

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

---

# **Caracterização óptica de pontos quânticos de CdTe em matriz vítrea**

**Marcela Leal Redígolo**

**ORIENTADORES : PROF. DR. CARLOS HENRIQUE DE BRITO CRUZ  
PROF. DR. ANA MARIA DE PAULA**

**MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA**

**Prof. Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz  
Prof. Dr. Wagner Nunes Rodrigues  
Prof. Dr. Gilberto Medeiros Ribeiro  
Prof. Dr. Fernando Iikawa  
Prof. Dr. Leandro Russovski Tessler**

**NOVEMBRO DE 2002**

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

R248c

Redígolo, Marcela Leal

Caracterização óptica de pontos quânticos de CdTe em matriz vítrea / Marcela Leal Redígolo. -- Campinas, SP : [s.n.], 2002.

Orientadores: Carlos Henrique de Brito Cruz e Ana Maria de Paula.

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

1. Semicondutores - Propriedades óticas.  
2. Análise espectral. 3. Microscopia eletrônica.  
I. Cruz, Carlos Henrique de Brito. II. Paula, Ana Maria de. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". IV. Título.

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

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE MARCELA LEAL REDÍGOLO – RA 955243 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 20 / 11 / 2002.

**COMISSÃO JULGADORA:**

*Carlos Henrique de Brito Cruz*

Prof. Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz (Orientador da Candidata)  
DEQ/IFGW/UNICAMP

*Wagner Nunes Rodrigues*

Prof. Dr. Wagner Nunes Rodrigues – DF/UFMG

*Gilberto Medeiros Ribeiro*

Prof. Dr. Gilberto Medeiros Ribeiro – LNLS

*Fernando Ikawa*

Prof. Dr. Fernando Ikawa – DFMC/IFGW/UNICAMP

*Leandro*

Prof. Dr. Leandro Russovski Tessler – DFA/IFGW/UNICAMP

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

*A minha família, que sempre me apoiou,  
com todo amor.*

## **Agradecimentos / Thanks**

Aos meus pais e minha irmã pela paciência, carinho, incentivo e por sempre acreditarem.

### Orientadores:

Agradeço ao Prof. Carlos Henrique de Brito Cruz pela dedicação, paciência, amizade e confiança ao longo de todos estes anos de orientação.

E agradeço à Prof. Ana Maria de Paula, também pela dedicação e amizade durante todo o desenvolvimento deste trabalho e por todo incentivo, não somente no meio acadêmico.

### Grupo de Fenômenos Ultra-rápidos e Comunicações Ópticas (GFURCO) - IFGW:

Agradeço aos Profs. Luiz Carlos Barbosa, Carlos Lenz Cesar, Hugo Fragnito e Alvin Kiel, pela amizade e por toda colaboração e discussões que contribuíram para este trabalho.

Agradeço também aos meus amigos Leandro Hostalácio Freire de Andrade, Dr., Sérgio Tsuda, Dr., Eunézio Antônio de Souza (Thoroh), Dr., Ricardo Enrique Marotti Priero, Dr., Gastón Esteban Tudury, Dr., por todas as discussões, todo o auxílio durante os experimentos e todo o companheirismo.

Agradeço à Simone Telles pela amizade e por solucionar todos os problemas administrativos, contribuindo para a realização deste trabalho.

Agradeço ao José Aparecido dos Santos pela amizade e por todo o suporte técnico tanto nos laboratórios do GFURCO quanto em outros sistemas experimentais usados para a realização deste trabalho.

### Departamento de Eletrônica Quântica (DEQ) - IFGW:

Agradeço a todo o corpo técnico e administrativo do DEQ pelo suporte oferecido durante todo este trabalho, solucionando todos os problemas com prontidão e eficiência.

### Departamento de Física Aplicada (DFA) - IFGW:

Agradeço ao Prof. Leandro Tessler por me permitir desenvolver parte das medidas da tese em seu laboratório, oferecendo todo o apoio necessário. Agradeço também pelo interesse e frutíferas discussões.

E à Lucicleide Ribeiro Cirino pela amizade e pela paciência com a qual dividiu o espaço no laboratório do Prof. Tessler.

Obrigada ao Salles, por todas as metalizações realizadas.

### Departamento de Estado Sólido e Ciências dos Materiais (DESCM) - IFGW:

Agradeço ao Prof. Fernando Iikawa e a Prof. Maria José Brasil por todo o apoio e assistência no uso de seus laboratórios e pelas discussões valiosas.

Ao prof. Elirmeres Arraes de Meneses, por me permitir o uso do laboratório, e aos amigos Edson Laretto, Dr, e Evaldo Ribeiro, Dr, por todo o auxílio durante as medidas.

À Aparecida Do Carmo S. Almeida por todo o auxílio no polimento das amostras.

### Instituto de Física Gleb Wataghin:

À todo o corpo administrativo da pós-graduação e da diretoria por todo o suporte oferecido durante a execução desta tese.

### Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS):

Ao Prof. Daniel Ugarte e à Dra. Daniela Zanchet por tudo o que me ensinaram de microscopia eletrônica e pelo apoio durante este trabalho.

Aos amigos Varlei Rodrigues, Jefferson Bettini, Sidnei de Araújo e Paulo Silva por todo o suporte oferecido durante o período de medidas no LNLS.

Aos Drs. Wilson Carvalho Júnior, Ayrton A. Bernussi e Evaldo Ribeiro pelas discussões e apoio durante o período de medidas no LNLS (CPqD).

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN):

Aos Drs. Nilson Dias Vieira Júnior, Luiz Vicente Gomes Tarelho, Laércio Gomes e Niklaus Ursus Wetter pela acolhida no IPEN e todo o apoio e colaboração nas medidas aí realizadas.

Instituto de Física de São Carlos - USP:

Aos Profs. Vanderlei Salvador Bagnato pela amizade e pela acolhida no IFSC durante meu período de medidas. Ao Prof. Máximo Siu Li agradeço por me permitir o uso o laboratório.

Nanolab - Universidade São Francisco - Bragança Paulista:

À Prof. De Paula, novamente, e ao Prof. Gerald Webber e Haroldo Barros da Silva pela amizade e por todo o apoio durante as medidas de microscopia óptica em campo próximo.

Universidade do Vale do Paraíba (Univap):

Ao Prof. Baptista Gargione Filho e ao Prof. Marcos T. T. Pacheco pela oportunidade de encerrar este trabalho junto à Unicamp.

Columbia University, New York City (USA):

To Dr. Louis Eugene Brus for receiving me as a member of his group during my stay at his lab and for all the support during the development of this work.

To Amy Michaels, Dr, for the friendship and fun and for all the help in the lab and to Todd Krauss, Dr, for the friendship and specially for all the chemistry/physics translation!

To Guanglu Ge and Zhonghua Yu for the friendship and the help with the systems.

Aos meus amigos:

Agradeço a todos já citados que participaram diretamente deste trabalho, por toda a amizade e companheirismo ao longo destes anos.

Também agradeço aos meus amigos José Montanha Neto, Daniela Basseres e Eduardo Peres, Raquel Ribeiro e Marcos Ávila, Francisco Bajay, Carla e Cláudio Esteves, Cláudio Cardoso, Daniela Manoel, Alessandro Moura, Daniel Jonathan, Marcos Jardim, Marcelo Santos, Marcelo Terra Cunha e Adriana Fontes, por todo apoio.

Um agradecimento especial a todo o pessoal da Carmen's, minha família em Barão Geraldo, e a Adriana Triques, que me apresentou a esta área de pesquisa. A minha grande amiga Raquel Rye Huruta por anos de amizade, apoio, companheirismo e diversão.

To Sarah Lancaster, for your unconditional friendship, and to B. James Fraser for all the questions, the passion for research and the inquisitive posture.

## Resumo

Nos últimos anos, os efeitos de confinamento quântico em nanocristais semicondutores têm atraído um interesse significativo devido as suas novas propriedades ópticas e também o grande potencial para aplicações em dispositivos fotônicos.

Nesta dissertação, nós estudamos as propriedades ópticas, dependentes da distribuição de tamanhos, de nanocristais semicondutores (ou pontos quânticos) em matriz vítrea. Discutimos os efeitos de confinamento quântico destes nanocristais através de medidas ópticas como absorção, fotoluminescência (PL) e fotoluminescência de excitação (PLE), em função da temperatura da amostra. Os espécimes estudados são pontos quânticos de Telureto de Cádmio (CdTe), crescidos através de processos de tratamento térmico.

Os resultados experimentais para os espectros de absorção são comparados ao espectros calculados considerando as transições de energia de um modelo esférico  $k \cdot p$ . O alargamento inhomogêneo, devido à distribuição de tamanhos dos pontos quânticos, e o alargamento homogêneo, devido principalmente à interação elétron-fônon, também foram considerados nos cálculos. Comparando os espectros medidos e calculados os resultados mostram que o alargamento homogêneo aumenta à medida que diminui o raio do nanocristal, indicando um aumento da interação elétron-fônon para pontos quânticos menores. As amostras apresentam distribuições de tamanho bem estreitas, com desvio padrão de 5,8 %.

As medidas de fotoluminescência de excitação foram comparadas aos espectros de absorção e também analisadas a partir do mesmo modelo  $k \cdot p$ . Para o PLE, a comparação com os espectros teóricos não é tão eficiente para explicar os dados experimentais. Comparando o PLE e a absorção aos resultados obtidos das medidas de fotoluminescência, observamos um deslocamento do tipo Stokes, que também é analisado.

Medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), e microscopias ópticas de campo longínquo ou campo próximo, foram realizadas para tentar extrair informações de um único ponto quântico. Uma análise direta da distribuição de tamanhos indica uma distribuição maior do que o valor obtido pelos espectros de absorção. As microscopias ópticas nos permitiram o estudo de alguns efeitos como o foto-escurecimento e o *photoblinking* para estas amostras.

## Abstract

Quantum confinement effects in semiconductor nanocrystals have attracted a significant amount of interest in the last few years, because of their new optical properties and also because of their potential for optical device applications.

In this thesis the size-dependent optical properties of nanometer-scale semiconductor crystallites (or quantum dots) in doped glasses are investigated. We discuss the confinement effects of these nanocrystals under absorption, photoluminescence and photoluminescence excitation (PLE) spectroscopies, as a function of the sample temperature. The specimens studied are Cadmium Telluride (CdTe) quantum dots grown by processes of heat treatment.

The experimental results for the optical absorption spectra are compared with the calculated ones considering the transition energies from a spherical **k•p** model. The inhomogeneous broadening due to the quantum dot size distribution and the homogeneous broadening due mainly to electron-phonon interactions have also been considered. The results for the comparison show that the homogeneous width increases as the quantum dot size decreases. That means that the electron-phonon interaction increases for small quantum dots. The standard deviation for the size-distribution is 5,8 % according to this analysis.

The photoluminescence excitation measurements were compared to the absorption spectra and also analyzed through the same **k•p** model. For the PLE, the comparison with theoretical predictions is not that efficient to explain the experimental data. Comparing the PLE and the absorption to the photoluminescence results, a Stokes-like shift is observed and also analyzed.

Transmission electron microscopy (TEM), and far-field and near-field optical microscopies are used to extract "single dot" information. The direct size distribution measurement indicates a larger standard deviation than the value obtained from the optical absorption spectra. The optical microscopies allow us to study some other effects as the photodarkening and the photoblinking for these samples.

## Sumário

<b>Agradecimentos / Thanks</b>	<b>VI</b>
<b>Resumo</b>	<b>VIII</b>
<b>Abstract</b>	<b>IX</b>
<b>Sumário</b>	<b>X</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>XII</b>
<b>Lista de Gráficos</b>	<b>XIV</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>XVII</b>
<b>1 – Introdução</b>	<b>01</b>
1.1. Telureto de Cádmio (CdTe).....	04
1.1.1. Amostras em análise.....	04
1.2. Sumário da Tese.....	05
<b>2 – Análise Teórica</b>	<b>06</b>
2.1. Introdução.....	07
2.2. Confinamento Quântico.....	07
2.3. Modelos Teóricos.....	09
2.3.1. Aproximação de Massa Efetiva.....	09
2.3.2. Modelo $k \cdot p$ Esférico.....	10
2.4. Níveis de energia para nanocristais de CdTe.....	12
<b>3 – Absorção Óptica</b>	<b>16</b>
3.1. Introdução.....	17
3.2. Distribuição de tamanhos dos nanocristais.....	17
3.3. Sistema experimental.....	18
3.4. Resultados experimentais.....	19
<b>4 – Fotoluminescência</b>	<b>24</b>
4.1. Introdução.....	25
4.2. Montagens experimentais.....	25
4.2.1. Primeira montagem experimental.....	25
4.2.2. Segunda montagem experimental.....	26
4.3. Resultados experimentais.....	29
4.3.1. Primeira montagem experimental.....	29

4.3.2. Segunda montagem experimental.....	30
4.3.3. Análise das medidas.....	32
<b>5 – Fotoluminescência de Excitação</b>	<b>38</b>
5.1. Introdução.....	39
5.2. Montagens Experimentais.....	39
5.2.1. Primeira Montagem.....	39
5.2.1.1. Resultados Experimentais.....	40
5.2.2. Segunda Montagem.....	43
5.2.2.1. Resultados Experimentais.....	44
5.2.2.2. Deslocamento Stokes.....	49
5.3. Discussão.....	52
<b>6 – Microscopia Eletrônica de Transmissão</b>	<b>54</b>
6.1. Introdução.....	55
6.2. Preparação da amostra.....	55
6.3. Metodologia.....	56
6.4. Resultados.....	60
<b>7 – Microscopia Óptica</b>	<b>63</b>
7.1. Introdução.....	64
7.2. Microscopia Confocal em Campo Longínquo.....	64
7.2.1. Sistema Experimental.....	65
7.2.2. Resultados Experimentais.....	66
7.3. Microscopia Óptica de Varredura em Campo Próximo.....	70
7.3.1. Sistema Experimental.....	71
7.3.2. Resultados Experimentais.....	72
<b>8 – Conclusões</b>	<b>76</b>
8.1. Caracterização óptica.....	77
8.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	78
8.3. Microscopia Óptica.....	79
8.4. Conclusões Finais.....	79
<b>Bibliografia</b>	<b>80</b>

## Lista de Figuras

2.1. Descrição esquemática das mudanças de densidade de energia em função do confinamento quântico.....	08
2.2. Diagrama de bandas para o CdTe <i>bulk</i> .....	10
2.3. Energias de transição obtidas a partir do modelo $k \cdot p$ . As linhas sólidas mostram as transições dos elétrons dos estados de valência $hh + lh$ (aqui denominados simplesmente por $h$ ) e dos estados de valência $so$ para $F=3/2$ . As linhas pontilhadas representam as transições eletrônicas para os estados de valência $lh$ para $F=1/2$ . Os índices + e – indicam a paridade do estado, par e ímpar respectivamente.....	15
3.1. Esquema da montagem experimental utilizada para as medidas de absorção das amostras.....	18
3.2. Espectros de Absorção a baixa temperatura (15 K) e à temperatura ambiente (300 K) para uma amostra com dois tratamentos térmicos.....	19
3.3. Espectros de Absorção a baixa temperatura (curvas sólidas) e espectros calculados (curvas pontilhadas) para as amostras com dois tratamentos térmicos. Os espectros foram deslocados verticalmente $3 \text{ cm}^{-1}$ (amostra A300) e $6 \text{ cm}^{-1}$ (amostra A420) para melhor ilustrar os resultados.....	20
3.4. Espectros de Absorção a baixa temperatura (curva em preto) e espectros calculados (curva em vermelho) para a amostra A420. A curva tracejada em azul representa o <i>background</i> contínuo incluído no espectro calculado e as linhas sólidas finas, em verde, das curvas menores representam as transições individuais obtidas (a) da aproximação de massa efetiva e (b) do modelo $k \cdot p$ . ....	21
3.5. Largura de linha em função da temperatura, obtida dos espectros de absorção. As linhas sólidas são a dependência da temperatura a partir da equação (8). ....	23
4.1. Esquema da parte interna do espectrômetro utilizado neste experimento.	26
4.2. Esquema completo do <i>setup</i> experimental utilizado para o nosso estudo.	27
5.1. Montagem experimental para medidas de PLE à temperatura ambiente....	39
5.2. Sistema experimental utilizado para medidas de PLE em função da temperatura.....	44

6.1. Esquema do porta-amostra usado na Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras de pontos quânticos de CdTe em vidro.....	56
6.2. Imagem de poucos pontos quânticos da amostra A300 por TEM (marca de 2 nm).....	58
6.3. Imagem de vários pontos quânticos de CdTe da amostra A300 por TEM (marca de 6 nm).....	59
6.4. Imagem de vários pontos quânticos de CdTe da amostra A420 por TEM (marca de 5 nm).....	59
6.5. Imagens de pontos quânticos sobrepostos na amostra A300 medidos por TEM (marca de 6 nm).....	60
7.1. (a) Representação sem escala do sistema experimental denominado <i>confocal far field</i> . (b) Foto representativa do microscópio Eclipse TE300.....	66
7.2. Representação de diferentes planos focais para estudo em uma amostra, através de microscopia confocal, sem a necessidade de seccioná-la.....	66
7.3. Fotografia da amostra A420 feita por microscopia óptica <i>confocal far-field</i> , à temperatura ambiente (7 $\mu\text{m}$ x 4 $\mu\text{m}$ ).....	67
7.4. Esquema representativo da configuração de campo escuro em um microscópio. ....	67
7.5. Fotografia da amostra A420 feita por microscopia óptica <i>confocal far-field</i> , à temperatura ambiente (100 $\mu\text{m}$ x 100 $\mu\text{m}$ ).....	68
7.6. Fotografia da amostra A420 feita por microscopia óptica <i>confocal far-field</i> , à temperatura ambiente (100 $\mu\text{m}$ x 100 $\mu\text{m}$ ), após exposição ao laser de Argônio por 10 min.....	69
7.7. Diagrama esquemático da montagem do microscópio NSOM Aurora.....	72
7.8. Detalhe do suporte da fibra mostrando o diapasão.....	72
7.9. Imagem capturada pelo microscópio de campo próximo ( <i>near-field</i> ). A medida do sinal óptico foi feita por transmissão, para a amostra A420.....	73

## Lista de Gráficos

3.1. Distribuições Gaussiana e Lifshitz-Slyezov, em função do raio médio ( $R_0$ ).....	18
4.1. Sinal do detector utilizado durante o experimento.....	28
4.2. Espectros de fotoluminescência da amostra A300, às temperaturas de 20 K (preto), 120 K (vermelho) e 300 K (azul), em função da energia.....	29
4.3. Espectros de fotoluminescência da amostra A420, às temperaturas de 20 K (preto), 80 K (vermelho) e 300 K (azul), em função da energia.....	30
4.4. Espectros de fotoluminescência da amostra A420, para diferentes energias de excitação, à temperatura de 240 K.....	31
4.5. Espectros de fotoluminescência da amostra A420, para diferentes energias de excitação, à temperatura de 12 K.....	31
4.6. Espectro de absorção da amostra A420, à temperatura de 240 K.. As setas representam as posições de excitação da amostra para medidas de fotoluminescência.....	32
4.7. Linhas atômicas do Telúrio (em azul) e do Cádmiio (preto) em função do comprimento de onda.....	34
4.8. Energia máxima da fotoluminescência, em função da temperatura, para as amostras A300 (preto) e A420 (azul), para a excitação em 500 nm.....	34
4.9. Espectros de fotoluminescência (vermelho – excitação em 514 nm) e absorção (preto) para a amostra A420, à temperatura de 20 K.....	35
5.1. Medidas de PLE, à temperatura ambiente, para a amostra A150, em diversos comprimentos de onda de emissão. Um filtro OG 640 foi usado no sistema.....	41
5.2. Medidas de PLE, à temperatura ambiente, para a amostra A420, em diversos comprimentos de onda de emissão. Um filtro OG 600 foi usado no sistema.....	41
5.3. Espectros de fotoluminescência de excitação para a amostra A300, à temperatura ambiente.....	42
5.4. Gráfico dos espectros de PLE experimental (curva vermelha), calculado teoricamente (curva azul) e as transições calculadas permitidas, apresentadas separadamente (curvas verdes), para a amostra A300.....	43

5.5. Posições no espectro de fotoluminescência para os quais foram medidos as curvas de PLE, no segundo sistema experimental.....	45
5.6. Curvas de PLE da amostra A300, medidas à temperatura de 20 K. As curvas estão representadas em função da energia (eV), para diversos comprimentos de onda de emissão.....	45
5.7. Curvas de absorção (em preto) e de PLE (em vermelho), da amostra A420 à 20 K, em função da energia.....	46
5.8. Espectros de PLE experimental (curva em preto) e calculado (curva em azul), e as transições calculadas permitidas, apresentadas separadamente (curvas em vermelho), para a amostra A420, à 12 K.....	47
5.9. Espectros de PLE para a amostra A300, à temperatura 12 K.....	47
5.10. Transições permitidas para os nanocristais em função do raio médio do ponto quântico.....	48
5.11. Energia do primeiro pico de PLE em função da temperatura, para as amostras A420 (pontos vermelhos) e A300 (pontos azuis). Os pontos são os valores obtidos do ajuste dos espectros experimentais. As curvas contínuas são a relação para a energia do <i>gap</i> para o CdTe <i>bulk</i> .....	51
5.12. Energia do primeiro pico de PL (pontos azuis), PLE (pontos pretos) e absorção (pontos vermelhos), em função da temperatura, para a amostra A420. Os pontos são os valores obtidos dos espectros experimentais. A curva contínua é a relação para a energia do <i>gap</i> para o CdTe <i>bulk</i> .....	51
5.13. Energia do primeiro pico de PL (pontos azuis), PLE (pontos pretos) e absorção (pontos vermelhos), em função da temperatura, para a amostra A300. Os pontos são os valores obtidos dos espectros experimentais. A curva contínua é a relação para a energia do <i>gap</i> para o CdTe <i>bulk</i> .....	52
6.1. Espectro de raio-X da amostra A 420, em função da energia.....	57
6.2. Contagem de pontos quânticos em função do raio, em nanômetros, para a amostra A300.....	61
6.3. Contagem de pontos quânticos em função do raio, em nanômetros, para a amostra A420.....	61
7.1. Medida da intensidade da fotoluminescência resolvida no tempo, para a amostra A420, à temperatura ambiente, nas regiões A, B e C.....	70

7.2. Curvas de fotoluminescência convencional e de SNOM das amostras A300 e A420, à temperatura de 12 K.....	74
7.3. Curvas de fotoluminescência em campo próximo de duas regiões diferentes da amostra A420, medidas à temperatura de 12 K.....	75

## Lista de Tabelas

2.1. Equações dos níveis de energia dos pontos quânticos.....	12
3.1. Raios ( $a$ ), distribuição de tamanhos de raios ( $d$ ), largura inhomogênea ( $\Gamma_{ih}$ ), largura homogênea a 300 K ( $\Gamma_h$ ) e largura de linha total ( $\Gamma$ ) para a série de amostras estudadas.....	22
4.1. Dados que caracterizam o espectrômetro utilizado em nossos experimentos.....	28
4.2. Deslocamento Stokes para as amostras A300 e A420, em função da temperatura.....	36
4.3. Deslocamento Stokes calculado.....	37
5.1. Deslocamento Stokes para as amostras A300 e A420 em função da temperatura.....	49
5.2. Deslocamento Stokes da absorção e do PLE para a amostra A420 em função da temperatura.....	50

## **Capítulo 1**

## Introdução

Nesta tese apresentamos estudos de espectroscopia e microscopia de pontos quânticos de Telureto de Cádmio (CdTe) em uma matriz vítrea do tipo borossilicato.

