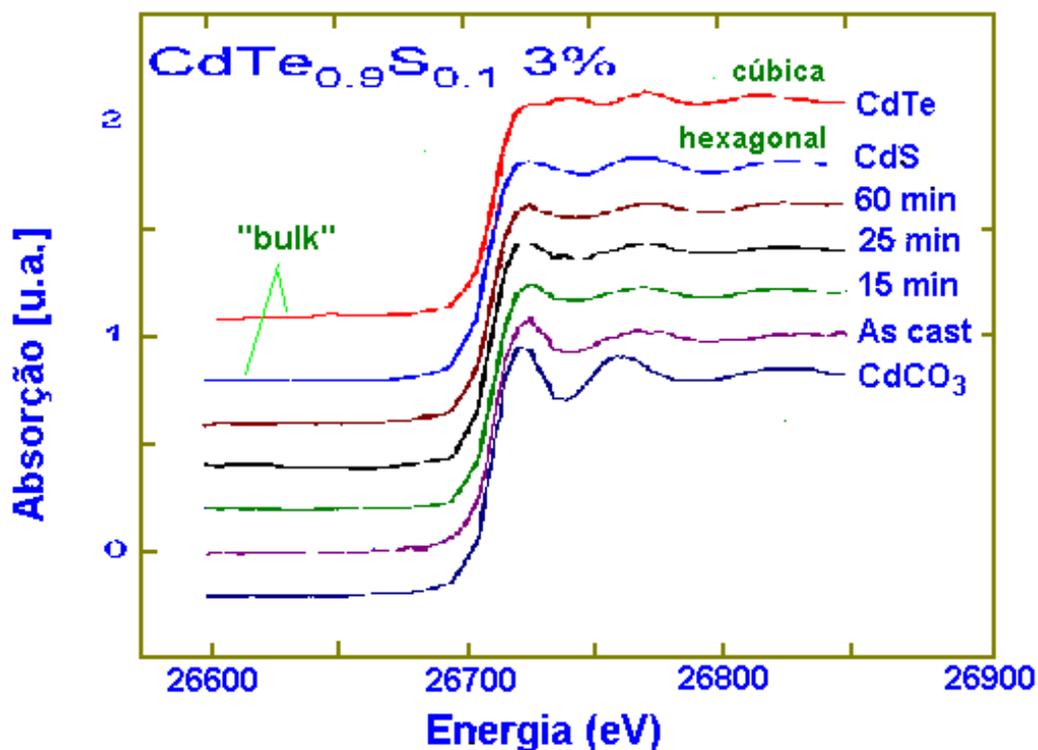


Figura 3.5.2 Idem que a da figura anterior para nanoestruturas do tipo  $\text{CdTe}_{0,6}\text{S}_0$ .

A figura 3.5.3 ilustra o espectro XAFS de amostras dopadas com  $\text{CdTe}_{0,9}\text{S}_{0,1}$ , este apresenta comportamento muito semelhante ao das figuras anteriores, pode-se notar a grande semelhança entre os espectros com o espectro do CdS e também a presença do pico inicial, semelhante ao do  $\text{CdCO}_3$ , indicativo da presença de CdO.



**Figura 3.5.3** Espectro XAFS de amostra com nanoestrutura do tipo  $\text{CdTe}_{0,9}\text{S}_{0,1}$  com tratamento semelhante as da figura 3.5.1

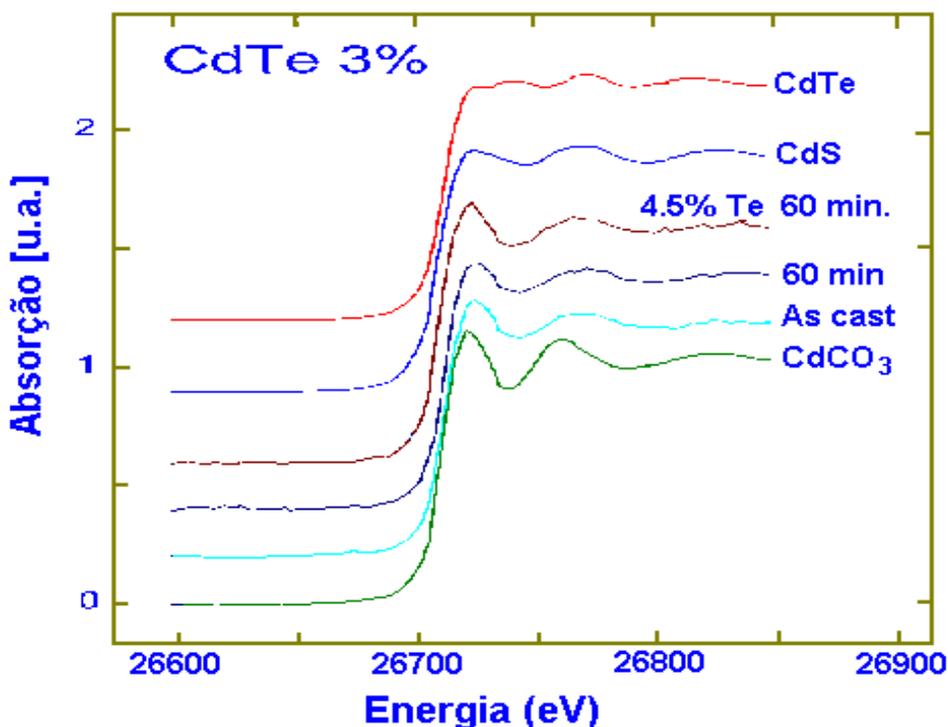
### 3.5.3 XAFS de Vidros Dopados com Nanoestruturas Semicondutoras do tipo CdTe.

Finalmente, na figura 3.5.4 observamos o espectro XAFS de uma amostra dopada com estequiometria binária (1:1) e também como comparação estequiometria binária desequilibrada com maior concentração de Te (1:4,5 %). Aparentemente, diferente do esperado, estas nanoestruturas apresentam a fase wurtzita (hexagonal) do CdS além da presença do pico inicial indicativo da presença nas proximidades ou nas nanoestruturas de íons CdO. Entretanto cálculos posteriores indicaram na impossibilidade até o presente momento de termos certeza de que a estrutura seja wurtzita. Será necessário a utilização de outra técnica (por exemplo microscopia eletrônica de alta resolução) para solucionar tal discrepância.

Finalmente com este tipo de experiências conseguiu-se inferir que a presença de enxofre acelera a formação das nanoestruturas de  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ .

Em primeiro princípio, parece que as nanoestruturas de CdTe cristalizam com a estrutura wurtzita, semelhante do CdS e não cúbica do CdTe “bulk”.

Diversos trabalhos já estiveram relacionados com a presença de estrutura wurtzita, em cristais de CdTe. Por exemplo, Pashinkin et al[19] conseguiram produzir filmes finos de CdTe pelo método de CVD da fase gasosa, que apresentaram estrutura hexagonal (Wurtzita). Segundo estes autores, esta é uma fase metaestável que foi produzida devido ao tipo de crescimento realizado.



**Figura 3.5.4** *Espectro XAFS de amostra com nanoestrutura do tipo CdTe às mesmas condições que a da figura 3.5.1*

Por outro lado, Semiletov et al[21] ao produzir filmes finos de CdTe pelo método da deposição por feixe eletrônico, conseguiu detectar cristais mistos de estrutura cúbica (zincblenda) e hexagonal (wurtzita). Estes conseguiram detectar que a estrutura hexagonal foi produzida, devido a presença na estrutura cúbica de defeitos do tipo de falhas de empilhamento.

Por sua vez, Holt[22] ao estudar defeitos em filmes epitaxiais de compostos semicondutores com estrutura esferalite, como é o caso de CdTe em filme fino, também encontrou a estrutura hexagonal, interpretando seus resultados como devido à presença de maclas (twins) na estrutura do filme fino durante o processo de fabricação dos mesmos. Carnaru[23] durante o crescimento de filmes finos a vácuo de CdTe, encontrou que a estrutura destes filmes é fortemente afetada pela variação das concentrações relativas dos constituintes metálicos e não metálicos. Quando as condições de

crescimento são considerados ótimos, consegue-se produzir filmes finos de CdTe com estrutura wurtzita. Na presença de um grande excesso de átomos de Te, somente crescem cristais cúbicos de CdTe, onde as vizinhanças da composição estequiométrica é possivelmente com um excesso de átomos de Cd, aparece a estrutura hexagonal (wurtzita). Por outro lado, conseguiu estabelecer que a presença da fase hexagonal nestes filmes finos de CdTe dependeu fortemente de muitos fatores, tais como o material e a temperatura do substrato, a pressão da fase gasosa na câmara de vácuo, temperatura de evaporação da substância básica (CdTe e metálica (Cd)).

A maior quantidade da fase hexagonal é formada em filmes finos de CdTe e cádmio metálico evaporados em uma atmosfera de argônio à  $10^{-2}$  Torr, para temperaturas dos substratos de 350 à 390 °C e o Cd e CdTe evaporados à temperatura de 320 a 350 °C e 750 a 800 °C, respectivamente.

Sella et al[24] ao preparar filmes finos de PbTe e também de CdTe em substratos de NaCl, encontraram que a nucleação do CdTe é fortemente afetada por pequenos desvios da estequiometria do mesmo. Entretanto, o fator mais importante a afetar é o excesso de Cd. Encontraram que CdTe puro mostraram uma estrutura cúbica, enquanto que com excesso de Cd, encontraram por análise de microscopia eletrônica, uma mistura de estruturas cúbicas e hexagonais.

Simov et al[25] durante o crescimento de “whiskers” de CdTe em substratos de CdS, encontraram que a morfologia destes filmes finos era do tipo hexagonal na forma de prismas.

Por sua vez, Shiogiri et al[26] através de estudos de difração eletrônica e estudos de microscopia eletrônica realizados em estruturas de filmes finos de CdTe crescidos em superfícies clivadas de Mica, encontraram que estruturas do tipo wurtzita crescem nos planos (111) da estrutura zinblenda do CdTe, encontraram falhas der empilhamento e “twins” nestes planos.

Koyama et al[27] durante a fabricação de nanoestruturas de CdTe pelo método de ablação por laser, encontraram pela análise de microscopia eletrônica de alta resolução que nanoestruturas com tamanhos menores do que 20 nm a estrutura foi do tipo zinblenda (cúbica), pois segundo estes autores a estrutura zinblenda é a fase estável do “bulk” do material . Entretanto, encontraram que na superfície destas nanoestruturas cresciam CdTe com estrutura hexagonal. Posteriormente também encontraram que com excesso de Te, o crescimento era do tipo zinblenda e com excesso de Cd o crescimento era do tipo wurtzita, isto é, o ambiente químico favorece uma u outra estrutura.

Portanto a presença de estrutura hexagonal (wurtzita) em nossos quantum dots não seria nada de extraordinário, pois é um tema muito debatido na literatura. A única coisa a acrescentar é que esta é a primeira vez em que este fato é observado em nanoestruturas de CdTe em vidros. A presença de impurezas no interior das nanoestruturas semicondutoras produzidas por intermédio de tratamentos térmicos em vidros dopados já foi discutida na literatura.

Por exemplo, Tsunetomo et al[12] informa sem porem demonstrar que com este método de produção de nanoestruturas temos sempre o problema de restrições devido ao baixo ponto de fusão e também o mais importante a baixa solubilidade dos compostos semicondutores dopantes na matriz vítrea composta.

Por sua vez, adianta sem o demonstrar que através da fabricação pelo método da fusão, este essencialmente inclui na matriz vítrea a presença de aditivos como o Na e/ou o B, que existem como impurezas no interior das nanoestruturas semicondutoras; afetando enormemente as propriedades ópticas não lineares, devido ao fato de que estas impurezas produzem níveis adicionais que levam à complicações na interpretação dos resultados experimentais e também práticos.

Para resolver este sério problema, os mesmos indicam que somente com métodos de deposição química a vapor com sílica de alta pureza, elimina-se este sério problema, além de que somente com método de filme fino é que se pode produzir dispositivos não lineares na forma de uma chave totalmente óptica.

Potter et al[28] ao estimarem as energias dos excitons de CdTe crescidos em amostras vítreas pelo método de magnetron Rf sputtering, encontraram que as mesmas eram extremamente elevadas. Conforme estes autores mencionam, possivelmente isto deveria estar relacionado com a presença de uma solução sólida substitucional de outros componentes da matriz vítrea, que penetraram nos sítios atômicos da estrutura do CdTe, durante o crescimento destas nanoestruturas.

Outra possibilidade, estaria relacionada com a oxidação do  $Cd^{2+}$  com a formação de CdO ou pela oxidação dos íons de *Te*, com a formação de  $TeO_2$  na superfície das nanoestruturas de CdTe, que se incorporariam na estrutura dos mesmos durante o processo de crescimento.

Portanto, a presença de nanoestruturas do tipo wurtzita em nossos vidros dopados com CdTe não é nada conclusivo, é preciso fazer estudos mais completos utilizando outras técnicas experimentais. Finalmente, para concluir esta seção, podemos dizer, que a estrutura cristalina das nanoestruturas semicondutoras em nossos vidros é um problema que tem implicações na parte óptica, já que a teoria envolvida na parte óptica pressupõe que estas apresentam estrutura cúbica; no caso de apresentar estrutura hexagonal, como inicialmente estamos observando, a interpretação dos resultados experimentais deve levar à teoria nesta direção. Entretanto, para avaliar os espectros de absorção óptica em nossos vidros, continuaremos fazendo uso da aproximação de massa efetiva, pois o único valor que será avaliado é da primeira transição, mostrada nos espectros. Com isso, não pretendemos fazer cálculos exatos da energia, mas, o que faremos é avaliar as tendências do comportamento do crescimento das nanoestruturas em função da temperatura e dos tempos de tratamento térmico.

## 3.6 Espectroscopia de Absorção Linear e Fotoluminescência

### 3.6.1 Introdução

Existem dois problemas extremamente importantes e complicadores na fabricação de dispositivos ópticos não lineares baseados em nanoestruturas semicondutoras (quantum dots) em vidros. O principal são as inhomogeneidades nos tamanhos dos quantum dots ou dispersão de tamanho que sempre alargam as bandas de transição. Assim, na prática, não é possível obter ressonâncias suficientemente estreitas, conforme esperado dos tratamentos teóricos relacionados com o confinamento quântico[29].

O outro problema, observado com vidros comerciais, relaciona-se com o crescimento de nanoestruturas com defeitos superficiais que na literatura denominam-se de “traps”[29]. Embora sua origem ainda não é muito clara, estes defeitos ou “traps” em vidros dopados com semicondutores, faz com que a resposta do material ou tempo de relaxação que deveria ocorrer na faixa de tempos de fs caia na faixa de ns para a recombinação dos portadores de carga. Em algumas amostras este efeito de recombinação dos portadores de carga “trapeados” ocorrem na faixa de milissegundos.

Na literatura, centros de “traps” profundos foram descritos como estados superficiais, defeitos superficiais ou da rede cristalina, flutuações de composição, átomos estranhos ou vacâncias [30,31]. A origem dos mesmos, conforme mencionamos acima é difícil de ser clarificada. Entretanto, recentemente, vários estudos revelaram suas características e correlacionaram com as condições de crescimento tanto em “clusters” como em vidros dopados com semicondutores [32-33].

Por exemplo, Resch et al [34] mostraram em coloides de ZnTe-CdTe que o excesso de  $Cd^{2+}$  é o responsável pela banda luminescente de baixa energia situada em 700 nm. Conseguiram medir o tempo de decaimento da mesma encontrando tempos da ordem 20 ns. Entretanto, o mecanismo de recombinação dos “traps” não foi o suficientemente esclarecido, porque neste caso, não se observou a recombinação do band gap.

Ramsden et al[35] mostraram com grande clareza em coloides de CdS que a banda extremamente larga observada pelos mesmos pela luminescência aumentava com o excesso de íons  $Cd^{2+}$ , decrescendo quando se aumentava a concentração dos íons  $S^{2-}$  na solução. Por outro lado, Okamoto et al[36] tentaram eliminar centros de “traps” profundos provocados pelo excesso de íons  $Cd^{2+}$  em vidros dopados com CdS, colocando excesso de íons  $S^{2-}$ , nas amostras vítreas.

Estes resultados sugerem que o surgimento dos “traps” profundos está intimamente relacionado com a quantidade relativa dos elementos semicondutores que

formarão as nanoestruturas ou quantum dots no interior da matriz vítrea. Então deve haver grande possibilidade de se crescer quantum dots de CdTe livres de “traps” na matriz vítrea.

### 3.6.2 Vidros Comerciais Dopados com Nanoestruturas do Tipo $CdSe_xS_{1-x}$ .

Devido a sua grande importância, tanto do ponto de vista acadêmico, quanto do ponto de vista teórico, é de grande importância realizar um estudo sistemático dos vidros dopados com nanoestruturas semicondutoras comerciais do ponto de vista da espectroscopia de absorção, quanto do ponto de vista da espectroscopia fotoluminescente.

Existem comercialmente duas grandes fontes destes vidros: vidros produzidos pela Corning Americana e vidros da Schott Alemã.

Na literatura diversos estudos concluíram que estes vidros apresentam altas não linearidades devido a:

- (i) o confinamento quântico produz o “red-shift” no espectro de absorção óptico.
- (ii) vários trabalhos citam que além da transição banda a banda, existe uma banda larga extra na parte de menor energia do espectro de fotoluminescência. Esta transição foi relacionada com a recombinação devido a “traps” profundos nestes vidros.
- (iii) entretanto, esta banda nunca foi encontrada no espectro de absorção linear, fazendo com que os diversos autores no assunto acreditassem que a absorção destes “traps” fossem proibidas.

Amostras típicas provenientes da Corning e que foram caracterizadas neste trabalho de tese estão mostradas na tabela 3.6.1. Medimos amostras Corning CS 2- 61, CS 3-67, CS 3-68 e CS 3-73. As propriedades destes vidros são muito semelhantes aqueles ilustrados abaixo.

**Tabela 3.6.1** Posições do band gap ( $E_1$ ) e da banda de menor energia ( $E_2$ ) dos vidros da Corning com relação ao espectro de absorção (ab) e o de fotoluminescência (PL). As unidades estão em nm

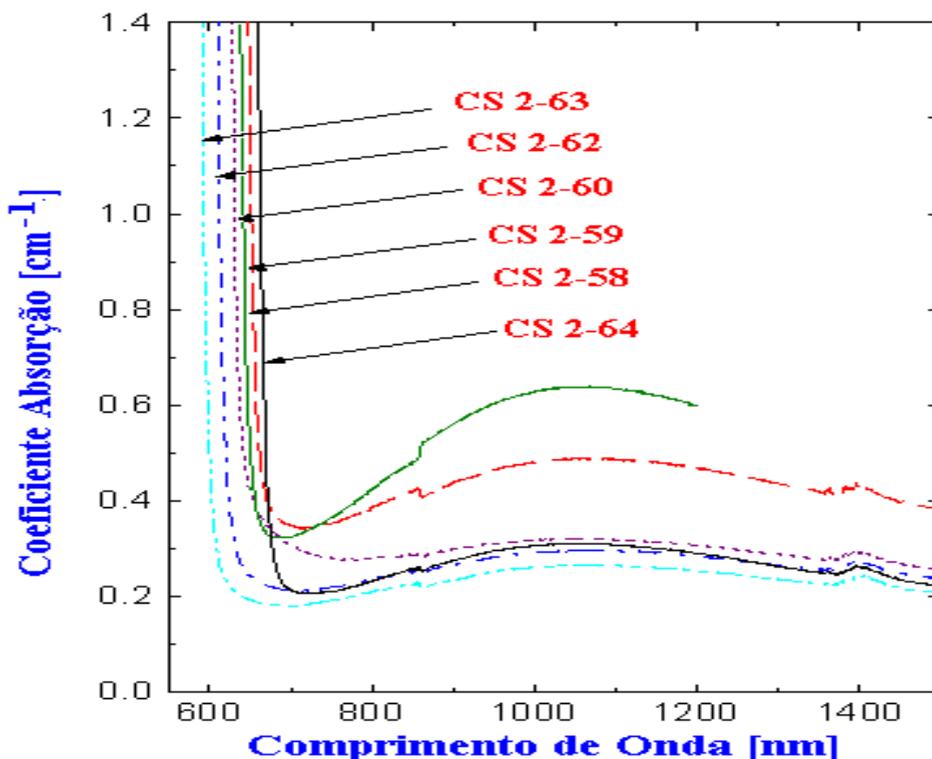
Amostras	CS 2-58	CS 2-59	CS 2-60	CS 2-62	CS 2-63	CS 2-64
$E_1$ (ab) nm	649	637	632	610	594	663
$E_2$ (ab) nm	1059	1057	1062	1046	1059	1046
$E_1$ (PL) nm	643	629	600	600	588	654
$E_2$ (PL)nm	951	939	926	926	880	951

A figura 3.6.1 mostra o espectro de absorção linear dos filtros Corning ilustrados na tabela 3.6.1. O gráfico foi cortado na parte superior para mostrar com maior clareza a estrutura da banda de menor energia. O espectro para todos os filtros Corning testados aqui mostram uma banda de absorção a menor energia abaixo do band gap.

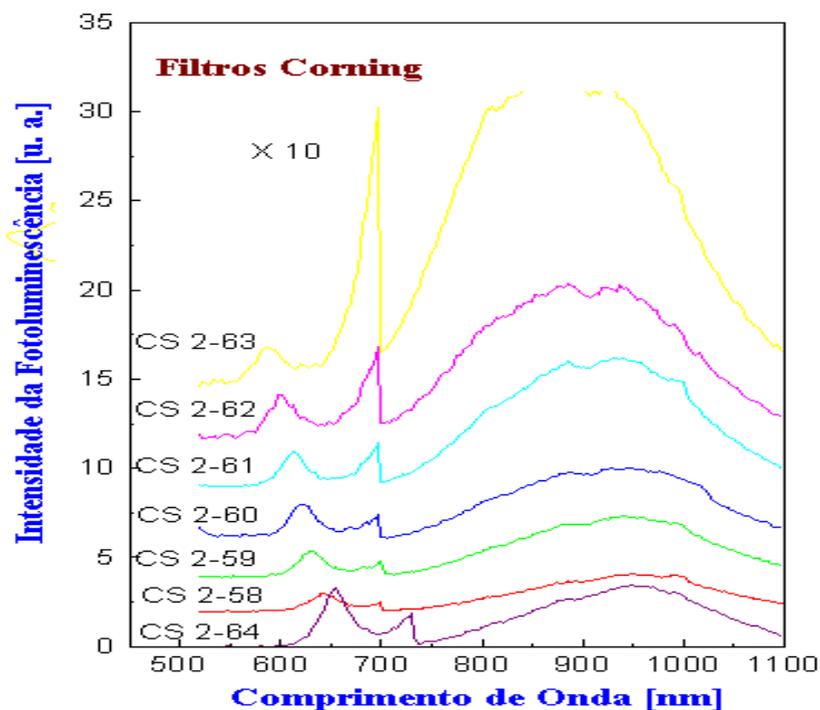
Estas posições da energias correspondem a banda larga no espectro de fotoluminescência ilustrado na figura 3.6.2. Por sua vez, além da banda pequena devido a transição banda a banda, há uma banda larga abaixo do band gap, seu sinal é 10 vezes mais forte do que ao da primeira banda. Estes resultados estão consistentes com a referência [37].

Por sua vez as amostras dos filtros Schott testadas foram as séries RG 695, RG 645, RG 665 and séries OG 590, OG 575, OG 570. Os espectros de absorção e de fotoluminescência destes filtros estão ilustrados nas figuras 3.6.3 e figura 3.6.4, respectivamente.

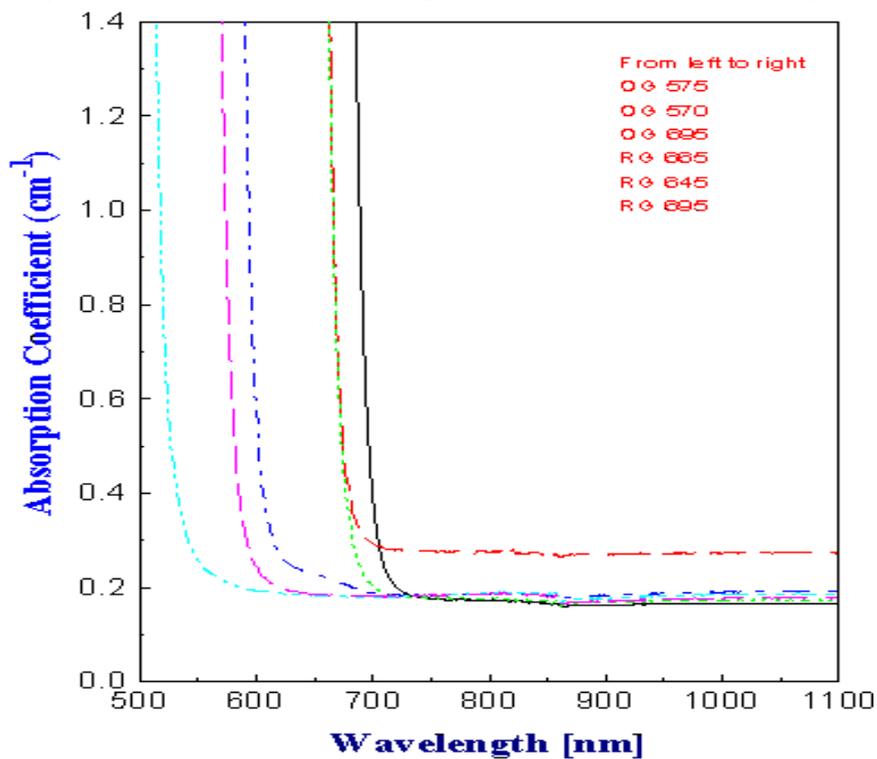
Ambos os espectros revelam uma grande diferença entre os vidros dopados com nanoestruturas semicondutoras da Corning e da Schott. Na figura 3.6.3, a banda larga de menor energia não foi possível ser observada. Na figura 3.6.4 a transição banda a banda para as séries OG é muito fraca e não foi observada em algumas amostras. A banda principal observada na fotoluminescência é devido a recombinação nos “traps”. Para as séries RG, a recombinação relacionada com os “traps” é muito fraca.



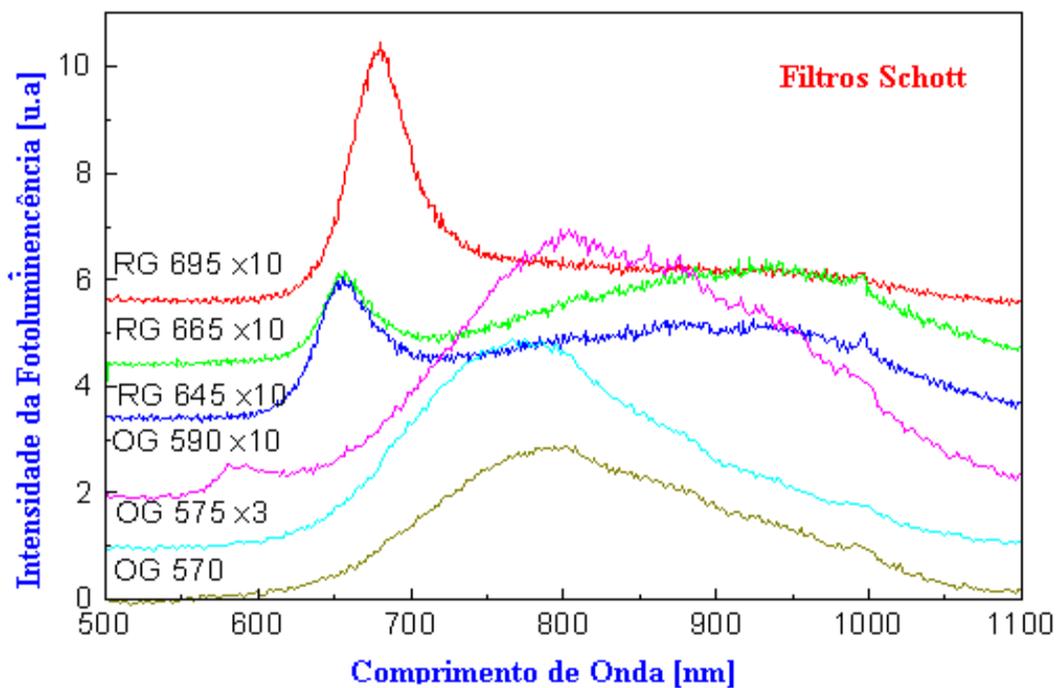
**Figura 3.6.1** *Espectro de Absorção Linear de vidros filtros da Corning*



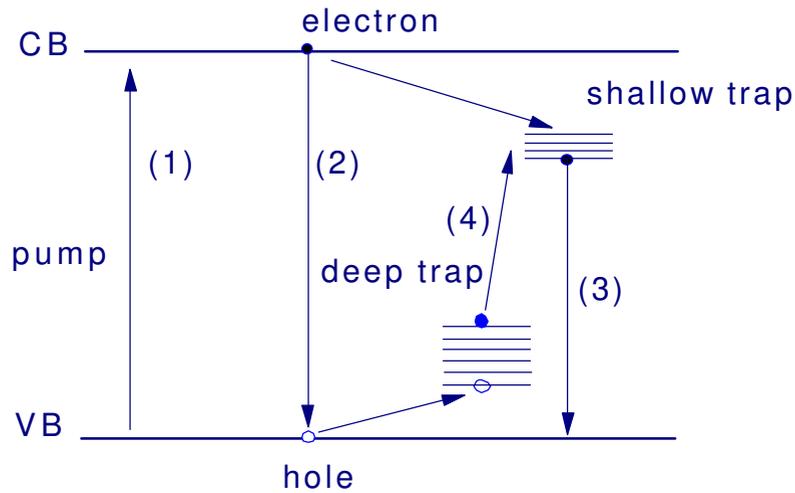
**Figura 3.6.2** *Espectro de fotoluminescência para filtros de vidros Corning*



**Figura 3.6.3** *Espectro de absorção linear para vidros filtros da Schott*



**Figura 3.6.4** *Espectro de fotoluminescência para vidros comerciais da Schott*



**Figura 3.6.5** Diagrama de energia esquemático para vidros comerciais[38]

O diagrama de energia esquemático das nanoestruturas semicondutoras está ilustrado na figura 3.6.5. As transições marcadas com (1) e (2) são absorção direta e recombinação direta da transição banda a banda, respectivamente. A transição (3) corresponde a banda de menor energia mostrada no espectro de fotoluminescência da figura 3.6.2. Todas estas três transições já foram observadas na literatura[38] e podem ser explicadas por um modelo proposto por Misawa et.al[39].