A mudança das propriedades ópticas de um semicondutor com a diminuição dos tamanhos das partículas já havia sido descrita em 1926.<sup>31</sup> Jaeckel relatou o deslocamento para o vermelho do espectro de absorção, observado em vidros que contém partículas de CdS (Sulfeto de Cádmio). Após cerca de 40 anos mais tarde, Berry observou um deslocamento para o azul do espectro de absorção de pequenos cristais de AgBr [5] (Brometo de Prata) ou AgI [6] (Iodeto de Prata), quando comparados aos cristais macroscópicos. Na discussão da origem deste deslocamento, ficou determinado que o deslocamento não estava relacionado ao estreitamento do *gap* da banda de energia. Entretanto, aproximadamente 15 anos mais tarde, foi estabelecido que de fato, o estreitamento do *gap* da banda de energia é o que causou o deslocamento para o azul do espectro de absorção.<sup>19,62,63</sup>

Analisando o passado, é surpreendente como foi necessário esperar até 1982 para relatar que o deslocamento para o azul na absorção de pontos quânticos nanocristalinos semicondutores está relacionado com efeitos de confinamento quântico. Para camadas semicondutoras bidimensionais (*sandwiches*), os efeitos de confinamento quântico foram demonstrados cerca de 15 anos mais cedo.<sup>23,24</sup> Com a invenção do *molecular beam epitaxy* (MBE) nos laboratórios da Bell Telephone Laboratories<sup>3,12</sup>, se tornou então possível crescer estruturas semicondutoras com menores dimensões, tais como poços quânticos (estruturas semicondutoras 2-D) e fios quânticos (estruturas semicondutoras 1-D). Logo após o desenvolvimento do MBE muitas propriedades físicas interessantes foram observadas nestas novas estruturas, como níveis de energia quantizados de portadores confinados<sup>17</sup>.

Os pontos quânticos são sistemas que podem ser utilizados para investigar o comportamento dos semicondutores em um regime de tamanho finito. Devido ao confinamento quântico, estes materiais têm propriedades ópticas altamente interessantes e potencialmente úteis. Uma questão central é entender como o espectro óptico do semicondutor evolui com o tamanho do nanocristal. Enquanto nos semicondutores *bulk*, à temperatura ambiente (300 K), o espectro de absorção é um contínuo acima do *gap* do material, nos pontos quânticos o espectro é altamente estruturado. Esta estrutura é devida ao confinamento do par elétron-buraco pelas condições de contorno do ponto. Em princípio, a força do oscilador do *bulk* está concentrada em uma série discreta de transições similares às atômicas. Por esta razão, os pontos quânticos são chamados algumas vezes por átomos artificiais. Entretanto, enquanto este comportamento “atômico” seria incrivelmente útil em dispositivos ópticos semicondutores, tais como o chaveamento óptico<sup>27</sup>, na prática, estes comportamento não é totalmente idêntico ao atômico. A questão que surge é se esta

inabilidade de representar o comportamento atômico por completo é inerente à física dos pontos quânticos ou se é devido à imperfeições na distribuição da amostra, tais como tamanho, formato ou variações estruturais, que geram alargamentos espectrais inomogêneos característicos.

Entretanto, mesmo não apresentando o comportamento atômico como previsto nas primeiras teorias<sup>65</sup>, o uso dos pontos quânticos tem sido muito explorado. Os pontos quânticos podem ser utilizados como cromóforos, ou seja, moléculas dotadas de uma sensibilidade específica e uma capacidade de absorção de luz dependentes da frequência da mesma. Como suas energias de transição podem ser escolhidas de acordo com o diâmetro do ponto, estes cromóforos podem ser desenhados para aplicações específicas. Uma aplicação em potencial de pontos quânticos é seu uso como rótulos luminescentes em sistemas biológicos.<sup>8,11</sup> Além das propriedades luminescentes favoráveis (largo intervalo de excitação, banda estreita de emissão), a principal vantagem destes nanocristais como rótulos em comparação com os corantes orgânicos atualmente usados é a alta estabilidade contra o foto-escurecimento.

Devido à versatilidade química destas superfícies, os pontos quânticos podem ser dispersos em uma variedade de materiais hospedeiros, como polímeros, solventes e outros semicondutores.<sup>16</sup> Recentemente, sistemas ordenados de pontos quânticos têm sido fabricados, apresentando toda uma nova classe de materiais para nanocristais.<sup>44</sup>

Com o intuito de eliminar os efeitos do alargamento inomogêneo (devido à distribuição de tamanhos de nanocristais), recentemente foi demonstrado que é possível medir o espectro de emissão de pontos quânticos individualmente.<sup>46</sup> Desde então, o estudo da luminescência de um único ponto tem revelado muitas propriedades interessantes como o efeito de *blinking* (comportamento ligado / desligado da fotoluminescência) que não pode ser observado em um conjunto de vários nanocristais juntos.<sup>20,45,46</sup> Estes fenômenos de interesse fundamental são também importantes para diversas aplicações

Além dos efeitos de confinamento quântico, outros efeitos podem influenciar as propriedades ópticas destas nanopartículas. Um dos efeitos é o surgimento de estados de energia de superfície diferentes daqueles dos outros átomos no cristal. Estes estados têm uma grande influência nas propriedades ópticas pois podem agir como centros de decaimento não-radiativo, resultando em um decréscimo da eficiência da fotoluminescência, com a diminuição do tamanho do nanocristal.<sup>52</sup> Entretanto, estes mesmos centros podem estar relacionados com transições radiativas.<sup>71</sup>

Para evitar o decaimento não-radiativo na superfície das partículas, uma capa de um polímero inorgânico que seja compatível com a estrutura cristalina do ponto quântico, pode ser usada.<sup>25,30,54,76</sup>

Outra possibilidade interessante é crescer nanocristais com uma capa inorgânica. Se os materiais corretos forem escolhidos, os problemas de interface podem ser minimizados. O centro nanocristalino semiconductor (por exemplo: CdSe [30], CdS [67]) é envolto por uma capa de material inorgânico (ZnS [30], Cd(OH)<sub>2</sub> [67], CdS [53] ou ZnSe [15]) que tem um *gap* maior do que

o material do núcleo. Na interface núcleo/capa existe uma barreira energética de algumas dezenas de elétron-Volts, que previne o tunelamento dos portadores carregados gerados do núcleo semicondutor para o material da capa, seguido por um decaimento não radiativo na camada mais externa do nanocristal. Desta forma, os elétrons e buracos são confinados no núcleo semicondutor, o que resulta em maior eficiência quântica de luminescência (até 50 % mais<sup>42</sup>).

O Grupo de Fenômenos Ultra-rápidos e Comunicações Ópticas, no qual me insiro, tem estudado os efeitos de confinamento quântico em nanocristais desde 1991, analisando a dinâmica de crescimento para diferentes tipos de pontos quânticos e de matriz vítrea.<sup>2,40,41</sup>

Carlos Oliveira<sup>51</sup> desenvolveu um estudo do confinamento quântico em estruturas semicondutoras do grupo II-IV, em poços e pontos quânticos. Utilizando modelos elaborados e precisos, baseados na aproximação **k•p** de Kane<sup>33</sup>, descreveu o comportamento dos espectros de fotoluminescência de excitação para amostras de pontos quânticos de CdTe crescidos em um único tratamento térmico.

Walter Espinoza estudou a absorção óptica de pontos quânticos de CdTe crescidos por diferentes processos de tratamento térmico. Foi observado que amostras crescidas com dois tratamentos térmicos, como as apresentadas nesta tese, apresentam melhor qualidade óptica do que as amostras crescidas em apenas um tratamento térmico.<sup>22</sup>

Recentemente foram desenvolvidos também vidros dopados com pontos quânticos de PbTe, que apresentam *gaps* ópticos nas regiões de comprimento de onda de interesse para comunicações ópticas (1,3  $\mu\text{m}$  e 1,5  $\mu\text{m}$ ).<sup>60,73</sup>

A busca por novos materiais para dispositivos ópticos incentivou o estudo destes nanocristais por diferentes técnicas de caracterização.<sup>22,55,61,73</sup>

## **1.1. Telureto de Cádmio (CdTe)**

O Telureto de Cádmio é um semicondutor do grupo II-VI que apresenta uma estrutura *zincblende*, com parâmetro de rede 6,48 Å.<sup>36</sup>

### **1.1.1. Amostras em análise**

Os nanocristais semicondutores estudados neste trabalho foram crescidos no Laboratório de Materiais Vítreos do Grupo de Fenômenos Ultra-rápidos e Comunicações Ópticas - Unicamp, por Victor C. S. Reynoso.<sup>60,61</sup> Eles se constituem de nanocristais crescidos em uma matriz vítrea através do seguinte procedimento:

Os componentes formadores do vidro e do nanocristal semicondutor são fundidos em um forno com atmosfera controlada e temperatura variando de 1100 °C a 1400 °C.<sup>38</sup> Após a fusão, o vidro passa por um resfriamento rápido para que o material semicondutor seja distribuído

uniformemente pela matriz. A seguir, os nanocristais são formados por processos de tratamento térmico. As temperaturas e tempos deste tratamento determinam o tamanho dos nanocristais e a dispersão de raios dos mesmos.

Dependendo das temperaturas e tempos de tratamento térmico, três processos de crescimento podem ser identificados: nucleação, crescimento normal e crescimento competitivo (coalescência). A característica principal do processo de nucleação é que pequenas partículas são formadas por flutuações térmicas. No processo de crescimento normal dos nanocristalitos, estas partículas crescerão se o seu raio for maior do que um determinado raio crítico, e núcleos com raio menor serão redissolvidos no meio. Os nanocristais exibem um crescimento monotônico com o tempo de tratamento térmico até que todos os íons do semiconductor disponíveis na matriz vítrea sejam incorporados aos cristais.<sup>38</sup> Neste caso, começa o crescimento competitivo, quando os cristais maiores crescem em detrimento dos menores, ou seja, ocorre uma transferência de massa dos cristais menores para os maiores.

No caso de nossas amostras, a matriz vítrea é formada por SiO<sub>2</sub> (48 %), B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (17 %), Na<sub>2</sub>O (30 %) e ZnO (5 %), porcentagens em massa. E os dopantes são CdO (Óxido de Cádmio) e Te (Telúrio) metálico.

Trabalhamos com uma série de amostras identificadas como VDS 39 (código interno do laboratório), cujo tempo para o primeiro tratamento térmico foi de 270 h, a 460 °C. O segundo tratamento térmico foi realizado a 540 °C, porém com tempos variados: 150 min, 300 min e 420 min. Ao longo desta dissertação, usaremos a seguinte notação para identificar as amostras:

**A150** para a amostra VDS 39 - 270 h: 150 min

**A300** para a amostra VDS 39 - 270 h: 300 min

**A420** para a amostra VDS 39 - 270 h: 420 min

## 1.2. Sumário da Tese

O objetivo deste trabalho é estudar a influência da distribuição de tamanhos de pontos quânticos de Telureto de Cádmio (CdTe) nas propriedades ópticas dos mesmos.

Uma introdução aos modelos teóricos aplicados nestas análises é apresentada no Capítulo 2.

A caracterização óptica destes nanocristais, crescidos em matriz vítrea, foi realizada através de medidas de absorção (Capítulo 3), fotoluminescência (Capítulo 4) e fotoluminescência de excitação (Capítulo 5). Medidas de microscopia eletrônica (Capítulo 6) e óptica (Capítulo 7) também foram realizadas visando um melhor esclarecimento dos resultados obtidos nos espectros ópticos.

No capítulo 8, as conclusões gerais, e também para cada análise, são apresentadas.

## **Capítulo 2**

## Análise Teórica

### 2.1. Introdução

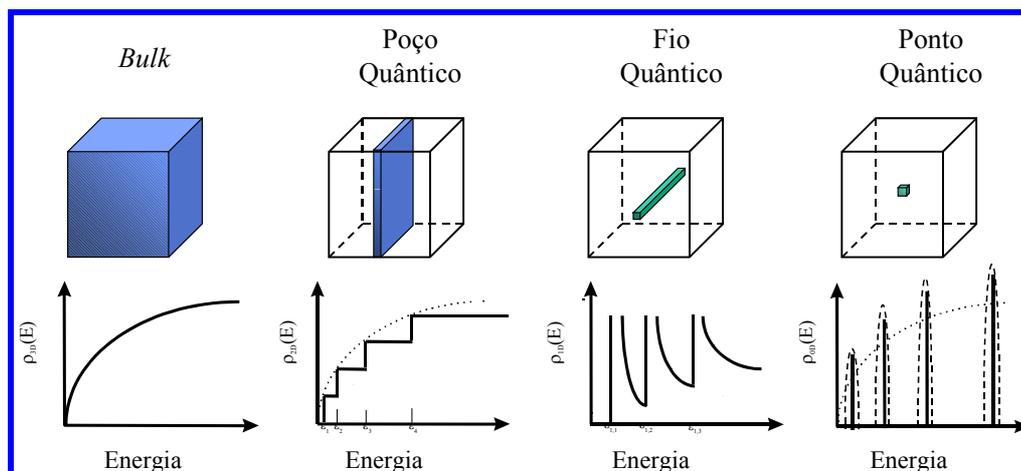
O espectro de níveis de energia para uma partícula única em um dado potencial é um problema solucionável. A equação de Schrödinger descreve tal comportamento para uma partícula confinada entre as “paredes” de potencial em um sistema, gerando um conjunto de auto-estados permitidos. Para uma partícula com um comprimento de onda de De Broglie comparável ao tamanho deste sistema, só é possível existir em uma das energias permitidas deste conjunto.

Neste capítulo, os modelos teóricos que melhor descrevem o comportamento dos portadores de carga em um ponto quântico de Telureto de Cádmio, e que foram aplicados aos nossos resultados, são estudados.

### 2.2. Confinamento Quântico

A energia necessária para propulsionar um elétron da camada de valência para a de condução é a chamada energia do *gap* ( $E_g$ ), que é simplesmente a diferença entre os estados de maior energia da banda de valência e os estados de menor energia da banda de condução, tipicamente medida em elétron-volts.

A energia dos elétrons em cristais semicondutores é descrita pela teoria de bandas. Quando os átomos são colocados juntos de forma organizada para formar um cristal, seus níveis de energia se somam para formar bandas de energia. No caso do semicondutor *bulk* (3-D), a densidade de estados  $\rho(E)$  que os elétrons podem ocupar varia de um modo contínuo.<sup>1</sup> Quando se coloca barreiras de potencial limitando o seu movimento em uma das direções da ordem de raios de Bohr dos portadores no material, verifica-se que ocorre uma mudança na densidade de estados de energia permitidos.<sup>9</sup> Limitando um dos lados deste cubo tridimensional, os elétrons ficam aprisionados em duas dimensões e a densidade de estados eletrônicos se torna quantizada, conforme apresenta a figura 2-1. Estes são os chamados poços quânticos. Se continuarmos limitando as dimensões, teremos então os chamados fios quânticos (1-D) e os pontos quânticos (0-D). A densidade de estados de pontos quânticos, diferentemente dos outros, é discreta e tem características similares a átomos. Por isso, são chamados de átomos artificiais.



**Figura 2-1:** Descrição esquemática das mudanças de densidade de energia em função do confinamento quântico.

Os pontos quânticos têm poucos nanômetros de diâmetro e são formados por poucos milhares de átomos.

A redução dos tamanhos nas três direções em pontos quânticos, além de modificar a densidade de estados, faz com que os portadores de carga sofram um confinamento quântico, aumentando a energia do *gap*. Sendo assim, o *gap* aumenta com o decréscimo do tamanho da partícula.

Devido a estes efeitos, ambos os espectros de absorção e fotoluminescência dos semicondutores se deslocam para energias mais altas conforme a diminuição do tamanho das partículas, o que discutiremos mais tarde.

Para analisar o confinamento de portadores nos VDS considera-se que os nanocristais possuem a forma esférica de raio  $R$  e ficam embutidos em um outro material, o hospedeiro. Essa consideração é baseada nas imagens obtidas por microscópio eletrônico de transmissão, onde a forma é aproximadamente esférica. Um nanocristal semiconductor é considerado um ponto quântico se

$$l_c \ll R \cong a_0$$

onde  $l_c$  é o parâmetro de rede do semiconductor e  $a_0$  é o raio de Bohr dos portadores fotoexcitados. Ou seja, em comparação com uma célula unitária, um ponto quântico tem um tamanho macroscópico, mas em qualquer outra escala macroscópica ele é considerado pequeno.<sup>28,69</sup>

Se um elétron é excitado da banda de valência para a de condução de um semiconductor, deixando um buraco na banda de valência, o elétron e o buraco podem criar um estado ligado por interações Coulomb. Este estado ligado, conhecido como éxciton, tem uma energia de recombinação um pouco menor do que a energia do *gap* entre as bandas. O raio de Bohr do éxciton ( $a_B$ ) é dado pela seguinte equação<sup>26</sup>:

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty\hbar^2}{m_0e^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$

onde  $\epsilon_\infty$  é a constante dielétrica relativa do meio para alta frequência, e  $m_e^*$  e  $m_h^*$  são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente (ambas em função de  $m_0$ ), e  $m_0$  é a massa do elétron em repouso. O raio de Bohr resultante para os éxcitons em semicondutores é muito maior do que o de um átomo de Hidrogênio, uma vez que as massas efetivas dos portadores são consideravelmente menores que a massa de um elétron em repouso, e  $\epsilon_\infty$  é consideravelmente maior do que 1 para um semicondutor. Valores para  $a_B$  para semicondutores, como o Sulfeto de Zinco (ZnS) e o Seleneto de Cádmio (CdSe) por exemplo, estão no intervalo de 1 a 10 nm.

## 2.3. Modelos Teóricos

### 2.3.1. Aproximação de Massa Efetiva

O problema do elétron em movimento sob a influência simultânea de forças externas e destes potenciais eletrostáticos pode ser simplificado a um problema equivalente onde os *quasi-elétrons*, distinguíveis dos elétrons livres apenas por sua massa diferente, se movem apenas sob a influência de forças externas. Esta massa diferente é a chamada massa efetiva do elétron e é então menor do que a sua massa real. Esta aproximação é válida para muitos semicondutores. No caso do Arseneto de Gálio, por exemplo, a massa efetiva do elétron no centro da zona de Brillouin é cerca de 7 % do que seria no vácuo, e para o CdTe é de 1 %. Tudo isto também é válido para os buracos, que também têm sua massa efetiva.

A dispersão de energia para o Telureto de Cádmio (CdTe) está mostrado na figura 2-2. O ponto  $\Gamma$  é o ponto central da zona de Brillouin, e observamos que o mínimo em energia da banda de condução está neste ponto. Em torno disso, a dispersão de energia pode ser aproximada por uma função parabólica e a massa efetiva é constante, independente da direcionalidade. Aumentando a energia, a dependência desta com  $\mathbf{k}$  não é representada mais como uma banda parabólica, tornando a massa efetiva dependente desta energia. Portanto, este modelo somente é válido nas proximidades do centro da zona de Brillouin.