Entretanto, seu modelo não pode explicar a banda de menor energia que encontramos no espectro de absorção ilustrado na figura 3.6.1. De acordo com nossos resultados, a transição (4) é pequena, isto é provocado pela menor densidade de elétrons nos “traps” profundos ou então a menor sobreposição das funções de onda dos estados correspondentes. De nosso diagrama pode-se inferir que deve ser possível ocorrer a transição da banda de condução para os “traps” profundos, mas ainda é difícil separar da transição (3) no espectro de absorção óptico.

A transição inversa (4) também deve ser possível de se realizar, mas a probabilidade será muito menor do que a transição (3).

Devemos mencionar que a transição (3) na figura acima não foi encontrada nos vidros Schott como ilustra a figura 3.6.4. Isto pode ser devido as diferenças produzidas por diferentes matrizes, que faz com que estas eliminem a existência de “traps” profundos.

### 3.6.3 Matriz Vítreo com Estequiometria Binária de CdTe.

#### 3.6.3.1 Eliminação de Defeitos Superficiais

Amostras com as composições mencionadas na parte experimental, mas com excesso de 3% a 6% de CdTe, sofreram após tratamento de recozimento à 500 °C, tratamento térmico único à temperatura de 570 °C, durante tempos de 20 a 150 minutos.

Pela espectroscopia de absorção encontrou-se que até com 6% de Cd e Te, ainda ocorria o fenômeno de confinamento quântico, com as bandas características das transições excitônicas, revelados pelo espectro de absorção. Estas desapareciam quando a concentração de Cd e Te na matriz excediam o valor de 8%.

Para concentrações menores de Cd e Te (por exemplo, 1%) o confinamento quântico com as bandas de transição excitônicas com pequena dispersão de tamanho podiam ainda ser obtido para maiores tempos de tratamento térmico.

Fato interessante a observar foi que pode-se revelar a presença de Te na matriz vítreo somente com a espectroscopia de absorção, quando a concentração do mesmo excede 1% a de Cd. Por outro lado, o Cd somente mostra sua presença nos espectros de fotoluminescência.

A figura 3.6.6 ilustra os espectros de absorção para amostras deste tipo que sofreram processo de tratamento térmico à temperatura de 570 °C durante os tempos mencionados acima.

Para comparação mediu-se uma amostra “as cast”, que apresentou uma banda em 470 nm, indicativo da presença de Te na matriz vítreo. A borda de absorção da amostra tratada à 20 minutos está muito próximo da amostra “as cast”, mas com um “red shift” em relação ao da matriz vítreo.

Isto poderia ser uma indicação de que, antes do tratamento térmico, ocorreu o processo de crescimento, fato este desmentido pelas técnicas SAXS, conforme comentado na seção 3.4.

Com o aumento do tempo de tratamento térmico, o raio médio aumenta e assim a banda de absorção sofre o “red shift”. Pode-se notar que para as amostras tratadas à 150 minutos, o comprimento de onda da banda de absorção é menor do que para à amostra tratada à 130 minutos.

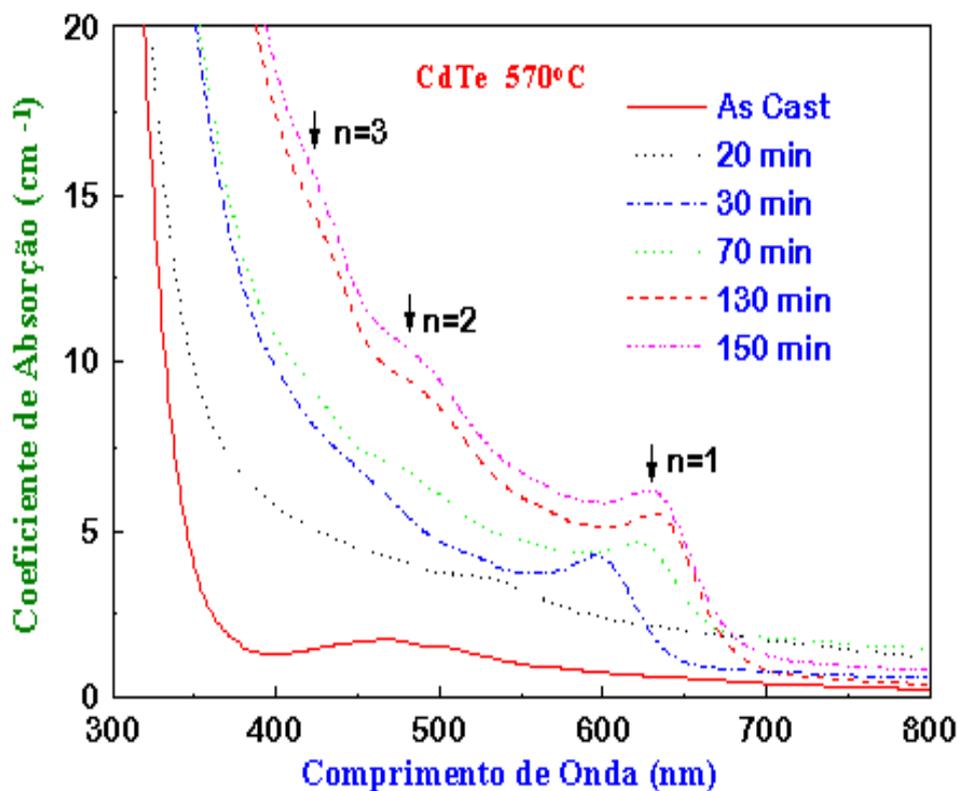
Este fato poderia estar relacionado com o estágio de coalescência alcançado pela amostra anterior, ou então, os íons de Cd poderiam estar sofrendo processo de oxidação.

Os tamanhos das nanoestruturas de CdTe foram estimados através do espectro de absorção, seguindo o método explicado no apêndice 5.5. Os resultados estão ilustrados na tabela 3.6.2;  $R_R$ , representa a energia que corresponde ao primeiro pico na transição do espectro de absorção;  $R_{ema}$  foi estimado através da formula da aproximação da massa efetiva proposta por Brus et al[31], usamos esta aproximação pelo fato que o nosso interesse é somente com a primeira transição para seguidamente avaliar as tendências de crescimento das nanoestruturas nossos vidros; estão também, os resultados que correspondem as medidas de fotoluminescência. Tomamos por base, para os cálculos, os

dados do semicondutor “bulk” do CdTe, ou seja:  $E_g = 1,49$  eV,  $\epsilon = 10,4$ ;  $m_e^* = 0,11 m_0$ ;  $m_h^* = 0,63 m_0$ [40].

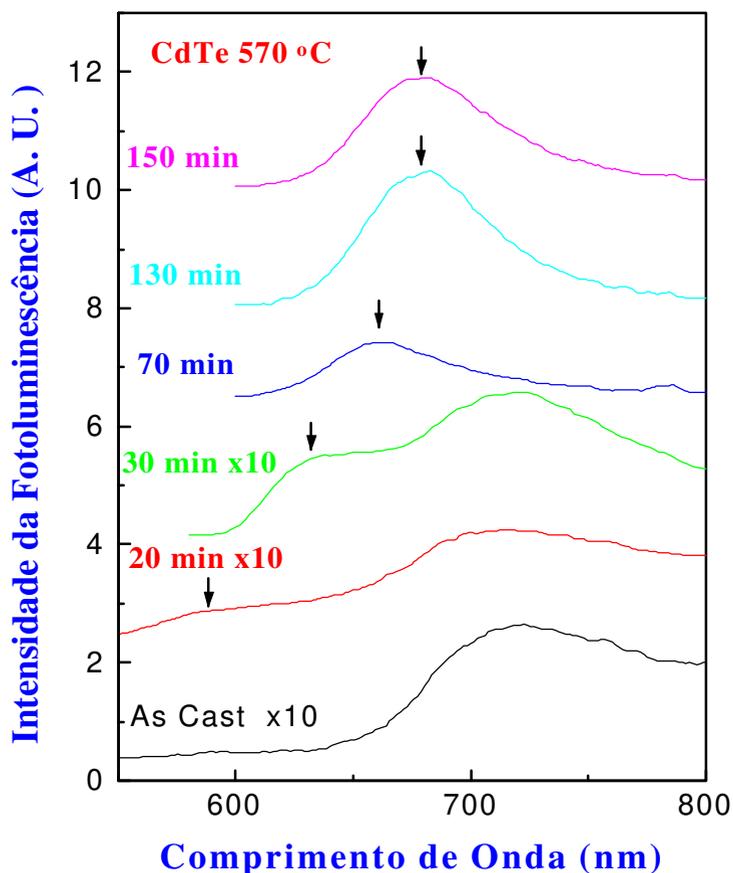
**Tabela 3.6.2** Resultados Experimentais de Vidros Dopados com Quantum Dots de CdTe  
Tratados à 570 °C

Amostras (min)	$E_R$ (eV)	$R_{ema}$ (A)	PL banda 1 (nm)	PL trap (nm)
20	2,318	20,6	586,5	700,0
30	2,070	24,2	633,1	715,8
70	1,985	26,1	659,4	-
130	1,956	26,9	677,9	-
150	1,967	26,5	677,9	-



**Figura 3.6.6** Espectro de absorção óptica das amostras dopadas com CdTe com tratamentos térmicos simples à 570 °C.

A figura 3.6.7 ilustra a espectro de fotoluminescência das amostras da figura 3.6.6. A linha do Laser foi a de 488 nm e a potência de excitação foi de 70 mW. Foram utilizadas diferentes linhas do Laser como a 514,5 nm e a 466 nm, sem apresentarem diferenças com respeito às posições das bandas no espectro. No espectro da amostra “as cast” observa-se uma banda em 715 nm que corresponde a excesso de íons de  $\text{Cd}^{2+}$ . Esta banda também apareceu nas amostras com tratamentos de 20 e 30 minutos, a qual foi atribuída a recombinação dos portadores de carga nos “traps” profundos.



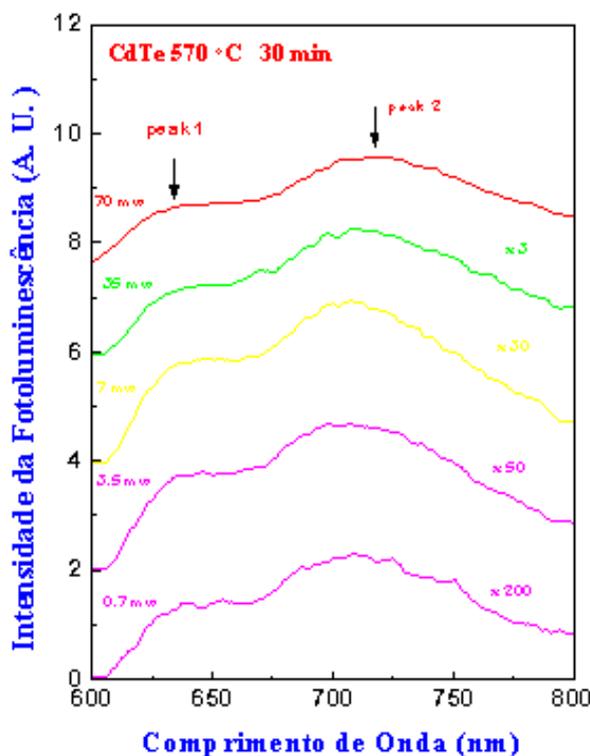
**Figura 3.6.7** Evolução do espectro de fotoluminescência de nanoestruturas de CdTe em vidros tratadas à 570 ° C durante diferentes tempos. As setas indicam as posições dos “band gaps”.

As bandas indicadas na figura acima por intermédio de setas são relacionadas à recombinação dos portadores de carga ou cargas livres assistidas pelos estados superficiais. As bandas de maiores energias seguem o mesmo comportamento apresentado no espectro de absorção. As bandas de menores energias desaparecem nas

amostras com tempos de tratamentos térmicos superiores à 70 minutos. Isto pode ser interpretado da seguinte maneira: os íons de  $\text{Cd}^{2+}$ , existem em maior quantidade em amostras “as cast”, conforme aumenta o tempo de tratamento térmico nos próximos 20 e 30 minutos, são ainda suficientes para participar na fotoluminescência como centros “traps”.

Quando o tempo de tratamento térmico avança, mais íons de  $\text{Cd}^{2+}$  são utilizados para o crescimento das nanoestruturas de CdTe. Portanto, deverá haver após um determinado intervalo de tempo, uma deficiência de íons  $\text{Cd}^{2+}$  na matriz vítrea, levando ao desaparecimento das bandas nessa região. Esta é a única maneira de se eliminar os centros de “traps”. Em nosso caso, foi utilizada uma concentração extra de 1% de Te. O excesso de íon de Te da ordem de 9% fazem com que a velocidade de crescimento das nanoestruturas aumentem rapidamente fazendo com que o confinamento quântico seja perdido.

Variou-se a potência de excitação da ordem de 100 vezes, para ver se isto apresentava alguma influência na posição das bandas dos espectros ilustrados na figura 3.6.8. Pode-se notar desta figura que não se observou mudanças nas posições do primeiro e também do segundo pico da amostra com 30 minutos de tratamento térmico.

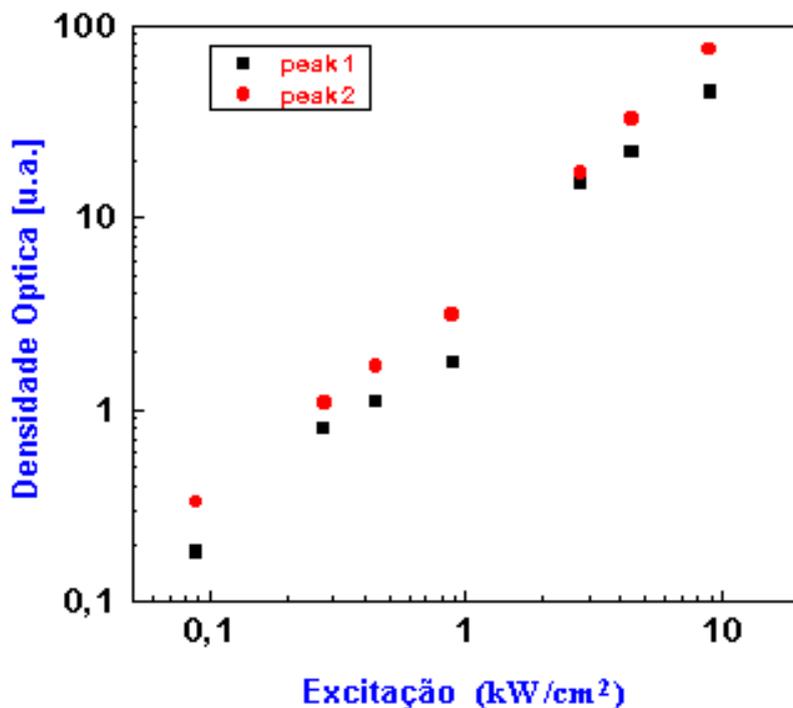


**Figura 3.6.8** Variações do espectro de fotoluminescência dos portadores de carga nos “traps” para diferentes excitações.

As intensidades fotoluminescentes aumentam linearmente com o aumento da potência de excitação conforme ilustra a figura 3.6.9. Os resultados das figuras 3.6.7 e 3.6.8 sugerem que os “traps” são relativamente independentes da largura de banda ou

“band gap”. Não se realizou nenhum esforço até o presente momento de se estudar como os íons  $\text{Cd}^{2+}$  situam-se na rede vítrea (como doadores ou aceitadores), porque a princípio parece que são diferentes quando comparados aos dos semicondutores puros.

Podemos observar que com os métodos ilustrados neste capítulo, podemos eliminar a presença de “traps” em amostras de vidros borosilicatos dopados com nanoestruturas semicondutoras de CdTe. Em resumo, o procedimento mais simples é utilizar baixas concentrações de Cd e Te com uma concentração extra de Te.



**Figura 3.6.9** Dependência do sinal da fotoluminescência com a intensidade de excitação para o espectro da figura 3.3.7 (medidos a temperatura ambiente).

### 3.6.3.2 Diminuição da Dispersão de Tamanho de Quantum Dots de CdTe

A dispersão de tamanho de nanoestruturas semicondutoras do tipo CdTe em vidros é um dos mais sérios problemas, fazendo com que a aplicação prática de dispositivos ópticos não lineares seja a mais distante possível da realidade.

Conforme ilustrado no capítulo referente à aplicação de técnicas SAXS em vidros com estequiometria ternária e principalmente binário, ficou evidente que pela aplicação de tratamentos térmicos duplos haveria possibilidade de diminuir a dispersão de tamanho dos mesmos.

Conforme ilustrado na figura 3.4.16, deveríamos tentar aplicar tratamentos duplos, um próximo da temperatura de nucleação para obtermos somente a nucleação para

posteriormente próximo da temperatura de cristalização produzimos somente o crescimento das nanoestruturas de CdTe na matriz vítrea.

Como fizemos no capítulo anterior, é muito prático escolher uma temperatura de tratamento térmico na região de interseção das duas curvas da figura 3.4.16. Entretanto, este tratamento térmico simples produz uma distribuição de tamanho ou dispersão muito larga. Para melhorar a mesma, podemos então tentar dividir o tratamento térmico em dois estágios, para separar a nucleação da cristalização das nanoestruturas de CdTe.

A temperatura de nucleação (primeiro tratamento térmico) deverá ser escolhida acima da temperatura de transição vítrea, porque a cinética de crescimento é regida por mecanismos de nucleação homogênea, mais abaixo da temperatura de amolecimento da matriz vítrea ou  $T_d$ , para assegurar uma mínima taxa de cristalização. O segundo tratamento térmico deve ser realizado a uma temperatura acima de  $T_d$ .

Conforme mostra a figura 3.3.2 da seção 3.3 anterior, a temperatura de transição vítrea e a temperatura de amolecimento para esta matriz vítrea situam-se em 400 ° C e 500 °C, respectivamente. Podemos notar que o ponto crítico para a nucleação é 490 °C. Acima deste ponto, o vidro torna-se muito mole, ocorrendo facilmente simultaneamente a cristalização das nanoestruturas de CdTe.

### 3.6.3.3 Tratamento Térmico Duplo à 460 ° C e 540 ° C

Sintetizamos dois grupos de amostras com tratamentos térmicos duplos com a mesma fornada. O primeiro grupo foi primeiramente tratado à 460 °C durante 270 horas e então novamente tratado à 540 ° C com tempos que variaram de zero a 300 minutos. A temperatura do primeiro tratamento foi escolhida para que ocorresse uma mínima taxa de crescimento das nanoestruturas de CdTe.

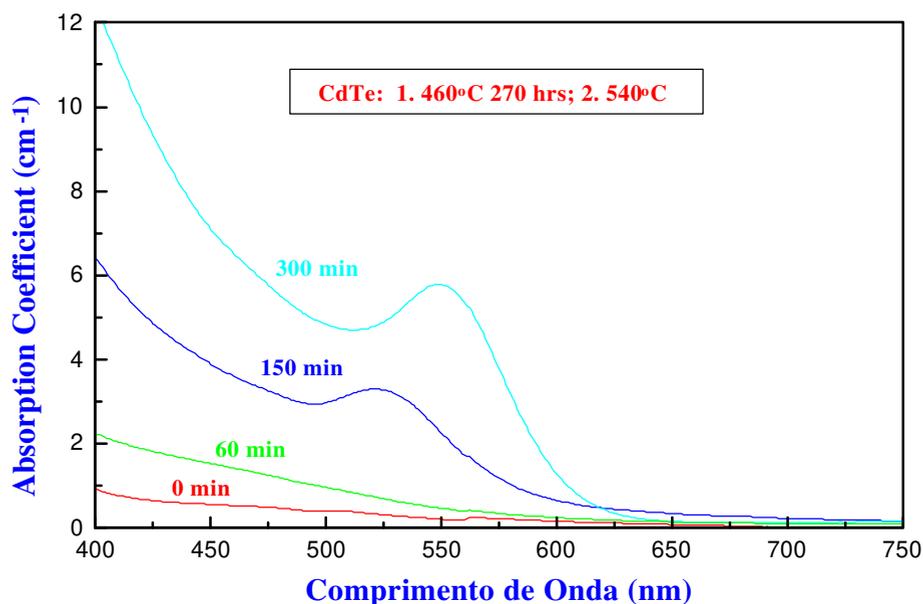
Esta temperatura situa-se o suficientemente afastada da temperatura de amolecimento. Isto assegurou a nos a ocorrência da nucleação homogênea das nanoestruturas de CdTe

O espectro de absorção está ilustrado na figura 3.6.10. Para o primeiro grupo, as amostras com tempos de tratamento térmico de 300 minutos para um segundo tratamento térmico, apresentou melhor resultado com raio médio  $r_o = 20,2 \text{ \AA}$ , a energia do pico de absorção é de  $W = 278 \text{ meV}$  e dispersão de tamanho de  $\xi = 0,084 (8,4 \%)$ , quando comparada com a amostra com um tratamento térmico simples à 570 ° C durante 30 minutos com  $r_o = 25,3 \text{ \AA}$  e  $\xi = 0,105 (10,5 \%)$ .

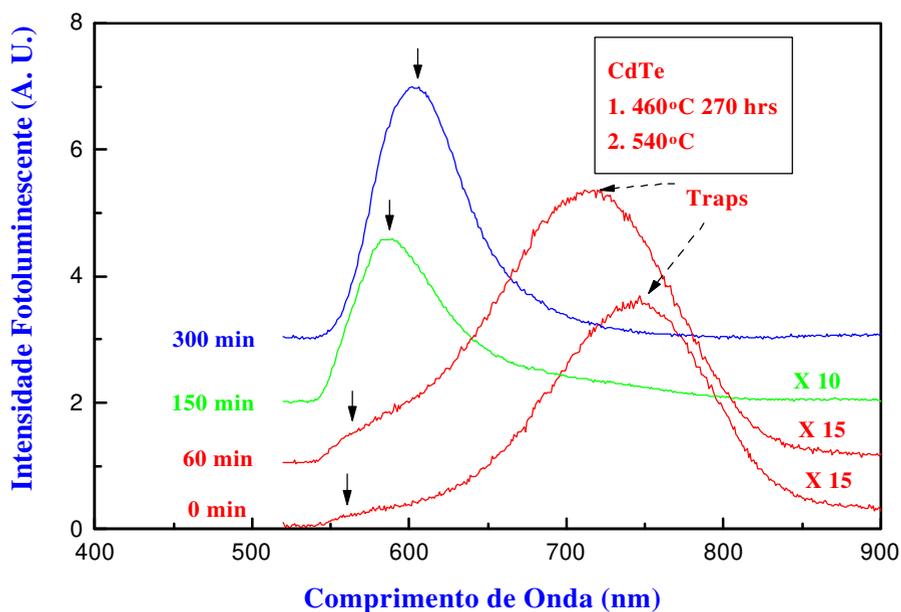
O espectro obtido pela fotoluminescência está ilustrado na figura 3.6.11. A curva marcada com 0 minutos significa amostra com somente o primeiro tratamento térmico. A fotoluminescência desta amostra mostra uma banda muito fraca de transição do band gap e uma banda forte de transição dos portadores de carga trapeados, indicando que não ocorreu a cristalização ou crescimento das nanoestruturas durante o primeiro tratamento térmico. Após 60 minutos ainda existe uma banda extremamente forte devido a presença de “traps”. Isto está indicando que para curtos intervalos de tempo de tratamento térmico a esta temperatura não é ainda suficiente para eliminar os “traps”.

Este comportamento foi verificado no espectro de absorção ilustrado na figura 3.6.10 onde não se observou bandas para a curva tratada durante 60 minutos. As outras

duas curvas com maiores tempos de tratamentos térmicos não mostram a presença de bandas devido à “traps”.



**Figura 3.6.10** Espectro de Absorção de amostras vítreas com nanoestruturas de CdTe tratadas a 1) 460 ° C durante 270 horas e 2) à 540 ° C



**Figura 3.6.11** *Espectro de fotoluminescência das amostras da figura anterior.*

Estes resultados mostram que com tratamentos térmicos adequados, pode-se eliminar a presença de “traps” e por outro lado, melhorar a dispersão de tamanho das nanoestruturas.

### 3.6.3.4 Tratamento Térmico Duplo à 490 ° C e 540 ° C

A pergunta que se faz aqui é: que tempo para o primeiro tratamento térmico é muito longo?. Para decrescer o tempo do primeiro tratamento térmico, deve-se aumentar a temperatura de tratamento térmico. Para o caso de estequiometria binária de CdTe, conforme ilustra a figura 3.4.16, a maior temperatura para que ocorra o mínimo crescimento das nanoestruturas é 490 ° C. Assim, sintetizamos o segundo grupo de amostras utilizando 490 ° C como a primeira temperatura de tratamento térmico. As amostras sofreram tratamentos térmicos à 490 ° C durante 60 horas e então foram novamente tratadas à 540 ° C durante tempos até 660 minutos. O espectro de absorção para estas amostras está ilustrado na figura 3.6.12.

A curva marcada com 0 minutos é aquela da amostra que sofreu somente o primeiro tratamento térmico. Note que a posição das bandas para as duas curvas superiores é a mesma. Isto significa que mesmo com duas horas a mais de tratamento térmico o tamanho das nanoestruturas não variam. Isto está a indicar que a quantidade de CdTe foi utilizada pela rede vítrea, não difundindo para que ocorresse o crescimento das nanoestruturas.