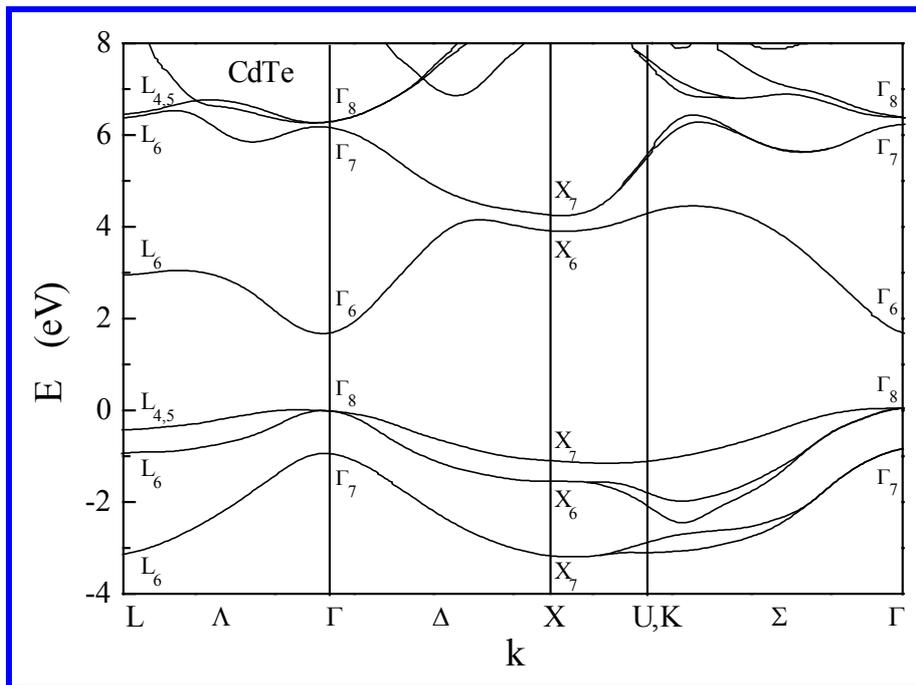


Figura 2-2: Diagrama de bandas para o CdTe *bulk*

O ponto máximo da banda de valência para o CdTe ocorre em  $\mathbf{k} = 0$ . Aqui, entretanto, duas sub-bandas diferentes se superpõem, isso porque a banda de valência é formada por orbitais atômicos  $p$ . Estas sub-bandas são denominadas de bandas de buraco pesado e leve. Além destas duas sub-bandas, temos uma terceira deslocada das anteriores, denominada *split-off*.

Outra consideração que geralmente é feita é que estas bandas sejam independentes. O que ocorre de fato é uma interação entre estas bandas, provocando uma superposição dos diferentes estados das mesmas.

No caso do ponto quântico, ao se aplicar este modelo, é assumido um potencial de confinamento infinito com a condição de contorno de que a função de onda do elétron ou do buraco se anule na superfície do ponto. Tendo o *gap* da matriz vítrea um valor aproximado de 3,5 eV, enquanto que o CdTe tem um *gap* de 1,5 eV, e sendo este hospedeiro um material amorfo, esta aproximação até que é bem válida.

### 2.3.2. Modelo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ Esférico<sup>51</sup>

Este modelo é baseado no modelo  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  descrito por Kane para semicondutores *bulk*.<sup>33</sup> Neste modelo, a forma assumida para o ponto quântico é a esférica, que introduz uma alta simetria ao problema. Estas simetrias são de fato as propriedades que determinam as transições proibidas. A quebra destas simetrias geram novas transições, antes proibidas. Várias medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão apresentam estes nanocristais com formato esférico ou

*quasi-esféricos*, o que não deveria influenciar muito nos resultados finais do modelo para as transições permitidas.

Feitas estas considerações, a esfericidade do ponto quântico é introduzida no modelo **k•p** através de uma função envelope com esta simetria. Esta função substitui a função de onda plana no caso do cristal *bulk*. Podemos imaginar o sistema como um sistema de duas partículas, uma partícula *envelope* e uma partícula *Bloch*, nos seus espaços envelope e de Bloch, com momentos angulares **L** e **J**, respectivamente. Os dois espaços são acoplados através da energia cinética das partículas,  $T = \mathbf{p}^2/2m_0$  onde  $\mathbf{p} = \mathbf{p}_{Bloch} + \mathbf{p}_{envelope}$ .

Sendo assim, este modelo passa a considerar a Hamiltoniana completa de Luttinger, que inclui o termo de interação *spin-órbita*, e onde o momento angular total **F** (a soma das funções de Bloch **J** e as funções envelope do momento angular **L**) é usado como uma base para escrever o operador **k•p** (aqui surge a mistura de bandas de valência). Desta forma, o Hamiltoniano é diagonal por blocos<sup>22</sup>, com blocos definidos por  $F = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$

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

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

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

$$E_{HH} = -(\gamma_1 - 2\gamma_2) \frac{\hbar^2 k_{HH}^2}{2m_0} \quad (3)$$

$$E_{SO} = -\Delta - \frac{\hbar^2 k_{SO}^2}{2m_0} \left[ \gamma_1 - \frac{E_{SO}E_p}{3E_g(E_{SO} - E_g)} \right] \quad (4)$$

onde  $E_p$  é o elemento da matriz de Kane,  $E_g$  o *gap* da banda de CdTe e  $\Delta$  a separação de energia (*split off*) devido à interação spin-órbita. Os valores  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  são os parâmetros de Luttinger e  $m_0$  é a massa de repouso do portador.

Sendo assim, as principais alterações introduzidas pelo modelo **k•p** são as misturas dos estados de buraco, além de um deslocamento para energias mais baixas, dos níveis de elétrons. Isto devido a efeitos de não-parabolicidade das bandas, por causa da superposição das mesmas.

## 2.4. Níveis de energia para nanocristais de CdTe

As transições de energia confinadas quanticamente foram calculadas de um modelo baseado em um formalismo de função envelope modificada<sup>66,70</sup>. Este modelo considera o *momentum* angular total **F** (a soma das funções de Bloch **J** e dos momentos angulares **L** da função envelope) como uma base para escrever o operador **k•p**. Nesta base, o Hamiltoniano de Luttinger é uma matriz bloco-diagonal com blocos definidos por  $F=1/2, 3/2, 5/2, \dots$ . O modelo apresentado por Vahala e Sercel foi estendido para incluir uma energia de *split-off* do *spin-órbita* finita, diagonalizando algebricamente os blocos  $F=1/2$  e  $F=3/2$ .<sup>57</sup> Nesta diagonalização, uma simplificação que desacopla o *split-off* de *spin-órbita* e os estados de buracos leves foi incluída. Entretanto, essa aproximação foi usada para calcular as energias de transição para os pontos quânticos de CdTe, e uma boa comparação com as posições em energia medidas da espectroscopia de fotoluminescência de excitação foi obtida<sup>50</sup>. Richard *et al*<sup>59</sup> apresentou as soluções completas, incluindo o acoplamento do *split-off* de *spin-órbita* e os estados de buracos leves. Porém, eles mostram que para os nanocristais de CdTe não há grandes diferenças entre as duas aproximações. Este fato deve explicar a ótima comparação com os resultados experimentais para a absorção. Sendo assim, para obtermos uma expressão analítica para os espectros de absorção incluindo a dispersão de tamanhos, nós usaremos o modelo simplificado.

Nós obtivemos os níveis quânticos confinados aplicando as condições de contorno para um potencial infinito altamente esférico. Os níveis de energia são obtidos das equações na tabela 2-1, com as relações de dispersão (1) a (4), apresentadas anteriormente. A energia foi escolhida para ser zero no topo da banda de valência.

**Tabela 2-1:** Equações dos níveis de energia dos pontos quânticos.

F=1/2		F=3/2	
Par	Ímpar	Par	Ímpar
e	$j_0(k_e a)=0$	$j_1(k_e a)=0$	$j_1(k_e a)=0$
so	$j_1(k_{so} a)=0$	$j_2(k_e a)=0$	$j_2(k_{so} a)=0$
lh	$j_2(k_{lh} a)=0$	$j_1(k_{so} a)=0$	
lh+hh		$j_2(k_{lh} a)=0$	
		$9j_1(k_{hh} a)j_3(k_{lh} a)+j_1(k_{lh} a)j_3(k_{hh} a)=0$	$j_0(k_{hh} a)j_2(k_{lh} a)+j_0(k_{lh} a)j_2(k_{hh} a)=0$

Para  $F=3/2$  não há possibilidade de solução para estados de buracos leves e pesados separadamente. Estes estados são misturados nos pontos quânticos. Os estados mais baixos de elétron são os estados de  $F=1/2$  com paridade par e ímpar respectivamente, os quais nós denotamos  $e^+$  e  $e^-$ , e os estados mais altos de buraco são o primeiro e o segundo estados  $F=3/2$  com paridade ímpar e par respectivamente, denotados por  $h^1$ ,  $h^{1+}$ ,  $h^{2-}$  e  $h^{2+}$  seguidos pelo estado de *split-off* de *spin-órbita*  $F=1/2$  com paridade ímpar,  $so^-$ . Apenas as transições par-ímpar ou ímpar-

par são permitidas, então as cinco primeiras transições permitidas são:  $h^{1-} \rightarrow e^+$ ,  $h^{2-} \rightarrow e^+$ ,  $h^{1+} \rightarrow e^-$ ,  $h^{2+} \rightarrow e^-$  e  $so^- \rightarrow e^+$  respectivamente.

A figura 2-3 mostra as energias de transição calculadas como função do inverso do quadrado do raio do ponto quântico. Os parâmetros usados em nossos cálculos são os parâmetros de Luttinger  $\gamma_1=6,5$  e  $\gamma_2=2,0$ , o elemento de matriz de Kane  $E_p=17,4$  eV, o gap de banda do CdTe  $E_g=1,606$  eV e a energia de *spli-off* de spin-órbita  $\Delta=0,95$  eV. Estes valores de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  dão para as massas dos buracos pesado e leve  $0,4m_0$  e  $0,1m_0$  respectivamente, o que está em ótimo acordo com os valores tabelados do CdTe<sup>37</sup>. As transições calculadas reproduzem bem as energias de transição obtidas de medidas de fotoluminescência de excitação para pontos quânticos de CdTe<sup>58</sup>. Note que as energias de transição são quase lineares com o inverso do quadrado do raio do ponto quântico, então elas podem ser aproximadas por  $E_i(a) = A_i/a^2$ , onde  $A_i$  é a forma de linha para cada transição. Esta aproximação será considerada no cálculo da absorção, para se obter uma expressão analítica para modelar a largura de linha dos espectros medidos.

Os espectros de absorção foram calculados considerando um alargamento inhomogêneo devido à distribuição de tamanhos dos nanocristais e um alargamento homogêneo devido principalmente às interações elétron-fônon. Primeiramente, consideramos o espectro à baixa temperatura, onde o alargamento homogêneo pode ser desconsiderado. Nós obtemos a largura de linha inhomogênea fazendo uma convolução do espectro calculado para um ponto quântico ideal de raio  $a$  com uma distribuição de tamanhos Gaussiana do raio do nanocristal<sup>39</sup>:

$$\bar{\alpha}(E) = \sum_i \frac{B_i}{a_0^3} \int a^3 \alpha_a^i(e) P(a) da \quad (5)$$

onde  $P(a)$  é a distribuição Gaussiana e  $\alpha_a^i(e)$  é o espectro ideal de absorção de um ponto quântico, isto é, uma função delta em cada transição permitida  $i$ , e  $B_i$  é a força do oscilador de transição

Para fazer esta convolução, nós calculamos as energias de transição confinadas quanticamente considerando dois modelos de confinamento, a aproximação de massa efetiva<sup>18</sup> e o formalismo da função envelope modificada descrito anteriormente. Em ambos os casos, as energias de transição podem ser escritas em função do raio do ponto quântico como:

$$E_i^t = E_g + E_i^c = E_g + \frac{A_i}{a^2} \quad (6)$$

onde o termo  $E_i^c$  é a energia de confinamento para elétrons e buracos. A constante  $A_i$  é obtida de cada modelo de confinamento. Colocando a equação (6) dentro da (5) e resolvendo a integral, temos que:

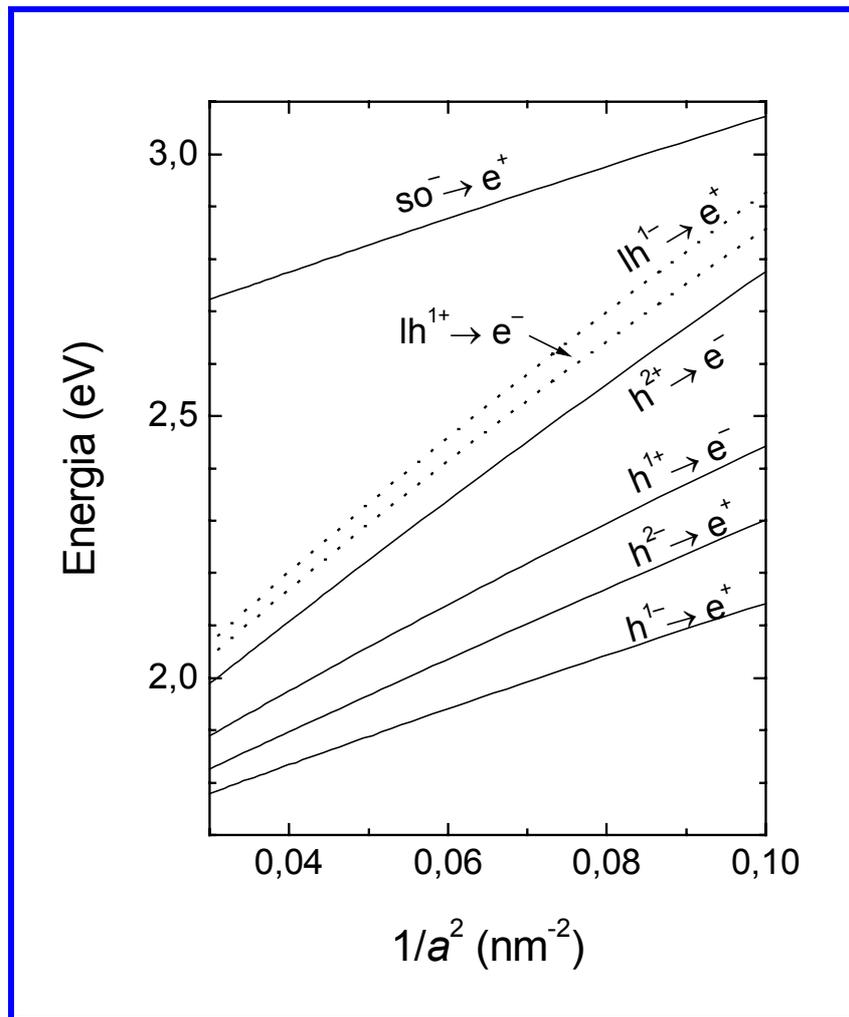
$$\bar{\alpha}(E) = \sum_i \frac{B_i(E_i^c)}{2d\sqrt{2\pi}(E-E_g)^3} \times \exp\left[-\frac{1}{2d}\left(\sqrt{\frac{E_i^c}{E-E_g}}-1\right)^2\right] \quad (7)$$

onde  $d=D/a_0$  é o desvio padrão em porcentagem da distribuição de raios. Nós usamos esta expressão para modelar a largura de linha do primeiro pico nos espectros à baixa temperatura para obter a distribuição de tamanhos  $d$  das amostras estudadas. Note que  $d$  é o único parâmetro de modelagem, as energias de transição são valores calculados. A largura inhomogênea correspondente em energia ( $\Gamma_{inh}$ ) é obtida considerando a máxima largura à meia altura da transição primeira calculada. Nós consideramos então a largura homogênea convoluindo com a equação 7, com a Lorentziana de largura ( $\Gamma_h$ ) definida como largura homogênea. Esta convolução foi feita numericamente. Da modelagem do primeiro pico de transição nos espectros dependentes de temperatura, nós obtivemos a largura homogênea como função da temperatura da amostra. A largura de linha total ( $\Gamma$ ) é considerada como a soma das larguras de linha homogênea e inhomogênea. Nós então calculamos o espectro completo considerando a mesma largura para todas as transições.

A dependência com a temperatura da largura de linha pode ser descrita por uma expressão de Bose-Einstein para a interação elétron-fônon<sup>56</sup>:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \frac{\Gamma_{ep}}{\exp(E_{LO}/k_B T) - 1} \quad (8)$$

onde  $\Gamma_{ep}$  é a constante de acoplamento elétron-fônon,  $E_{LO}$  é a energia de fônon LO e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Nós consideramos  $\Gamma_0$  como largura inhomogênea, obtida dos espectros à baixa temperatura (10 K).



**Figura 2-3:** Energias de transição obtidas a partir do modelo  $\mathbf{k \cdot p}$ . As linhas sólidas mostram as transições dos elétrons dos estados de valência  $hh + lh$  (aqui denominados simplesmente por  $h$ ) e dos estados de valência  $so$  para  $F=3/2$ . As linhas pontilhadas representam as transições eletrônicas para os estados de valência  $lh$  para  $F=1/2$ . Os índices + e - indicam a paridade do estado, par e ímpar respectivamente.

## **Capítulo 3**

## Absorção Óptica

### 3.1. Introdução

Neste capítulo, apresentamos medidas de absorção óptica em vidros dopados com CdTe em função da temperatura da amostra. Os espectros de absorção foram calculados considerando as energias de transição obtidas do modelo esférico  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ .<sup>50</sup> Nestas bases, o Hamiltoniano de Luttinger é uma diagonal por blocos definida por  $F=1/2, 3/2, 5/2, \dots$ . O alargamento inhomogêneo foi introduzido através de uma convolução do espectro de absorção ideal calculado com uma distribuição Gaussiana de raios de pontos quânticos. A largura inhomogênea é obtida através de uma modelagem da largura de linha do primeiro pico no espectro de absorção à baixa temperatura. O alargamento homogêneo foi considerado convoluindo a absorção à baixa temperatura com o formato de Lorentziana para modelar a largura de linha espectral em função da temperatura. A largura homogênea cresce conforme o raio médio do ponto quântico decresce, indicando uma forte interação elétron-fônon para pontos pequenos. Estes dados foram publicados em artigo na revista *Semiconductor Science and Technology*.<sup>58</sup>

### 3.2. Distribuição de tamanhos dos nanocristais

O estudo das amostras de nanocristais de CdTe envolve o cálculo do espectro de absorção de um sistema ideal de pontos quânticos esféricos com raio  $R$  e com uma distribuição Gaussiana de tamanhos. A relevância do tempo de tratamento térmico na determinação do perfil de distribuição de tamanhos destes pontos é apontada em alguns estudos onde se mostra que tratamentos realizados em um intervalo de tempo curto (menos de 12 h) e a temperaturas relativamente baixas resultam em uma distribuição Gaussiana, que é o caso das amostras estudadas aqui.

Durante o crescimento normal, a distribuição de raios dos nanocristais em torno do raio crítico (raio médio), apresenta uma forma Gaussiana<sup>75</sup>:

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

onde  $a_0$  é o raio médio e  $D$ , o desvio padrão, dado por

$$D = \sqrt{\langle (a - a_0)^2 \rangle}.$$

Na coalescência, a distribuição de raios é alargada e apresenta uma forma assimétrica, conhecida na literatura como distribuição de Lifshitz-Slyezov, por ter sido proposta por esses autores<sup>37</sup>. Os dois tipos de distribuição de raios estão apresentados no gráfico 3-1.

Nossas amostras foram polidas para evitar o espalhamento de luz durante nossas medidas, mantendo uma espessura entre 0,5 mm e 0,7 mm.

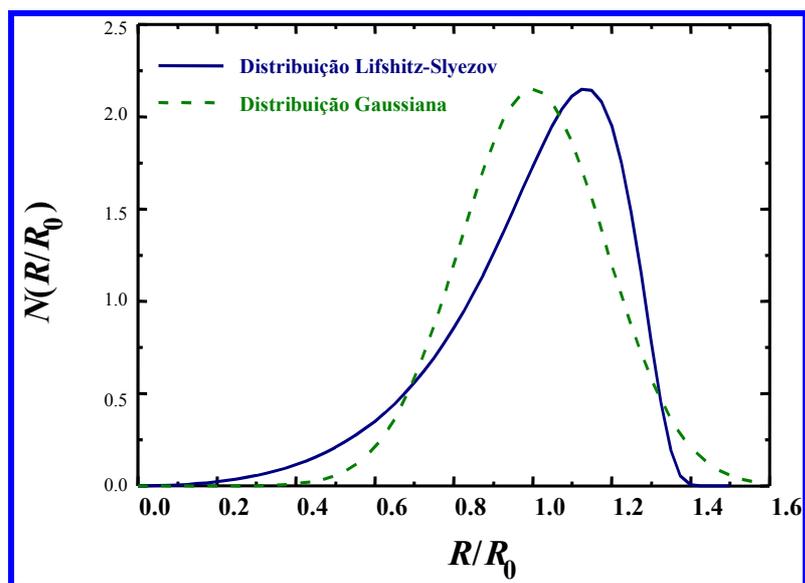


Gráfico 3-1: Distribuições Gaussiana e Lifshitz-Slyezov, em função do raio médio ( $R_0$ ).

### 3.3. Sistema Experimental

As medidas foram realizadas usando uma lâmpada halogênea de Tungstênio (250 W), como fonte de excitação, e um espectrofotômetro HP 8453 (modelo G1103A) da Hewlett-Packard, conforme mostra o esquema na figura 3-1. As amostras foram mantidas em um criostato (LT3-110 Heli-Tran Liquid Transfer Refrigeration System) em temperaturas que variaram de 10 K a 300 K.

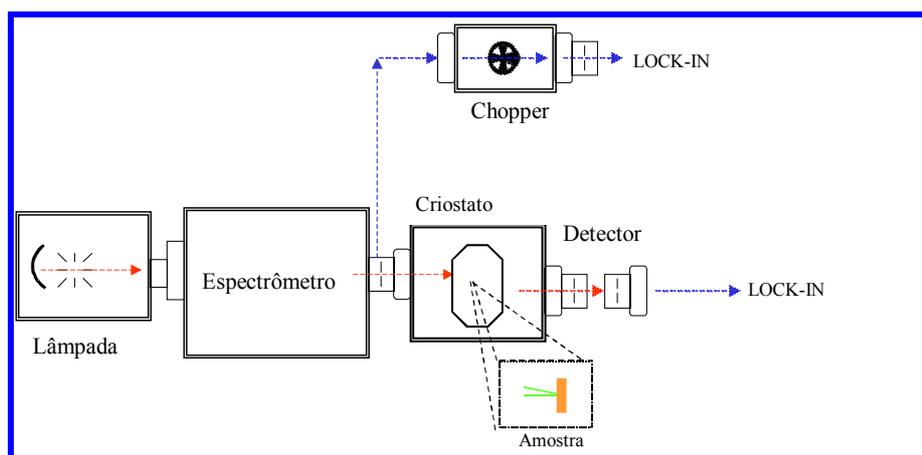


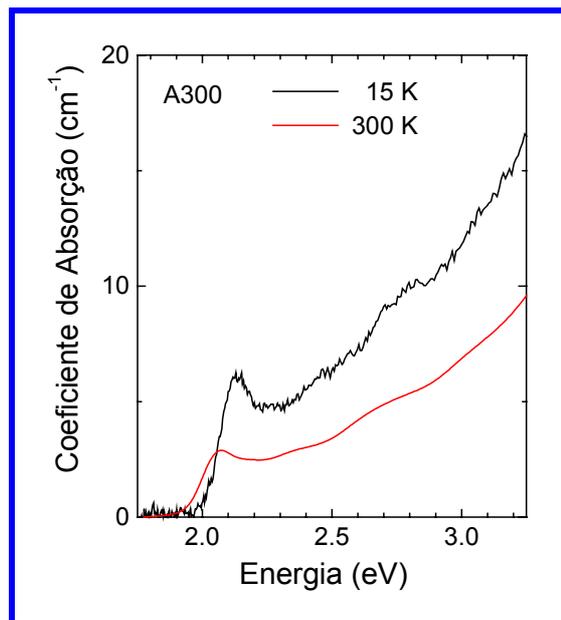
Figura 3-1: Esquema da montagem experimental utilizada para as medidas de absorção das amostras.

### 3.4. Resultados Experimentais

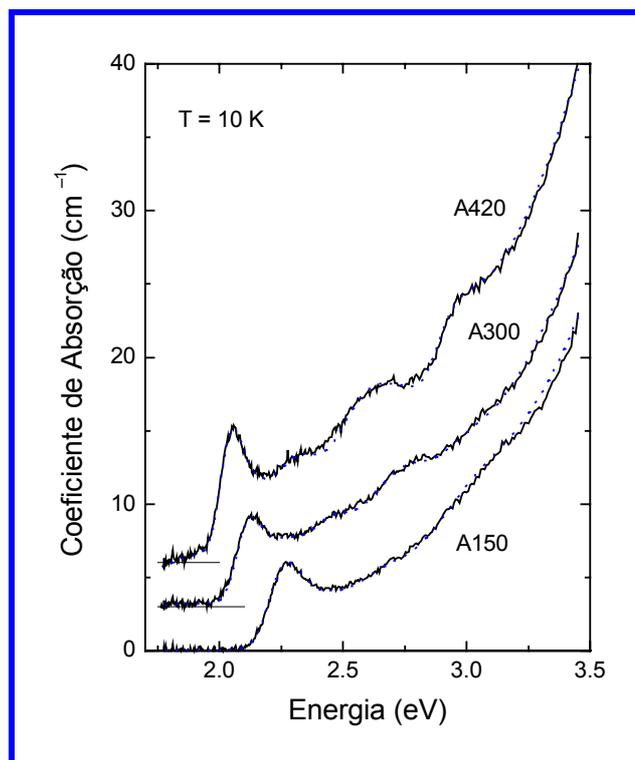
Os espectros de absorção obtidos foram analisados utilizando o modelo esférico  $k \cdot p$ , apresentado anteriormente no Capítulo 2.

A figura 3-2 mostra os espectros de absorção à baixa temperatura (10 K) e à temperatura ambiente (300 K) para uma amostra com duas etapas de tratamento térmico. A amostra com duas etapas de tratamento mostra estruturas definidas para transições a mais alta energia. Para os espectros à baixa temperatura os picos são melhores definidos, indicando que à temperatura ambiente o alargamento homogêneo domina os espectros.

Nós apresentamos, na figura 3-3, os espectros de absorção à baixa temperatura (linhas cheias) para as amostras. As linhas pontilhadas são os espectros calculados. Os espectros mostram claramente os efeitos de confinamento, conforme o tempo de tratamento térmico aumenta e o raio do nanocristal cresce, o espectro desloca para energias mais baixas.

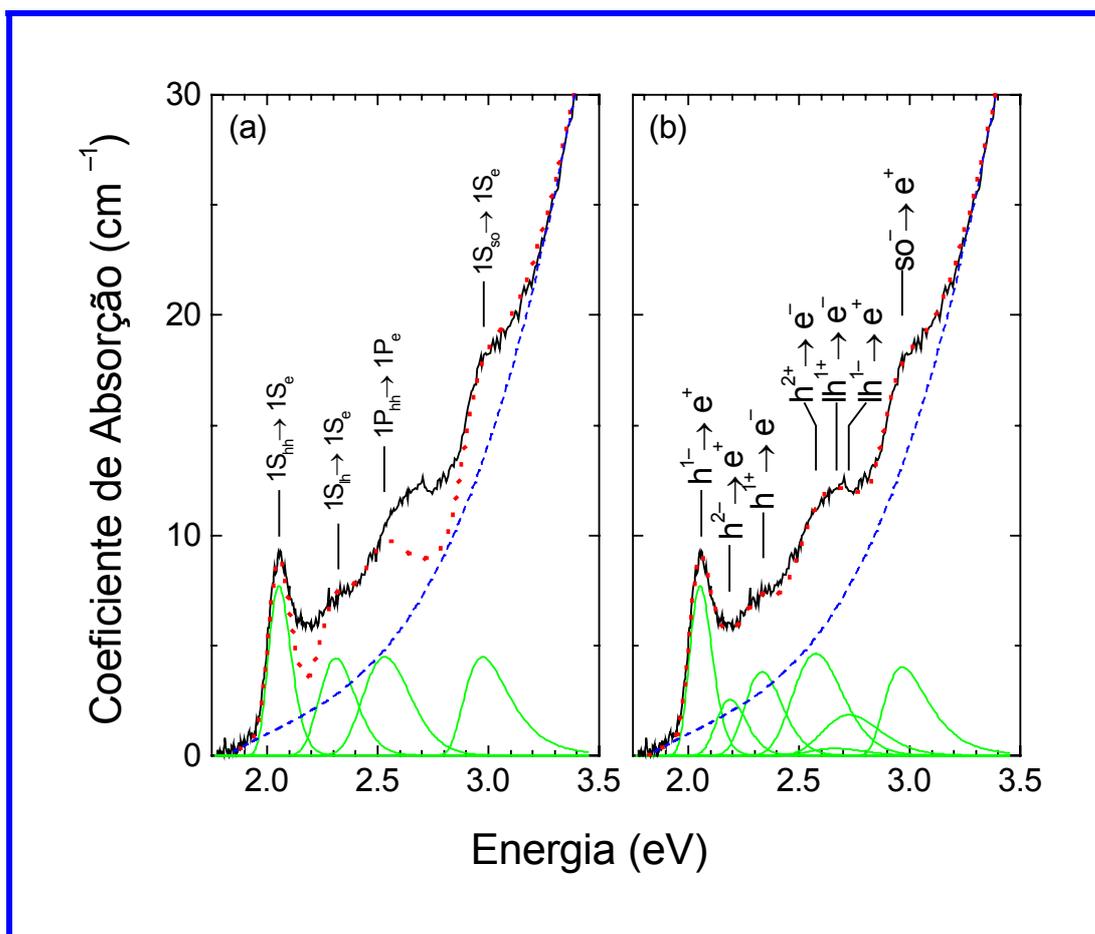


**Figura 3-2:** Espectros de Absorção a baixa temperatura (15 K) e à temperatura ambiente (300 K) para uma amostra com dois tratamentos térmicos.



**Figura 3-3:** Espectros de Absorção a baixa temperatura (curvas sólidas em preto) e espectros calculados (curvas pontilhadas em azul) para as amostras com dois tratamentos térmicos. Os espectros foram deslocados verticalmente  $3 \text{ cm}^{-1}$  (amostra A300) e  $6 \text{ cm}^{-1}$  (amostra A420) para melhor ilustrar os resultados.

A figura 3-4 mostra os detalhes dos espectros calculados para a amostra A420 a 10 K. As curvas cheias, finas e em verde são as transições individuais com a largura inhomogênea obtida da dispersão de tamanhos, conforme a equação 7 do Capítulo 2. A dispersão de tamanhos é obtida da modelagem da largura do primeiro pico e então mantida constante para todas as outras transições. As posições em energia são calculadas do modelo  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ . O único parâmetro de modelagem é a dispersão de tamanhos  $d$ , então obtivemos um modelo muito preciso com um erro em torno de 1 % para uma última rotina de modelagem quadrada. Para reproduzir o espectro medido, nós precisamos também uma linha de base para altas energias (linha tracejada em azul). Esta linha de base está também presente nas amostras coloidais de CdSe<sup>49</sup>. Deve ser devido às transições de alta energia que não foram incluídas nos modelos como sugerido por Norris e Bawendi<sup>49</sup> ou devido à absorção de nanocristais muito pequenos na matriz vítrea.



**Figura 3-4:** Espectros de Absorção a baixa temperatura (curva em preto) e espectros calculados (curva em vermelho) para a amostra A420. A curva tracejada em azul representa o *background* contínuo incluído no espectro calculado e as linhas sólidas finas, em verde, das curvas menores representam as transições individuais obtidas (a) da aproximação de massa efetiva e (b) do modelo **k•p**.

A cinética de crescimento mostra que tais partículas devem estar presentes nos vidros dopados<sup>4</sup>. A aproximação de massa efetiva simples considerando uma partícula em um poço infinito esférico<sup>39</sup> não pode explicar todas as transições observadas (ver figura 3-4(a)), contudo o espectro calculado considerando as transições confinadas quanticamente obtidas do modelo esférico **k•p** reproduz bem o espectro medido.

A tabela 3-1 mostra os resultados da modelagem para a série de amostras estudadas. As amostras com dois tratamentos térmicos apresentam uma distribuição de tamanhos fina (desvio padrão de 5,8%). Estas são as amostras de CdTe com a dispersão de tamanhos mais fina na literatura, pelo nosso conhecimento. Esta dispersão de tamanhos é comparável com a das amostras de CdSe sintetizadas pelo método de colóides, que apresenta um desvio padrão de cerca de 4%. A

largura homogênea apresentada é obtida da modelagem dos espectros de absorção à temperatura ambiente. A precisão desta modelagem é da ordem de 1 % e é a mesma para todas as temperaturas medidas. Note que a largura homogênea aumenta conforme o raio do ponto quântico diminui. Isto indica que a interação elétron-fônon aumenta para pontos pequenos.

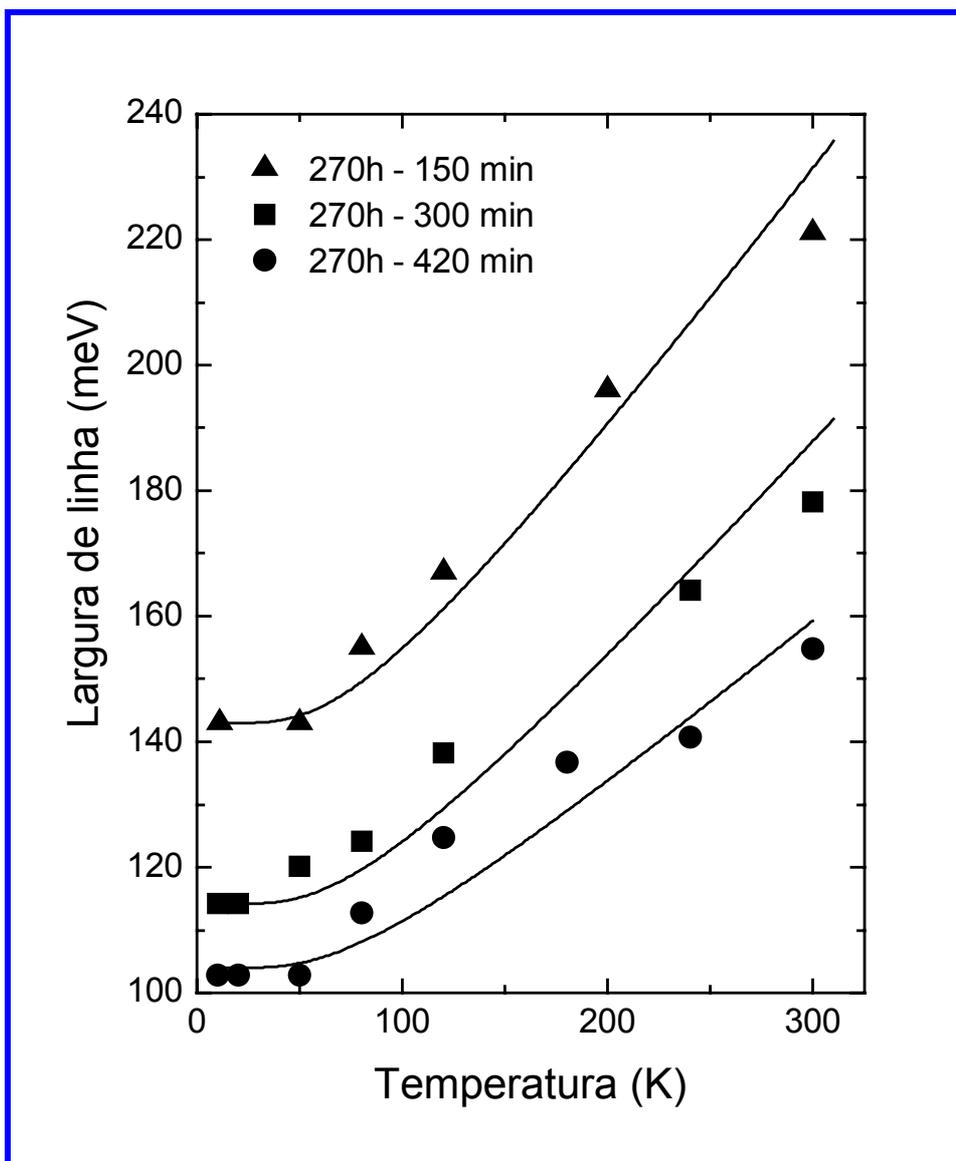
**Tabela 3-1:** Raios ( $a$ ), distribuição de tamanhos de raios ( $d$ ), largura inhomogênea ( $\Gamma_{ih}$ ), largura homogênea a 300 K ( $\Gamma_h$ ) e largura de linha total ( $\Gamma$ ) para a série de amostras estudadas.

Amostra	$a$ (nm)	$d$ (%)	$\Gamma_{ih}$ (meV)	$\Gamma_h$ (meV)	$\Gamma$ (meV)
A150	2,8	5,8	133	88	221
A300	3,2	5,8	104	74	178
A420	3,4	5,8	93	62	155

A figura 3-5 mostra a largura de linha da absorção em função da temperatura da amostra. A largura de linha total é obtida adicionando as larguras de linha inhomogênea e homogênea. As linhas cheias são as larguras calculadas com a equação 8 do Capítulo 2, considerando a energia do fônon como energia do fônon de superfície (19 meV) medida do espalhamento Raman.<sup>50</sup>

Nós obtivemos uma constante de acoplamento elétron-fônon,  $\Gamma_{ep}$ , que aumenta conforme o ponto quântico decresce:  $\Gamma_{ep}=60$  meV,  $80$  meV e  $96$  meV, para as amostras A420, A300 e A150, respectivamente. O erro do modelo é em torno de 5 %. Este aumento da constante de acoplamento elétron-fônon indica que o alargamento homogêneo é principalmente devido às interações elétron-fônon.

Artigos anteriores também indicaram estes aumentos da interação elétron-fônon para nanocristais pequenos. Esch *et al*<sup>21</sup> apresentaram a absorção óptica em função da temperatura para amostras de CdS mostrando um crescimento do acoplamento elétron-fônon conforme o tamanho do ponto diminui. Também apresentaram espectros medidos em função da temperatura para uma amostra de CdTe com raio em torno de 3,3 nm, mas eles não mostram o acoplamento elétron-fônon neste caso. Woggon *et al*<sup>75</sup> mostram experimentos de *hole-burning* e obtiveram a largura de linha em função da temperatura até 100 K, para uma amostra de CdS de raio 2,3 nm. Eles obtiveram a largura de linha de aproximadamente 20 meV a 10 K e 60 meV a 100 K e sugeriram que este crescimento é devido ao acoplamento elétron-fônon. Mittleman *et al*<sup>43</sup> estudaram nanocristais de CdSe por técnicas de eco de fótons de femtossegundos e obtiveram que a largura de linha homogênea à baixa temperatura aumenta conforme os nanocristais diminuem. Eles separam as contribuições devido ao espalhamento elástico, alargamento de tempo de vida e acoplamento a um banho térmico dos modos vibracionais de baixa-freqüência, todos os processos que aumentam conforme o tamanho do nanocristal decresce.



**Figura 3-5:** Largura de linha em função da temperatura, obtida dos espectros de absorção. As linhas sólidas são a dependência da temperatura a partir da equação (8).

## **Capítulo 4**

## Fotoluminescência

### 4.1. Introdução

Nanocristais semicondutores têm propriedades ópticas que são diferentes das dos semicondutores *bulk*.<sup>9,29,64,74</sup> Com a diminuição do tamanho das partículas, a estrutura energética do semicondutor é alterada, o *gap* entre os limites das bandas de energia aumenta e estas bandas de valência e de condução se dividem em níveis discretos de energia. Estas mudanças na estrutura energética são resultantes dos efeitos de confinamento quântico. A correta interpretação da dependência das propriedades ópticas, entre elas a fotoluminescência, com o tamanho das nanopartículas semicondutoras, por volta de 1980, estimulou um enorme interesse na pesquisa básica e aplicada destes materiais<sup>74</sup>.

Neste capítulo, apresentamos o estudo da fotoluminescência dos nanocristais semicondutores de CdTe, em função da excitação e da temperatura.

### 4.2. Montagens Experimentais

As medidas de fotoluminescência (PL) foram realizadas em duas etapas.

#### 4.2.1. Primeira montagem experimental

As primeiras medidas foram realizadas no laboratório do Professor Leandro Tessler, no Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp.

Para realizar estas medidas, foi utilizado um laser pulsado de Nd:YLF ( $\lambda = 1047$  nm) com um dobrador de frequência ( $\lambda = 523,5$  nm), com largura de pulso menor do que 7 ns. Seu feixe foi focalizado sobre a amostra em um criostato de ciclo fechado de Hélio, da Janis Research CO, modelo Supertran-V, cuja temperatura pode variar de 4,2 K a 300 K. Utilizou-se cola prata para fixar as amostras no criostato, garantindo assim um maior contato térmico. A fotoluminescência das amostras foi então focalizada, através de duas lentes biconvexas, em um monocromador, modelo GM252, com resolução espectral de aproximadamente 3 nm, que resolveu o espectro com uma grade de difração de 1200 linhas/mm. Tomou-se o cuidado de não colocar o porta-amostras do criostato em 45 °, evitando assim o sinal do laser direto no monocromador. Colocou-se um filtro do tipo OG 550 para cortar o sinal do laser espalhado e não interferir nos resultados. O monocromador teve suas aberturas de fendas mantidas em 5,0 mm e 2,5 mm, para entrada e saída da fotoluminescência, respectivamente. O sinal então foi captado por um detetor tipo avalanche, baseado em um fotodiodo Hamamatsu S2381. O tempo de resposta do detetor é da ordem de poucos nanossegundos.