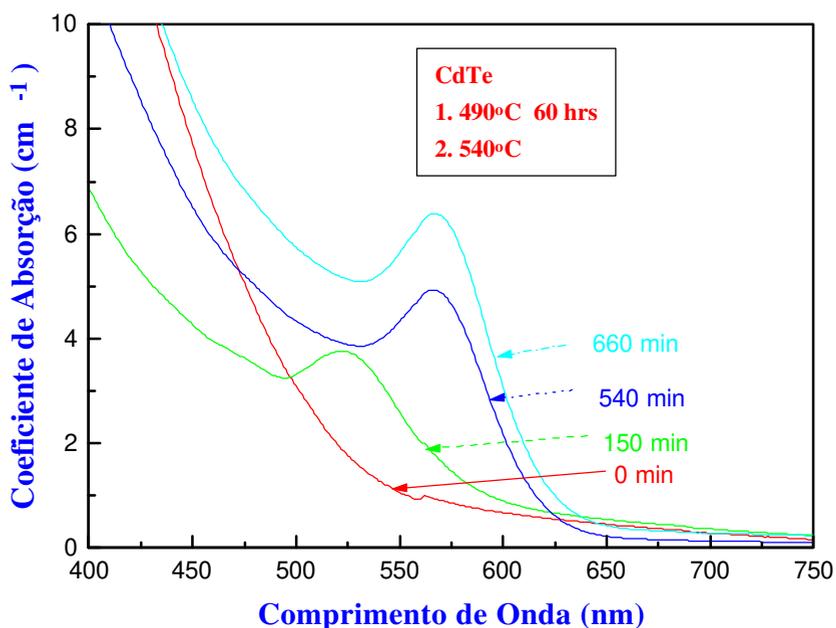
Da curva de absorção para amostras tratadas durante 660 minutos, o raio médio foi estimado como 2,12 nm a e dispersão de tamanho foi de 7,2 %. Este resultado é bem melhor do que para as amostras do primeiro grupo. Isto pode ser explicado devido a que longos tempos de nucleação para o primeiro tratamento térmico faz com que uma grande quantidade de nanocristais sejam absorvidos por nanoestruturas maiores produzidas durante o segundo tratamento térmico.

O espectro de fotoluminescência para o segundo grupo de amostras está ilustrado na figura 3.6.13. Nota-se que para tratamento térmicos de 0 minuto do segundo tratamento, as transições banda a banda são mais fortes do que as transições devido aos “traps”. Isto pode estar significando que nanoestruturas de CdTe já sofreram algum crescimento durante o primeiro tratamento térmico. Podemos observar que as outras três amostras com o segundo tratamento térmico não mostram as bandas provenientes dos “traps”.

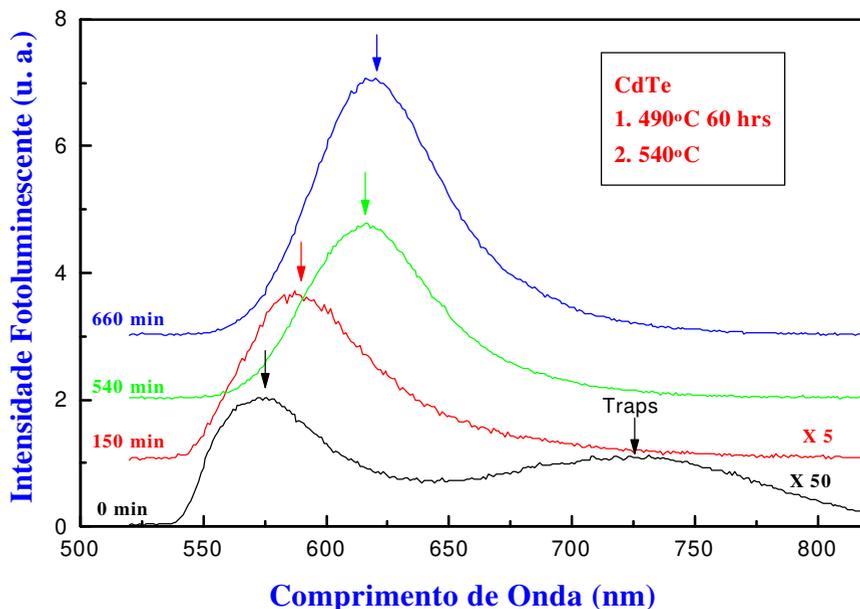
Os resultados mostrados até o presente momento indicam que se podem obter nanoestruturas com pequena dispersão de tamanho e livres de “traps” pela utilização de duplo tratamento térmico.

Para terminar esta seção, a pergunta que nos fazemos é: Como influencia a matriz vítrea nestes processos de crescimento?. A resposta deve indicar o experimento. Já que nos estudamos um sistema vítreo borossilicato de certa composição, é possível modificar a composição inicial estudada, mudando certos valores dos óxidos componentes. Esta modificação serão estudada na próxima seção.

Em outros tipos de sistemas vítreos que aceitem um maior porcentagem de dopantes, pode ser que o método de tratamentos térmicos duplos para o crescimento das nanoestruturas semicondutoras sejam muito mais importantes devido a que teremos possivelmente uma maior concentração e que deverão crescer uniformemente em maior quantidade, levando a melhorar as propriedades ópticas não lineares no vidro dopado.



**Figura 3.6.12** Espectro de absorção para amostras com nanoestruturas de CdTe tratadas em 1) 490 ° C durante 60 horas e 2) à 540 ° C.



**Figura 3.6.13** Espectro de fotoluminescência em amostras vítreas com nanoestruturas de CdTe tratadas à 1) 490 ° C durante 60 horas e em 2) 540 ° C.

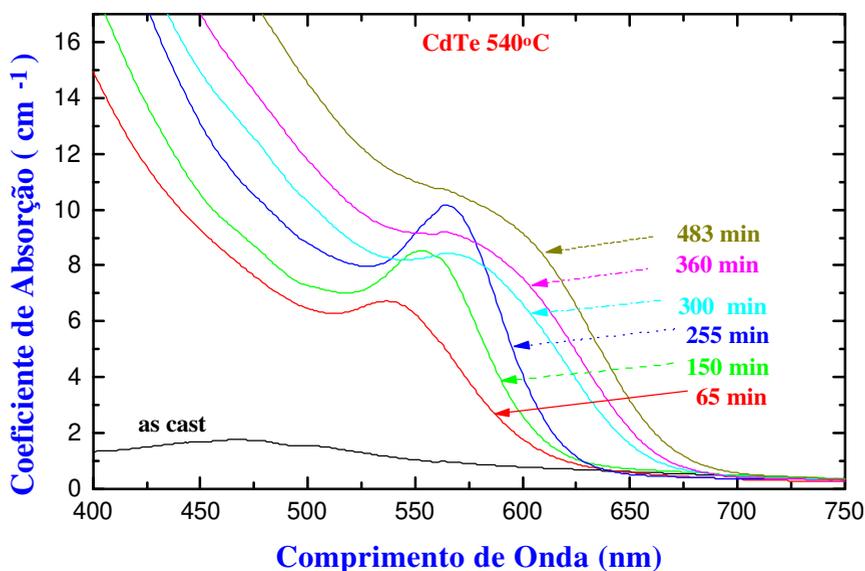
### 3.6.3.5 Influência da Concentração de CdTe na Dispersão de Tamanho das Nanoestruturas nos Vidros Dopados.

Como mostramos nos capítulos anteriores os dois principais problemas relacionados com as nanoestruturas semicondutoras do tipo CdTe em vidros, como a presença de “traps” e o estreitamento da dispersão de tamanho foram resolvidos pela utilização de tratamentos térmicos duplos. Então, neste capítulo, mostraremos que a concentração de dopantes influencia fortemente a dispersão de tamanho das nanoestruturas de CdTe; utilizaremos concentrações nominais de CdTe (1:1) da ordem de 1 % em peso.

Para isto sintetizamos três grupos de amostras com diferentes processos de tratamentos térmicos como: i) tratamento térmico simples à temperatura de 540 ° C durante várias horas; ii) tratamento térmico inicial à temperatura de 460 ° C durante 270 horas seguido por tratamento térmico à 540 ° C durante várias horas e iii) pré tratamento térmico à 460 ° C durante 304 horas seguido por um segundo tratamento térmico à 505 ° C durante vários dias.

As amostras do grupo (i) sofreram tratamento térmico direto à 540 ° C de uma hora a oito horas. Comparando os resultados com os resultados da figura 3.6 12, decrescemos tanto a concentração de CdTe (de 3 e 4 % a 1 % em peso) como a

temperatura (de 570 °C a 540 °C). Para obter a mesma escala de tamanho, o tempo de tratamento térmico teve de ser aumentado de vários minutos à várias horas.



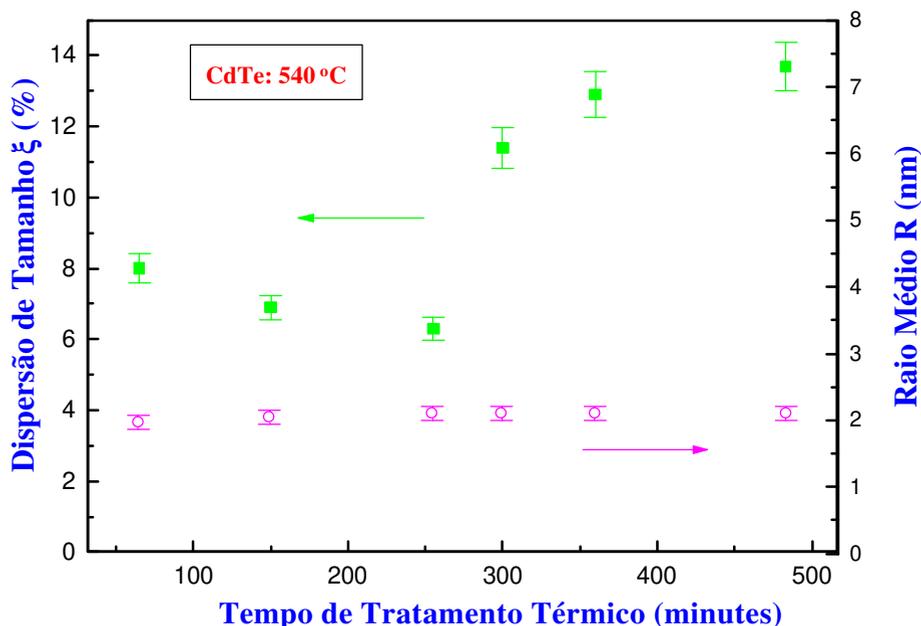
**Figura 3.6.14** Espectro de absorção para amostras do grupo (i) com nanoestruturas do tipo do CdTe

O espectro de absorção para amostras do grupo (i) mencionado acima está ilustrado na figura 3.6.14. Podemos extrair a dispersão de tamanho conforme ilustra a equação do apêndice 5.5, para cada amostra. Podemos também estimar o raio médio da banda de energia do éxciton utilizando o modelo proposto por Efros et al[20]. Fizemos uso para o gap do bulk do CdTe de  $E_g = 1,49$  eV para o caso de confinamento quântico intermediário. Os parâmetros extraídos estão ilustrados na tabela 3.6.3 para este grupo de amostras.

**Tabela 3.6.3** Parâmetros básicos das amostras do grupo (i)

Amostras	Tempo (min)	$E_o$ (eV)	W (meV)	$\xi$ (%)	$r_o$ (nm)
CTA 065	65	2,308	282	8,0	1,97
CTA 150	150	2,241	223	6,9	2,05
CTA 255	255	2,198	194	6,3	2,10
CTA 300	300	2,194	348	11,4	2,11
CTA 360	360	2,194	398	12,9	2,11
CTA 483	483	2,194	422	13,7	2,11

A dependência da dispersão e do tamanho médio com relação ao tempo de tratamento térmico à 540 ° C está ilustrado na figura 3.6.15. Encontramos que para tratamentos térmicos simples ou diretos, o tamanho médio aumenta muito pouco, quando o tempo de tratamento térmico aumenta.



**Figura 3.6.15** Relações de dispersão e tamanho médio com o tempo de tratamento térmico para amostras do grupo (i) com nanoestruturas do tipo binário CdTe

A dispersão de tamanho  $\xi$  primeiramente decresce e aumenta após alcançar um mínimo com o aumento do tempo de tratamento térmico de maneira extremamente semelhante ao encontrado com nanoestruturas ternárias estudadas por técnicas SAXS. Esta pode ser interpretada com o fato de que as amostras com tempos de tratamentos mais longos, após 255 minutos, as nanoestruturas de CdTe estão no estágio de coalescência, onde as maiores crescem às expensas das menores, por outro lado, o fato que raio médio aumenta lentamente, é devido à dificuldade no crescimento das nanoestruturas verificando que a energia de ativação de coalescência deve ser grande.

A amostra com a melhor dispersão de tamanho é a CTA 255, apresentando somente 6,3 % para um raio médio de 2,1 nm.

As amostras do grupo (ii) sofreram tratamento térmico semelhantes às aquelas estudadas no capítulo 3.6.1, com exceção de que a concentração dos dopantes foi de 1 % em peso. Primeiramente sofreram tratamento térmico a 460 ° C durante 270 horas sendo logo após tratadas à 540 ° C durante poucas horas.

O primeiro tratamento térmico é para assegurar uma nucleação homogênea na matriz vítrea, o segundo é para que ocorra o crescimento das nanoestruturas de CdTe.

Como existe suficiente núcleos, deve-se esperar que ocorra uma pequena dispersão de tamanho.

O espectro de absorção linear para estas amostras está ilustrado na figura 3.6.16. Os parâmetros extraídos deste espectro estão mostrados na tabela 3.6.4.

**Tabela 3.6.4** *Parâmetros básicos para as amostras do grupo (ii) CdTe*

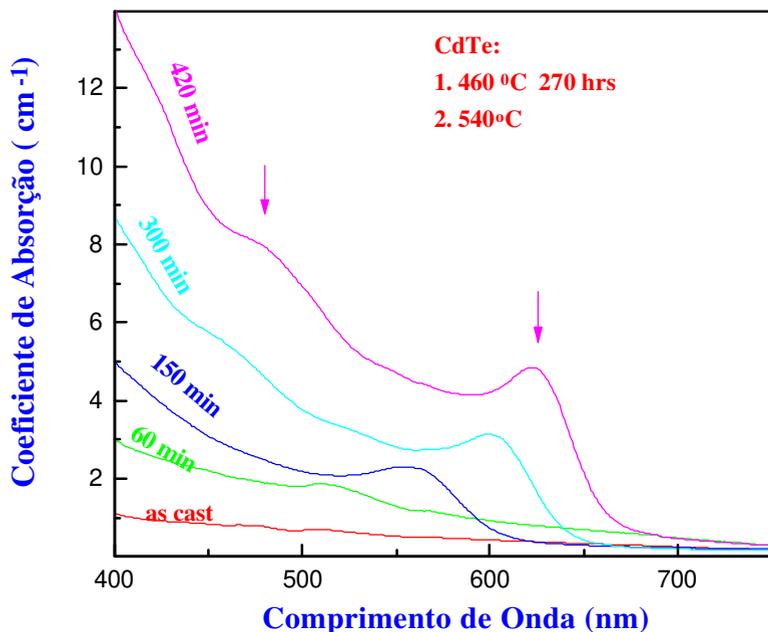
<b>Amostras</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b><math>E_0</math> (eV)</b>	<b>W (meV)</b>	<b><math>\xi</math> (%)</b>	<b><math>r_0</math> (nm)</b>
<b>CTB 60</b>	<b>60</b>	<b>2,44</b>	<b>430</b>	<b>10,6</b>	<b>1,84</b>
<b>CTB 150</b>	<b>150</b>	<b>2,24</b>	<b>224</b>	<b>6,9</b>	<b>2,05</b>
<b>CTB 300</b>	<b>300</b>	<b>2,07</b>	<b>154</b>	<b>6,0</b>	<b>2,31</b>
<b>CTB 420</b>	<b>420</b>	<b>1,99</b>	<b>136</b>	<b>6,0</b>	<b>2,47</b>

Das figuras 3.6.16 e 3.6.17 podemos observar que a dispersão de tamanho para longos tempos de tratamento térmico é melhorada. Obtemos nanoestruturas com tamanhos maiores mas com melhor dispersão de tamanho.

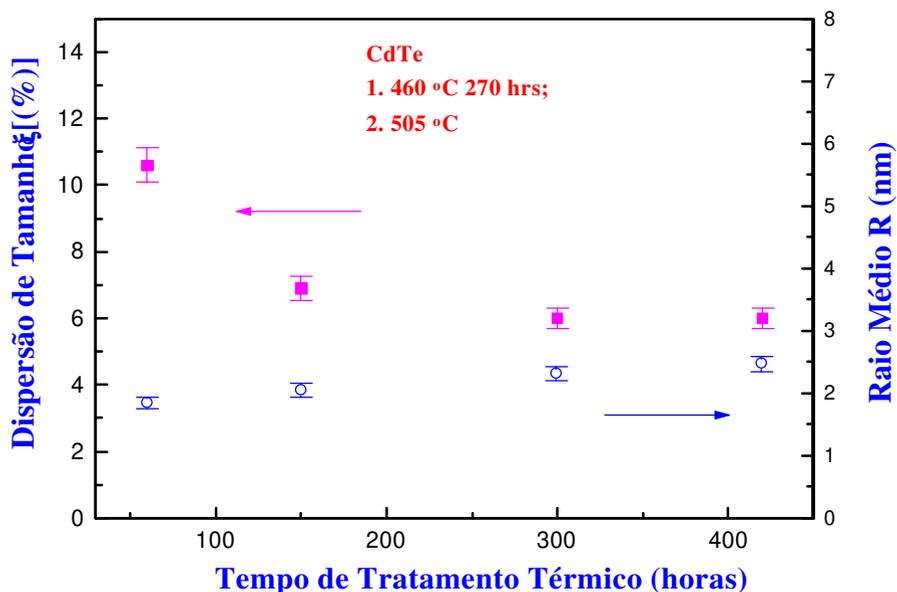
Da amostra CTB 300 para a CTB 420 aumentamos em 22 % o tamanho médio, enquanto que a dispersão de tamanho é mantida constante. Este grupo de amostras (grupo ii) é favorável para objetivos de se obter diferentes nanoestruturas de CdTe com diferentes tamanhos, mas com a mesma dispersão.

Comparando com as amostras do grupo (i), encontramos que para ambas as amostras tratadas durante 150 minutos, isto é a CTÃ 150 e a CTB 150, temos o mesmo raio médio. Isto está a indicar que durante o primeiro tratamento térmico, conseguimos obter nucleação homogênea com grande sucesso.

A amostra “as cast” do grupo (iii) é a semelhante as dos grupos (i) e (ii). De acordo com a curva de dilatação as amostras dos grupos (i) e (ii) foram sintetizadas acima do “softening point” ou temperatura de amolecimento, onde a matriz vítrea torna-se flexível e a velocidade de difusão aumenta. Em outras palavras, para o crescimento das nanoestruturas de CdTe, a velocidade de crescimento acima do “softening point” deve ser maior do que abaixo desta temperatura. Para um crescimento ideal, a dispersão de tamanho das nanoestruturas deverá ser estreita, se tratarmos as amostras muito próximas da temperatura de amolecimento da matriz vítrea



**Figura 3.6.16** Espectro de absorção para amostras do grupo (ii) com nanoestruturas do tipo CdTe com os tratamentos térmicos ilustrados na legenda da mesma. As setas indicam as bandas excitons



**Figura 3.6.17** Relações entre a dispersão de tamanho e o tamanho médio com o tempo de tratamento térmico para amostras do grupo (ii) com nanoestruturas binárias do tipo CdTe

Baseado nesta idéia, tratamos as amostras do grupo (iii) inicialmente à temperatura de 460 ° C durante 340 horas. Com este longo tratamento térmico, esperamos eliminar a nucleação que sempre ocorre nos estágios avançados de crescimento. O segundo tratamento (muito próximo da temperatura de amolecimento) foi escolhido ser em 505 ° C, realizado durante muitos dias. O espectro de absorção linear para as amostras deste grupo está ilustrado na figura 3.6.18. Os parâmetros extraídos do mesmo estão ilustrados na tabela 3.6.5.

**Tabela 3.6.5 Parâmetros básicos das amostras do grupo (iii) com nanoestruturas do tipo binário de CdTe**

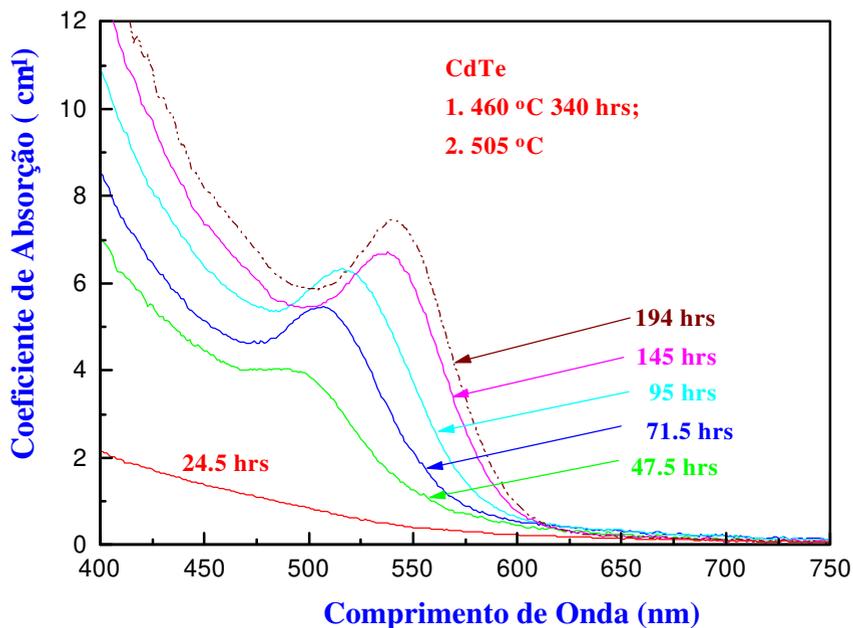
<b>Amostras</b>	<b>Tempo (horas)</b>	<b>E<sub>o</sub> (eV)</b>	<b>W (meV)</b>	<b>ξ (%)</b>	<b>r<sub>o</sub> (nm)</b>
<b>CTC 47</b>	<b>47,5</b>	<b>2,535</b>	<b>348</b>	<b>7,9</b>	<b>1,76</b>
<b>CTC 71</b>	<b>71,5</b>	<b>2,445</b>	<b>264</b>	<b>6,5</b>	<b>1,83</b>
<b>CTC 95</b>	<b>95,0</b>	<b>2,402</b>	<b>288</b>	<b>7,4</b>	<b>1,87</b>
<b>CTC 145</b>	<b>145,0</b>	<b>2,313</b>	<b>232</b>	<b>6,6</b>	<b>1,98</b>
<b>CTC 194</b>	<b>194,0</b>	<b>2,295</b>	<b>223</b>	<b>6,4</b>	<b>1,99</b>

Da figura 3.6.18, sabemos que este método de síntese é extremamente favorável para a obtenção da mesma faixa de tamanho das nanoestruturas de CdTe com diferentes densidades. Notamos desta figura que o coeficiente de absorção aumenta linearmente com o aumento do tempo de tratamento térmico. Como a absorção é proporcional à densidade das nanoestruturas de CdTe, concluímos que a densidade destas na matriz vítrea também cresce linearmente com este tempo de tratamento térmico. Estas amostras são extremamente interessante para testar as propriedades ópticas não lineares do sistema.

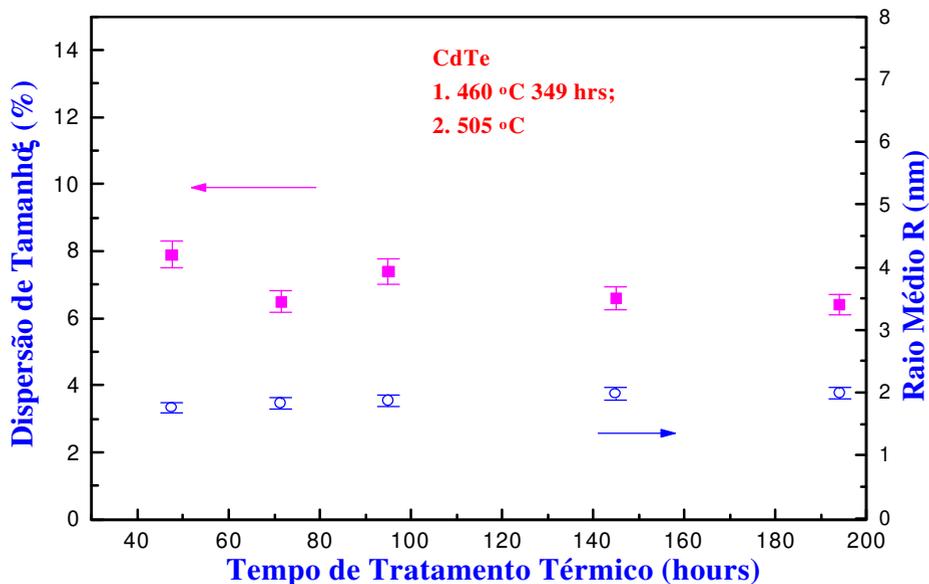
Da figura 3.6.19, notamos que a dispersão decresce com o aumento do tratamento térmico. Isto indica que estamos longe do estágio da coalescência. A melhor dispersão deste grupo de amostras foi de 6,4 %.

Podemos então afirmar neste momento que: (i) a homogeneidade ou dispersão de tamanho para tratamentos térmicos duplos é melhor do que com somente um único tratamento térmico; (ii) quanto menor for a concentração dos dopantes, menor será a dispersão de tamanho com maior tamanho médio das nanoestruturas de CdTe.

A primeira conclusão é mais fácil de se entender[17,18]. O processo de tratamento térmico duplo separa o estágio de nucleação do estágio de crescimento das nanoestruturas de CdTe; a segunda conclusão está intimamente relacionada com a solubilidade dos dopantes semicondutores na matriz vítrea. Pode-se dizer que esta matriz apresenta baixa solubilidade para dopantes semicondutores do tipo do CdTe. Talvez outra matriz, como por exemplo, uma matriz fosfato deveria apresentar resultados mais satisfatórios com relação a este fato.



**Figura 3.6.18** Espectro de Absorção das amostras do grupo (iii) tratadas inicialmente à 460 ° C durante 340 horas, seguida de um segundo tratamento térmico à 505 ° C



**Figura 3.6.19** Relações de dispersão e tamanho médio com o tempo de tratamento térmico para amostras do grupo (iii) com nanoestruturas do tipo CdTe.

### 3.6.3.6. Influência da Composição da Matriz Vítreá na Síntese de Nanoestruturas Binárias de CdTe

Nos capítulos anteriores estivemos envolvidos com a eliminação de defeitos como “traps”, melhoramento da dispersão de tamanho através de processos de estágios diferentes de tratamentos térmicos e também da influência da concentração dos dopantes semicondutores na dispersão de tamanho. Nesta seção estaremos envolvidos com a influência da composição da matriz vítreá nas performances das nanoestruturas semicondutoras binárias do tipo do CdTe.

Acreditamos que a matriz seja responsável pelas variações no índice de refração linear, foto darkening e energia dos fônons. Estas informações são de grande importância, se no futuro nossos objetivos forem o de produzir guias de onda por troca iônica, dopagem com terras raras para a confecção de dispositivos ópticos não lineares.

Neste estudo, realizamos variações na composição da matriz vítreá e observamos sua influência na síntese de nanoestruturas semicondutoras.

Mantivemos constante a composição dos componentes principais da mesma, como o  $\text{SiO}_2$  e o  $\text{B}_2\text{O}_3$ , aumentando somente o  $\text{ZnO}$  de 5,22 % para 12,72 %, decrescendo a concentração do  $\text{Na}_2\text{O}$  de 30,57 % para 23,07 %. A razão para estas alterações está em estudar qual seria a influência da maior quantidade de  $\text{ZnO}$ , que possivelmente favorece a retenção da maior quantidade de dopantes, especialmente o Te e como constituinte do vidro, é considerado ser um estabilizador da rede; por sua vez, com menor quantidade de  $\text{Na}_2\text{O}$ , aumentamos o ponto de fusão do vidro. Para fazer o estudo, sintetizamos dois grupos de amostras com diferentes tratamentos térmicos, estas sofreram caracterizações pela espectroscopia de absorção e fotoluminescência. As composições da matriz anterior que chamamos matriz A e da nova matriz B, estão mostradas na tabela 3.6.6.

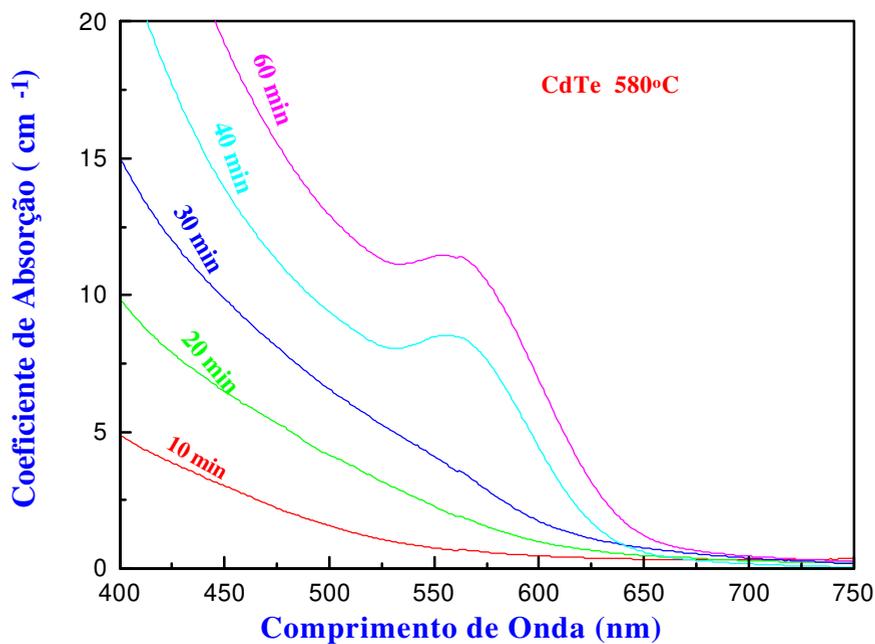
**Tabela 3.6.6** *Comparações entre as Composições das Matrizes*

<b>Elementos</b>	<b>Matriz A</b>	<b>Matriz B</b>
<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	<b>47,66</b>	<b>47,66</b>
<b><math>\text{B}_2\text{O}_3</math></b>	<b>16,55</b>	<b>16,55</b>
<b><math>\text{ZnO}</math></b>	<b>5,22</b>	<b>12,72</b>
<b><math>\text{Na}_2\text{O}</math></b>	<b>30,57</b>	<b>23,07</b>

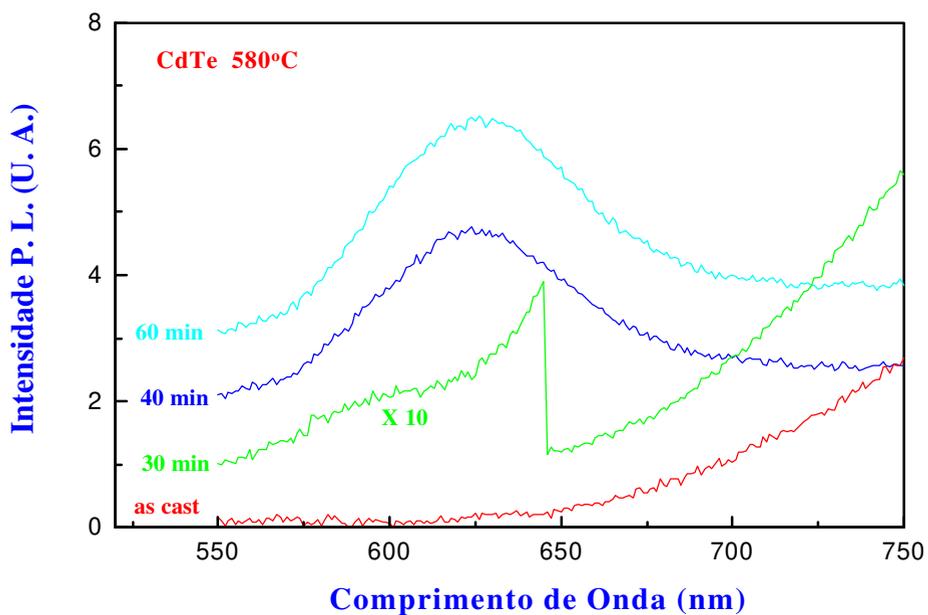
#### 3.6.3.6.1 Tratamento Térmico Simples à 580 ° C

Sintetizamos dois grupos de amostras, ambas tendo 1,5 % de dopagem nominal de CdTe. As amostras do primeiro grupo sofreram tratamento térmico à 580 ° C. O espectro de absorção destas amostras está ilustrado na figura 3.6.20. Fazendo uso da parte teórica do apêndice 5.5, extraímos os parâmetros básicos das nanoestruturas semicondutoras do espectro de absorção. Os dados obtidos estão ilustrados na tabela 3.6.7. Do espectro de absorção encontramos que o tratamento térmico efetuado a esta

temperatura é insuficiente para se obter uma dispersão de tamanho estreita, como conseguido nos estudos do



**Figura 3.6.20** Espectro de absorção de amostras com a matriz nova com nanoestruturas do tipo do CdTe tratadas à 580 ° C.



**Figura 3.6.21** Espectro de fotoluminescência de amostras novas com nanoestruturas de CdTe tratadas à 580 ° C

capítulo anterior. Para um período de tratamento térmico com longa duração de tempo, uma melhor dispersão de tamanho poderia ser obtida.

**Tabela 3.6.7** Parâmetros Básicos de Nanoestruturas do Tipo CdTe tratadas à 580 ° C

Amostras	Tempo (min)	E <sub>0</sub> (eV)	W (meV)	ξ (%)	r <sub>0</sub> (nm)
CT 840	40	2.229	288	0,9	2,07
CT 860	60	2.233	328	10,2	2,06

O espectro de fotoluminescência foi tomado na linha 488 nm do laser de Ar<sup>+</sup> com 20 mW de potência. As curvas mostradas na figura 3.6.21 foram deslocadas verticalmente para maior clareza.

Os sinais das transições banda banda das amostras tratadas com menos do que 30 minutos foram desprezados, pois não ocorreram suficiente crescimento das nanoestruturas semicondutoras de CdTe

### 3.6.3.6.2 Tratamento Térmico Simples à 600 ° C

Dos resultados ilustrados no item anterior, sabemos que o tempo de tratamento térmico necessário para que as nanoestruturas cresçam devem ser mais longos ou estas amostras devem ser tratadas termicamente a maiores temperaturas.

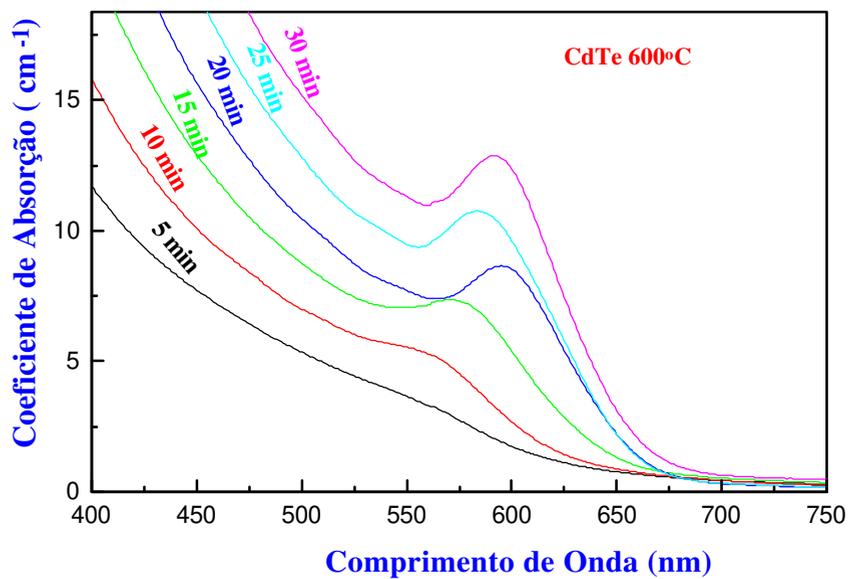
O segundo grupo de amostras sofreram então processo de tratamento térmico simples à 600 ° C. O espectro de absorção linear está mostrado na figura 3.6.22 e os correspondentes parâmetros estão ilustrados na tabela 3.6.8.

Os espectros de fotoluminescência foram tirados nas mesmas condições da figura anterior e estão mostrados na figura 3.6.23. As curvas mostradas nesta figura também sofreram deslocamento vertical para maior clareza. Os sinais das amostras tratadas com menos do que 20 minutos nesta temperatura, foram devidos principalmente da emissão de traps, cuja banda principal situa-se em 830 nm. Esta banda desaparece para as amostras tratadas com mais do que 20 minutos.

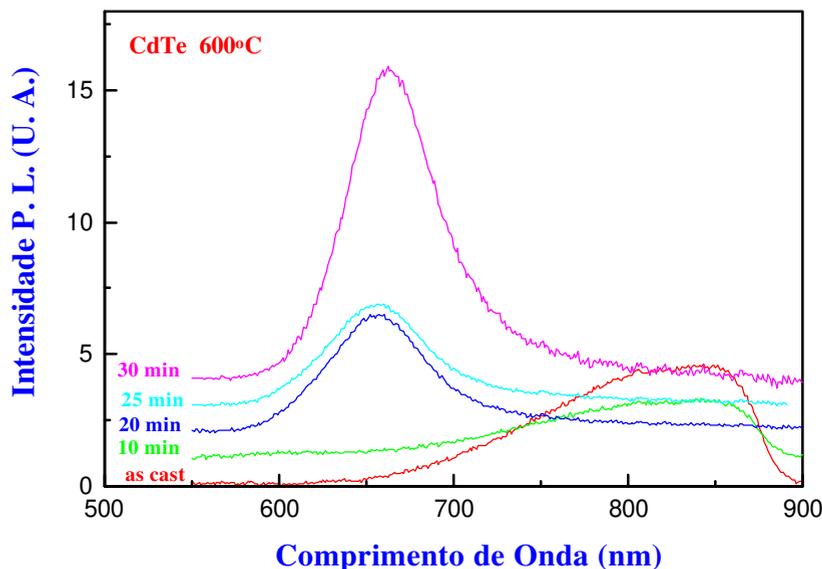
**Tabela 3.6.8** Parâmetros Básicos para as Nanoestruturas de CdTe Tratadas à 600 ° C

Amostras	Tempo (min)	E <sub>0</sub> (eV)	W (meV)	ξ (%)	r <sub>0</sub> (nm)
CT 6010	10	2,274	346	10,2	2,01
CT 6015	15	2,170	268	9,1	2,15
CT 6020	20	2,122	206	7,9	2,28

CT 6025	25	2,094	250	9,0	2,22
CT 6030	30	2,083	209	8,0	2,29



**Figura 3.6.22** Espectro de absorção linear da matriz nova com nanoestruturas de CdTe tratadas à 600 ° C



**Figura 3.6.23** Espectro de Fotoluminescência da matriz nova com nanoestruturas de CdTe tratadas à 600 ° C

Dos espectros de absorção óptica linear e de fotoluminescência não se observou mudanças fundamentais com relação a matriz anterior. Entretanto, espera-se mudanças relacionadas com as medidas das propriedades ópticas não lineares e melhoramentos relacionados com o problema de “fotodarkening”.

Comparando estes dados com os dados da matriz anterior, podemos inferir que a dispersão de tamanho não melhorou. Isto deverá ser realizado em estudos posteriores com tratamentos térmicos duplos.

### 3.7 Estimativas do Coeficiente de Difusão e da Energia de Ativação:

Escolhemos vidros dopados com CdTe, para testar o crescimento das nanoestruturas com relação aos parâmetros termodinâmicos e à distribuição dos mesmos no sistema vítreo dopado. Conforme foi estudado no apêndice 5.3, é possível fazer estas estimativas no processo de nucleação e crescimento das nanoestruturas, para isso utilizamos os modelos propostos.

Escolhemos vidros dopados na proporção de 2% de concentração de dopantes, para este tipo de sistema, esta concentração pode ser considerada moderada; seguidamente, foi feita tratamentos térmicos diretos 540 °C, 560 °C, 670 °C, 580 °C com diferentes tempos, variando de poucos minutos a algumas horas. Notar que não estamos utilizando vidros com tratamentos térmicos duplos, pretendemos somente testar as teorias existentes da nucleação e crescimento.

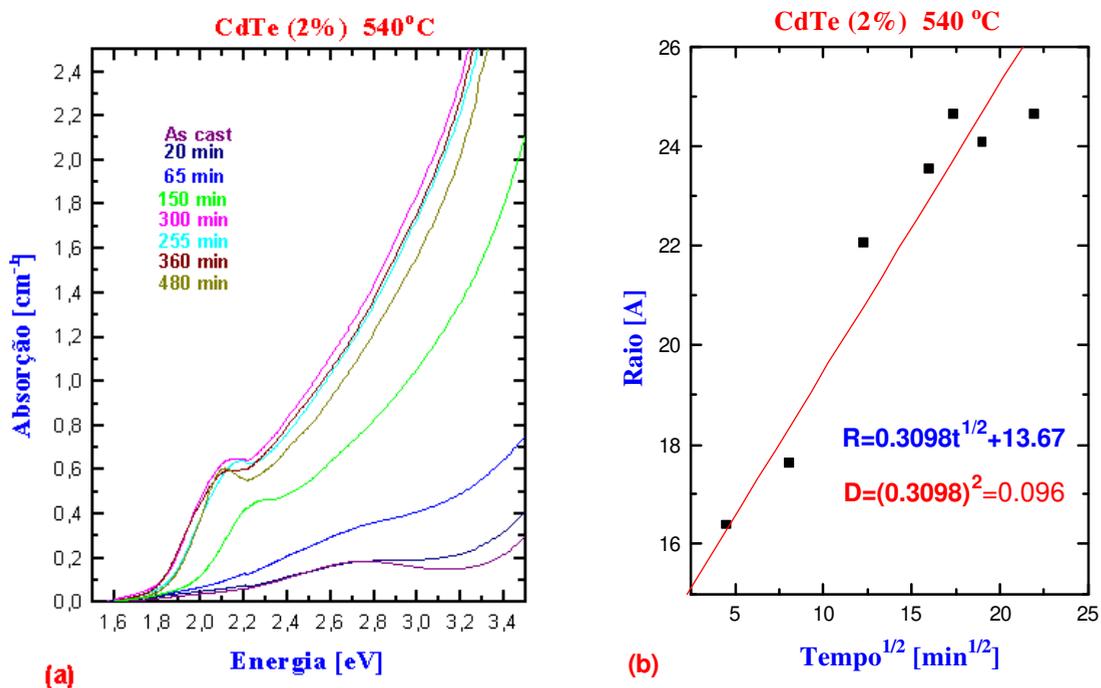
As medidas na região UV-Vis do espectro de absorção são mostradas nos gráficos correspondentes para as diferentes temperaturas de tratamento térmico; conforme aumenta o tempo de tratamento térmico observa-se a formação das bandas de éxcitons e o deslocamento para baixas energias sugerindo o efeito de confinamento quântico; os raios das nanoestruturas são obtidos utilizando os métodos já descritos, no ponto máximo das bandas, ajustando a uma função de distribuição de tamanhos gaussianiana.

Os gráficos dos raios em função do tempo de tratamento térmico são feitos supondo que seguem a lei de crescimento normal, isto é:

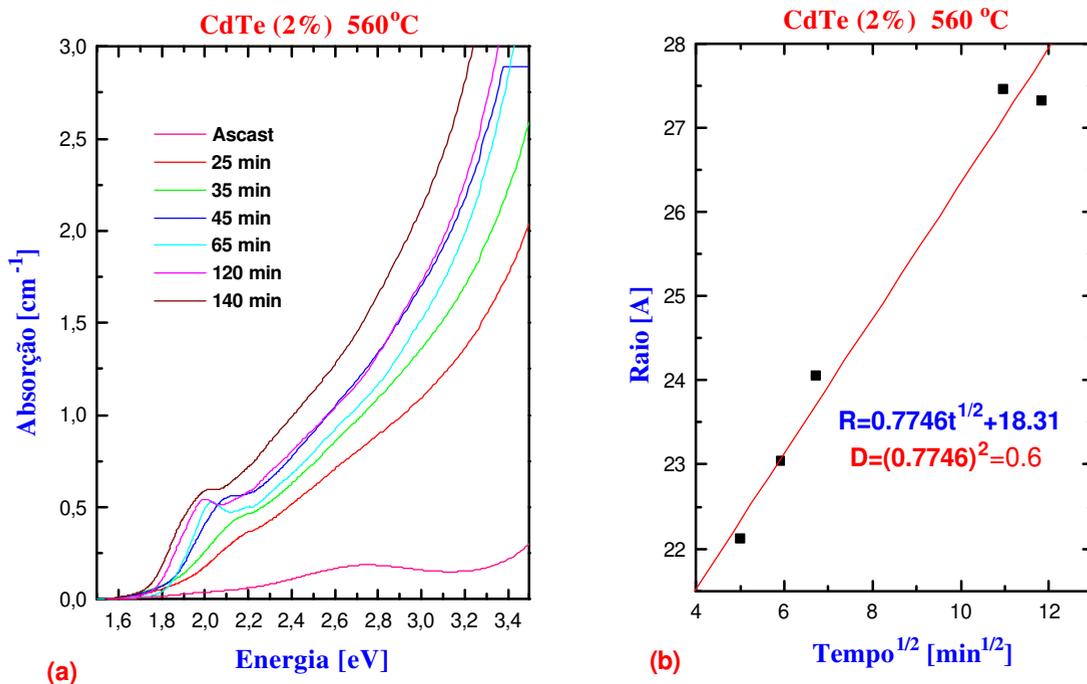
$$r \approx \sqrt{D}(t - t_o)^{1/2}$$

O crescimento dos raios das nanoestruturas são proporcionais à raiz quadrada do tempo, e a constante de proporcionalidade nesta lei é o coeficiente de difusão  $D$ .

Os espectros correspondentes a 540 °C, figuras 3.7.1(a) mostram a evolução das bandas de absorção, nas quais, se observa o deslocamento e crescimento da intensidade das bandas até os 150 minutos de tratamento térmico a partir dela, conforme aumenta o tempo de tratamento térmico posterior vemos que não aumenta substancialmente a intensidade de absorção sugerindo provavelmente vários processos, dificuldade no crescimento devido ao esgotamento dos íons dopantes, começo da coalescência, e ou, novo ordenamento na distribuição de tamanhos. Os raios médios das nanoestruturas são muito próximos, e pequenos, levados a um gráfico, mostrados na figura 3.7.1(b) ao lado, mostram que a evolução do crescimento dos raios se ajustam aproximadamente à lei de crescimento normal clássica, mas sugerindo no final do tratamento térmico alguns desvios da linearidade que estaria relacionado com a entrada no estágio da coalescência.



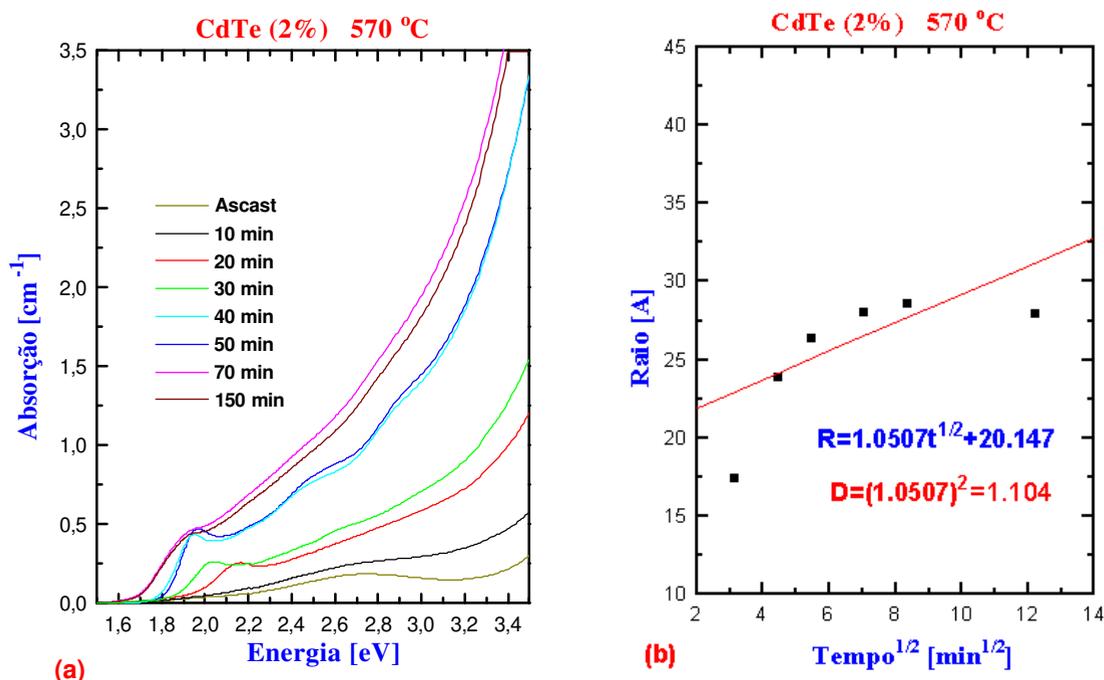
**Figura 3.7.1** (a) Espectros de Absorção com diferentes tempos de tratamento térmico a 540 °C; (b) raios obtidos em função do tempo, segundo a lei de crescimento normal.



**Figura 3.7.2** (a) Espectros de Absorção com diferentes tempos de tratamento térmico a 560 °C; (b) raios obtidos em função do tempo, segundo a lei de crescimento normal.

Os espectros correspondentes a 560 °C, são mostrados na figura 3.7.2(a); devido a que é tratado a uma temperatura 20 °C acima da anterior o comportamento do crescimento é ligeiramente diferente, mostrando que com tempos de tratamento acima de 50 minutos já estão mais definidas as bandas de absorção, mas que em geral são aproximadamente da mesma intensidade. A figura 3.7.2(b) mostra que a evolução dos raios médios calculados dos espectros ajustam melhor à lei de crescimento normal sugerindo que pode ser que alcance o estágio da coalescência com tempos de tratamento térmico mais longos.

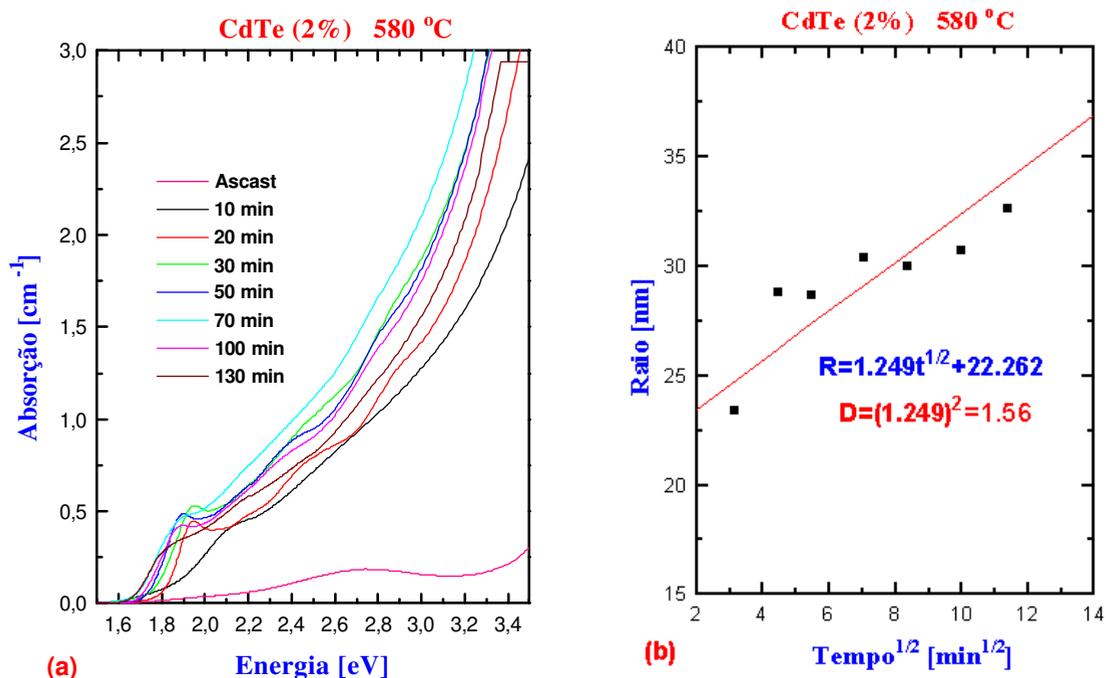
Os espectros correspondentes a 570 °C, figura 3.7.3(a) mostram algumas diferenças importantes; se observam o desenvolvimento de bandas correspondentes a segunda e a terceira transição inter-subbanda dos pares elétron-buraco, para tratamentos térmicos de 10 a 20 minutos sendo ainda pouco intensos, mas, os correspondentes a 30, 40, 50 minutos são mais desenvolvidas, sugerindo que com tratamento térmico direto nesta temperatura é possível desenvolver este tipo de espectros, por outro lado, os que correspondem a 70 e 150 minutos não conseguem desenvolver mais, sugerindo processos mais complexos. Os raios médios calculados para estes espectros evoluem de tamanho quase rapidamente; levados ao gráfico em função do tempo de tratamento térmico, figura 3.7.3(b), mostram que a lei de crescimento normal não é seguida, esta diferença poderia



**Figura 3.7.3** (a) Espectros de Absorção para diferentes tempos de tratamento térmico a 570 °C; (b) raios obtidos em função do tempo, segundo a lei de crescimento normal.

ser explicada, pêlos erros das estimativas teóricas dos raios ou simplesmente não segue esta lei de crescimento; com mais certeza, o que estaria acontecendo é, o que já se observou com SAXS a nucleação e crescimento simultâneo das nanoestruturas, o que leva que, ao estimar os raios médios não se observe o seguimento desta lei de crescimento; se observa grandes desvios. Para propósitos de estimar o coeficiente de difusão, se fez uma grosseira aproximação.

Os espectros correspondentes a 580 °C, figura 3.7.4(a) são muito similares ao anterior, mas que mostram que as bandas de absorção já com poucos tempos de tratamento são desenvolvidos rapidamente, indicando a influência da temperatura neste caso. podemos observar também o desenvolvimento das bandas correspondentes as segundas e terceiras transições dos éxcitons. A conformação das bandas sugere basicamente um comportamento similar aos medidos a 570 °C, dos quais podemos dizer que igualmente estaria acontecendo a nucleação e crescimento simultâneo das nanoestruturas, o mesmo fenômeno já observado por SAXS nesses vidros. Com relação aos raios médios calculados dos espectros, e levados a um gráfico do raios em função dos tempos de tratamento térmico, figura 3.7.4(b) vemos que também não se ajustam muito bem à lei de crescimento normal, sugerindo que talvez os raios médios com tempos de tratamento térmico de 20 minutos para acima, estejam crescendo puramente com um processo de coalescência dominante. Para propósitos de estimar o coeficiente de difusão fizemos também uma aproximação usando esta lei de crescimento.



**Figura 3.7.4** (a) Espectros de Absorção para diferentes tempos de tratamento térmico a 580 °C; (b) raios obtidos em função do tempo, segundo a lei de crescimento normal.

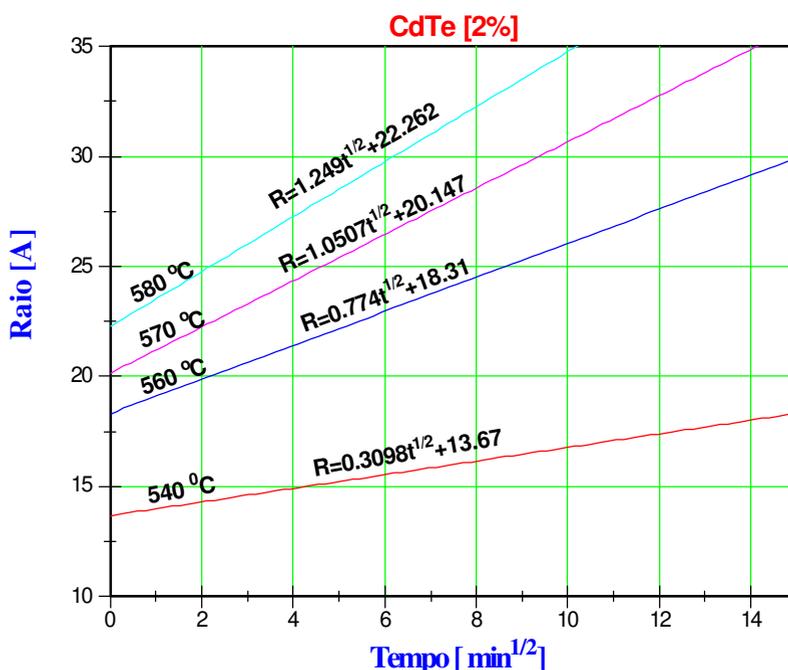
Em geral pode-se dizer, que os raios médios graficados nesta forma mostram que o crescimento das nanoestruturas para as diferentes temperaturas é muito complexo para os diferentes tempos de tratamento térmico, fazendo com que a tendência linear de crescimento seja seguida com muita dificuldade, mas, que é suficiente para estimar os diferentes coeficientes de difusão para cada temperatura. Esses valores estão mostrados nos diferentes gráficos, onde se mostram as curvas produto do ajuste teórico dos dados da função  $r = \sqrt{D} t^{1/2} + r_0$ , sendo que a inclinação de cada reta é justamente o coeficiente de difusão na temperatura de tratamento térmico.