Obeve-se os espectros de fotoluminescência através de um programa de aquisição de dados que controla a varredura de comprimento de onda no monocromador e lê o sinal captado pelo detector. As medidas foram todas tomadas com uma velocidade de 20 nm/min, à frequência e corrente do laser em 260 Hz e 8,2 A, o que corresponde a uma potência média de 3 mW.

#### 4.2.2. Segunda montagem experimental

Em uma segunda etapa, as medidas de fotoluminescência foram repetidas, utilizando um sistema experimental montado no laboratório de Espectroscopia do Grupo de Propriedades Ópticas (GPO) do CPqD/LNLS.

Para tal, foi utilizado o Duplo Espectrômetro SPEX, modelo 1680, que é um duplo monocromador de alta *performance*. Enquanto permite que somente o comprimento de onda selecionado passe para a câmara da amostra, ele também minimiza a contaminação espectral por *stray light*, sem prejudicar as medidas. A *stray light* é uma fração da intensidade total da luz emitida pela lâmpada, intensidade esta somada em todos os comprimentos de onda.

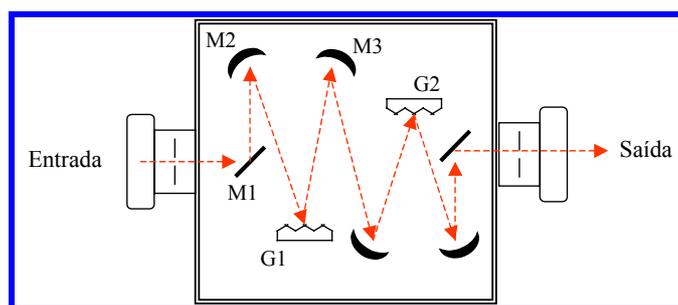


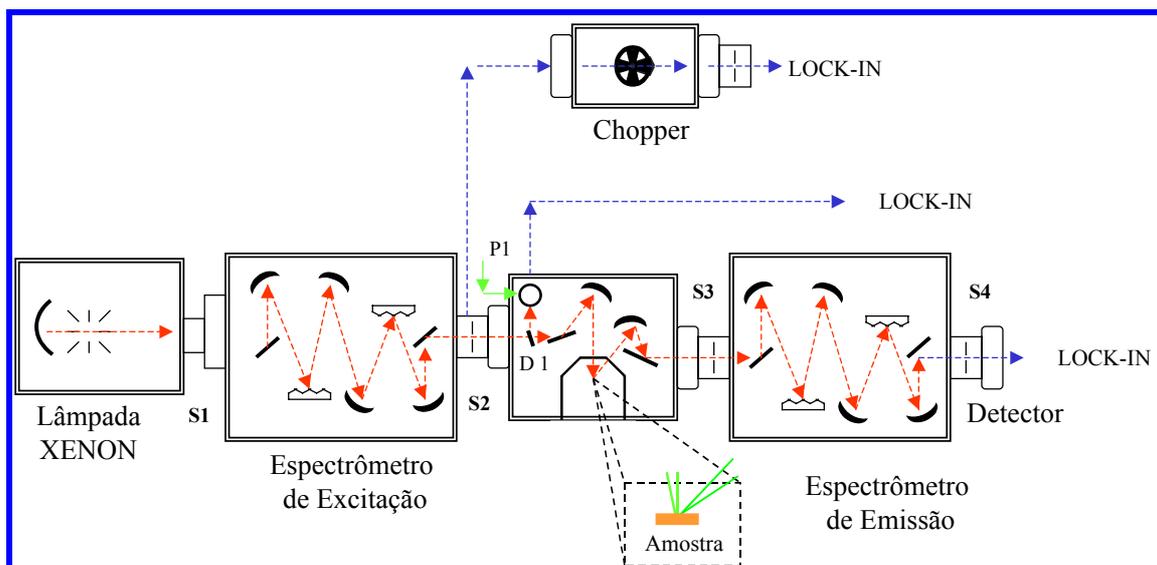
Figura 4-1: Esquema da parte interna do espectrômetro utilizado neste experimento.

A luz é focalizada na entrada do espectrômetro e direcionada para um espelho colimador (M2) por um espelho a 45° (M1), conforme mostra a figura 4-1. Deste espelho, a luz é dispersa por uma grade de difração (G1), no espelho M3.

Como a grade escolhe a luz de acordo com o seu comprimento de onda, apenas uma banda estreita de comprimentos pode passar através do *slot* para a segunda parte do monocromador. Aqui então a luz é dispersa novamente permitindo que o comprimento de onda selecionado apresente um erro de apenas 1 nm.

Para selecionar o comprimento de onda escolhido, ambas as grades são rotacionadas simultaneamente na mesma direção.

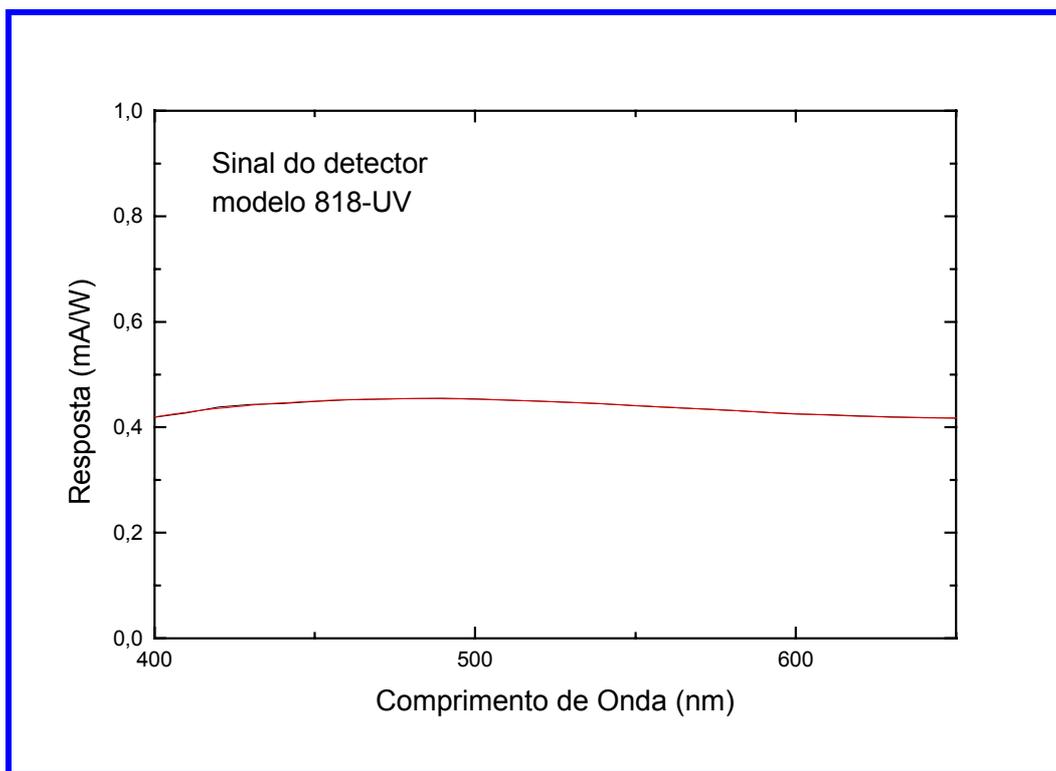
A configuração completa do sistema experimental está representada na figura 4-2.



**Figura 4-2:** Esquema completo do *setup* experimental utilizado para o nosso estudo.

Como fonte luminosa, foi utilizada uma lâmpada de Xenônio de 1000 W, da Oriel Corporation, que é focalizada na cavidade do Espectrômetro de Excitação. Uma vez selecionado o comprimento de onda, esta luz é direcionada em parte a um *chopper* e servirá de referência para o Lock-in, que enviará os sinais coletados a um computador do tipo PC (*personal computer*), via interface GPIB. O Lock-in utilizado foi um Stanford modelo SR-510. A outra parte do feixe irá para o compartimento da amostra. Ao entrar nesse compartimento, um divisor de feixe (D1) desvia parte da luz para uma fotomultiplicadora de GaAs (P1), que utilizará esse sinal como referência para os dados, uma vez que a lâmpada de Xenônio pode sofrer variações na intensidade de seu espectro ao longo do tempo. Sendo assim, ele foi registrado simultaneamente a cada medida de fotoluminescência.

E por fim, a outra parte do feixe irá excitar a amostra e o espectrômetro de emissão fará uma varredura de sua fotoluminescência, em comprimento de onda, que depois será coletada por um detector, cuja curva de resposta está apresentada no gráfico 4-1. Podemos observar a constância de sua resposta na região de comprimentos de onda que mais nos interessa. Os sinais coletados a partir da fotomultiplicadora e do detector também são enviados ao Lock-in.



**Gráfico 4-1:** Sinal do detector utilizado durante o experimento.

A amostra em estudo fica localizada dentro de um criostato que se ajusta facilmente ao compartimento de amostras do sistema experimental. Trata-se de um criostato de ciclo fechado de hélio da Oxford, modelo CCC1204, acoplado a um controlador de temperatura, também da Oxford, modelo ITC 502, que permite controlar a temperatura da amostra de 4 K a 300 K, com precisão de 0,2 K. A amostra, durante as medidas, permanece submersa em hélio, no estado gasoso ou líquido, dependendo da temperatura ajustada ao sistema.

A tabela 4-1 descreve os dados específicos do sistema.

**Tabela 4-1:** Dados que caracterizam o espectrômetro utilizado em nossos experimentos.

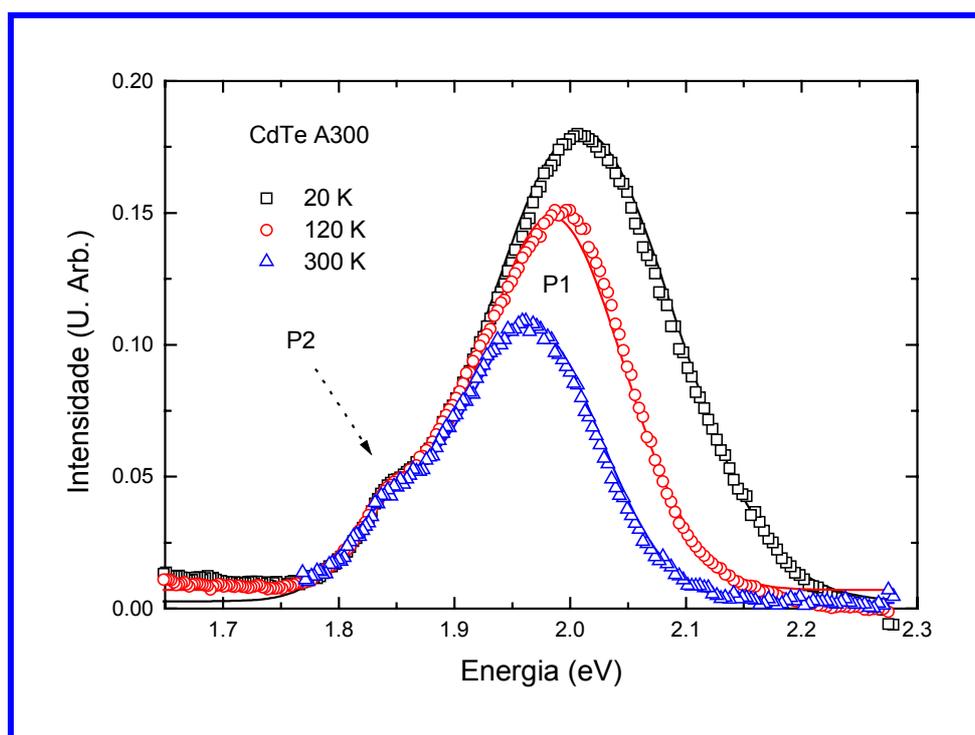
Grade	1200 gr / mm
Dispersão	1,8 nm / mm
Resolução	0,2 nm em 500 nm
Abertura	f /4
Slits	1 mm, 1 mm, 2 mm e 2 mm*

\* *Slits* representados na figura 4-2 por S1, S2, S3 e S4, respectivamente.

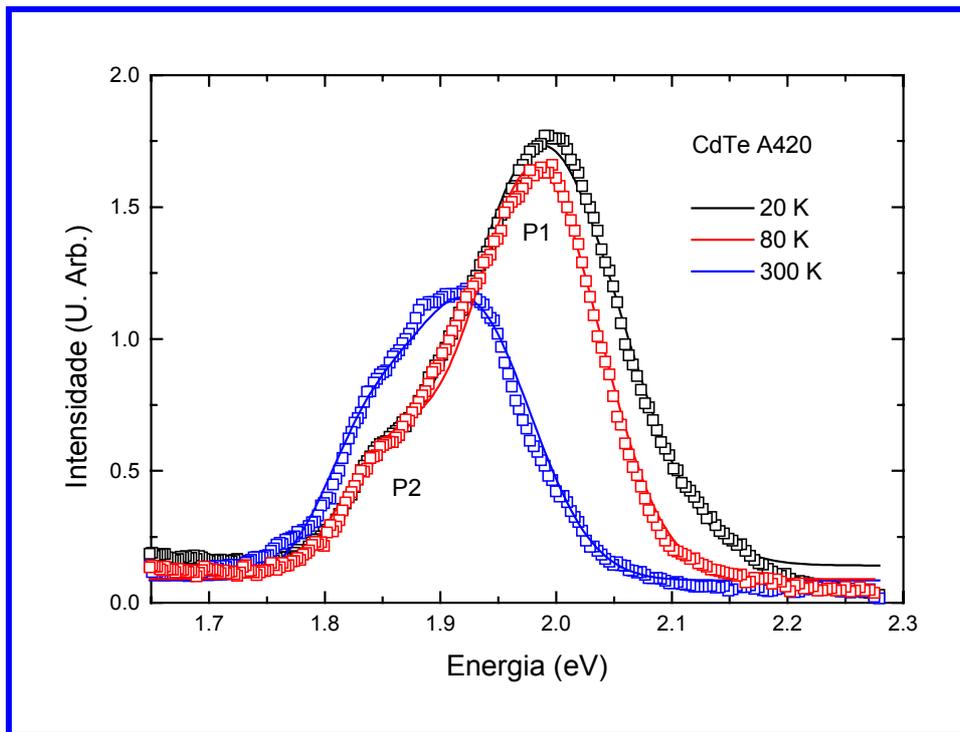
### 4.3. Resultados Experimentais

#### 4.3.1. Primeira montagem experimental

Nos gráficos 4-2 e 4-3, apresentamos os espectros de fotoluminescência em função da energia para as amostras A300 (às temperaturas de 20 K, 120 K e 300 K) e A420 (às temperaturas de 20 K, 80 K e 300 K), obtidos no primeiro sistema experimental. Observamos que todos os espectros apresentam dois picos máximos de fotoluminescência, P1 e P2. A excitação das amostras foi feita em 523,5 nm, conforme mencionado anteriormente.



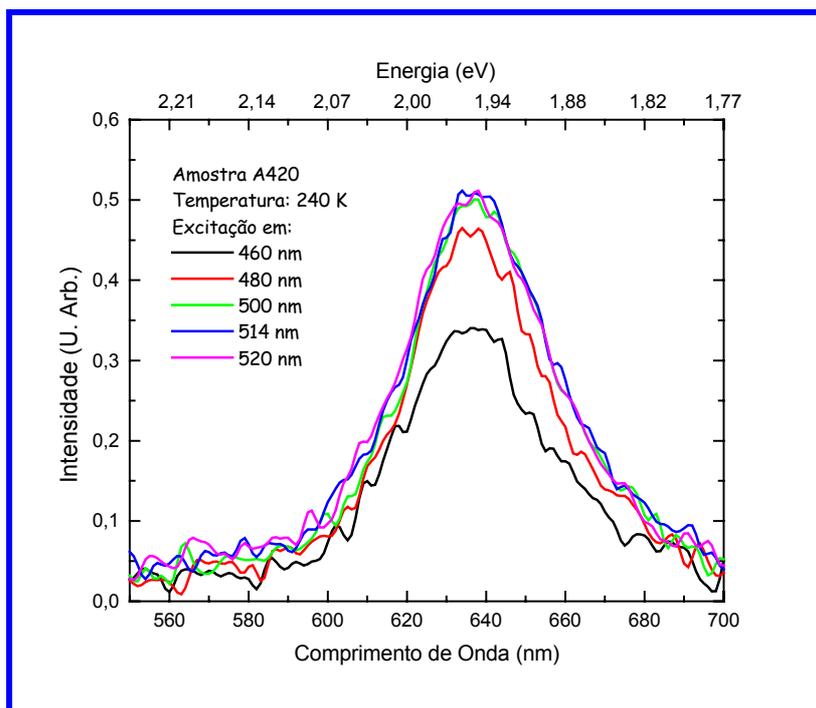
**Gráfico 4-2:** Espectros de fotoluminescência da amostra A300, às temperaturas de 20 K (preto), 120 K (vermelho) e 300 K (azul), em função da energia.



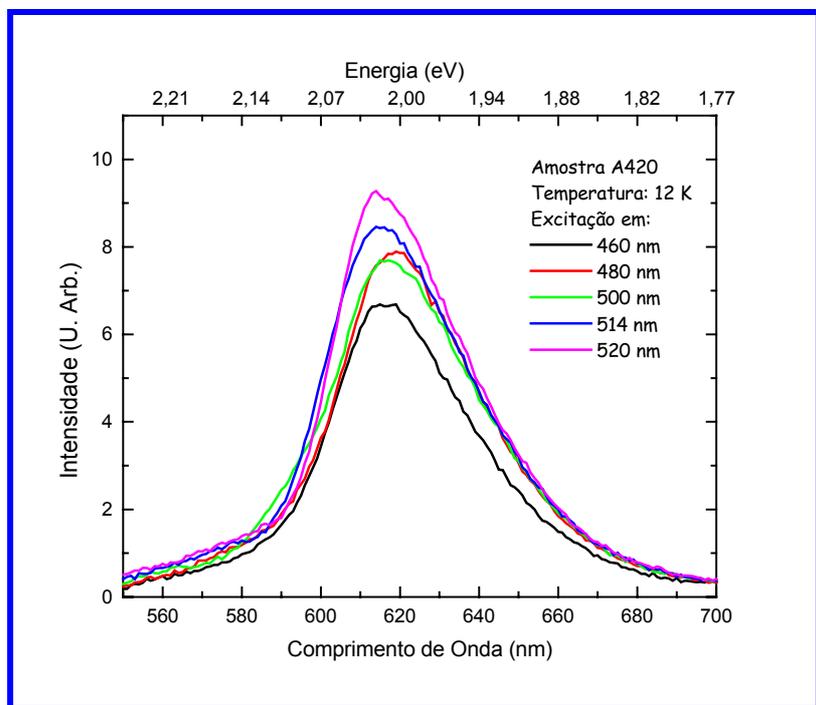
**Gráfico 4-3:** Espectros de fotoluminescência da amostra A420, às temperaturas de 20 K (preto), 80 K (vermelho) e 300 K (azul), em função da energia.

#### 4.3.2. Segunda montagem experimental

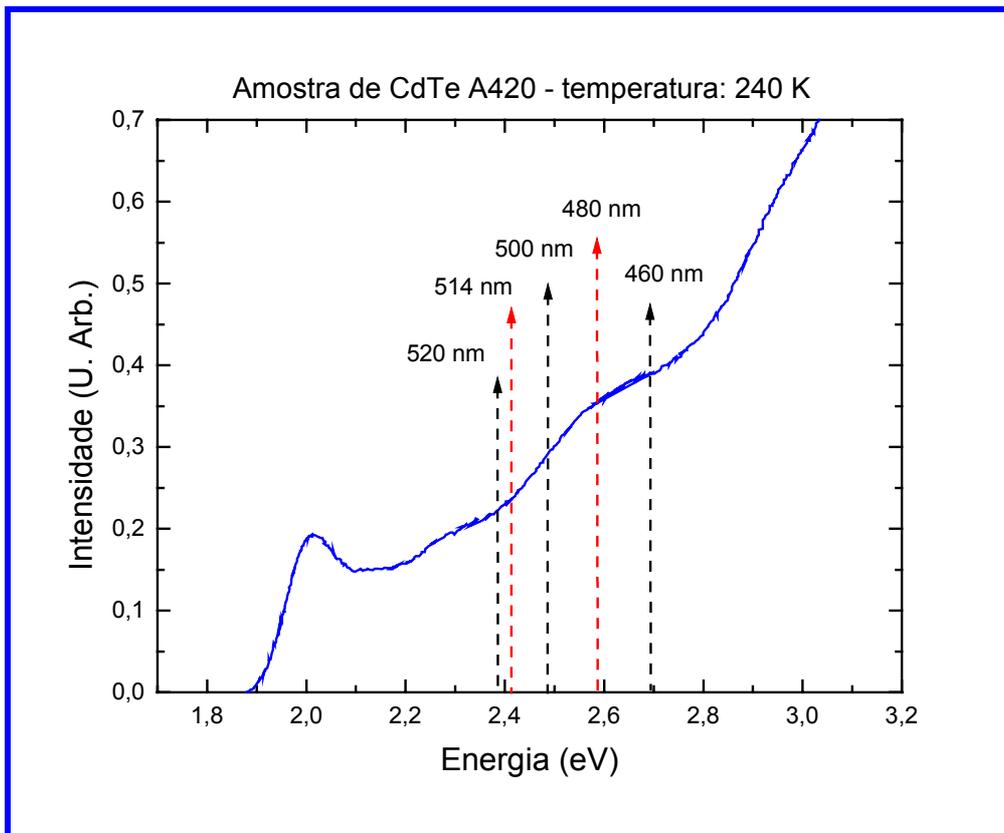
Podemos observar nos gráficos 4-4 e 4-5, espectros típicos da fotoluminescência destas mesmas amostras, porém agora medidos no segundo sistema experimental. Neste caso, estamos apresentando o PL da amostra A420, às temperaturas de 240 K e 12 K, respectivamente. Os espectros estão representados para diferentes excitações: em 460 nm, 480 nm, 500 nm, 514 nm e 520 nm. As posições destas excitações no espectro de absorção desta amostra estão representadas no gráfico 4-6.