A tabela 3.7.1 mostra as funções obtidas dos ajustes teóricos e os valores dos coeficientes de difusão encontrados para cada temperatura. As funções teóricas encontradas são graficadas na figura 3.7.5. Da tabela observa-se que os valores dos coeficientes de difusão são maiores conforme é maior a temperatura de tratamento térmico, estes resultados são concordantes com o predito pela teoria, já que a maior temperatura se espera maior difusão dos elementos dopantes; por outro lado, o incremento do raio das nanoestruturas indica que a difusão efetivamente atua como um parâmetro importante na velocidade de crescimento.

**Tabela 3.7.1** Valores do Coeficiente de Difusão obtidos para as diferentes temperaturas de tratamento térmico

Temperatura a [t °C]	Função Teórica $r=(Dt)^{1/2}+r_0$	Inclinação (D) <sup>1/2</sup>	Coef. Difusão D[Å <sup>2</sup> /min]	Coef. Difusão D[m <sup>2</sup> /s]
540	$r=0.3098t^{1/2}+13.67$	0.3098	0.0960	$1.60 \times 10^{-23}$
560	$r=0.7740t^{1/2}+18.31$	0.7740	0.6000	$1.00 \times 10^{-22}$
570	$r=1.0507t^{1/2}+20.15$	1.0507	1.0507	$1.84 \times 10^{-22}$
580	$r=1.2490t^{1/2}+22.26$	1.2490	1.2490	$2.60 \times 10^{-22}$

Como as temperaturas de tratamento térmico são muito próximas não se observa grandes diferenças nos valores do coeficiente de difusão, mas as diferenças importantes são em relação aos raios iniciais  $r_0$  de crescimento, sendo menores a 540 °C e maiores a 580 °C. Não podemos confundir estes valores dos raios iniciais como se fossem o tamanho a partir dos quais crescem os nanocristais na temperatura tratada, deve-se entender um radio “fictício” no sentido de que, nessa temperatura, o menor valor obtido do raio deve ser justamente aquele raio inicial calculado.



**Figura 3.7.5** Evolução dos raios das nanoestruturas segundo a lei de crescimento normal clássica. Estão mostrados as funções teóricas obtidas para cada temperatura,

sendo que a inclinação das retas são os coeficientes de difusão  $D$ .

Para poder determinar a Energia de Ativação  $\Delta E_{ac}$  do processo de crescimento utilizamos a conhecida equação:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{ac}}{RT}\right)$$

que relaciona o coeficiente de difusão  $D$  numa temperatura dada com a energia de ativação considerando esta como uma constante no processo de crescimento para um determinado tipo de íon.

Da equação anterior, tomando o logaritmo natural, temos:

$$-\ln\left(\frac{1}{D}\right) = \frac{\Delta E_{ac}}{R} \frac{1}{T} - \ln D_0$$

e levando a um gráfico na forma  $\ln(1/D)$  vs  $(1/T)$  denominado de gráfico de Arrhenius, pode ser feito a estimativa da energia de ativação por difusão.

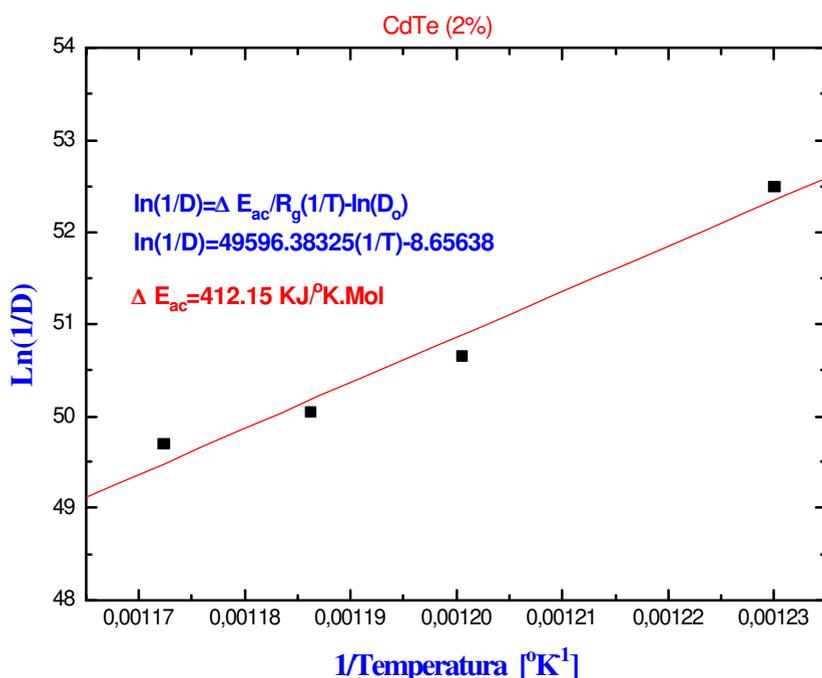
Para o caso de nossos vidros em estudo, na tabela 3.7.2 abaixo, são mostrados os valores necessários para fazer o cálculo correspondente.

**Tabela 3.7.2** Valores da temperatura e coeficiente de difusão para obter a energia de ativação  $\Delta E_{ac}$ , para as diferentes temperaturas de tratamento térmico.

T (°C)	T (K)	D (m <sup>2</sup> /s)	1/T(K)	Ln(D)
540	813	1.600 x 10 <sup>-23</sup>	0.00123	-52.48945
560	833	1.000 x 10 <sup>-22</sup>	0.00120	-50.65687
570	843	1.840 x 10 <sup>-22</sup>	0.00118	-50.04711
580	853	2.600 x 10 <sup>-22</sup>	0.00117	-49.70136

Esses valores levados ao gráfico de Arrhenius, são mostrados na figura 3.7.6, onde observamos que os dados ajustam muito bem à relação linear esperada; da inclinação do ajuste linear, obtemos o valor da energia de ativação do processo de crescimento.

O valor de  $\Delta E_{ac} = 412.15$  kJ/mol encontrado para este tipo de vidros, é único na literatura até o presente. No trabalho de J. Fu et. al.[41], mostram o valor de  $\Delta E_{ac} = 542$  kJ/mol, mas que é encontrado de espectros que não mostram bandas de éxcitons e consideram que o processo de crescimento segue a dependência de  $r \propto (Dt)^{1/3}$ , que é característico de um processo de coalescência. Para a obtenção da energia de ativação utilizaram uma relação de Arrhenius na forma  $\ln(r^3T)$  vs  $(1/T)$ . O valor obtido por esses autores é bastante alto em comparação com os outros tipos de vidros dopados com CdS, CdSe, nas quais seguem a dependência desta lei de crescimento.



**Figura 3.7.6** Estimativa da Energia de Ativação do processo de crescimento das nanoestruturas semicondutoras no vidro dopado com CdTe.

Na coalescência espera-se que a energia de ativação seja maior em comparação com um processo normal de crescimento, devido a que o maior incremento do tamanho das nanoestruturas necessite de maior energia. Justamente, é o que marca a diferença de valor nas duas energias de ativação encontradas. Portanto podemos dizer, que o valor encontrado pode ser considerado uma energia de ativação do crescimento normal, e o encontrado por J. Fu et. al[41] a energia de ativação da coalescência.

Em matrizes onde o formador de rede vítrea é o  $\text{SiO}_2$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$  similar ao nosso; mostra a diferença que, para o caso da dopagem de vidros com CdTe, o maior valor da energia de ativação, fazendo com que seja muito difícil o crescimento “ordenado” das nanoestruturas (a diferença talvez de outras matrizes com diferentes formadores de rede vítrea) o que nos leva a procurar métodos diferenciados de crescimento, como é o que já estudamos mediante tratamentos térmicos duplos, onde se observa uma maior definição das bandas de absorção e fotoluminescência.

Finalmente, não podemos dizer se o mesmo valor ou próximo da energia de ativação serão obtidos num outro tipo de matriz vítrea, temos que lembrar que a influência da matriz no crescimento das nanoestruturas é decisivo, tanto para a velocidade de crescimento como para a quantidade de dopantes que possamos colocar nela. Cada matriz vítrea utilizada deve fazer que o comportamento termodinâmico do sistema seja diferenciado.

## 3.8 Matriz Vítrea com Estequiometria Ternária de $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ .

### 3.8.1 Introdução

A pesquisa de nanoestruturas semicondutoras em coloides e em vidros tornou-se de enorme importância e de grande interesse nos últimos 10 anos[29]. Nanoestruturas do tipo quantum dots diferem de fios quânticos e quantum well, pois apresentam confinamento quântico em três dimensões.

Recentemente, um novo progresso ocorreu em materiais coloidais, mostrando a possibilidade de se sintetizar estruturas internamente aos quantum dots. Esta estrutura denominada de quantum dots estrutural apresenta uma capa ou camada, na forma de um sandwich, que as vezes apresenta-se na forma de uma estrutura de quantum well[42,43].

Demonstraram-se que o ZnSe conseguiu crescer na superfície do CdSe (e vice versa) em um meio de micela invertida[42,44]. Hoener et al demonstrou estruturas na forma de camadas de CdSe-ZnSe[45]. Zhou et al sintetizou nanoestruturas de CdS/PbS[46].

Pesquisadores na Alemanha conseguiram sintetizar e caracterizar coloides com núcleos em camadas do tipo CdS/HgS para formar um quantum well internamente a um quantum dot ou como se denominou quantum dot quantum well[43,47]. Seus estudos sistemáticos nos quantum dots quantum well de CdS/HgS/CdS abriu um campo extremamente interessante na engenharia em escala de nanômetros de quantum dots.

Vidros são os mais importantes e básicos materiais para dispositivos ópticos utilizados em comunicações ópticas, como fibras ópticas, guias de onda, filtros, etc. as estruturas mencionadas acima foram todas sintetizadas em coloides. Isto ainda não foi demonstrado na literatura. A dificuldade de sintetizar estruturas deste tipo em vidros deve-se ao fato de não se poder adicionar gradualmente novas fontes de semicondutores durante o processo de crescimento, como ocorre nos coloides.

Nos vidros, a fonte de semicondutores é introduzida dentro da matriz vítrea durante o processo de fundição e não se pode adicionar uma fonte extra. Entretanto, mostraremos neste capítulo, evidências da existência da possibilidade para sintetizar estruturas mencionadas acima na matriz vítrea por um processo de tratamento térmico duplo.

### 3.8.2 Síntese de Nanoestruturas do Tipo $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ com Dupla Camada

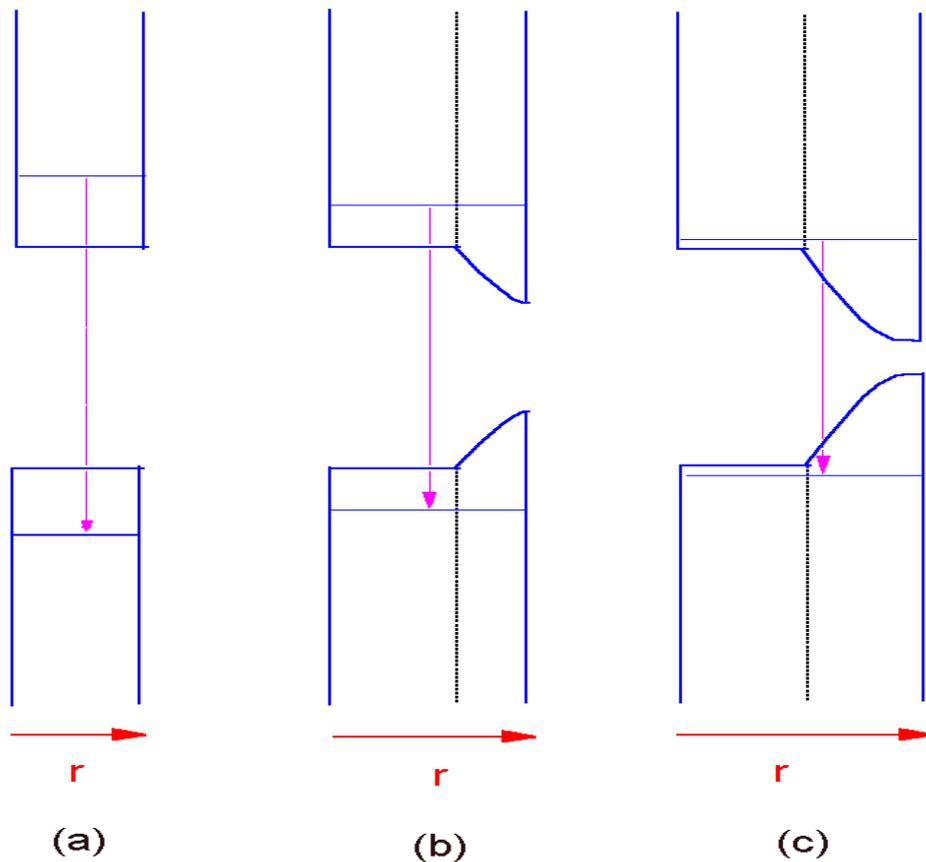
Nesta seção, apresentaremos a síntese de nanoestruturas baseadas em  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$  mas com dupla camada, as evidências da formação de camadas duplas serão mostrados linhas abaixo. Este material com esta nova nanoestrutura deverá ter seu campo de

aplicação em dispositivos ópticos não lineares, onde tanto o tamanho das nanoestruturas como a posição da transição devem ser controladas.

A primeira camada é formada por estequiometria  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$  rica em enxofre, a qual foi sintetizada por tratamento térmico a baixa temperatura. A segunda camada é formada por uma liga de  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$  rica em Te produzida a uma maior temperatura do que a anterior. Controlando o tempo de tratamento térmico, podemos eliminar defeitos superficiais (“traps”) e controlar o tamanho das nanoestruturas.

A matriz contendo estequiometria  $\text{CdTe}_{0,4}\text{S}_{0,6}$  após processo de quenching “as cast” sofreu tratamento em duas diferentes temperaturas com objetivos de crescimento das nanoestruturas semicondutoras com duas camadas com diferentes estequiometrias.

O primeiro tratamento térmico foi escolhido a uma temperatura relativamente baixa com um tempo longo. Isto foi para assegurar uma suficiente nucleação e o segundo tratamento térmico com uma outra camada (rica em Te) que se adiciona a primeira como está ilustrado de maneira esquemática na figura 3.8.1 b.



**Figura 3.8.1** Diagrama de energia esquemático para nanoestruturas semicondutoras do tipo  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$  (a) Somente com o primeiro tratamento térmico, (b) segundo tratamento térmico curto e (c) longo tempo de tratamento térmico.

Quando o crescimento das nanoestruturas tem seu procedimento haverá cada vez mais com o transcorrer do tempo uma deficiência de S. Portanto, a razão entre S e Te decrescerá com o transcorrer do tempo do segundo tratamento térmico. Isto está ilustrado de maneira esquemática na figura 3.8.1c.

A dilatação deste sistema vítreo está ilustrada na figura 3.3.3 da seção 3.3. Como observamos, a dilatação de sistemas com nanoestruturas do tipo  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$  é sempre negativa. A matriz vítrea contrai, expandindo lentamente. A divisão de temperatura, onde a dilatação for igual à contração final, ocorre em  $515^\circ\text{C}$ . O processo de difusão das fontes semicondutoras é lenta neste ponto e é mais rápida acima desta temperatura.

O primeiro tratamento térmico geralmente é escolhido antes desta temperatura e o segundo é escolhido acima. Escolhemos o primeiro tratamento térmico em  $490^\circ\text{C}$  durante um intervalo de tempo longo. Isto é para assegurar uma nucleação homogênea com uma lenta cristalização na parte central ou núcleo das nanoestruturas. O processo de crescimento é puramente por difusão na matriz vítrea.

Existem dois possíveis resultados para tal fonte ternária. Um é para formar estequiometrias ternárias do tipo  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$  onde a estequiometria depende tanto da composição inicial da fonte do semiconductor quanto da difusão destes na matriz vítrea. O outro é para formar CdTe, CdS e algum sítio ternário. No último caso, deveríamos observar dois picos no espectro de luminescência. Entretanto, não observamos tal fato. Portanto, o produto do segundo caso deve ser desprezado em nosso caso. Como o enxofre S é mais rápido do que o Te, a velocidade de difusão do S é então mais rápida do que a do Te a baixas temperaturas. As nanoestruturas formadas com a estequiometria  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$  no núcleo é esperado apresentar estequiometrias com maior concentração de S ( $x < 0,4$ ).

O segundo tratamento térmico foi escolhido a  $540^\circ\text{C}$ , que é mais alto tanto do soft point e da região de temperatura onde o Te e o S é esperado apresentarem difusões comparáveis e a estequiometria real estaria próxima de  $\text{CdTe}_{0,4}\text{S}_{0,6}$ . Durante o segundo tratamento térmico, uma camada mais rica em Te deve ser esperado ser formada na superfície da camada interna mais rica em S. A barreira de potencial de tal nanoestrutura ou quantum dot está esquematicamente ilustrada na figura 3.8.1.

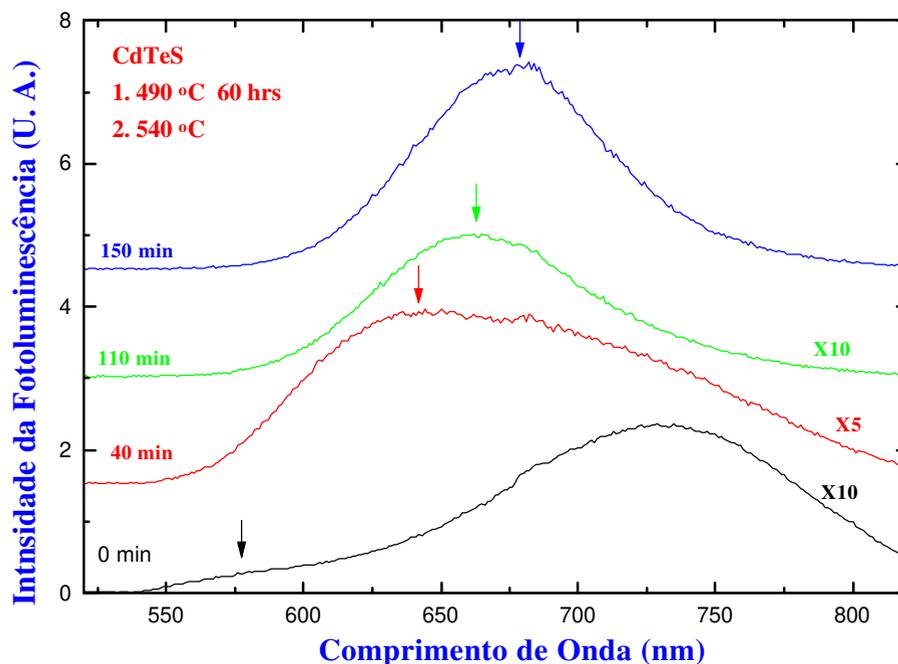
Sintetizamos então dois grupos de amostras com duplos tratamentos térmicos com a mesma amostra “as cast”. O primeiro grupo foi primeiramente tratado a  $490^\circ\text{C}$  durante 60 horas e novamente tratado em  $540^\circ\text{C}$  de zero à 150 minutos. O espectro de fotoluminescência está mostrado na figura 3.8.2. A curva inferior marcada com “0 minuto” recebeu somente o primeiro tratamento térmico. Podemos notar que a principal contribuição que se observa pela fotoluminescência é devido à presença de transições devido aos “traps”. A transição banda a banda neste caso é muito fraca. Isto sugere que o núcleo rico em S é muito pequeno e um longo tempo para o primeiro tratamento térmico deve ser necessário para crescer este núcleo sem “traps”.

A curva para o segundo tratamento térmico com 40 minutos mostra ainda fracas contribuições dos “traps”. Isto significa que o primeiro tratamento térmico somente serve como um estágio de nucleação sem a presença de crescimento das nanoestruturas. Para as amostras tratadas acima de 110 minutos, desaparecem as contribuições devido aos “traps”; as setas foram utilizadas para marcar as transições banda a banda.

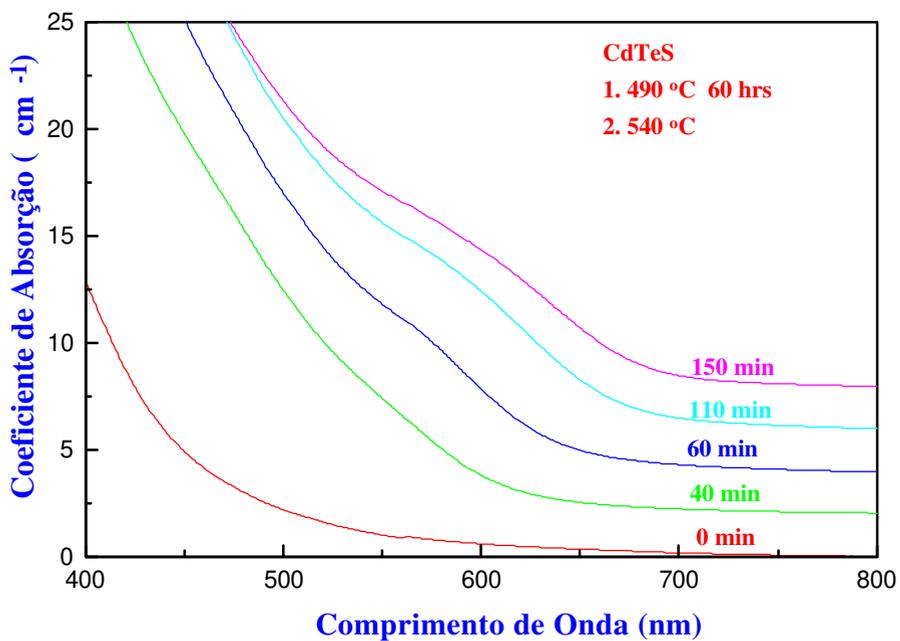
Como resultado inicial deste estudo, podemos inferir que as amostras do primeiro grupo mostram somente nanoestruturas com uma única camada. Os resultados para os grupos com o primeiro tratamento térmico menores do que 60 horas são semelhantes ao da figura 3.8.2.

A figura 3.8.3 mostra o espectro de absorção das amostras mencionadas acima. Todas as curvas exceto a com menor tempo de tratamento térmico sofreram processo de deslocamento para o vermelho ou “red shift”. As transições 1S à 1S são todas largas. Este caráter largo são atribuídos a presença de uma grande dispersão de tamanhos das nanoestruturas. Esta deve ser melhorada se realizarmos uma detalhada pesquisa como a relacionada com a matriz adequada e a melhor temperatura de tratamento térmico, que não será discutido aqui.

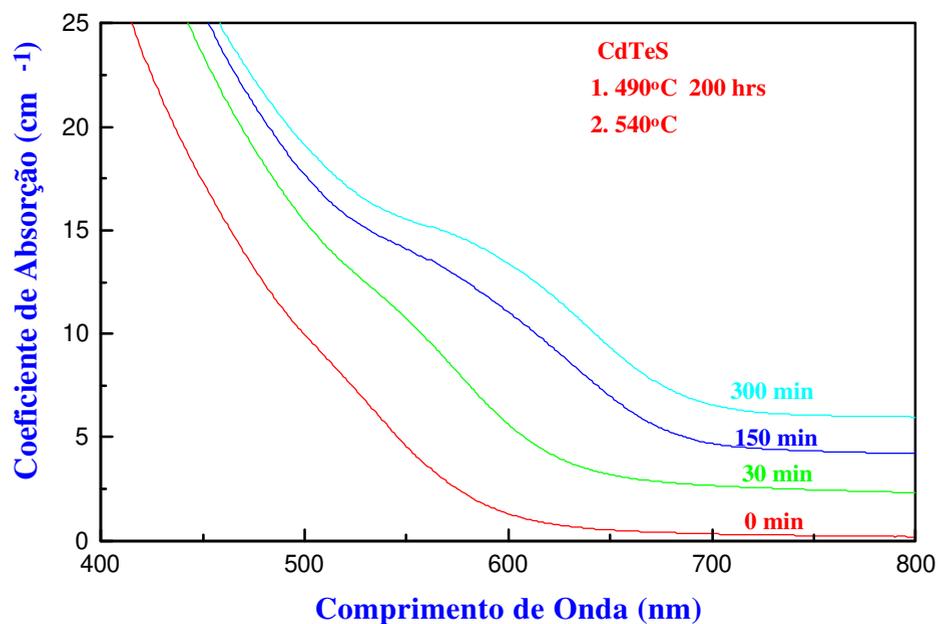
Como foi mencionado, um longo tempo para o primeiro tratamento térmico deverá ser necessário para assegurar um crescimento suficiente para que o núcleo apresente maior concentração de S.



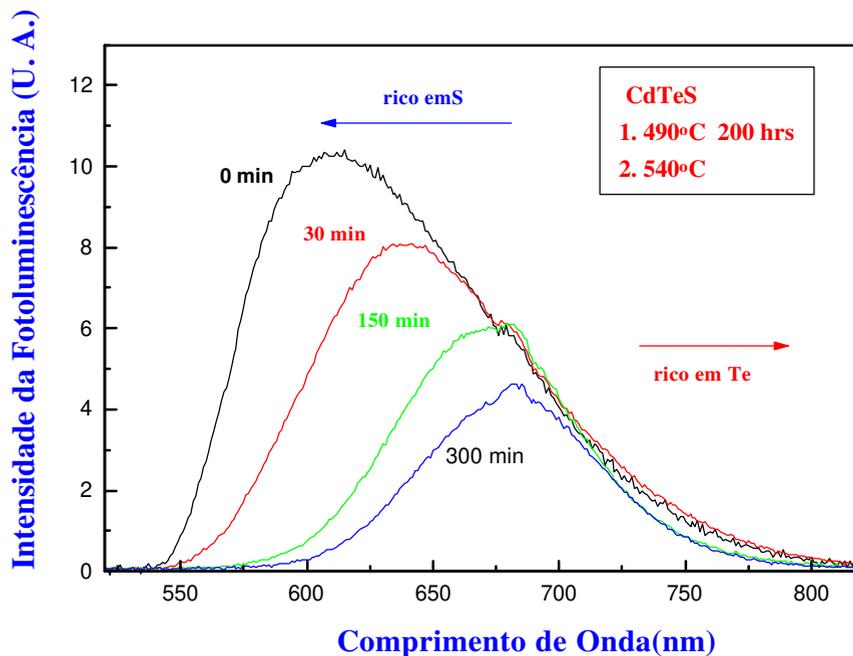
**Figura 3.8.2** Espectro de fotoluminescência de quantum dots com dupla camada tratados termicamente à 490 ° C durante 60 horas e à 540 ° C durante 0 à 150 minutos.



**Figura 3.8.3** Espectro de absorção de quantum dots com dupla camada tratados à 490 ° C durante 60 horas e à 540 ° C durante 0 a 150 minutos



**Figura 3.8.4** Espectro de absorção de quantum dots com dupla camada tratados à 490 ° C durante 200 horas e à 540 ° C durante 0 a 300 minutos



**Figura 3.8.5** Espectro de fotoluminescência de quantum dots com dupla camada tratados termicamente à  $490^{\circ}\text{C}$  durante 60 horas e à  $540^{\circ}\text{C}$  durante 0 à 300 minutos.

A figura 3.8.4 mostra o espectro de absorção para o segundo grupo de amostras. As curvas, exceto a menor foram todas deslocadas verticalmente para maior clareza.

Comparando com as do primeiro grupo, a amostra com um único tratamento térmico (0 minutos) apresentou “red shift” mais pronunciável do que o da figura 3.8.3.

O segundo grupo de amostras foi tratado primeiramente à  $490^{\circ}\text{C}$  durante 200 horas com o segundo tratamento realizado à  $540^{\circ}\text{C}$  de zero à 300 minutos. O espectro de fotoluminescência está ilustrado na figura 3.8.5. Comparando este com o do primeiro grupo, a curva com somente o primeiro tratamento térmico não mostra a presença de “traps”.

Também podemos notar uma grande mudança tanto nas bandas fornecidas pela fotoluminescência como nas intensidades quando aumentamos o segundo tempo de tratamento térmico. Isto é devido ao aumento do raio das nanoestruturas e à composição do Te.

O aumento da composição de Te foi verificado pelo decréscimo da eficiência da fotoluminescência. A eficiência da fotoluminescência não varia com o tempo se a estequiometria também não varia[43].

Em nosso caso, a concentração total de S é constante. Como a fonte de S foi utilizada para o primeiro crescimento do núcleo, haverá menos S do que Te na matriz vítrea durante o segundo tratamento térmico. Quanto maior for o tempo do segundo tratamento térmico, menor será a quantidade de S (ou maior a de Te) disponível na matriz vítrea. Isto é a causa do gradual decréscimo da intensidade da fotoluminescência.

# CAPÍTULO 4

## 4. Conclusões.

### 4.1 Introdução

A análise dos resultados obtidos do estudo do controle do crescimento de nanoestruturas semicondutoras do tipo CdTe e  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$  em matrizes vítreas borosilicatos levando em conta as diversas caracterizações realizadas, permite-se apresentar os seguintes agrupamentos de conclusões:

### 4.2 Preparação das Amostras Vítreas

Encontrou-se que diversos parâmetros experimentais influenciam o processamento objetivando fixar os compostos semicondutores na matriz vítrea. Dentre vários, podemos destacar que somente com taxas de aquecimento iniciais rápidas da ordem de 100 °C/min, conseguiu-se fixar tanto o CdTe quanto ligas ternárias do tipo  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$  na rede vítrea. Atmosferas extremamente redutoras também foi outro fator que influenciou fortemente este processo, pois quaisquer traços de oxigênio no sistema, durante o processo de fusão produzia-se a oxidação tanto do Te, como a redução do CdO.

Os vidros produzidos com a agitação do cadinho durante o processamento de fusão pelo método do cadinho acelerado, apresentaram homogeneidades extremamente elevadas, livres de cordas e também bolhas.

### 4.3 Medidas Térmicas

Pela análise térmica diferencial, encontrou-se que os vidros do presente trabalho de tese apresentaram termogramas extremamente lisos, livres de picos pronunciados indicativo de que os mesmos devem apresentar facilidades com relação ao puxamento de fibras ópticas. Através deste método foram encontrados três picos exotérmicos, pouco pronunciados. O primeiro pico na temperatura de 580 °C é indicativo do crescimento dos quantum dots na matriz vítrea. O pico exotérmico situado em torno de 830 °C é indicativo de cristalização da matriz vítrea e o pico intermediário situado em torno de 650 °C não se conseguiu até o presente momento sua caracterização. A temperatura de transição vítrea encontrada por esta técnica situou-se em torno de 460 °C.

A dilatometria com vidros com ligas binárias do tipo CdTe apresentou temperatura de transição vítrea em torno de 450 °C e temperatura de amolecimento em torno de 490

°C; por sua vez, vidros dopados com estequiometria ternária do tipo  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$  apresentou curva dilatométrica muito semelhante com o intrigante fato de que o vidro sofreu processo de encolhimento em toda a faixa de temperatura estudada.

#### 4.4 Espalhamento de Raio-X de Baixo Ângulo (SAXS)

Para matrizes vítreas dopadas com estequiometria ternária do tipo  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ , encontrou-se que quanto maior for a concentração de enxofre, maior o raio das nanoestruturas, entretanto maior é a dispersão de tamanho dos mesmos.

Uma possível explicação para este fato seria que durante o processo de crescimento destas nanoestruturas estaria ocorrendo simultaneamente a nucleação, gerando o crescimento de novas nanoestruturas.

Para a eliminação deste sério problema, uma possibilidade seria utilizar tratamentos térmicos duplos, inicialmente durante longos tempos à temperaturas acima da temperatura de transição vítrea da matriz, mas abaixo do ponto de amolecimento da mesma; o segundo deveria ser durante tempos relativamente curtos à temperaturas acima do ponto de amolecimento.

Este fato está relacionado com a superposição da temperatura de nucleação máxima e a temperatura de crescimento máxima. Estabeleceu-se a hipótese de que com tratamentos térmicos duplos, um a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea durante um longo intervalo de tempo seguido por outro acima da temperatura de amolecimento da matriz vítrea durante um curto intervalo de tempo, poderia solucionar este sério problema.

Fato muito semelhante foi encontrado com nanoestruturas com estequiometria binária ou seja  $\text{CdTe}$ . Conseguiu-se por intermédio desta técnica conhecer o tamanho das nanoestruturas e sua evolução com o tempo, sendo encontrado que a mesma apresentava comportamento linear e que o número de nanoestruturas em função do tempo aumentava para a seguir após um determinado intervalo de tratamento térmico saturar. O número de nanoestruturas diminuía com o transcorrer do tempo de tratamento térmico, indicativo de que o estágio de coalescência estava operando. Entretanto, a dispersão de tamanho aparentemente era larga, necessitando também de tratamentos térmicos duplos, semelhantes aqueles descritos acima.

#### 4.5 Espectroscopia de Absorção de Raio-X (XAFS)

Vidros dopados com estequiometria ternária, apresentaram estrutura do tipo hexagonal, semelhante ao que na literatura se denomina estrutura Wurtzite. Não foi possível com esta técnica distinguir se a estrutura dos quantum dots foi cúbica ou hexagonal. Fato interessante a mencionar é que no estado “bulk” a estequiometria binária sempre apresenta estrutura cúbica do tipo “zincblenda”, enquanto que dependendo da

estequiometria para ligas ternárias, pode ser wurtzite ou mesmo cúbica. Será necessário fazer o uso da microscopia eletrônica de alta resolução para solucionar esta dicotomia.

#### **4.6 Espectroscopia de Absorção e Fotoluminescência.**

Para o caso de vidros comerciais, encontrou-se pela espectroscopia de absorção a presença de bandas de absorção na faixa de 800-1400 nm para vidros comerciais da Corning, enquanto que para vidros da Schott não se encontrou a presença destas bandas. Por outro lado, pela espectroscopia de luminescência, ambos os vidros apresentaram extensas bandas de emissão na faixa de 600-1100 nm, indicativo da presença de defeitos que na literatura denomina-se de “traps”.

Para vidros dopadas com estequiometria binária, ou seja com CdTe, encontrou-se inicialmente que pelo controle da concentração dos dopantes CdO e Te, poderia eliminar a presença de traps, com somente um único tratamento térmico. Por outro lado, com tratamentos térmicos duplos, conseguiu-se eliminar a presença destes defeitos superficiais além de estreitar quantitativamente a dispersão de tamanho das nanoestruturas semicondutoras de CdTe, ilustrando o sucesso da hipótese de tratamentos térmicos duplos, mencionados acima.

Para o caso de amostras com estequiometria ternária, não se conseguiu obter diminuição da dispersão de tamanho, entretanto, conseguiu-se produzir nanoestruturas com duplas camadas com grande potencialidade para serem aplicadas no campo dos dispositivos ópticos.

#### **4.7 Sugestões para trabalhos Futuros**

Deste trabalho de tese, são as seguintes as linhas de pesquisa que poderão futuramente serem atacadas com grandes possibilidades de sucesso; incidir principalmente, na necessidade de produzir vidros com maiores quantidades de dopantes, para obter maior concentração de nanoestruturas semicondutoras, levando portanto, ao melhoramento das propriedades ópticas não lineares.

- Fabricação e caracterização de nanoestruturas semicondutoras do tipo CdTe em matrizes vítreas com altas solubilidades para este composto semicondutor, como poderia ser o caso de matrizes de vidros fosfatos.
- Fabricação e caracterização de nanoestruturas semicondutoras do tipo  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$  em matrizes vítreas que apresentem altas solubilidades para estes compostos semicondutoras como deverá ser o caso de matrizes de vidros fosfatos.
- Fabricação e caracterização de nanoestruturas semicondutoras dos dois tipos mencionados acima, encapadas com camadas metálicas (como ouro, prata ou mesmo cobre) em matrizes vítreas fosfatos, com objetivos de se estudar efeitos de melhoramentos das propriedades ópticas não lineares.

- Caracterização das nanoestruturas mencionadas acima, fazendo uso da microscopia eletrônica de alta resolução (HREM), para verificação de defeitos estruturais destas nanoestruturas.
- Fabricação e caracterização de nanoestruturas semicondutoras do tipo do PbTe em matrizes vítreas fosfatos, objetivando produzir transições excitônicas na faixa de 1100 a 1800 nm, para aplicações no campo das telecomunicações.
- Aprofundar os estudos de nucleação e crescimento, quantificando os parâmetros termodinâmicos e as leis que seguem esses processos.

# CAPÍTULO 5

## APÊNDICES

### 5.1 A Técnica de S.A.X.S

O Espalhamento de Raios X de baixos ângulos, está relacionado com o espalhamento coerente de raios X em ângulos pequenos abaixo de poucos graus de  $2\theta$ . Este espalhamento é basicamente de dois tipos:

-Descontínuo; quando o espalhamento é favorecido em ângulos específicos (pequenos ângulos de difração), e é devido aos espaçamentos grandes da rede cristalina na amostra.

-Contínuo; quando a intensidade de espalhamento dos raios X, muda monotonicamente em função do ângulo. O contínuo espalhamento de raios X em baixos ângulos, permite a interação com regiões heterogêneas (partículas pequenas), nas quais, a densidade eletrônica é diferente das regiões que envolvem esta, e que estão distribuídas mais o menos aleatoriamente no material. Esta interação continua independe da estrutura interna da amostra, mas, é fortemente dependente do tamanho e forma das partículas.

Então, a razão principal das medidas de espalhamento de raios X em ângulos pequenos, é determinar a distribuição angular da intensidade espalhada e partindo desta, achar a distribuição de tamanhos das partículas no meio, portanto, é necessário usar métodos apropriados de análise dos dados que proporcionam informações dos parâmetros tais como o tamanho, a forma, orientação e homogeneidades das partículas.

A teoria básica do SAXS utilizada para um meio (matriz) que contem partículas pequenas distribuídas aleatoriamente, como é o caso das nanoestruturas semicondutoras em vidros, a intensidade de espalhamento  $I(\mathbf{q})$  destas partículas, com uma distribuição de tamanhos única, que apresentam ser da mesma forma e dispersadas aleatoriamente na matriz vítrea é expressada pela equação integral:

$$I(q) = \int_0^{\infty} N(R) R^6 I_0(q, R) dR \quad (5.1.1)$$

- $I_0(q, R)$ , representa o fator de forma normalizado de uma única partícula com raio característico  $R$ .
- $N(R)$ , é a função de distribuição de tamanhos.
- $q$ , é a magnitude do vetor de espalhamento  $\mathbf{q}$ , que dá o espalhamento do raio-X de comprimento de onda  $\lambda$  em ângulos  $\theta$ , e é expressada pela relação:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}\theta \quad (5.1.2)$$

Se constrói a curva da intensidade de espalhamento em função de  $q$ . Pode existir espalhamento gerado pelo ruído do sinal da intensidade que introduz erros nas medidas, mas estas podem ser eliminadas fazendo uma estimativa e subtraindo do sinal da intensidade. A subtração não adicionará significativos erros na curva de espalhamento, exceto nas regiões para valores muito pequenos de  $q$ , onde o espalhamento é fortemente incrementado, mas, para valores muito grandes de  $q$ , o espalhamento é relativamente pequeno.

### 5.1.1 Tratamento dos Dados Experimentais das Curvas de SAXS.

Para um melhor entendimento do tratamento dos dados experimentais das medições SAXS, ver as referências [16, 48, 49, 50, 51].

#### Aproximação de Guinier:

Para um conjunto de partículas pequenas, de forma esférica e do mesmo tipo, distribuídas aleatoriamente num meio, a equação geral da intensidade  $I(q)$  expressada na forma integral, pode ser escrita aproximadamente na forma:

$$I(q) = I_e (\Delta\rho)^2 N_p v^2 \exp\left(-\frac{1}{3} R_G^2 (q)^2\right) \quad (5.1.3)$$

onde:

- $I_e$ , é a intensidade espalhada por um elétron.
- $\Delta\rho = \rho - \rho'$ , é a diferença da densidade eletrônica das nanoestruturas à densidade eletrônica no meio (matriz vítrea).
- $N_p$ , é o número médio de partículas por unidade de volume.
- $v$ , é o volume das partículas dispersas no meio.
- $R_G$ , é o raio de giração eletrônico.

A forma da curva de espalhamento é governado pelo parâmetro  $R_G$  denominado “Raio de Giro Eletrônico” da partícula e que é definido de maneira similar ao raio de giro em Mecânica Clássica. Este raio de giro vem a ser a Raiz Quadrática Média (RQM) da soma das distâncias dos elétrons espalhados ao centro da densidade eletrônica no caso das partículas serem homogêneas e o centro de massa está coincidente com o centro da densidade eletrônica no caso de partículas esféricas.

Construi-se o gráfico de:  $\ln I(q)$  Vs.  $q^2$ , dando a relação linear da forma:

$$\ln I(q) = -\frac{4\pi^2 R_G^2}{3} q^2 + \ln(I_e (\Delta\rho)^2 N_p v^2) \quad (5.1.4)$$

A inclinação da reta é proporcional ao valor de  $-R_G^2$ ; o valor extrapolado para a intensidade zero  $I(0)$ , para quando  $q \rightarrow 0$  obtido do mesmo gráfico linear é proporcional a:

$$I(0) = I_e (\Delta\rho)^2 N_p v^2 \quad (5.1.5)$$

de maneira equivalente, a inclinação da reta é a primeira derivada, portanto, o raio de giro eletrônico, pode ser também expressado pela relação:

$$\langle R_G \rangle = 3^{1/3} \left[ -\lim_{q \rightarrow 0} \frac{d(\ln I(q))}{d(q^2)} \right]^{1/2} \quad (5.1.6)$$

### 5.1.2 Lei de Porod

Para grandes valores do vetor de espalhamento  $q$ , a intensidade é assintótica, quer dizer, experimentalmente notamos que a intensidade de espalhamento é muito pequena e tende a zero conforme aumenta o valor de  $q$ , então, deve satisfazer a uma função que tenha um comportamento similar nessa região, portanto, Porod sugere uma função do tipo:

$$I(q) = \frac{A}{q^4} + B \quad (5.1.7)$$

O valor de  $A$ , é proporcional à superfície interna do cristal e  $B$ , o “background” devido ao vidro; este é subtraído dos dados experimentais para introduzir somente o espalhamento devido as nanoestruturas semicondutoras.

Um conjunto de parâmetros médios são obtidos experimentalmente das curvas SAXS; estes podem ser os seguintes:

A dimensão da esfera:

$$\langle D \rangle = \left( \frac{4}{\pi} \int_0^\infty s^2 I(s) ds \right) \frac{1}{K_p} \quad \text{onde: } K_p = \lim_{s \rightarrow \infty} I(s) s^4 \quad (5.1.8)$$

O volume da esfera:

$$\langle V \rangle = \frac{2\pi^2 I(0)}{\int_0^\infty s^2 I(s) ds} \quad (5.1.9a)$$

O raio de Guinier:

$$\langle R_G \rangle = 3^{1/2} \left[ - \lim_{q \rightarrow 0} \frac{d(\ln I(q))}{d(q^2)} \right]^{1/2} \quad (5.1.9b)$$

As duas primeiras equações são chamadas lei de Porod, e a última é denominada lei de Guinier.

No tratamento dos dados, o raio de giração e a intensidade  $I(0)$ , podem ser obtidos extrapolando para  $q \rightarrow 0$  na curva de Guinier  $\ln I(q)$  vs.  $q^2$ ; o parâmetro  $K_p$ , é determinado extrapolando para o valor de  $q \rightarrow \infty$  na curva de Porod  $I(q)q^4$  vs  $q^4$ ; mas, quando a amostra é constituída por duas fases com flutuações de curto alcance na densidade eletrônica, a curva de Porod pode ser construída, ela nos dá um comportamento linear assintótico para valores de  $q$  muito grandes e tem a forma:

$$I(q)q^4 = K_p + C_l q^4 \quad (q \rightarrow \infty) \quad (5.1.10)$$

Para o caso que nos interessa, as nanoestruturas no meio da matriz vítrea, esta relação dá além do parâmetro  $K_p$ , uma estimativa do valor  $C_l$  produzido pelas flutuações de curto alcance da matriz vítrea.

### 5.1.3 Obtenção da Função de Distribuição de Tamanhos.

Pode-se definir uma Função  $N(R)$  de distribuição de tamanhos para um sistema de partículas esféricas, tal que  $N(R)dR$  é a fração de partículas com raios entre  $R$  e  $R+dR$  e que cumpre a relação de normalização:

$$\int N(R)dR = 1. \quad (5.1.11)$$

A forma de  $N(R)$ , não precisa ser especificada, (pode ser escolhida uma função qualquer adequada); portanto, temos uma relação geral que é o momento  $n$ -ésimo de  $R$  expressado por:

$$\langle R^n \rangle = \int_0^{\infty} R^n N(R)dR \quad (5.1.12)$$

Por sua vez, os diferentes raios característicos que dão o tratamento dos dados das curvas SAXS, estão relacionados aos raios médios das esferas com os  $n$ -ésimos momentos de  $R$ , pelas seguintes relações:

$$\begin{aligned}
R_p &= \frac{2}{3} \langle D \rangle = \frac{\langle R^4 \rangle}{\langle R^3 \rangle} \\
R_V &= \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \langle V \rangle = \left[ \frac{\langle R^6 \rangle}{\langle R^3 \rangle} \right]^{1/3} \\
R_G &= \left( \frac{5}{3} \right)^{1/2} \langle R_G \rangle = \left[ \frac{\langle R^8 \rangle}{\langle R^6 \rangle} \right]^{1/2}
\end{aligned} \tag{5.1.13}$$

Notar que estas equações relacionam os diferentes valores médios (valores característicos achados das curvas SAXS) a os diferentes raios médios das esferas e que podem ser obtidas também a partir dos diferentes momentos  $n$ -ésimos de  $R$ , que não necessariamente podem ser calculados; por outro lado, devemos notar que estas relações são válidas independentemente da forma que possa ter a função de distribuição  $N(R)$  e que não necessariamente pode ser especificada.

Escolhemos a função de distribuição Log-normal que tem somente dois parâmetros, o desvio padrão geométrico  $\sigma$  e o raio geométrico meio  $\mu$ , onde a forma desta função de distribuição é:

$$N(R) = \left( \frac{1}{R} \sqrt{2\pi} \ln \sigma \right) \exp - \left( \frac{(\ln R - \ln \mu)^2}{2 \ln^2 \sigma} \right) \tag{5.1.14}$$

Esta é uma função adequadamente utilizada para a descrição dos tamanhos das partículas no tratamento de dados das curvas do SAXS. A escolha desta função se justifica pela sua ampla utilização na descrição da distribuição de tamanhos das medidas SAXS na literatura. Para poder relacionar os parâmetros da função de distribuição log-normal com os parâmetros de SAXS, trocamos esta função de  $N(R)$  na equação do momento  $n$ -ésimo de  $R$  já mostrada. O resultado é:

$$\langle R^n \rangle = \int_0^{\infty} R^n \left( \frac{1}{R \sqrt{2\pi} \ln \sigma} \right) \exp - \left( \frac{(\ln R - \ln \mu)^2}{2 \ln^2 \sigma} \right) dR \tag{5.1.15}$$

Solucionando desta integral podemos obter para o  $n$ -ésimo momento de  $R$ , o resultado:

$$\langle R^n \rangle = \exp \frac{1}{2} \left[ 2n \ln \mu + n^2 \ln^2 \sigma \right] \tag{5.1.16}$$

Seguidamente, podemos então fazer, a razão do  $n$ -ésimo momento de  $R$  ao  $k$ -ésimo momento de  $R$ :

$$\frac{\langle R^n \rangle}{\langle R^k \rangle} = \exp \frac{1}{2} [2(n-k) \ln \mu + (n^2 - k^2) \ln^2 \sigma] \quad (5.1.17)$$

Aplicando esta razão, relacionamos os parâmetros característicos do SAXS em função dos parâmetros da função de distribuição, utilizando as definições, resultando:

$$\begin{aligned} R_p &= \frac{2}{3} \langle D \rangle = \frac{\langle R^4 \rangle}{\langle R^3 \rangle} = \exp [\ln \mu + 3.5 \ln^2 \sigma] \\ R_v &= \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \langle V \rangle = \left[ \frac{\langle R^6 \rangle}{\langle R^3 \rangle} \right]^{1/3} = \left\{ \exp [3 \ln \mu + 13.5 \ln^2 \sigma] \right\}^{1/3} \\ R_G &= \left( \frac{5}{3} \right)^{1/2} \langle R_G \rangle = \left[ \frac{\langle R^8 \rangle}{\langle R^6 \rangle} \right]^{1/2} = \left\{ \exp [2 \ln \mu + 14 \ln^2 \sigma] \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (5.1.18)$$

Outra forma de expressar estas relações é tomando o logaritmo natural:

$$\begin{aligned} \ln R_p &= \ln \mu + 3.5 \ln^2 \sigma \\ \ln R_v &= \ln \mu + 4.5 \ln^2 \sigma \\ \ln R_G &= \ln \mu + 7.0 \ln^2 \sigma \end{aligned} \quad (5.1.19)$$

Estas relações podem ser utilizadas para determinar os parâmetros  $\mu$  e  $\sigma$ , para os quais unicamente é necessário utilizar qualquer duas delas. Uma forma alternativa é expressar aquelas três relações na forma:

$$\ln R_i = \ln \mu + m_i \ln^2 \sigma \quad (5.1.20)$$

e levando a um gráfico os valores de  $R_i$  e  $m_i$  pode ser obtida uma reta, onde a inclinação vem a ser o  $\ln^2 \sigma$  e, o  $\ln \mu$  o termo constante da reta para  $m_i = 0$ . Dessa maneira podem ser achados os parâmetros  $\mu$  e  $\sigma$  da função de distribuição de tamanhos  $N(R)$ .

#### 5.1.4 Número e Volume Total das Nanoestruturas.

Outros resultados importantes podem ser achados, por exemplo, da intensidade zero extrapolado do gráfico de Guinier mostrado acima:

$$I(0) = I_e (\Delta \rho)^2 N_\rho v^2 \quad (5.1.21)$$

pode ser substituído o volume  $v$ , pelo valor médio do volume das partículas dispersadas, sendo:

$$I(0) = (\rho_1 - \rho_2)^2 N \langle V^2 \rangle \quad (5.1.22)$$

e este volume médio está relacionado com a razão dos momentos de  $R$ , dando uma dependência da forma:  $I(0) \propto NR^6$ ; portanto temos que o número total de microcristais e o volume total podem ser expressos na forma:

$$N \propto \frac{I(0)}{R^6} \quad \text{e} \quad V \propto \frac{I(0)}{R^3} \quad (5.1.23)$$

A obtenção do número total das nanoestruturas e do volume ocupado é de grande importância pelo fato que as propriedades não lineares estão diretamente relacionados com essas quantidades, permitindo fazer estimativas em relação as condições do tratamento térmico no processo de crescimento.

## 5.2 Espectroscopia de Absorção de Raio-X (XAFS).

O campo de estudo relacionado com XAFS é a análise e o entendimento das variações do coeficiente de absorção de raio-X de um átomo que absorve a milhares de elétrons volts na faixa de alta energia da borda do fotoeletron de raio-X. As variações são produzidas pelo espalhamento dos fotoeletrons ejetados pelos átomos mais próximos do átomo que absorve.

Várias teorias foram propostas para explicar o XAFS e estas podem ser grosseiramente classificadas em duas categorias: ordem de longo alcance (OLA) e ordem de curto alcance (OCA). As teorias OLA requerem a existência de estruturas características de longo alcance, entretanto, isto não é verdadeiro no campo dos vidros e mesmo nanoestruturas cristalinas em vidros.

Por sua vez, há fortes evidências experimentais que suportam a aproximação OCA. Por exemplo, um caso clássico está relacionado com o  $\text{GeO}_2$  que apresenta uma estrutura hexagonal para o caso cristalino. A estrutura fina de absorção estendida do  $\text{GeO}_2$  amorfo e cristalino são muito semelhantes (hexagonal, com o átomo de Ge coordenado com 4 átomos de oxigênio), mas diferem notavelmente de aquela de  $\text{GeO}_2$  tetragonal (onde o átomo de Ge é coordenado por 6 átomos de oxigênio).

Como não existe ordem de longo alcance na fase vítrea, é necessário concluir que a estrutura fina é fortemente influenciada pelos arranjos atômicos das vizinhanças dos átomos de germânio. Isto quer dizer que o  $\text{GeO}_2$  vítreo pode apresentar a estrutura hexagonal de curto alcance, diferente do  $\text{GeO}_2$  cristalino que é tetragonal, mas de longo alcance.

Dos dados experimentais XAFS, pode-se obter uma função radial de estrutura que contém as distâncias interatômicas, número de átomos dentro de uma esfera de coordenação e largura de camada de coordenação em torno do átomo que absorve.

Nesta notação, o termo dominante para a parte oscilatória do coeficiente de absorção é dado por:

$$\chi = -kf(k) \sum \left[ \frac{N_j \exp(-\gamma r_j)}{r_j^2} \right] \exp\left(\frac{-\sigma_j^2 k^2}{2}\right) \text{sen}(2kr_j + 2\eta(k)) \quad (5.2.1)$$

onde:

- $k$  é o vetor de onda do fotoeletron ejetado.
- $f(k)$  é o fator de espalhamento do elétron.
- $r_j$  é a distância do átomo que absorve à camada de coordenação  $j^{\text{th}}$ .
- $N_j$  é o número de átomos em  $r_j$ .
- $\exp(-\gamma r_j)$  é um termo de faixa dos fotoeletrons.

- $\exp\left(\frac{-\sigma_j^2 k^2}{2}\right)$ , é um termo de temperatura; e
- $\eta(k)$  é um salto de fase dos fotoeletrons provocado pelo potencial dos átomos que absorvem.

Uma função estrutural radial  $\theta(r)$  pode ser obtida pela transformada de Fourier da expressão acima, onde se obtém:

$$\begin{aligned}\theta(r) &= -(2/\pi)^{1/2} \chi(k) k^{-1} \text{sen}[2kr + 2\eta(k)] dk \\ &= \frac{1}{2} \sum [N_j \exp(-\gamma r_j) (r_j^2 \epsilon_j)^{-1}] \exp[-2(r - r_j)^2 \sigma_j^{-2}]\end{aligned}\quad (5.2.2)$$

É evidente do lado direito da equação acima, que a transformada da função observada experimentalmente,  $\chi(k)$  é uma série de funções gaussianas normais centradas em cada  $r_j$ . Assim, é [possível determinar o número de átomos  $N_j$  e sua distribuição sobre  $r_j$ ; quando  $r=r_j$ , a amplitude  $A_j$  do pico pode ser utilizado para determinar  $N_j$  da equação:

$$A_j = N_j \exp(-\gamma r_j) (2r_j^2 \sigma_j)^{-1}; \quad W = (2\sigma)^{1/2} \quad (5.2.3)$$

onde a largura total  $W$  em  $A_j$  determina  $\sigma_j$ , a amplitude média do deslocamento relativo do átomo que absorve na  $j^{\text{th}}$  camada incluindo tanto o termo térmico como as contribuições devido a desordens.

Ver referências [16, 52,53].

## 5.3 Processos de Nucleação e Crescimento das Nanoestruturas Semicondutoras, Numa Matriz Vítreas.

### 5.3.1. Algumas Observações Experimentais.

Depois de fundido o vidro dopado, e ao ser vazado para ser moldado, observa-se, que, ao deixar esfriar lentamente até a temperatura ambiente, o vidro fica totalmente escuro, mostrando que os ions dopantes do material semiconductor no processo de esfriamento foram se agregando muito rapidamente nucleando e crescendo dando lugar à formação de pequenos cristais difundidos na matriz vítrea.

Por outro lado, se vazando-se a massa fundida do vidro muito rapidamente fazendo logo um esfriamento também muito rápido (“quenching”), consegue-se que o vidro fique ligeiramente com cor, mas muito semelhante a um vidro fundido sem dopantes que é totalmente incolor e transparente. Isto estaria mostrando, que os ions dopantes não tiveram o tempo suficiente para poder juntar-se, nuclear e crescer, diminuindo assim a quantidade de nanoestruturas.

Então, o processo de nucleação e crescimento das nanoestruturas na matriz vítrea, está relacionado com processos termodinâmicos próprios do sistema, e definidos fundamentalmente pelas características térmicas da matriz, já que podem ser preparadas diferentes matrizes vítreas para a dopagem com diferentes valores de  $T_g$ , o que levam a fazer tratamentos de nucleação e crescimento diferenciados em temperatura e tempos; mas, estes processos não podem ser confundidos com as características próprias que o diferenciam de uma cristalização da própria matriz vítrea.