**Gráfico 4-4:** Espectros de fotoluminescência da amostra A420, para diferentes energias de excitação, à temperatura de 240 K.



**Gráfico 4-5:** Espectros de fotoluminescência da amostra A420, para diferentes energias de excitação, à temperatura de 12 K.



**Gráfico 4-6:** Espectro de absorção da amostra A420, à temperatura de 240 K.. As setas representam as posições de excitação da amostra para medidas de fotoluminescência.

A partir destas curvas, observamos a existência de somente um pico principal de fotoluminescência (equivalente ao pico P1), e nenhum pico que possa ter uma equivalência ao pico P2 das medidas anteriores.

#### 4.3.3. Análise das medidas

Considerando os resultados obtidos na primeira montagem experimental, observamos que, conforme aumentamos a temperatura, o pico P1 se desloca para menores energias enquanto P2 praticamente permanece na mesma posição.

Deste comportamento, entendemos que o pico P1, observado em ambos os sistemas experimentais, está relacionado com um auto-estado de origem *bulk* confinado. Isto porque há uma relação entre este pico e o primeiro nível de transição permitido, conforme estudaremos mais tarde, comparando estes resultados com as curvas de absorção das amostras.

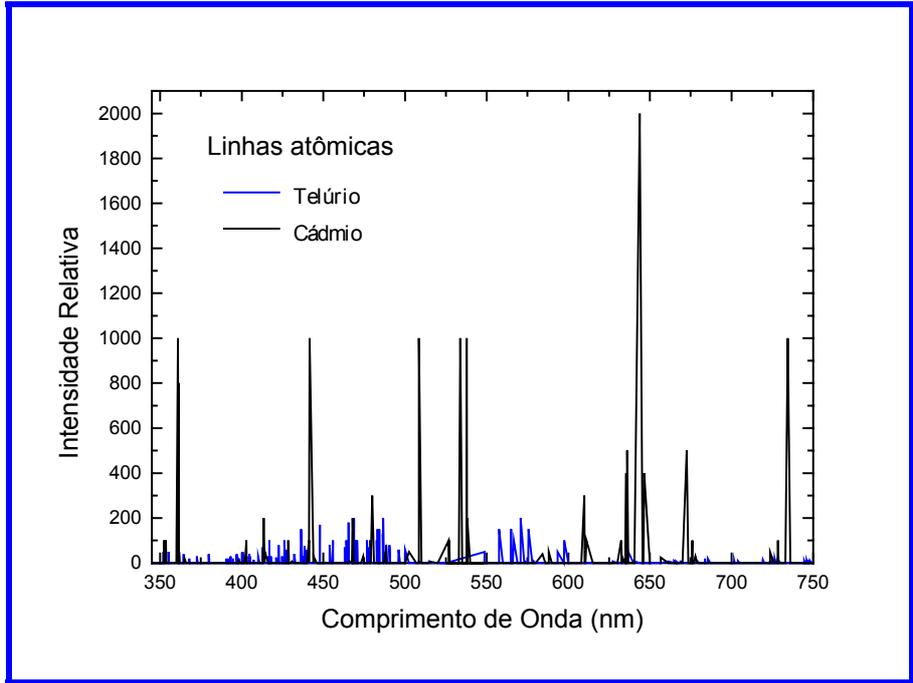
Já o pico P2 foi observado somente nas medidas iniciais de PL. Os espectros de fotoluminescência para pontos quânticos em matriz vítrea, com compostos de Cádmio (CdS, CdSe, CdTe), que apresentam outros picos além do mais intenso, estão sendo associados à vacância de algum dos elementos do composto ou à presença de algum destes elementos em estado iônico, na matriz vítrea.<sup>10</sup>

Consultando as linhas de emissão do Cádmio e do Telúrio<sup>48</sup>, observamos que nenhum destes elementos apresentam uma linha na posição do pico P2. Sendo assim, acreditamos que este pico pode estar associado à vacância de Cádmio, uma vez que a vacância de Telúrio geraria níveis de armadilhas profundas, ou seja, muito abaixo do nível de condução do ponto quântico<sup>36</sup>. No gráfico 4-7, apresentamos as linhas atômicas do Cd e do Te.

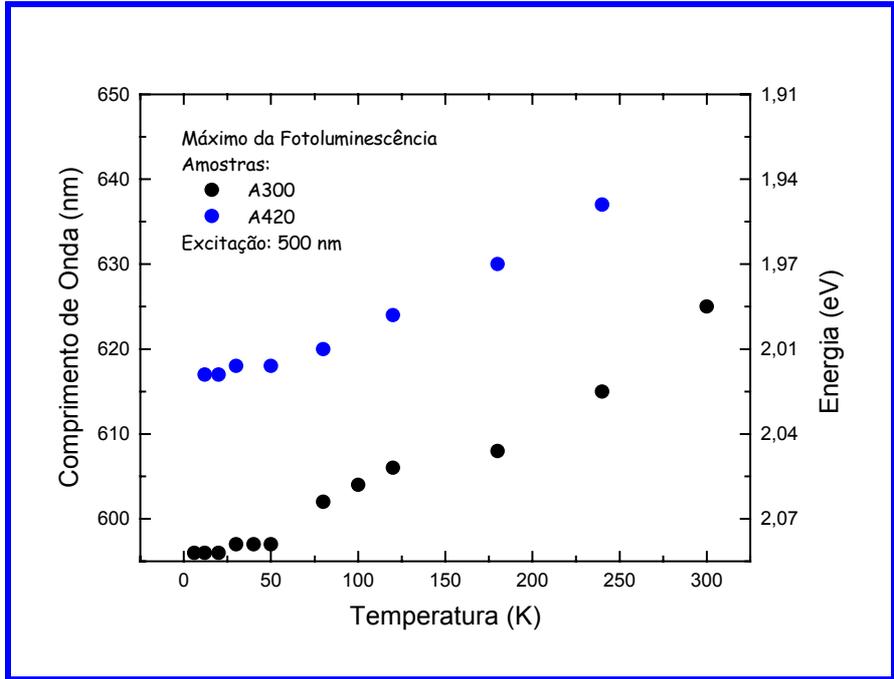
Entre as primeiras medidas de PL realizadas e as últimas, as amostras foram submetidas a diferentes estudos (microscopia óptica, PLE, etc). Durante todas estas medidas, observamos efeitos como *photodarkening* de regiões nas amostras, migração de pontos quânticos durante as medidas de microscopia eletrônica, etc. Todos estes efeitos estão ligados a alterações na estrutura destas amostras, e desta forma, se o pico P2 da fotoluminescência está relacionado com vacâncias de cádmio, durante estes processos, estas vacâncias podem ter sido ocupadas, conforme seria esperado caso o crescimento e tratamento dos nanocristais continuasse. E sendo assim, o pico P2 deixaria de ser observado em medidas futuras de PL, conforme o ocorrido.

Ainda dos espectros de fotoluminescência observamos que, ao mudar o comprimento de onda que excita a amostra, obtemos variações de intensidade dos mesmos sem alterar a sua forma (gráficos 4-4 e 4-5). Isto é esperado uma vez que, alterando o comprimento de onda de excitação, estamos mudando o número de níveis de energia excitados.

Outro detalhe observado nos espectros é que eles não são simétricos, apresentando uma calda mais longa para menores comprimentos de onda, ou seja, maiores energias. Esta assimetria pode estar relacionada exatamente à discussão anterior sobre posições de fotoluminescência que se alteram conforme a estrutura da amostra muda. Podemos observar claramente esta calda no gráfico 4-4. Conforme alteramos a temperatura de 240 K para 12 K, o espectro todo se desloca para maiores energias, encobrendo um pouco esta assimetria.



**Gráfico 4-7:** Linhas atômicas do Telúrio (em azul) e do Cádmio (preto) em função do comprimento de onda.

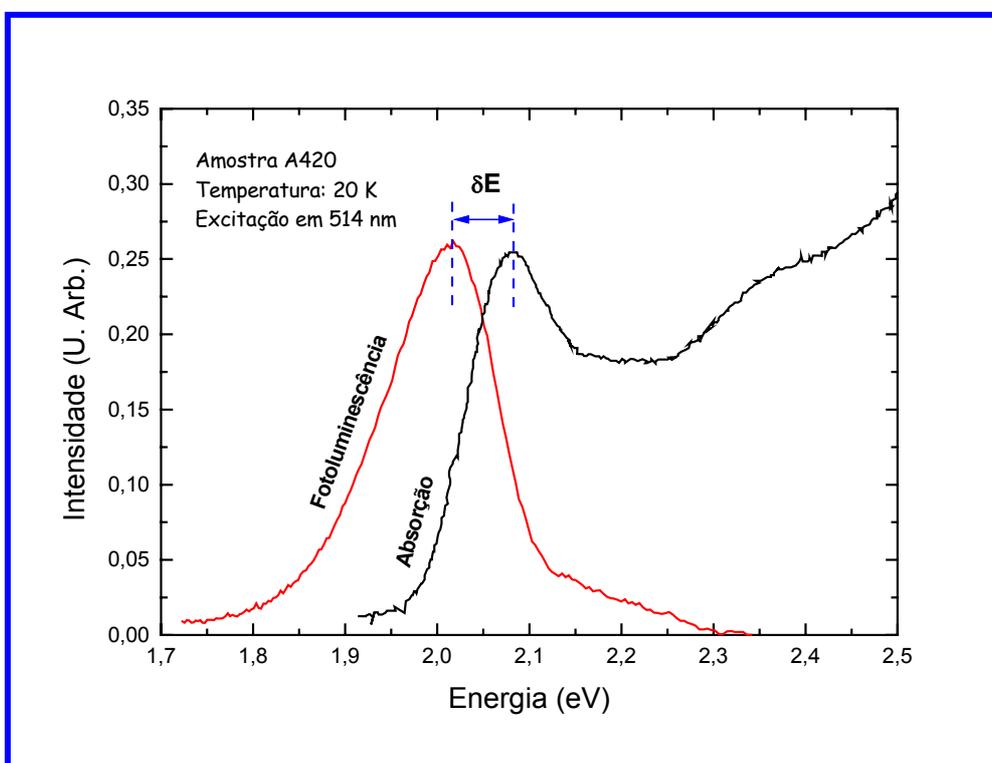


**Gráfico 4-8:** Energia máxima da fotoluminescência, em função da temperatura, para as amostras A300 (preto) e A420 (azul), para a excitação em 500 nm.

A posição do máximo do pico de fotoluminescência se desloca para maiores energias conforme aumentamos a temperatura. Esta variação está representada no gráfico 4-8. Voltaremos a discutir este comportamento no Capítulo seguinte.

Ao compararmos o espectro de PL das amostras com o espectro de absorção, notamos que ao invés da máxima intensidade do PL estar na mesma posição do primeiro pico de absorção, temos um espectro deslocado para menores energias (ver gráfico 4-9). Este comportamento ocorre com todas as amostras medidas.

Na tabela 4-2, apresentamos os dados para este deslocamento (*Stokes shift*), em função da temperatura, onde  $\delta E$  é a diferença entre o máximo em energia do primeiro pico de absorção e o máximo em energia da luminescência.



**Gráfico 4-9:** Espectros de fotoluminescência (vermelho – excitação em 514 nm) e absorção (preto) para a amostra A420, à temperatura de 20 K.

A partir destes dados, podemos calcular o valor médio do deslocamento Stokes para as amostras A300 e A420, resultando em 96,04 meV e 64,89 meV, respectivamente.

**Tabela 4-2:** Deslocamento Stokes para as amostras A300 e A420, em função da temperatura.

Temperatura	$\delta E$ (meV) A300	$\delta E$ (meV) A420
20	96	65
50	91	66
80	108	64
120	99	63
180	-----	68
240	89	64
300	94	-----

Como não é possível garantir que os mesmos pontos quânticos que absorvem na máxima intensidade do primeiro pico (espectro absorção) são os mesmos pontos quânticos que luminescem na máxima intensidade do pico de PL, não se pode afirmar que este efeito representa exclusivamente a ocorrência de deslocamento Stokes por fônons. Essa impossibilidade é devida a influência do alargamento inhomogêneo (distribuição de tamanhos), tanto nas curvas de absorção como nas de PL.

A excitação, para os dados apresentados tanto no gráfico 4-9 quanto na tabela 4-2, foi realizada em 514 nm, ou seja, em 2,41 eV, o que não é o primeiro pico de absorção. Se excitamos a amostra no máximo do primeiro pico de absorção, selecionamos opticamente os cristalitos mais largos na distribuição de tamanhos, então o alargamento inhomogêneo seria minimizado nestes resultados.

Os espectros de absorção dos pontos quânticos são bem explicados pelos modelos de confinamento quântico, enquanto que os espectros de fotoluminescência estão sendo atribuídos à recombinação de elétrons e buracos em estados de superfície na amostra.<sup>9</sup>

Se considerarmos a possibilidade de renormalização do *gap* como explicação para os deslocamentos Stokes observados, estaremos considerando que pontos quânticos com raios pequenos têm a excitação de apenas um par elétron-buraco correspondente a densidades de portadores por unidade de volume bastante altas. Vashishta e Kalia<sup>72</sup> obtiveram uma expressão universal para a diferença de energia devido à renormalização do *gap* em semicondutores *bulk*, dada por:

$$\Delta E_{ren} = \frac{a + br_s}{c + dr_s + r_s^2}$$

onde  $a = -4,8316$ ,  $b = -5,0879$ ,  $c = 0,0152$  e  $d = 3,0426$ . O termo  $r_s$  é o raio de uma esfera cujo inverso do volume é igual à densidade de pares elétron-buraco ( $r_s$  em unidades de raio de Bohr do

éxciton). Na tabela 4-3, apresentamos as energias para as densidades de portadores obtidas para os pontos quânticos em estudo.

**Tabela 4-3:** Deslocamento Stokes calculado.

Amostra	Raio (Å)	$\delta E$ (meV)
A300	31,5	45
A420	34,2	41

Observamos a diferença entre os valores experimentais e teóricos, mas devemos lembrar que esta análise teórica é bastante simplificada.

## **Capítulo 5**

## Fotoluminescência de Excitação

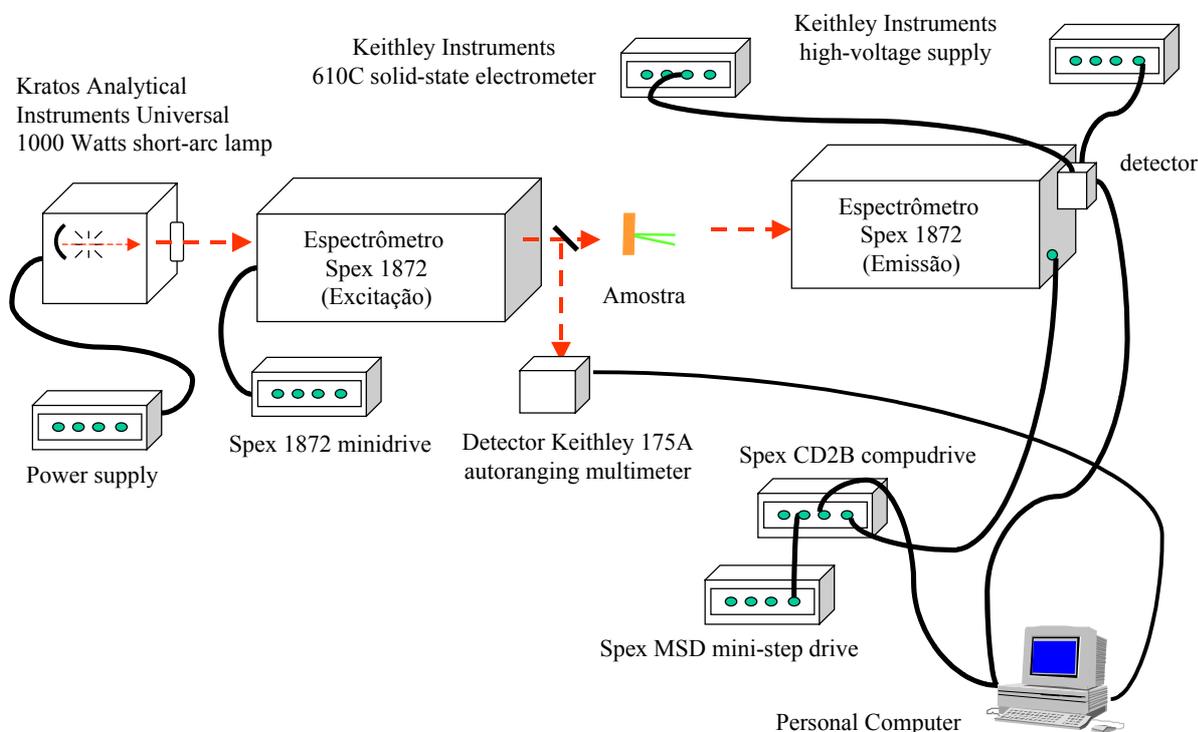
### 5.1. Introdução

A fotoluminescência de excitação (PLE) é capaz de revelar as posições da absorção do estado fundamental do nanocristal, medindo a intensidade da fotoluminescência em função da energia de excitação. Para medir apenas uma parte da distribuição de tamanhos, uma posição na banda espectral da luminescência convencional (Capítulo 4) é monitorada enquanto variamos o comprimento de excitação.

### 5.2. Montagens Experimentais

#### 5.2.1. Primeira Montagem

As medidas de fotoluminescência de excitação (PLE) foram realizadas em dois momentos, em sistemas experimentais diferentes. Um deles pertence ao Laboratório de Físico-Química do Prof. Louis E. Brus, na Columbia University, New York City, USA, onde realizei um estágio de 3 meses. A montagem está apresentada na figura 5-1.



**Figura 5-1:** Montagem experimental para medidas de PLE à temperatura ambiente.

As amostras foram excitadas por uma lâmpada de 1000 Watts (Kratos Analytical Instruments) acoplada ao espectrômetro de excitação (Spex 1872). Um detector (Keithley Instruments 175A) coletava o sinal da lâmpada ao mesmo tempo que o sinal da amostra era coletado após passar pelo espectrômetro de emissão. Um comprimento de onda era selecionado no espectrômetro de emissão, enquanto o espectrômetro de excitação fazia a varredura de 350 nm a 650 nm. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente (300 K).

### 5.2.1.1. Resultados Experimentais

Realizamos medidas em vários comprimentos de onda (de 640 nm a 700 nm), à temperatura ambiente. Nos gráficos 5-1 e 5-2, podemos observar um conjunto típico de curvas de PLE para as amostras A150 e A420. Os dados são apresentados em função do comprimento de onda e da intensidade do PLE, em contagens por segundo (cps).

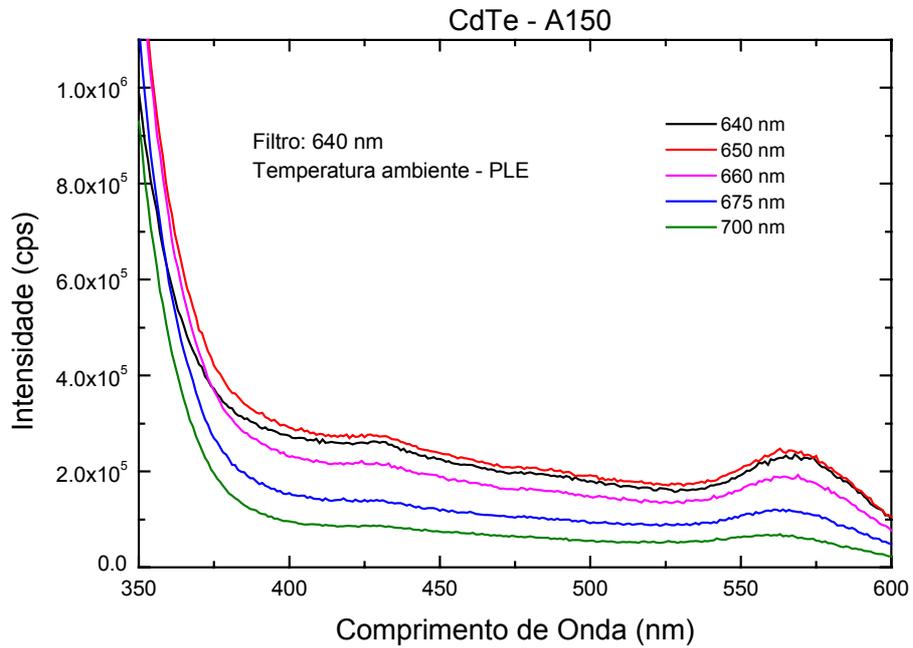
Todas as medidas ópticas para a amostra A150 foram caracterizadas pela baixa intensidade das mesmas, prejudicando a coleta dos dados em diversas vezes. Observamos somente dois picos mais distintos.