Como será mostrado depois, o processo de nucleação e crescimento das nanoestruturas sempre ocorre acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), e a velocidade da mesma aumenta conforme aumenta a temperatura acima de  $T_g$ , mas, não precisamos atingir a temperatura de cristalização da matriz para a ocorrência do crescimento das nanoestruturas. Portanto, estamos em um sistema nas quais a formação de uma fase cristalina (as nanoestruturas semicondutoras) ocorre sem atingir a natureza do estado vítreo da matriz, fato pela qual é uma característica própria.

Outro fato a ser considerado é com relação à concentração dos dopantes. Neste caso ocorre, que com certas porcentagens de dopantes com relação a matriz acima de 5%, a nucleação e crescimento ocorre muito mais rapidamente ainda fazendo um esfriamento rápido depois do vazamento do vidro fundido, (isto é verificado pela forte coloração do vidro depois do esfriamento); mas, se doparmos com concentrações abaixo de 1%, pode ser vazado e deixando esfriar lentamente até a temperatura ambiente, onde podemos notar que a nucleação e o crescimento diminui (verificado também pela menor coloração do vidro).

Portanto, isto nos leva a pensar que, numa matriz vítrea, a quantidade de íons dopantes difundidos estão mais próximos um dos outros, dependendo da quantidade existente da mesma (efeito da concentração dos dopantes). Os ions em ambos os casos extremos, estão pertos ou muito distantes um dos outros levando a uma mudança na velocidade de nucleação e crescimento.

Também, de outro lado, devemos supor, que além desses fatos, os ions difundidos começam a nucleação através de flutuações localizadas, quer dizer, regiões na matriz (aqui entra a característica da solubilidade da matriz com relação aos ions dopantes) onde já se tem embriões da nova fase cristalina (moléculas agregadas de por exemplo CdTe de algumas ordens de grandeza), as quais podem crescer, e a partir de certo tamanho, formam partículas estáveis, o que são chamados de núcleos.

Pelas características, somente os ions dopantes são os que participam do processo, porque ocorre que estão “livres” para migrar ou se mobilizar dentro da matriz, procurando em uma primeira instância formar as primeiras moléculas chamadas de embriões. A formação destes embriões pode ocorrer ou não durante o processo de fundição ou no esfriamento rápido; como as dimensões dos embriões são extremamente pequenas, não podem ser experimentalmente detectados. Podemos supor que eles se formam durante o processo de esfriamento rápido e o crescimento destes se faz num processo de agregação continua dos íons na superfície dos embriões, ativado unicamente pela energia térmica através de um processo que é chamado de difusão. Estamos neste caso, num sistema que nuclea homogeneamente a partir de uma solução supersaturada.

### 5.3.2. O Processo de Nucleação.

O processo de nucleação, então, pode ser entendido como resultado de flutuações estatísticas onde se criam regiões termodinamicamente instáveis no material levando a formação de uma nova fase no meio de uma fase já existente e separada por uma superfície bem definida. Isto quer dizer que vencem uma barreira da energia livre de Gibbs onde a estabilidade do embrião (estágio anterior à formação do núcleo) assim criado, leva ao crescimento da fase semicondutora. Esta pode ser considerada a primeira etapa do crescimento das nanoestruturas semicondutoras.

### 5.3.3. A Teoria Clássica de Nucleação Homogênea:

A estabilidade de um núcleo na fase precipitada dependerá essencialmente de duas contribuições, a primeira, é proveniente da diferença na energia livre entre as duas fases, e a segunda, proveniente da energia interfacial. Portanto, considerando que não existe uniformidade no processo de nucleação haverá uma velocidade de nucleação que é denominado taxa de nucleação e que é válido para um regime de nucleação constante, que pode ser expressada pela equação[54]:

$$I = A \exp\left(-\frac{(\Delta G_a + \Delta G_c)}{kT}\right) \quad (5.3.1)$$

onde:

- $\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma}{3\Delta G_v^2}$  é o excesso de energia crítica livre.
- $\Delta G_v$ , é o decremento da energia livre por unidade de volume da matriz.
- $\sigma$ , é a energia livre interfacial por unidade de área.

- $k$ , é a constante de Boltzmann.
- $T$ , a temperatura.
- $\Delta G_a$ , é a energia de ativação associado com os átomos que saltam na interface matriz - núcleo. Pode ser entendido como uma barreira cinética para a nucleação.
- $A$ , é uma constante que pode ser relacionada com[55]:  $A = N_v \nu$  onde:  $N_v$ , é o número de átomos por unidade de volume;  $\nu$ , é a frequência de vibração.

Por sua vez, como o processo de nucleação é por difusão dos átomos e portanto supomos um rearranjo molecular, o coeficiente de difusão efetivo, está relacionado com a energia de ativação por:

$$D = \nu \lambda^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \quad (5.3.2)$$

onde,  $\lambda$  é a distância de salto dos íons, e da ordem do parâmetro de rede e  $\nu$ , é a frequência de vibração. O coeficiente de difusão está relacionado com a viscosidade  $\eta$  através da equação de Stokes-Einstein pela relação:

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta\lambda} \quad (5.3.3)$$

Portanto, trocando, estas relações na equação da taxa acima, obtemos para a taxa de nucleação:

$$I = \left(\frac{N_v kT}{3\pi\eta\lambda^3}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{kT}\right) \quad (5.3.4)$$

O excesso de energia livre crítica, está relacionado com a formação do raio crítico de crescimento dos núcleos por:

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (5.3.5)$$

e que ao ser relacionada com  $\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2}$  e colocado na relação da taxa acima dão:

$$I = \left(-\frac{N_v kT}{3\pi\eta\lambda^3}\right) \exp\left(-\frac{4\pi\sigma r^{*2}}{3kT}\right) \quad (5.3.6)$$

Por sua vez, a flutuação probabilística em torno do raio crítico  $r^*$  é dado por uma distribuição gaussiana na forma normalizada[56] :

$$P(r) = (2\pi)^{-1/2} \Delta r^{-1} \exp\left(-\frac{(r - r_{av})^2}{2\Delta r^2}\right) \quad (5.3.7)$$

onde  $r^* = r_{av}$  é o desvio padrão dos raios dos núcleos dado por:

$$\Delta r = \left(\frac{3kT}{8\pi\sigma}\right)^{1/2} = 0.3455\left(\frac{kT}{\sigma}\right)^{1/2} \quad (5.3.8)$$

Baseados nesta consideração podemos estimar os parâmetros termodinâmicos da nucleação e do crescimento de nanoestruturas semicondutoras onde estejam ocorrendo processos de confinamento quântico, partindo da largura da distribuição dos núcleos dada por:

$$2\Delta r = 0.69\left(\frac{kT}{\sigma}\right)^{1/2} \quad (5.3.9)$$

e relacionando aos outros parâmetros, obtemos assim a taxa de nucleação das nanoestruturas.

### 5.3.4. O Crescimento das Nanoestruturas na Matriz Vítreas:

O crescimento das nanoestruturas, é outra etapa no processo de desenvolvimento. A taxa de crescimento pode ser estudada fazendo a utilização das teorias clássicas de crescimento de cristais.

#### 5.3.4.1. O Processo de Crescimento Normal:

Por exemplo, segundo a teoria conhecida como Teoria de Crescimento Normal, a taxa de crescimento é dada por:

$$I = a_o v \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_b}{kT}\right)\right) \quad (5.3.10)$$

onde  $a_o$  é a distância interatômica. Esta relação está caracterizada pelo mecanismo controlador do processo que é o rearranjo interfacial, quer dizer que no caso de um sistema vítreo, os átomos devem transpor a interface entre as fases vítreas e cristalina.

Nesse sentido os átomos devem adquirir uma Energia Livre de Ativação  $\Delta G_a$  maior que a Barreira de Energia Termodinâmica  $\Delta G_b$ .

Para o caso de um sistema vítreo qualquer, no processo de cristalização, a taxa de crescimento dos cristais depende principalmente de dois fatores: **1.)** a velocidade com que a estrutura vítrea se rearranja, numa rede cristalina; **2.)** a velocidade com que a energia térmica é liberada no processo de transformação, isto é devido a que o sistema vítreo é energeticamente maior que um sistema cristalino da mesma composição química.

Mas, este é um processo que chamaríamos de devitrificação, quer dizer, a estrutura vítrea se rearranja em uma estrutura cristalina e que não é o caso do crescimento das nanoestruturas semicondutoras no interior do vidro.

Estamos supondo, para o caso do crescimento das nanoestruturas semicondutoras, que os íons formadores do microcristal semicondutor estão difundidos no interior da rede vítrea, sejam ligados debilmente ou “livres” para poder migrar e condensar no microcristal; para que possa acontecer a situação descrita acima, é importante que a rede vítrea não consiga ligar os íons dopantes, mas permita a movimentação deles no seu interior, este processo está relacionado justamente com a solubilidade da matriz vítrea.

Embora o processo de crescimento das nanoestruturas semicondutoras pêlos motivos já ditos seja, um processo de crescimento qualitativamente diferente da cristalização da matriz vítrea, podemos tentar descrever o processo de crescimento dos microcristais, utilizando a teoria de crescimento normal, já que ambos os dois tipos de crescimento são ativados pela difusão. Então a equação (5.3.10) que dão a taxa de crescimento pode ser utilizado para descrever o processo de crescimento dos microcristais semicondutores.

Por outro lado, a teoria também proporciona a dependência dos raios das nanoestruturas com o tempo de tratamento térmico do crescimento e é dado por:

$$r^2 = K_1 t + r_0^2 \quad (5.3.11)$$

onde,  $r$  é o raio da nanoestrutura no tempo  $t$ , e  $r_0 \approx r^*$  (raio crítico), e  $K_1$  é o coeficiente de crescimento normal das nanoestruturas. Esta última equação pode ser simplificada assumindo que todos os núcleos são formados no tempo  $t=0$  para logo ter uma relação da forma:

$$r \propto t^{1/2} \quad (5.3.12)$$

Experimentalmente, esta relação pode ser analisada para verificação, levando a um gráfico os raios em função dos tempos de tratamento térmico, respectivamente.

Por outro lado uma estimativa da dependência da cinética de crescimento com a temperatura pode ser feita fazendo diferentes gráficos de  $E$  vs.  $1/t$ , de amostras tratadas à diferentes temperaturas. Soluções não analíticas para um processo de crescimento controlado por difusão são disponíveis na literatura, mas estas são assumidas que no processo de esfriamento rápido das amostras, mantenha-se o gradiente de difusão e que no processo de ré-aquecimento destas para o tratamento térmico propriamente dito,

continua efetivamente este gradiente, permitindo o crescimento, onde observa-se o deslocamento dos tamanhos seguindo a lei de crescimento normal. Uma destas relações propostas[57] é:

$$r^2 = f(C)D(t - t_0) \quad (5.3.13)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão,  $f(C)$  é uma função das concentrações inicial e final dos dopantes assumido ser constante para a temperatura. A inclinação da reta do gráfico de  $r^2$  vs  $t$  dará o coeficiente de difusão para uma determinada temperatura de tratamento térmico. De forma equivalente pode ser levado a um gráfico a relação teórica:

$$E - E_g \propto \frac{1}{r^2} = \frac{1}{f(C)D(t - t_0)} \quad (5.3.14)$$

Do coeficiente de difusão  $D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{ac}}{RT}\right)$  tomando o logaritmo natural, temos:

$$-\ln\left(\frac{1}{D}\right) = \frac{\Delta E_{ac}}{R} \frac{1}{T} - \ln D_0 \quad (5.3.14)$$

levando a um gráfico  $\ln(1/D)$  vs  $(1/T)$  denominado de gráfico de Arrhenius, pode ser feito a estimativa da energia de ativação por difusão.

É preciso observar para o caso do crescimento das nanoestruturas semicondutoras no vidro se esta lei é seguida, já que pode ser que esta teoria não consiga descrever este processo, temos ao respeito, trabalhos publicados na literatura nos quais observa-se que em muitos casos não verifica este tipo de crescimento.

### 5.3.5. A Teoria de Crescimento de Lifschitz-Slesov.

Outra teoria de crescimento para o caso de um sistema supersaturado, nas quais a cinética de precipitação e crescimento de cristais foi analisado por Lifschitz e Slezov e os resultado foram generalizados para diferentes condições de crescimento, Desai[58] et. al. e Koch[59].

A análise, esta baseada, considerando a equação para um nanoestrutura, nas quais contem um número de partículas  $N$  que variam com o tempo, denominada equação de taxa:

$$\frac{dN}{dt} = ga_N - per_N \quad (5.3.15)$$

onde:

- $ga_N$  é denominado taxa de ganho, nas quais os átomos ou moléculas que rodeiam a nanoestrutura se condensam.

- $per_N$  é denominado taxa de perda dos átomos ou moléculas ao redor do nanoestrutura.

Para que possa existir crescimento  $ga_N$  tem que ser maior do que  $per_N$ , este é unicamente satisfeito no caso em que o meio seja supersaturado. Por sua vez, a taxa de perda esta relacionado por:

$$per_N = v_T A n_T(R) \quad (5.2.16)$$

nas quais:

- $v_T$  é a velocidade térmica.
- $n_T$  é a densidade térmica.
- $A = 4\pi R^2$  é a área superficial do nanoestrutura, e
- $N = \frac{4}{3}\pi n_o R^3$  é o número total de átomos ou moléculas, sendo  $n_o$  a densidade numérica no interior do nanoestrutura.

Combinando as relações anteriores, obtemos a taxa de crescimento das nanoestruturas:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{v_T}{n_o} (n_v(R) - n_T(R)) \quad (5.3.17)$$

Na análise clássica de Lifshitz-Slesov, assume-se que os átomos ou moléculas atingem a nanoestrutura através de um processo de difusão no meio que o rodeia; introduzindo esta na forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} n_v = D \nabla^2 n_v \quad (5.3.18)$$

onde  $D$  é o coeficiente de Difusão. Escrevendo o Laplaciano, assumindo simetria radial e em condições quase-estacionárias:

$$D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} n_v = 0 \quad (5.3.19)$$

A solução desta equação diferencial tem que considerar a condição de contorno da difusão na superfície da nanoestrutura na forma:

$$D \frac{\partial n_v}{\partial r} \Big|_R = v_T (n_v(R) - n_T(R)) \quad (5.3.20)$$

O resultado resolvendo para  $r=R$  é:

$$n_v(R) = \frac{1}{1 + \frac{Rv_T}{D}} \left( n + \frac{Rv_T}{D} n_T(R) \right) \quad (5.3.21)$$

Colocando este resultado na equação da taxa de crescimento da nanoestrutura temos:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{v_T}{n_o \left( 1 + \frac{Rv_T}{D} \right)} [n - n_T(R)] \quad (5.3.22)$$

Para o caso do crescimento de nanoestruturas “grandes”, a relação acima é simplificada ignorando o 1 no denominador, e fazendo também uma expansão do  $n_T(R)$  na forma :

$$n_T(R) \approx n_T \left( 1 + \frac{\sigma}{R} \right) \quad (5.3.23)$$

Temos então, que a equação da taxa de crescimento, denominada de equação característica, é expressada na forma:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \left[ \Delta - \frac{\alpha}{R} \right] \quad (5.3.24)$$

Onde o  $\alpha = \frac{n_T \sigma}{n_o}$  e  $\Delta = \frac{n - n_T}{n_o}$  é denominado como a supersaturação normalizada do meio fora da nanoestrutura.

A equação da taxa de crescimento obtido por Lifshitz-Slesov, pode ser generalizada para diferentes condições de crescimento pesquisando a equação característica na forma:

$$\frac{dR}{dt} \propto R^{-\beta} \left[ \frac{1}{R_c(t)} - \frac{1}{R} \right] \quad (5.3.25)$$

onde  $R_c(t) = \frac{\alpha}{\Delta(t)}$  é o raio crítico da nanoestrutura determinado unicamente pelo grau de saturação do meio, representa um valor na qual acima dele as nanoestruturas crescem, e abaixo dele redissolvem. Representa unicamente uma medida da supersaturação e não pode ser entendido como um raio crítico real físico a partir do qual cresce a nanoestrutura.

Entendido dessa forma podemos ter que no processo de crescimento das nanoestruturas podem existir na evolução do crescimento, raios críticos diferentes, um que leva ao simples crescimento e posteriormente com a descida da supersaturação ao outro maior que leva à coalescência. Nos dois casos a lei de crescimento é a mesma.

Por outro lado, temos que na análise assintótica dos tamanhos das nanoestruturas, leva a uma distribuição de tamanhos que está intimamente relacionado com uma lei de crescimento para tempos longos na forma:

$$\bar{R} \propto t^\delta \quad (5.3.26)$$

Onde  $t$  é o tempo de crescimento e  $\delta$  o expoente característico. A equação da taxa de crescimento pode unicamente ter solução no caso em que:  $R_c(t) \propto R(t)$  e  $\delta = (\beta + 2)^{-1}$

Desai[58] et. al. (1983) e Koch[59] (1984), pesquisaram a equação característica e encontraram que para o caso em que  $\beta = 1$ ,  $\delta = 1/3$  o mecanismo de crescimento é por difusão dos átomos ou moléculas; para o caso de um sistema que cresça pela condensação no movimento cinemático se tem que  $\beta = 0$ . O primeiro caso leva a lei de crescimento de Lifshitz-Slesov, o segundo caso leva a uma lei similar à chamada lei de crescimento normal, (Teoria clássica).

A distribuição de tamanhos deduzidas da lei de crescimento  $\bar{R} \propto t^{1/3}$  é dada por:

$$p(z) = 27 \cdot 2^{-5/3} e \left( z^{1/3} + 3 \right)^{-7/3} \left( 1.5 - z^{1/3} \right)^{-11/3} \exp \left[ - \frac{1}{\left( 1 - \frac{2}{3} z^{1/3} \right)} \right] \quad (5.3.27)$$

sendo que  $z^{1/3} \propto R$ , e os raios médios das nanoestruturas estão dados por:

$$r_{av} = r^* = \left( \frac{4\alpha Dt}{9} \right)^{1/3} \quad (5.3.28)$$

onde:  $\alpha = 2\sigma v^2 C_e / kT$  e  $D = D_0 \exp \left( - \frac{\Delta E_a}{R_g T} \right)$ ,  $v$  é o volume atômico,  $\Delta E_a$  é a energia de ativação,  $R_g$  é a constante dos gases, e  $D$  é o coeficiente de difusão.

Segundo a teoria, esta função de distribuição de tamanhos seria a mais adequada para fazer o “fitting” da curva de absorção óptica toda vez que é deduzida para o crescimento de um sistema supersaturado e ao ser achado os seus parâmetros, permitiria quantificar alguns valores termodinâmicos do crescimento. Mas é necessário fazer notar que embora sejam verificados a lei de crescimento de Lifshitz a distribuição de tamanhos não necessariamente se ajusta aos dados experimentais, a razão para isto deve ser procurado no tipo de sistema em estudo.

No caso de baixas concentrações de dopantes a aproximação de Lifshitz-Slyosov é boa, como mostra B.Potter[28] no tratamento da solução assintótica a longos tempos onde os raios médios estão relacionados com o raio crítico do crescimento de acordo com:

$$R^3(t) = R_{cr}^3(t) = \frac{4}{9} D \alpha t \quad (3.5.29)$$

E no caso de curtos tempos de tratamento térmicos, a dependência do raio crítico com o tamanho médio pode ser escrito como uma expansão em  $(\ln t')^2$  como segue:

$$X^3(t') = \frac{4}{9} t' \left[ 1 + \frac{3}{4(\ln t')^2} (1 + \dots) \right] \quad (3.5.30)$$

onde o tamanho e o tempo crítico reduzido são:

$$X(t) = \frac{R_{cr}(t)}{R_{cr,0}}, \quad \text{e} \quad t' = \frac{t}{T} - 1, \quad \text{com} \quad T = \frac{R_{cr,0}^3}{\alpha D} \quad (3.5.31)$$

O radio crítico  $R_{cr,0}$  é obtido do menor tempo de tratamento térmico obtido da distribuição, e o produto  $\alpha D$  é obtido do comportamento assintótico de  $R_{av}^e$ .

### 5.3.6 O Processo de “Coarsening”.

O “coarsening” das partículas é geralmente observado no último estágio do processo de crescimento depois que a supersaturação dos átomos solutos da matriz vem a ser suficientemente pequena e a nucleação de novas partículas é impossível. Num sistema que mostra este efeito, grandes partículas são instáveis com respeito ao grau de supersaturação e eles crescem por precipitação do soluto da matriz, enquanto que as pequenas partículas são instáveis com respeito à concentração do soluto e dissolve no interior da matriz; conseqüentemente com isso, a taxa de precipitação domina e o grau de supersaturação diminui, portanto, o incremento no tempo do tamanho crítico da partícula define a condição entre crescimento e dissolução.

Por sua vez a cinética do “coarsening” pode ser estudada utilizando a equação proposta por Lifschitz[60]:

$$r^3 = f(C, \sigma) K \frac{Dt}{T} + r_0^3 \quad (5.3.32)$$

onde  $f(C, \sigma)$ , é uma função da solubilidade das partículas e da energia interfacial. Usando a mesma forma da dependência do coeficiente de difusão  $D$  com a energia de ativação  $\Delta E_{ac}$  pode ser utilizado no gráfico da forma  $\ln(r^3 T)$  vs.  $1/T$ , podemos estimar a

energia de ativação deste processo. Os dados mostrados neste caso também ajustam muito bem nesta teoria.

Com longos tempos de tratamento térmico os picos de absorção óptica não sofrem deslocamentos acentuados e começam a desaparecer. Portanto, como o coarsening é muito mais lento quando comparado ao um simples processo de crescimento por difusão, e também se a energia de ativação dos átomos é alta, ambos não permitem um incremento no tamanho das partículas, sendo mostrados poucas mudanças no correspondente espectro de absorção.

Assumindo um processo de “coarsening”, os dados levados a um gráfico na forma da equação de Arrhenius  $\ln(r^3T)$  vs  $(1/T)$  permite encontrar a energia de ativação para um processo de crescimento controlado pela difusão.

### 5.3.7 Alguns Resultados Experimentais da Literatura.

Vejamos agora como alguns autores usaram a teoria para discutir os processos de nucleação e crescimento de nanoestruturas semicondutoras em matrizes vítreas.

Um dos primeiros estudos relacionados com o crescimento de nanocristais semicondutores em matrizes vítreas é o trabalho realizado por A. I. Ekimov et.al[61], nos quais analisam a dependência do raio médio  $\bar{a}$ , (obtido usando a técnica de SAXS) das nanoestruturas de CdS e CuCl em função do tempo de tratamento térmico, realizado a diferentes temperaturas. Esta dependência é analisada usando a teoria descrita por Lifshits-Slesov, discutido acima, para a decomposição de uma fase difusiva de uma solução supersaturada de um sistema, num estágio de recondensação; esta dependência é dada pela relação:

$$\bar{a} = \left( \frac{4\alpha Dt}{9} \right)^{1/3}$$

Os dados experimentais do  $\bar{a}$  em função do  $t^{1/3}$ , levados a um gráfico, se aproximam muito bem a uma linha reta, mostrando que o processo de crescimento dos microcristais de CdS e CuCl numa matriz vítrea seguem aquela lei de crescimento.

Barret G. Potter et al[28], ao estudaram o crescimento de nanoestruturas de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  e CdS, numa matriz borossilicato, realizando estudos para minimizar a largura da distribuição de tamanhos no CdS objetivando separar o estágio de nucleação do de crescimento, utilizando diversos processos de tratamentos térmicos.

Encontraram que existe uma grande diferença na dependência do raio médio das nanoestruturas dos tempos de tratamento térmico nos dois tipos de vidros. As nanoestruturas de CdS seguem a dependência da lei  $\bar{a} \propto t^{1/3}$ , sugerindo que o comportamento do crescimento é puramente por efeitos de “coarsening” e no caso de nanoestruturas de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ , não seguem esta lei. Assumem que a diferença do crescimento nos dois sistemas parece ser resultado de uma diferença no coeficiente de interdifusão entre os ions de Enxofre e de Selênio na matriz vítrea.. Esta interpretação está

indiretamente indicada pela borda de absorção óptica e medições da fotoluminescência, que mostram inesperado decréscimo na energia de ligação (“binding”) do éxciton com os tempos de tratamento térmico.

Observaram também, que a função de distribuição de tamanhos das nanoestruturas não seguem exatamente como a esperada pela teoria de Lifshitz-Slesov. Provavelmente, isto resulta ao assumir que a fração de volume do soluto seja suficientemente pequena e a distância entre as partículas que sofrem o “coarsening”, seja muito maior que o seu radio. P. W. Voorhees et al[62] fizeram o tratamento de sistemas similares com altas concentrações de soluto, modelaram os efeitos de difusão das nanoestruturas durante o processo de “coarsening” e mostraram que a fração de volume inicial influencia significativamente o estado final da distribuição de tamanhos observadas.

F. Yan et al[63] utilizaram um vidro borossilicato de componentes iguais que o nosso, mas, com diferente composição molar, este vidro foi dopado com nanoestruturas de Cd(S, Se). Os resultados são analisados supondo que o processo de crescimento das nanoestruturas semicondutoras é controlado pela difusão com núcleos produzidos no tempo  $t=0$  e com tamanho inicial nulo observando uma relação  $\langle r \rangle \propto t^{1/2}$  que é conhecida como lei de crescimento normal clássica já discutido acima, então da conhecida relação proposta por Brus et al<sup>(16)</sup> que mostra que a posição do primeiro pico do éxciton é:

$$E - E_g = E_{ex} \propto \frac{1}{r^2},$$

portanto:

$$E - E_g \propto \frac{1}{t}$$

Espera-se que o gráfico de  $E-E_g$  vs.  $1/t$  ajuste a uma relação linear para este tipo de lei de crescimento. Encontraram que no tratamento térmico durante tempos curtos, existem deslocamentos não significativos do pico do éxciton em relação ao predito pela teoria. Uma provável explicação é que algumas nanoestruturas cresceram no processo de fusão do vidro e portanto continuaram seu crescimento durante o transcorrer do tratamento térmico; outra explicação para os desvios, seja devido ao período de aquecimento da amostra, já que é colocado desde a temperatura ambiente no forno até a temperatura de tratamento térmico.

Os mesmos autores em outro trabalho publicado[64] usando outro vidro do tipo sódio silicato e alumínio doparam com CdSe; os resultado dos tratamentos térmicos a diferentes temperaturas e tempos, no gráfico de  $E-E_g$  vs  $1/t$  para curtos tempos de tratamentos térmicos mostraram um desvio com relação a reta, assinalam que muitos fatores podem ser a causa deste desvio: (1) O modelo teórico de confinamento quântico sobre estima o “blue shift” para picos de absorção de partículas muito pequenas; (2) Interações Coulombianas entre elétrons e buracos são ignorados na obtenção da relação linear; (3) partículas de tamanho inicial não nulos provocaram desvios do comportamento de crescimento ideal  $r^2 \propto t$ . Assinalam que a importância desses fatores diminui com o aumento do tamanho das partículas, e por sua vez, observaram que ao calcular o valor do

gap do “bulk”  $E_g$  acharam um valor bastante alto atribuindo isto aos mesmos efeitos assinalados acima.

Encontraram que com longos tempos de tratamento térmico as bandas de absorção não sofrem deslocamentos acentuados e começam a desaparecer. Portanto, como o coarsening é muito mais lento quando comparado ao um simples processo de crescimento por difusão, e também como a energia de ativação dos átomos de Se é alta, ambos não permitem um incremento no tamanho das nanoestruturas, sendo mostrados poucas mudanças no correspondente espectro de absorção. A energia de ativação encontrada é  $\Delta E_{ac} = 350 \pm 24$  kJ/mol, em boa concordância com resultados obtidos dos espectros de absorção óptica para um processo de crescimento controlado pela difusão.

No trabalho de J. Fu et. al[41] utilizaram uma matriz do tipo  $60\text{ CdO} - 20\text{ SiO}_2 - 20\text{ B}_2\text{O}_3 - 9\text{ CdTe}$ , sendo alta a concentração de dopantes; os espectros de absorção não mostram as bandas características dos éxciton, mas se observa deslocamentos na borda de absorção conforme aumenta o tempo de tratamento térmico, nessas condições é impossível usar o espectro para analisar a distribuição de tamanhos ou encontrar um raio médio característico.

Dos espectros de difração de raio-X usando a fórmula de Scherrer  $D = 0.9\lambda / (\beta - \cos\theta)$  obtiveram os valores dos raios médios, resultando  $\approx 57$  Å e com TEM  $63.4$  Å, com desvio de  $10.6$  Å. Os dados encontrados foram levados para os diferentes tempos de tratamento a um gráfico seguindo a dependência de  $r \propto (Dt)^{1/3}$ , que é característico de um processo na qual a concentração das nanoestruturas em uma solução vítrea supersaturada se aproxima ao limite de solubilidade. Por outro lado usando diferentes temperaturas de tratamento térmico e utilizando o gráfico de Arrhenius na forma  $\ln(r^3T)$  vs  $(1/T)$  com ajustes dos dados obtidos, puderam calcular a energia de ativação do crescimento de CdTe que foi da ordem de  $\Delta E_{ac} = 542$  kJ/mol, um valor bastante alto comparado com os outros tipos de dopantes tais como CdS ou CdSe, mas que é o único encontrado na literatura para este tipo de vidro.

### 5.3.8 Conclusões que podem ser feitas desses trabalhos:

1. As energias de ativação  $\Delta E_{ac}$  são diferentes nos vidros dopados com semicondutores CdS,  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ , CdSe, também CdTe,  $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ , o que levam a diferentes taxas ou velocidades de nucleação e crescimento, sendo que o CdTe tem o maior valor, observamos que ainda com longos tempos de tratamento térmicos, os tamanhos das nanoestruturas não são muito diferenciados, mas o que deve estar ocorrendo é uma modificação da distribuição de tamanhos.
2. A concentração dos dopantes influencia a forma da distribuição final dos tamanhos das nanoestruturas possivelmente porque com baixa concentração de dopantes a supersaturação diminui rapidamente devido ao esgotamento dos ions solutos. Portanto, pode-se inferir, que o sistema entra rapidamente na coalescência, mas que dependendo dos ions dopantes a distribuição de tamanhos é modulada no tempo pela

energia de ativação. Para o caso do crescimento do CdTe a alta energia de ativação, possivelmente faz com que ainda com porcentagens de dopantes pequenos não atinge rapidamente o “coarsening” como acontece com o CdS.

3. A distorção da lei de crescimento nos sistemas ternários (Cd, S, Te) é provocada pela presença da existência de duas fases semicondutoras, que em um caso cresce mais rapidamente e no outro mais lentamente, levando a produzir variações na estequiometria e produzindo portanto desvios da lei de crescimento.
4. A lei de crescimento  $R \propto t^{1/3}$ , não necessariamente leva a uma função de distribuição da forma proposta por Lifshitz-Slesov, K. Tsunetomo et. al[65] observaram que os raios das nanopartículas ajustam bem a esta lei, mas o melhor “fitting” da distribuição de tamanhos é usando uma função de distribuição Log-normal modificado.

Finalmente, para terminar este apêndice, diremos que todos esses estudos realizados e outros por diferentes autores, assim como as conclusões que tiramos delas, nos mostram a complexidade no estudo dos processos de nucleação e crescimento de nanoestruturas semicondutoras em matrizes vítreas, já que devido as limitações experimentais nas medidas e dificuldades na aplicação dos modelos teóricos, assim como o comportamento do crescimento que não necessariamente seguem aquelas teorias fazem que não possamos ter conclusões definitivas ao respeito. Para o caso dos vidros dopados com CdTe estudados vemos que também existem desvios das leis de crescimento e é necessário aprofundar no estudo dos mesmos.

## 5.4 A Teoria de Confinamento Quântico:

O efeito de confinamento quântico foi primeiramente estudado devido a que as técnicas de crescimento epitaxial obtiveram um desenvolvimento que fez possível o crescimento de camadas finas caracterizadas por poucas constantes de rede, permitindo desta forma construir estruturas de "poços quânticos" com confinamento em uma direção na qual o material semiconductor de Gap pequeno é crescido entre outros dois materiais com maior Gap . Dessa forma a diferença das bandas de energia em um e outro material se comporta como barreiras de potencial para os portadores apresentando confinamento nessa direção. Para o caso dos vidros dopados com semiconductor o efeito é apresentar confinamento nas três direções devido a que os nanocristais estão imersos na matriz vítrea.

Existem modelos teóricos para explicar este fenômeno e são feitas diferentes aproximações que levam em conta efeitos tais como a anisotropia, interação spin-órbita, a mistura das diferentes bandas de valência, e outras. Na Tese de doutorado de C. R. M. de Oliveira [66], utilizou-se o método baseado na aproximação  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  de Kane[67,68] para fazer o estudo da estrutura de bandas dos quantum dots, com grande sucesso.

Inicialmente Efros e Efros[20] e posteriormente Brus[31] deram uma explicação bastante simples,. A teoria desenvolvida por eles, tem boa aproximação na região da primeira transição dos éxcitons; estas são mostradas como as bandas de absorção mais intensas e são as que mais aparecem nos espectros de absorção óptica. Nosso interesse é apenas fazer estimativas das energias de transição para poder calcular os raios médios das nanoestruturas e a partir dela inferir como é o comportamento do crescimento utilizando os métodos de tratamento térmico. Pretendemos utilizar esta teoria para calcular o valor da energia de confinamento nessa região, uma vez, que os cálculos efetuados para encontrar os raios das nanoestruturas não deveriam apresentar erros ao fazer uso deste modelo.

Partimos da Hamiltoniana de uma partícula em uma estrutura cristalina, na forma:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V_{per}(\vec{r}) \quad (5.4.1)$$

onde os efeitos da rede e a interação com os outros elétrons estão contidas no potencial médio periódico  $V_{per}(\vec{r})$ . Considerando uma simetria translacional e fazendo uso das funções de Bloch periódicas:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (5.4.2)$$

sendo  $\mathbf{k}$  o vetor de onda do elétron na primeira zona de Brillouin ( $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$ ), e sendo  $a$  a constante de rede, e o vetor  $\mathbf{k}$  está quantizado pelas dimensões do material semiconductor. A solução da hamiltoniana nos leva a obter a estrutura de bandas do semiconductor "bulk" e perto dos extremos das mesmas as energias se reduzem para:

$$E_e(k) = E_e(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (5.4.3)$$

$$E_b(k) = E_b(0) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_b} \quad (5.4.4)$$

que são para as bandas de condução e valência dos elétrons e buracos com massas efetivas  $m_e$  e  $m_b$  respectivamente.

Agora o passo seguinte é estudar o confinamento dos elétrons e buracos interagindo também entre eles, construi-se desta vez os pacotes de onda superpondo as soluções das funções de Bloch usando a Hamiltoniana efetiva:

$$H_{eff} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b} \nabla_b^2 + V_c(r_e) + V_c(r_b) - \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_b|} \quad (5.4.5)$$

onde os dois primeiros termos são as energias cinéticas do elétron e buraco, os dois seguintes os potenciais de confinamento e o último termo é a interação Coulombiana entre o buraco e o elétron blindada pela constante dielétrica do semiconductor. No material "bulk" esta interação blindada dá origem à formação de um éxciton, que nos materiais III-IV e II-VI, dado o alto valor da constante dielétrica, tem uma autofunção que se estende por varias células unitárias, sendo esta chamada de éxciton de Wannier.

Para resolver esta hamiltoniana é necessário supor também que todos os parâmetros são os mesmos com relação ao material "bulk", além de que o potencial de confinamento é um poço de potencial infinito da forma:

$$V_c(r) = \begin{cases} 0 & \text{se } r < R \\ \infty & \text{se } r > R \end{cases} \quad (5.4.6)$$

onde  $R$  é o raio do microcristalito que supomos seja esférico.

As soluções da hamiltoniana podem ser divididas em três grupos, tendo como um delimitador o raio de Bohr do éxciton. Os raios de Bohr dos elétrons, buracos e do par elétron-buraco são os seguintes:

$$a_e = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 m_e}$$

$$a_b = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 m_b} \quad (5.4.7)$$

$$a_{ex} = a_e + a_b = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 \mu}$$

onde a massa reduzida  $\mu$  do éxciton é:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_b} \quad (5.4.8)$$

e como nos semicondutores usuais temos que  $m_e < m_b$  pelo que  $a_e > a_b$ , teremos então as seguintes situações:

1. Regime de Forte confinamento  $R \ll a_{ex}$
2. Regime de Fraco Confinamento  $R \gg a_{ex}$
3. Regime de Confinamento Intermediario  $R \cong a_{ex}$

## 1. Regime de Confinamento Forte

Neste regime temos que o raio do microcristalito  $R \ll a_e, a_b$ , então é possível desprezar o termo da interação Coulombiana com relação a da energia cinética do elétron e buraco, então as duas partículas, elétron e buraco ficam não correlacionadas, ou seja as equações diferenciais são separadas e resolvidas. As soluções correspondentes são obtidas em funções de Bessel esféricas.

Considerando como nível de referência o máximo da banda de valência, os níveis de energia são:

$$E_{nl}^e = E_g + \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_e} \quad (5.4.9)$$

$$E_{nl}^b = E_g - \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m_b}$$

para o elétron e buraco respectivamente, sendo  $l$  ( $l=0,1,\dots$ ) o número quântico orbital usual e  $n$  ( $n=1,2,\dots$ ) o número quântico principal, e com:

$$k_{nl} = \frac{x_{nl}}{R} \quad (5.4.10)$$

sendo o  $x_{nl}$  o zero  $n$ -ésimo da função de Bessel esférica de ordem  $l$ . Os valores menores para  $x_{nl}$  são:

- Estados nS:  $l=0$   $x_{n0} = n\pi$  ( $x_{10} = 3.14$ ,  $x_{20} = 6.28$ )
- Estados 1P:  $l=n=1$   $x_{11} = 4.49$
- Estados 1D:  $l=2, n=1$   $x_{21} = 5.76$
- Estados 1F:  $l=3, n=1$   $x_{31} = 6.99$

•

Então as transições ópticas correspondentes à energia de confinamento do modelo são:

$$\Delta E = E_{gap} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} \quad (5.4.11)$$

## 2 Regime de Confinamento Fraco.

Neste regime o raio do microcristal é muito grande comparado com a do éxciton, a interação coulombiana é predominante e o par elétron-buraco esta submetido a um movimento como se fosse um corpo rígido, onde o movimento do éxciton é como uma partícula rígida com massa total  $M$  e na posição  $R$  do centro de massa e não correlacionado com o movimento relativo do elétron e buraco, dando lugar aos níveis de energia:

$$E_{nl} = E_g + \frac{\hbar^2 x_{nl}^2}{2MR^2} - E_{ex} \quad (5.4.12)$$

onde o  $E_{ex}$  é a energia de ligação do éxciton no material semiconductor ou "bulk".

## 3. Regime de Confinamento Intermediário.

Efros e Efros[1] e Brus[2] estudaram este caso considerando que o elétron é mais leve que o buraco tendo energia cinética maior, e conseqüentemente é mais delocalizado; portanto, sua função de onda tem amplitude maior que a do buraco, até a superfície do microcristalito. Então o potencial do elétron agindo sobre o buraco pode ser visto como uma média sobre o movimento do elétron. Brus avaliou a energia de interação Coulombiana utilizando as funções de onda para o caso de confinamento forte como uma primeira aproximação, e obteve para a energia da primeira transição o valor:

$$\Delta E_{10} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (5.4.13)$$

Estes resultados mostram qualitativamente as diferentes situações. No confinamento forte, o elétron e buraco estão confinados, onde seus níveis de energia são discretos; por outro lado, no confinamento intermediário só o elétron apresenta confinamento quântico, pois apresenta maior mobilidade por ser mais leve que o buraco e, finalmente no confinamento fraco nenhum dos dois é confinado, mas, o éxciton que formam está confinado.

### 5.4.1 Valores dos Parâmetros Utilizados:

**Para o semiconductor CdTe “bulk”.**

- Energia do Gap do “bulk” CdTe,  $E_g = 1.49$  eV.

- Massa efetiva do elétron,  $m_e^* = 0.11 m_0$ .
- Massa efetiva do buraco,  $m_h^* = 0.63 m_0$ .
- Constante Dielétrica,  $\epsilon = 10.4$

## 5.5 Análises da Dispersão de Tamanho Pela Espectroscopia de Absorção.

A idéia geral da dispersão de tamanhos de nanoestruturas é adaptada do trabalho de Wei-Yu Wu et al[69] . A distribuição de tamanho é assumida ser da forma gaussiana, conforme a equação:

$$p(r) = \frac{\sqrt{2}}{\sigma \sqrt{\pi}} e^{-\frac{(r-r_o)^2}{2\sigma^2}} \quad (5.5.1)$$

onde:

$$\sigma = \sqrt{\langle (r - r_o)^2 \rangle} \quad (5.5.2)$$

é o desvio padrão. A dispersão de tamanho  $\xi$  é definida como:

$$\xi = \frac{\sigma}{r_o} \quad (5.5.3)$$

A dispersão de tamanho pode ser avaliada da largura de linha  $W$  do espectro de absorção (definida como o valor correspondente a  $e^{-1/2}$  do máximo de absorção. A relação entre a largura de linha de absorção e a dispersão pode ser escrita como:

$$\xi = \frac{W}{4(h\omega - E_g)} \quad (5.5.4)$$

Pode-se também considerar uma distribuição log-normal. A definição da dispersão equivalente é dada como segue: Para uma distribuição log-normal do tipo:

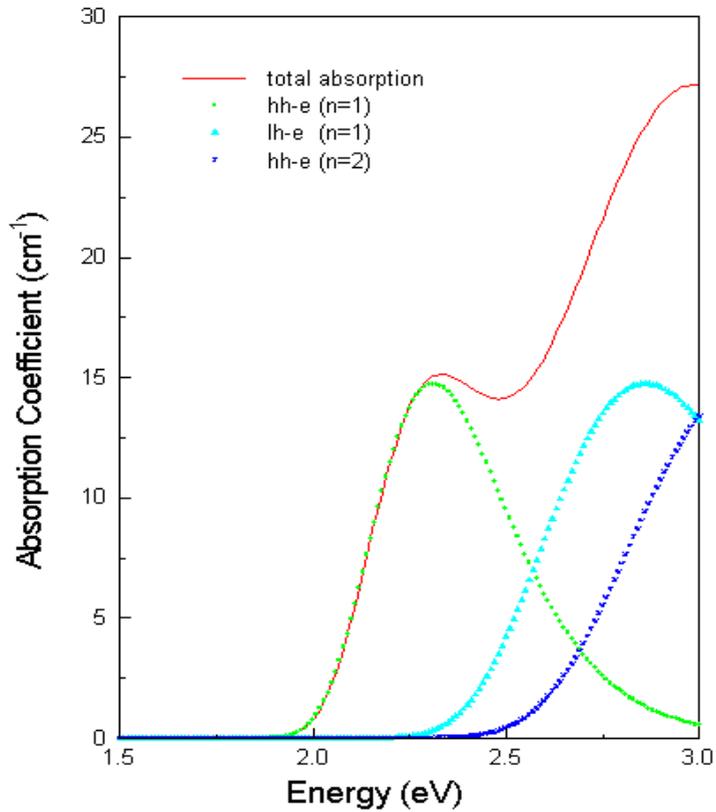
$$p(r) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi D r}} e^{-\frac{(\ln r - \ln r_o)^2}{2 D^2}} \quad (5.5.5)$$

onde:

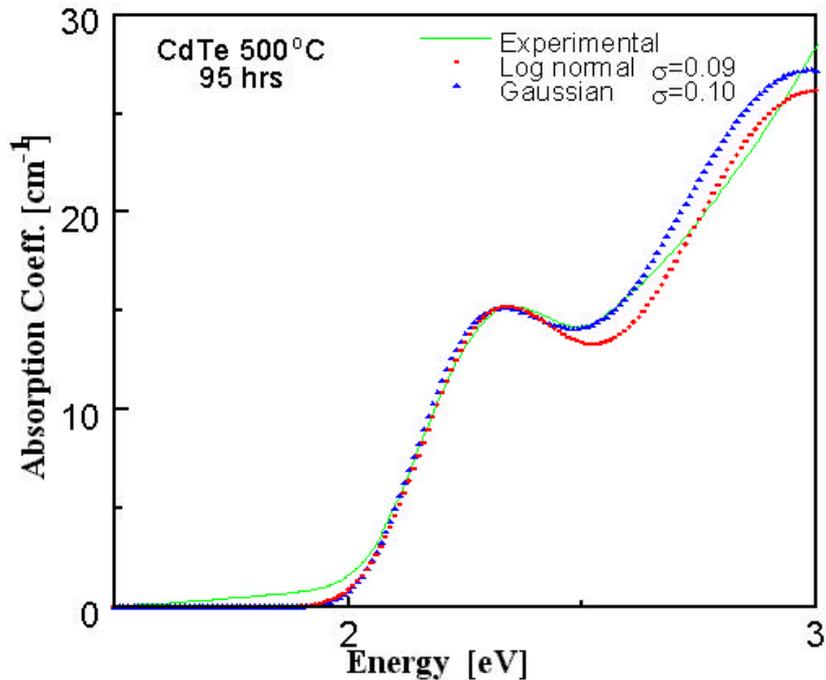
$$D = \sqrt{\langle (\ln r - \ln r_o)^2 \rangle} \quad (5.5.6)$$

Para comparar com a distribuição Gaussiana, usamos a mesma forma do desvio padrão, isto é:

$$\langle (r - r_o)^2 \rangle = \langle r^2 \rangle - 2r_o \langle r \rangle + r_o^2 = r_o^2 (e^{2D^2} - 2e^{\frac{D^2}{2}} + 1) \quad (5.5.7)$$



**Figura 5.4.1** Interpretação das três transições do espectro de absorção de nanoestruturas semicondutoras com uma distribuição Gaussiana de tamanho.



**Figura 5.4.2** Fitagem experimental do espectro de absorção com distribuições Gaussianas e log normal de tamanho. Espectro tirado à temperatura ambiente.

Estamos considerando aqui somente as três transições do primeiro nível do buraco pesado para o primeiro nível do elétron 1S (hh) a 1S (e), o primeiro nível do buraco leve para o primeiro nível do elétron 1S (lh) a 1S (e) e o segundo nível do buraco pesado ao segundo nível do elétron 1P (hh) a 1P (e).

Nosso interesse é somente com a primeira transição, onde podemos determinar a dispersão de tamanho. As outras transições não necessitam ser verificadas pelo espectro de absorção, assim nenhum esforço foi feito relacionado com a consistência do espectro experimental e a fitagem após o primeiro pico de absorção.

Um exemplo típico ilustrativo está mostrado na figura 5.2.1 para uma distribuição Gaussiana.

A figura 5.4.2 mostra a fitagem para uma amostra tratada à 500 ° C durante 95 horas. Ambas as distribuições log normal e Gaussiana foram utilizadas. Parece que a distribuição log normal dá um melhor fitting no lado de menor energia enquanto que a distribuição Gaussiana oferece uma melhor fitagem na parte direita da primeira banda de transição. A dispersão obtida é 0,09 (9 %) para a distribuição log normal e 0,10 (10 %) para a distribuição Gaussiana, respectivamente.

## CAPITULO 6

### Bibliografia.

- [1] M. H. Bigelow, A. Silverman, J. Am. Cer. Soc. 16, 214-219,(1933.)
- [2] B. F. Kirkpatrick and G. G. Roberts, J. Am. Cer. Soc. 2, 895-904,(1919)
- [3] R. K. Jain and R. C. Lind, J. Opt. Soc. Am. 73(5), 647-52,(1983).
- [4] N. F. Borelli, D.W. Hall, H. J. Holland, and D.W. Smith, J. Appl. Phys, 61(12), 5399-5409,(1987).
- [5] L. Liu and S. H. Risbud, J. Appl. Phys. 68(1), 28-32,(1990).
- [6] J. A. Medeiros Neto, L. C. Barbosa, C. L. Cesar, O. L. Alves and F. Galembeck, Appl. Phys. Lett. 59(21) 2715-17,(1991).
- [6a] J. A. Medeiros Neto, Tese de Doutorado, IFGW Unicamp, (1992).
- [7] N. F. Borrelli, B. G. Aitken, and M. A. Newhouse, J. Non-Cryst. Sol. 185, 109-122, (1995).
- [8] U. Resch, H. Weller, and A. Heuglein, Lagmuir, 5, 1015-1020, 1989.
- [9] M. Nogami, K. Nayasoka and T. Susuki, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1) 220-223 (1992).
- [10] H. Nasu, K. Tsumetomo, Y. Tokumitsu and Y. Osaka, Jap. J. Appl. Phys., 28(5), 862-864,(1989).
- [11] K. Tsunetomo, H. Nasu, H. Kitayama, A. Kamabuchi, Y. Osaka and K. Tokiyama, Jap. J. Appl. Phys., 28(10), 1928-1933(1989).
- [12] K. Tsunetomo, S. Shunsuke, /t. Koyama, S. Tanaka, F. Sasaki and S. Kobayashi; Nonlinear Opt. 13, 109-126,(1995)
- [13] Y. Asahara; Proc. 8<sup>th</sup> CINTTECH, New Horizons for Materials forum, pp.91-102, P. Vincenzini editor. Publisher Tecna Srl, 91-102 (1995).
- [14] H. Hiraga; Proc. of 2<sup>nd</sup> Meeting on Glass for Optoelectronics, Tokyo, January 18, 6-10 (1991)

- [15] O. Bagnhato and N. V. Augusto, LNLS Technical Report No. 03/92 Campinas S.P.
- [16] A. Guinier and G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-rays* (Wiley, New York, 1955).
- [17] A. F. Craievich, O. L. Alves and L. C. Barbosa, *J. Phys. (paris) Colloq.* C8, 373 (1993).
- [18] A. F. Craievich, O. L. Alves and L. C. Barbosa, *Rev. Sci. Instrum.* 66, 1338 (1995).
- [19] A. S. Pashinkin, G. N. Tishchenko, I. V. Korneeva, and B. N. Ryzhenko; *Soviet Phys. Crystall*, 1(3), 243 (1961).
- [20] Al. L. Efros and A. L. Efros, *Sov. Phys. Sem.* 16, 772 (1982).
- [21] S. A. Semiletov; *Soviet Phys. Crystall*. 1(3), 236 (1956).
- [22] D. B. Holt; *Jour of Mat. Sci.*, 1, 280 (1966).
- [23] Spinulescu-Carnaru; *Phys. Stat. Sol.* 15, 761 (1966).
- [24] C. Sella, R. Suryanaryanan and C. Paparoditis; *Jour of Cryst. Growth*. 3(4), 206 (1968).
- [25] S. Simov, V. Gantcheva, P. Kamadjiev and M. Gospodinov; *Jour. of Cryst. Growth* 32, 133 (1976).
- [26] M. Shiogiri and E. Saito; *Jap Journ of Appl. Phys.*, 3.(6) , 314 (1964).
- [27] T. Koyama, S. Ohtsuka, H. Nagata and S. Tanaka; *Jour. of Cryst. Growth* 117, 156 (1992).
- [28] B. G. Potter and J. H. Simmons, *Phys. Rev. B*, Vol 37 Number 18, June (1988).
- [29] A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* 42, 173 (1993).
- [30] N. Peyghambarian, B. Fluegel, D. Hulin, A. Migus, M. Joffre, A. Antonetti, S. W. Koch and M. Lindberg, *IEEE J. Quantum Elec.* QE 25, 2516 (1989).
- [31] L. E. Brus, *IEEE J. Quantum Elec.* QE 22, 1909 (1986).
- [32] S. A. Permogoroy, H. Reznitskii, S. Verbin, G. O. Muller, P. Loger and M. Nikiforova, *Phys. Stat. Sol.* 113, 589 (1982).

- [33] R. T. Cox and J. J. Davies, *Phys. Rev. B* 34, 9591 (1986).
- [34] U. Resch, H. Weller and A. Henglein, *Langmuir*, 5, 1015 (1989).
- [35] J. J. Ramsden and M. Gratzel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 80, 919 (1984).
- [36] H. Okamoto, J. Matsuoka, H. Nasu, K. Kamiya and H. Tanaka, *J. Appl. Phys.* 75, 2251 (1994).
- [37] N. Chestnoy, T. D. Harris, J. M. Gibson and L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* 82, 152 (1985).
- [38] M. Kull and J. L. Coutaz, *J. Opt. Soc. Amer. B* 7, 1463 (1990).
- [39] K. Misawa, H. Yao, T. Hayashi and T. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.* 1(83), 113 (1991).
- [40] J. Warnock and D. D. Awschalom, *Phys. Rev. B* 32, 5529 (1985).
- [41] Fu et. al., *J. Mat. Res. Vol* 9( 2), 533(1994).
- [42] U. Woggon, M. Muller, U. Lembke, I. Ruckman, J. Cesnulevicius, *Superlatt and Microstructure*, 9, 245 (1991).
- [43] A. Eychmuller, T. Vobmeyer, A. Mews and H. Weller, *J. Lumin.* 58, 223 (1994).
- [44] M. A. Marcus, W. Flood, M. Stiegerwald, L. Brus and M. Bawendi, *J. Phys. Chem.* 95, 1572 (1991).
- [45] C. F. Hoener, K. A. Allan, A. J. Bard, A. Champion, M. A. Fox, T. E. Mallouk, S. E. Webber and J. M. White, *J. Phys. Chem.* 96, 3812 (1992).
- [46] H. S. Zhou, I. Nonma, H. Komiya and J. W. Haus, *J. Phys. Chem.* 97, 895 (1993).
- [47] A. Eychmuller, A. Mews and H. Weller, *Chem. Phys. Lett.* 208, 59 (1993).
- [48] G. F. Neilson, “*Small-Angle X-ray Scattering Analysis of Particle Size Distribution of Colloidal ThO<sub>2</sub>-Sol*”, *J. App Cryst.* 6 386 (1973).
- [49] Bo Sjöberg, “*Small-Angle X-ray Investigation of the CdTe Equilibria.*” *J. App Cryst.* 7 192 (1974).
- [50] G. Walter, R. Kranold, J. Baldrian and M. Steinhart, “*Particle Size Distribution from Small Angle X-ray Scattering Data*”, *J. App. Cryst.* 18, 205-213 (1985).

- [51] A. Ramos, D Tchoubar and C. H. Pons, “*CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> Nanocrystal in Silicate Glass*”, Jour. Phys. IV, C8, Vol. 3, 533(1993).
- [52] J. Wong and C. A. Angell,. In: *Glass Structure by Spectroscopy*, Marcel Dekker Inc. p. 144, New York, 1976.
- [53] J. Zarzycki, “*X-ray Absorption Spectroscopy - EXAFS and XANES*”. In: *Glasses and Vitreous State*. Cambridge University Press. Cambridge. p. 144, 1982.
- [54] D. Turnbull, *Solid State Phys.* 3, 226, 1956.
- [55] D. R. Uhlmann, *J. of Non-Cryst. Sol.*, 7, pp. 337-48(1972).
- [56] L. D. Landau e E. M. Lifshitz, *Course of Theoretical Physics*, 1972
- [57] R. H. Doremus, in: *Modern Aspects of Vitreous State*, Vol 2 , p. 1 (1962).
- [58] R. C. Desai, S. W. Koch and F. F. Abraham, *Physics 118A*, 136, (1983)
- [59] S. W. Koch, ”, *Lecture Notes in Physics 207*, Springer, Berlin (1984).
- [60] Lifshitz *J. Phys. Chem. Sol.* 19, 35 (1961).
- [61] A. I. Ekimov et. al. (*Solid State Communications*, Vol. 56, No. 11, pp. 921-924, 1985
- [62] P. W. Voorhees e M. E. Glicksman , *Acta Metall.* 32, 2013 (1984).
- [63] F. Yan e J. M. Parker (*Materials Letters*, Vol. 6, Number 7, april 1988).
- [64] F. Yan e J. M. Parker (*Journal of Non Crys. Solids* 112, (1989) 277-281).
- [65] K. Tsunetomo et. al. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol 29, No. 11 Nov. 1990, pp.2481-2486.
- [66] C.R. Mendes de Oliveira, *Tese de Doutorado*, IFGW Unicamp, S.P. (1995).
- [67] K. J. Vahalla and P. C. Sercel, *Phys. Rev. Lett. B*, vol 65, p. 239, (1990).
- [68] P. C. Sercel and K. J. Vahalla, *Phys. Rev. B*, Vol. 42, p. 3690, (1990).

[69] Wei -Yu Wu, J. N. Schulman, T. Y. Hsu, and Uzi Efron, *Appl. Phys. Lett.* 51 (10), 7 (1987).