Comparando estes dois gráficos, podemos observar que as curvas de PLE para a amostra A150 têm uma aparência mais “lisa”, ou seja, não apresentam os mesmos picos de energia destacados como nas curvas de PLE para a amostra A420. Isto ocorre porque o crescimento dos nanocristais ocorre conforme aumentamos o tempo de tratamento térmico destas amostras. Como a amostra A150 é a que passou pelo menor tempo de tratamento térmico, ela apresenta o menor número de nanocristais crescidos, com os menores raios.

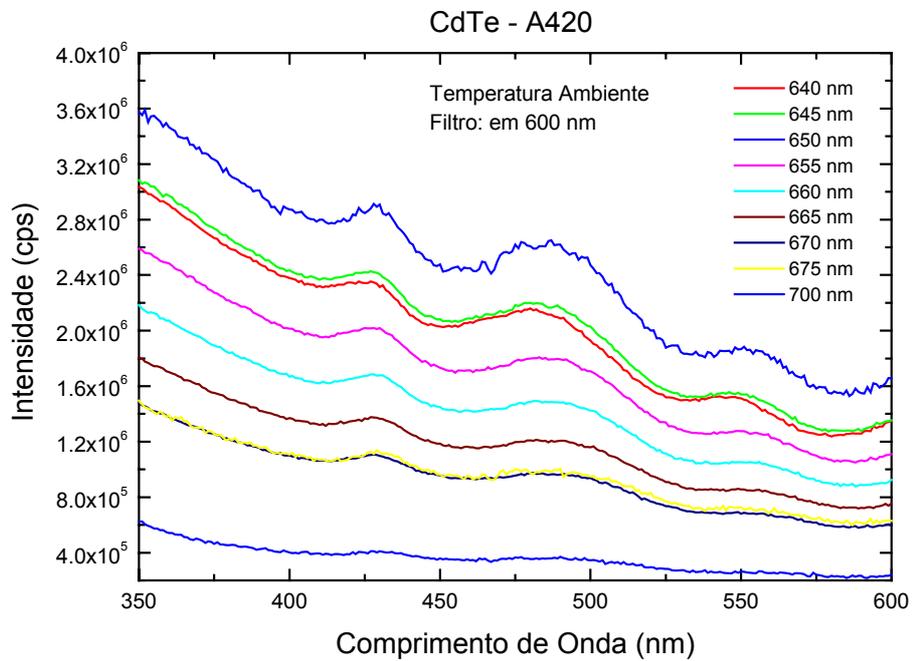
No gráfico 5-3, apresentamos as medidas de PLE para a amostra A300. As curvas coloridas são os espectros de PLE em função do comprimento de onda, onde os valores escolhidos para a emissão foram 640 nm, 650 nm, 660 nm, 675 nm e 700 nm. Um filtro OG 630 foi usado no sistema. Todas as curvas foram normalizadas pelo máximo de intensidade e por isso elas apresentam a intensidade 1,0 como ponto em comum.

As linhas pontilhadas verticais representam o inverso do raio médio dos pontos quânticos, ao quadrado, também em função do comprimento de onda. Ou seja, estas linhas mostram as posições das transições permitidas para esta amostra, calculadas através do modelo  $k \cdot p$ .<sup>50</sup> Os valores de 30,1 Å a 32,1 Å são os valores de raios utilizados para o cálculo.

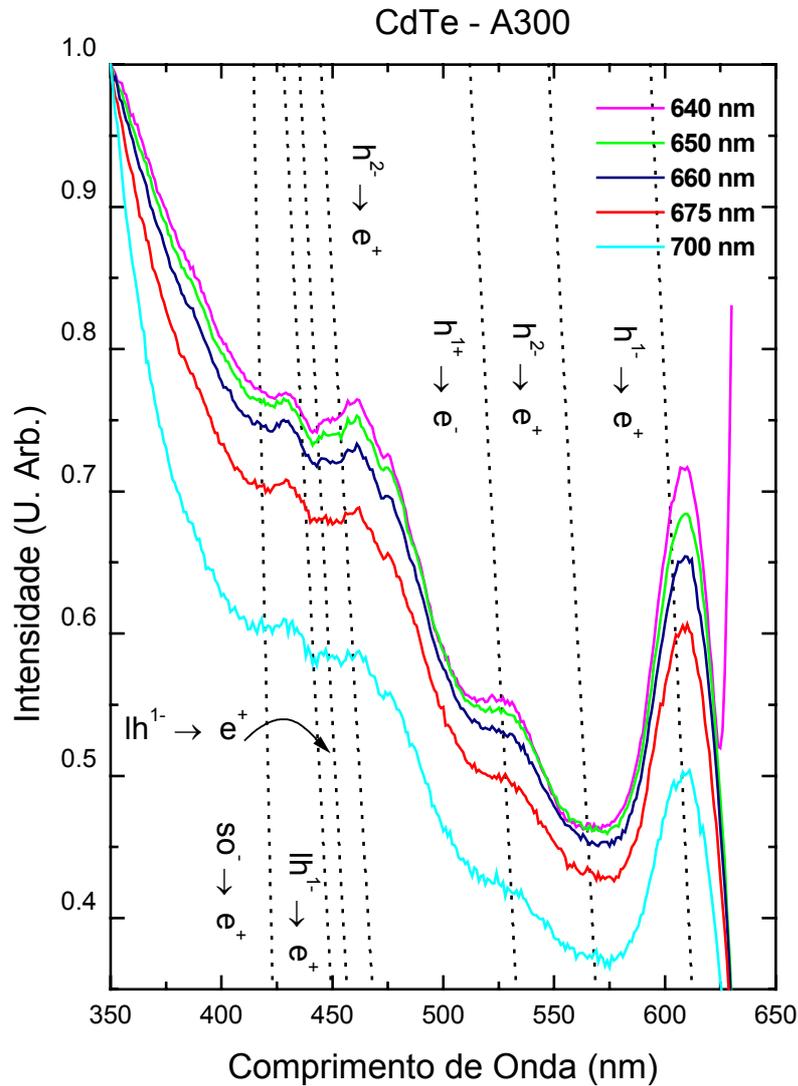
Este cálculo foi realizado considerando os espectros medidos à temperatura ambiente, ou seja, com forte influência do alargamento homogêneo, devido à interação elétron-fônon.



**Gráfico 5-1:** Medidas de PLE, à temperatura ambiente, para a amostra A150, em diversos comprimentos de onda de emissão. Um filtro OG 640 foi usado no sistema.

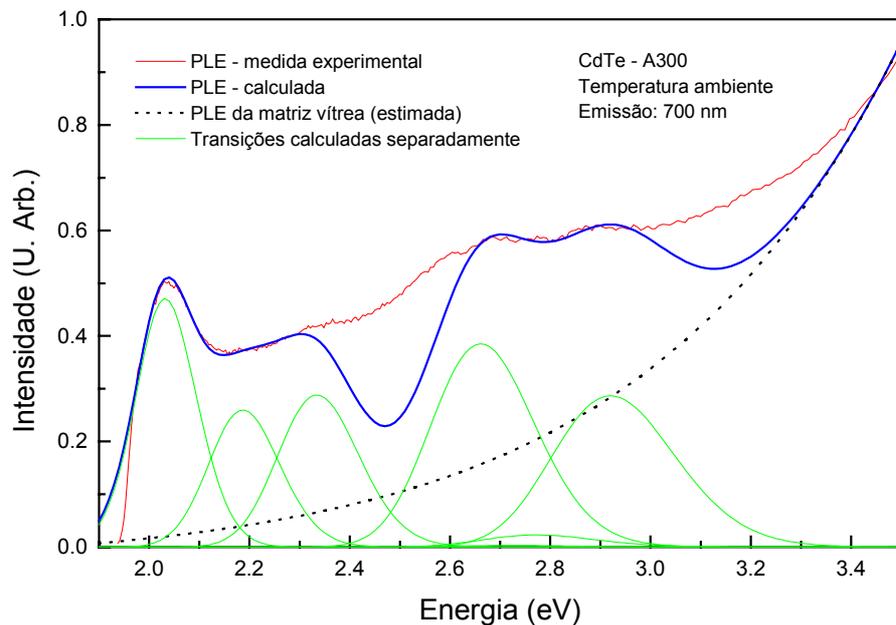


**Gráfico 5-2:** Medidas de PLE, à temperatura ambiente, para a amostra A420, em diversos comprimentos de onda de emissão. Um filtro OG 600 foi usado no sistema.



**Gráfico 5-3:** Espectros de fotoluminescência de excitação para a amostra A300, à temperatura ambiente.

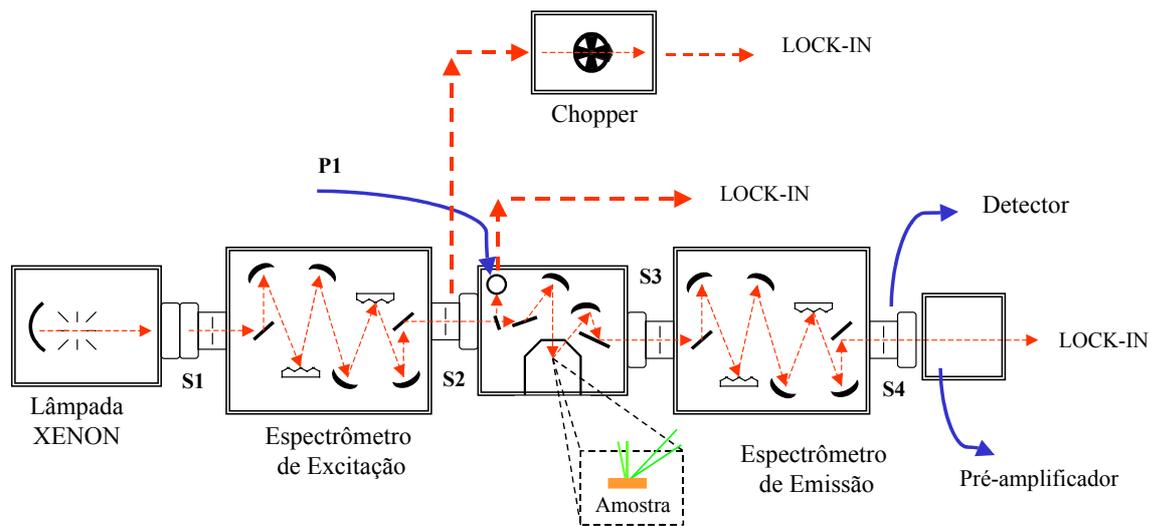
No gráfico 5-4, apresentamos o espectro de PLE calculado (curva azul), o espectro experimental medido (curva vermelha) e as transições calculadas separadamente (curvas verdes). Estes dados são para a amostra A300, com emissão em 700 nm. Observamos que o acordo entre os dados é muito bom, discordando em alguns pontos uma vez que a análise foi feita com os dados experimentais à temperatura ambiente, como descrevemos anteriormente.



**Gráfico 5-4:** Gráfico dos espectros de PLE experimental (curva vermelha), calculado teoricamente (curva azul) e as transições calculadas permitidas, apresentadas separadamente (curvas verdes), para a amostra A300.

### 5.2.2. Segunda Montagem

O outro sistema experimental utilizado para as medidas de PLE, encontra-se no laboratório de Espectroscopia do Grupo de Propriedades Ópticas (GPO) CPqD/LNLS. Neste caso, foi utilizado praticamente o mesmo sistema usado para as medidas de fotoluminescência, descrito no capítulo anterior (figura 4-2), com poucas alterações (figura 5-2). Foi utilizado o mesmo criostato para realizar então as medidas de PLE em função da temperatura. A coleta de dados foi feita através de um sistema acoplado a um pré-amplificador diferencial da Princeton, modelo 116A, e um Lock-in da EG&G Park, modelo 124A.



**Figura 5-2:** Sistema experimental utilizado para medidas de PLE em função da temperatura.

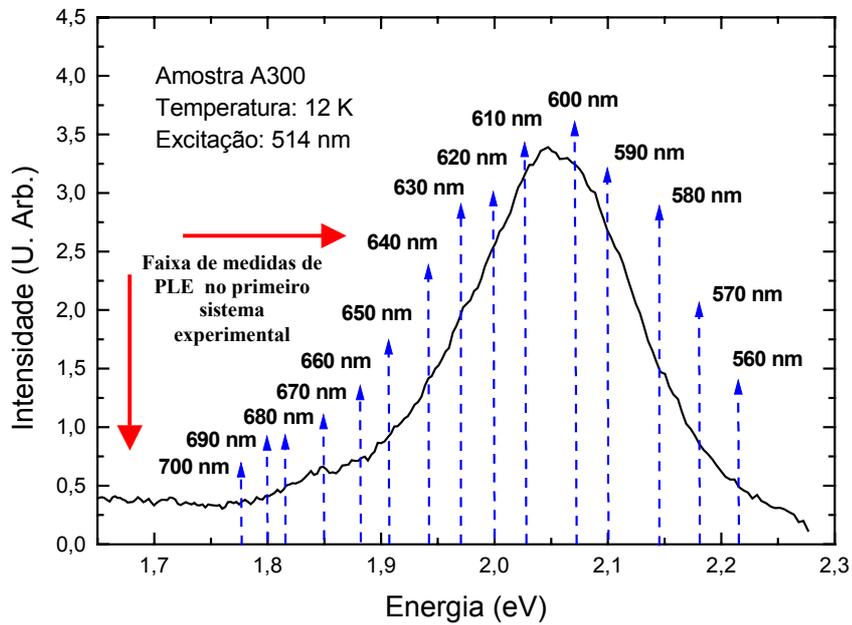
### 5.2.2.1. Resultados Experimentais

As medidas de PLE foram tomadas, considerando diversos comprimentos de onda de emissão das amostras. Os comprimentos de onda escolhidos para as medidas variaram de 560 nm a 700 nm, conforme mostra o gráfico 5-5.

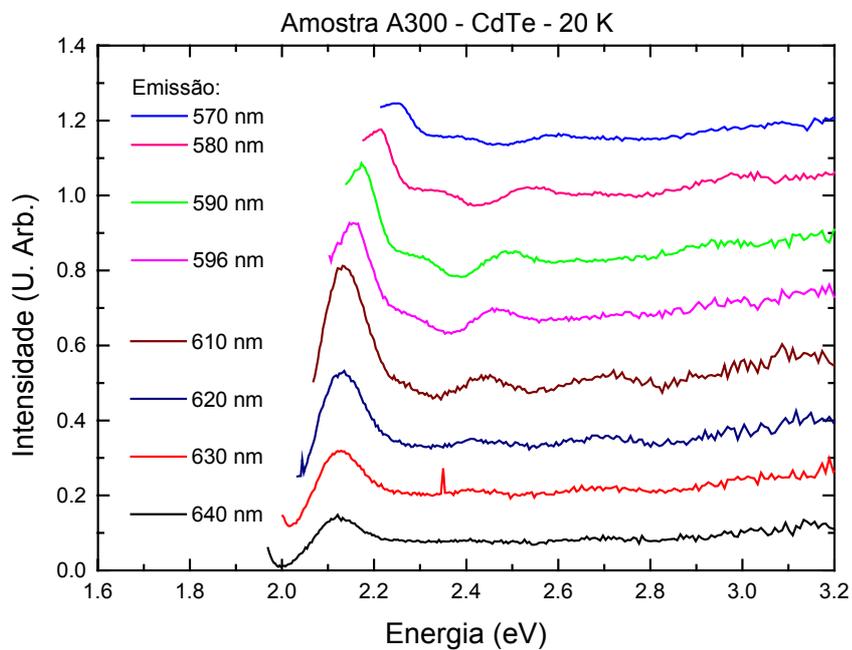
Podemos observar deste gráfico, uma curva de PL para a amostra A300, medida à 12 K, sob excitação em 514 nm. As setas tracejadas representam as posições em comprimento de onda escolhidas para o estudo da fotoluminescência de excitação (neste exemplo, para a amostra A300 à 12 K). As setas em vermelho demarcam a posição onde foram medidas as curvas de PLE para a mesma amostra (640 nm a 700 nm), à temperatura ambiente, no primeiro sistema experimental descrito neste capítulo.

O gráfico 5-6 mostra um conjunto representativo de curvas de PLE obtido para a amostra A300, em função dos comprimentos de onda de emissão, à temperatura de 20 K. As curvas estão deslocadas verticalmente para melhor visualização.

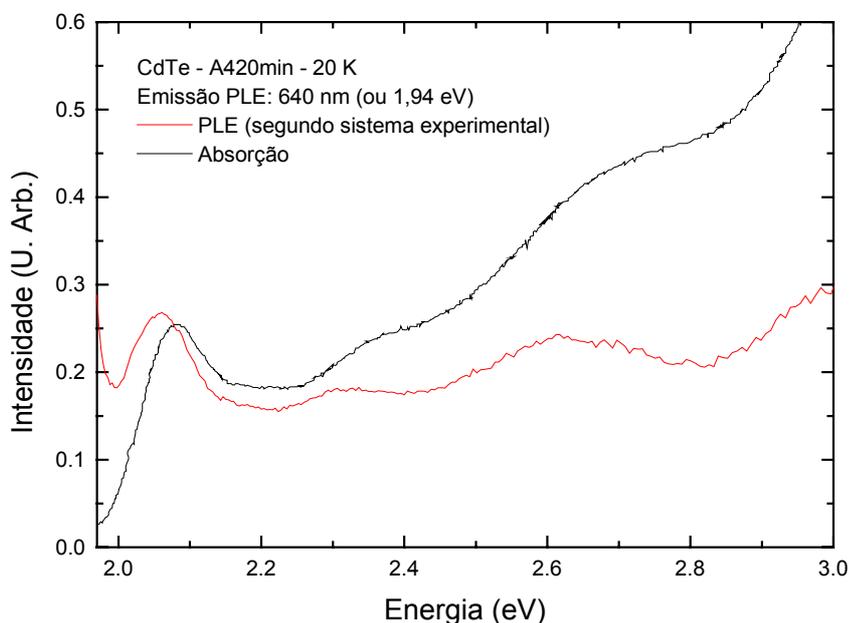
À medida que escolhemos menores comprimentos de onda de emissão, estamos observando os picos de transição a maiores energias, ou seja, estamos selecionando os nanocristais com maiores raios.



**Gráfico 5-5:** Posições no espectro de fotoluminescência para os quais foram medidos as curvas de PLE, no segundo sistema experimental.



**Gráfico 5-6:** Curvas de PLE da amostra A300, medidas à temperatura de 20 K. As curvas estão representadas em função da energia (eV), para diversos comprimentos de onda de emissão.



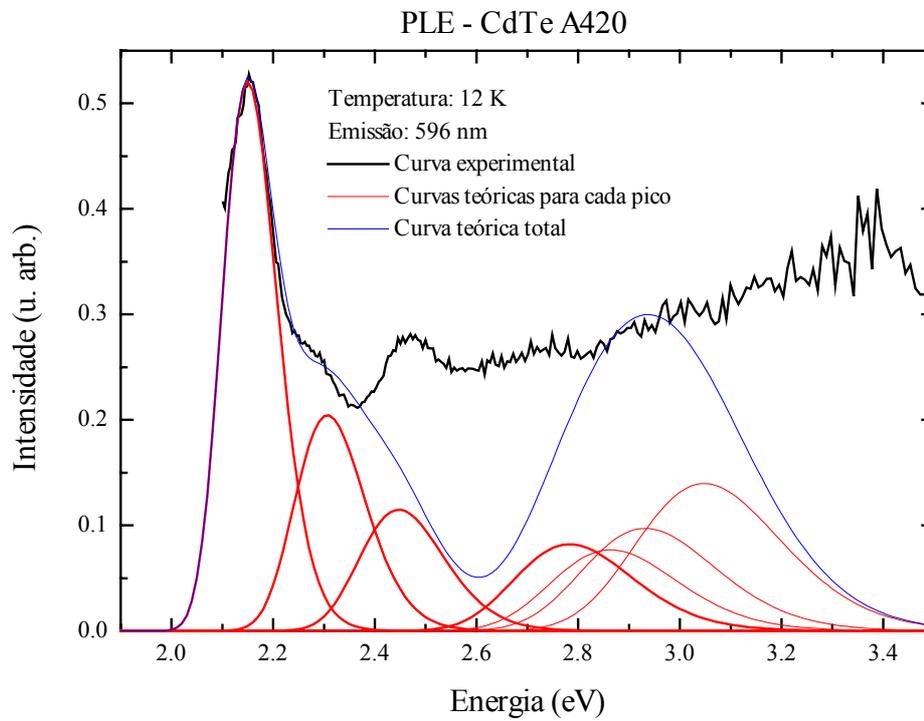
**Gráfico 5-7:** Curvas de absorção (em preto) e de PLE (em vermelho), da amostra A420 à 20 K, em função da energia.

Comparando agora uma curva típica de PLE com uma curva de absorção nas mesmas condições, como apresentado no gráfico 5-7, observamos que o primeiro pico para a mesma está a uma energia maior do que no caso do PLE.

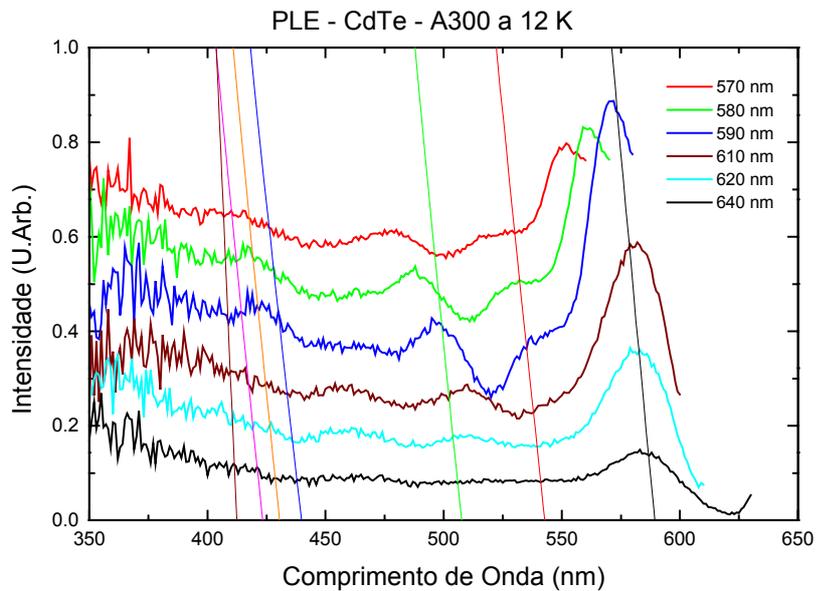
Observamos também que a curva de PLE tem uma inclinação para altas energias menor do que as curvas de absorção, conforme apresentada no capítulo 3. A resolução dos picos do PLE também é maior porém suas larguras estão maiores do que o esperado. O PLE deveria ter reduzido a distribuição de tamanhos, uma vez que se trata de uma medida seletiva.

Estas curvas de PLE podem ser analisadas aplicando o modelo  $K \cdot p$ ,<sup>50</sup> conforme o gráfico 5-8. Observamos o espectro de PLE calculado (curva em azul), o espectro experimental medido (curva em preto) e as transições calculadas individualmente (curvas em vermelho). Estes dados estão representados para a amostra A420, com a emissão em 596 nm.

As curvas teóricas foram calculadas considerando as medidas de PLE à baixa temperatura (12 K). O modelo que se aplica muito bem às curvas de absorção, não têm a mesma eficiência ao tentar explicar o PLE, mesmo à baixas temperaturas. Talvez pelo fato de que, ao se medir o PLE, estamos fazendo uma pré-seleção dos tamanhos dos pontos quânticos. As curvas também estão desconsiderando o PLE da matriz vítrea das amostras. Desta forma, é esperado um pouco de discrepância no ajuste destes dados.



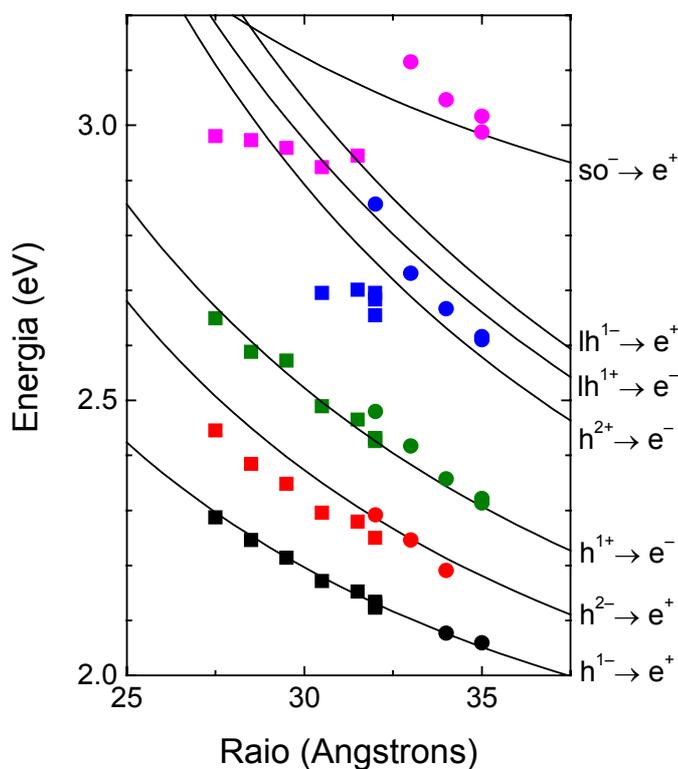
**Gráfico 5-8:** Espectros de PLE experimental (curva em preto) e calculado (curva em azul), e as transições calculadas permitidas, apresentadas separadamente (curvas em vermelho), para a amostra A420, à 12 K.



**Gráfico 5-9:** Espectros de PLE para a amostra A300, à temperatura 12 K.

Os mesmos cálculos feitos para o gráfico 5-3, foram feitos aqui (gráfico 5-9), porém com o raio dos pontos quânticos tendo valores de 27,7 Å a 28,0 Å, e sem normalizar as curvas. As posições dos níveis de transição calculados continuam não concordando totalmente com os dados experimentais, mesmo à baixa temperatura (12 K), ou seja, com o mínimo de influência do alargamento homogêneo, devido à interação elétron-fônon.

A discordância se torna mais visível para maiores energias, isto é, menores comprimentos de onda. Este fato é devido ao aumento no nível de ruído das medidas, o que torna a análise dos dados mais difícil.



**Gráfico 5-10:** Transições permitidas para os nanocristais em função do raio médio do ponto quântico.

Mostramos estes mesmos níveis, no gráfico 5-10, com as transições identificadas. Neste gráfico temos o raio do ponto quântico em função da energia. Os pontos circulares são os dados experimentais da amostra A420, enquanto que os quadrados representam a amostra A300. Estes dados foram coletados à temperatura de 12 K, para os comprimentos de onda de emissão variando de 560 nm a 600 nm.

Os estados mais baixos de elétron são os estados de  $F=1/2$  com paridade par e ímpar respectivamente, os quais nós denotamos  $e^+$  e  $e^-$ , e os estados mais altos de buraco são o primeiro e o

segundo estados  $F=3/2$  com paridade ímpar e par respectivamente, denotados por  $h^{1-}$ ,  $h^{1+}$ ,  $h^{2-}$  e  $h^{2+}$ . Neste gráfico então, mostramos as transições dos elétrons dos estados de valência  $hh + lh$  (aqui denominados simplesmente por  $h$ ). O estado  $F=1/2$  de *split-off* de spin-órbita, com paridade ímpar  $so^-$ , também está representado. Descrevemos também os estados de *light hole*, com paridade ímpar ou par, denotados respectivamente por  $lh^-$  ou  $lh^+$ .

Deste gráfico, também observamos que a posição dos níveis calculados não concordam totalmente com os picos existentes nos dados experimentais, sendo melhor a concordância para os estados eletrônicos mais baixos. Isso ocorre porque as medidas têm maior precisão para as energias mais baixas, aumentando a relação sinal-ruído para maiores energias.

### 5.2.2.2. Deslocamento Stokes

Da comparação dos espectros de fotoluminescência de excitação (PLE) com os de fotoluminescência (PL), podemos observar o Deslocamento Stokes. Na Tabela 5-1, temos a diferença em energia entre o primeiro pico do espectro de PLE (emissão em 596 nm) e o primeiro pico do espectro de PL (excitação em 514 nm), em função da temperatura, para ambas as amostras estudadas.

**Tabela 5-1:** Deslocamento Stokes para as amostras A300 e A420 em função da temperatura.

Temperatura (K)	A300 (meV)	A420 (meV)
12	43	54
20	39	50
30	43	50
50	39	47
80	53	46
120	56	49
180	45	35
240	37	
300	32	

Observamos que os valores para a amostra A420 oscila menos do que para a amostra A300. O valor médio para a amostra A420 é 47,2 meV, enquanto que para a amostra A300 é pouco menor, 42,8 meV.

Comparando esta diferença para o PLE com o já calculado para a absorção, temos os resultados das Tabelas 5-2, para a amostra A420. Como o PLE se desloca para menores energias em relação à absorção, é esperado que o Deslocamento Stokes para o PLE apresente valores menores.

Representando esta informação em gráficos, temos os resultados que estão expostos em 5-11, 5-12 e 5-13.

**Tabela 5-2:** Deslocamento Stokes da absorção e do PLE para a amostra A420 em função da temperatura.

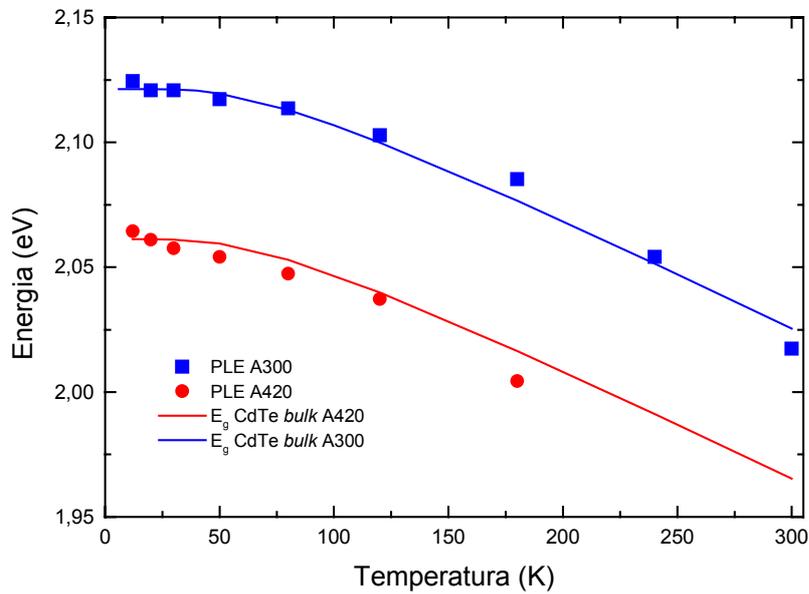
Temperatura (K)	Absorção (meV)	A420 (meV)
12		54
20	65	50
30		50
50	66	47
80	64	46
120	47	49
180	68	35
240	64	

No gráfico 5-11, mostramos como a energia do primeiro pico de PLE se comporta com a variação da temperatura, para as amostras A420 e A300. Os pontos circulares e quadrados são os valores obtidos do ajuste dos espectros experimentais. As curvas contínuas são a relação para a energia do *gap* dependente da temperatura para o CdTe *bulk*, que aqui se encontra deslocada verticalmente de 0,5 eV (A420) e 0,6 eV (A300) para efeito de comparação. Esta relação foi introduzida por Krustok<sup>35</sup> e é dada por:

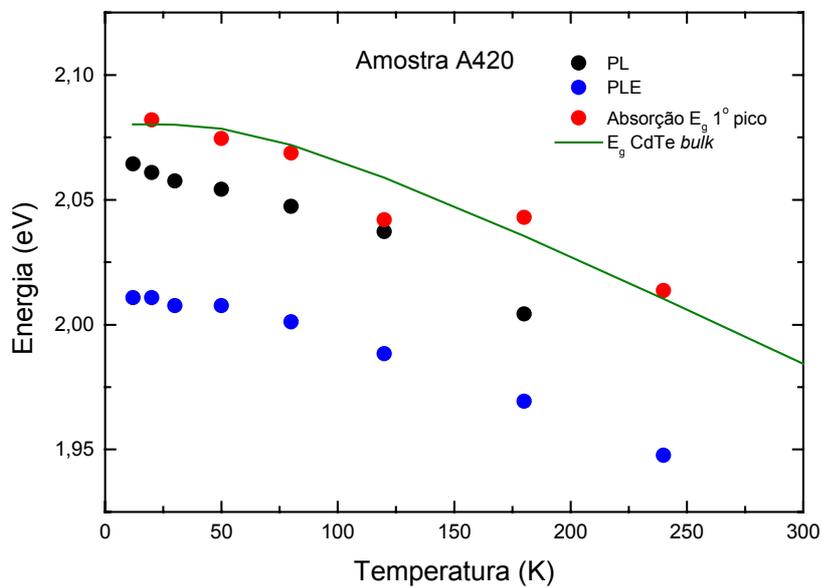
$$E(T) = E_g(0) - E_{ex} - S \langle \hbar\omega \rangle \left[ \coth \left( \frac{\langle \hbar\omega \rangle}{2kT} \right) - 1 \right]$$

onde  $E_g(0)$  é a energia do *gap* do *bulk* à temperatura absoluta (1,606 eV),  $E_{ex}$  é a energia de blindagem do éxciton (2,620 eV),  $\langle \hbar\omega \rangle$  é a energia média do fônon e S é uma constante adimensional de acoplamento ( $S \langle \hbar\omega \rangle = 0,017$  eV).

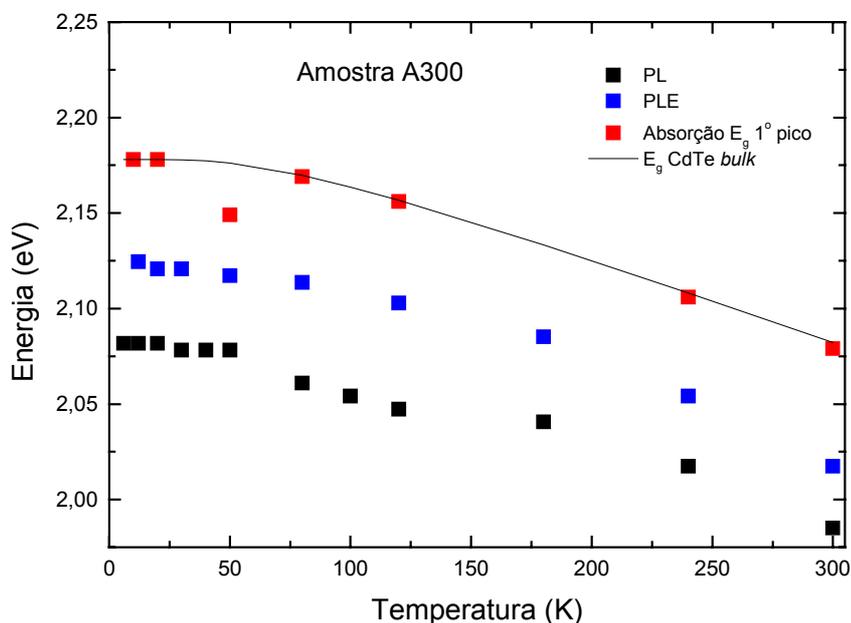
Podemos notar que o comportamento para o caso do semicondutor *bulk* e do ponto quântico é o mesmo, a menos de um deslocamento do *gap* para energias mais altas. Este comportamento registra o fato de que o ponto quântico possui uma estrutura cristalina grande, ou seja, com aproximadamente de 1000 átomos, ele mantém características de um semicondutor *bulk*. O mesmo é observado para a absorção (gráficos 5-12 e 5-13). O PL acompanha este comportamento, o que mostra que a fotoluminescência está relacionada diretamente com a absorção e o PLE da amostra, apesar do deslocamento para o vermelho.



**Gráfico 5-11:** Energia do primeiro pico de PLE em função da temperatura, para as amostras A420 (pontos vermelhos) e A300 (pontos azuis). Os pontos são os valores obtidos do ajuste dos espectros experimentais. As curvas contínuas são a relação para a energia do *gap* para o CdTe *bulk*



**Gráfico 5-12:** Energia do primeiro pico de PL (pontos azuis), PLE (pontos pretos) e absorção (pontos vermelhos), em função da temperatura, para a amostra A420. Os pontos são os valores obtidos dos espectros experimentais. A curva contínua é a relação para a energia do *gap* para o CdTe *bulk*.



**Gráfico 5-13:** Energia do primeiro pico de PL (pontos azuis), PLE (pontos pretos) e absorção (pontos vermelhos), em função da temperatura, para a amostra A300. Os pontos são os valores obtidos dos espectros experimentais. A curva contínua é a relação para a energia do *gap* para o CdTe *bulk*.

### 5.3. Discussão

Neste capítulo, analisamos as medidas de fotoluminescência de excitação (PLE) para as amostras de CdTe, e comparamos os resultados com os já obtidos nos capítulos anteriores.

Observamos que os espectros de PLE apresentam picos mais definidos do que os espectros de absorção, porém estas curvas não apresentam larguras menores conforme esperado. Talvez pelo fato de nossa distribuição de tamanhos não ser tão grande (5,8 %), a absorção já esteja representando um grupo de nanocristais bastante homogêneo e, desta forma, o PLE não estará fazendo uma pré-seleção de raios tão menor do que os que participam do espectro de absorção óptica.

Como esperado, as curvas de PLE sofrem um deslocamento para menores energias em relação à absorção, contribuindo para um valor menor de Deslocamento Stokes. Quando a energia do primeiro pico dos espectros ópticos é estudada em função da temperatura, obtemos resultados com comportamentos semelhantes, mesmo quando comparados à dados teóricos para a energia do *gap* do CdTe *bulk*. Com isto, confirmamos que a fotoluminescência das amostras está relacionada com a absorção e PLE dos nanocristais e não com estados de superfície e/ou armadilhas e/ou íons na matriz vítrea. Os nanocristais se comportam como um cristal *bulk*, porém sob um forte confinamento quântico. Apesar do surgimento de novos fenômenos a partir deste confinamento, o comportamento descrito em função das análises ópticas ainda é muito semelhante ao do *bulk*.

O modelo esférico  $k \bullet p$  foi aplicado aos dados de PLE obtidos, porém tanto à temperatura ambiente quanto à baixa temperatura, não foi possível descrever todas as transições medidas. Talvez pelo fato do PLE fazer uma pré-seleção de pontos quânticos (mesmo não sendo tão seletiva em relação aos resultados da absorção), já represente uma diferença relevante para os resultados teóricos.

Das curvas de PLE para a amostra A300, observamos uma variação do raio médio do ponto quântico de 30,1 Å a 32,1 Å, à temperatura ambiente, e de 27,7 Å a 28,0 Å, à baixa temperatura (12 K). No capítulo 3, obtivemos a partir do espectro de absorção para a mesma amostra, um raio médio de 32 Å.

Uma análise dos nanocristais por microscopia eletrônica de transmissão pode fornecer uma medida direta da distribuição de tamanhos destes pontos.

## **Capítulo 6**

## Microscopia Eletrônica de Transmissão

### 6.1. Introdução

Neste capítulo, apresentamos medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) das amostras A300 e A420. O objetivo destas medidas é poder obter de uma forma mais direta a distribuição de raios das amostras, através de uma análise estatística das imagens obtidas pela TEM.

O Microscópio Eletrônico de Transmissão consiste de um feixe de elétrons de alta energia, oriundo de um filamento pré-aquecido por uma corrente elétrica. Estes elétrons são focalizados na amostra sob estudo através de lentes condensadoras. Os elétrons transmitidos são refocalizados por uma lente objetiva, formando uma imagem intermediária da amostra. Lentes projetoras irão magnificar uma parte desta imagem intermediária para projetá-la em uma tela fosforescente e fornecer a imagem final.

Todas as lentes de um TEM são lentes magnéticas construídas de materiais ferromagnéticos e fios de cobre. Variando a corrente nestas lentes podemos variar sua distância focal e, desta forma, alterar a magnificação da imagem final.

O momento mais crítico durante um estudo em um TEM é a preparação da amostra, que deve ser fina o suficiente para ser parcialmente transparente aos elétrons, além do que este microscópio trabalha em alto vácuo devido aos elétrons terem um pequeno caminho livre médio no ar.

Uma análise de raio X também pode ser feita através do TEM. Um detector refrigerado a Nitrogênio líquido é introduzido no microscópio para coletar a luminescência em raio X gerada pela interação dos elétrons do feixe do microscópio com a amostra em estudo.

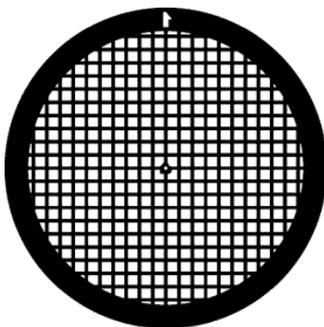
Nas nossas análises, utilizamos um Microscópio Eletrônico de Transmissão da JEOL, modelo JEM-3010 URP, com resolução de 0,17 nm, podendo trabalhar com voltagens de até 300 kV. Este microscópio pertence ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, SP, sob responsabilidade do Prof. Daniel Ugarte.

### 6.2. Preparação da amostra

Uma pequena parte de cada amostra (cerca de 1 mm<sup>3</sup>) foi moída até se tornar um pó branco, que depois foi diluído em cerca de 100 ml de etanol.

Em um substrato de cloreto de sódio, pingou-se uma gota desta solução e esperou-se secar. Então, uma camada de carbono de espessura 25 nm foi depositada em cima deste

substrato. Feita a deposição, colocou-se o substrato em uma vasilha com água destilada. O substrato começa a diluir deixando o filme fino, formado pelos pontos quânticos e pelo carbono, preso na tensão superficial da água. Já com o porta-amostra usado no microscópio eletrônico, este filme fino foi recolhido. O porta-amostra é uma placa fina de cobre, dividida em 300 partes, conforme figura 6-1. Após esta preparação, a amostra está pronta para as medidas.

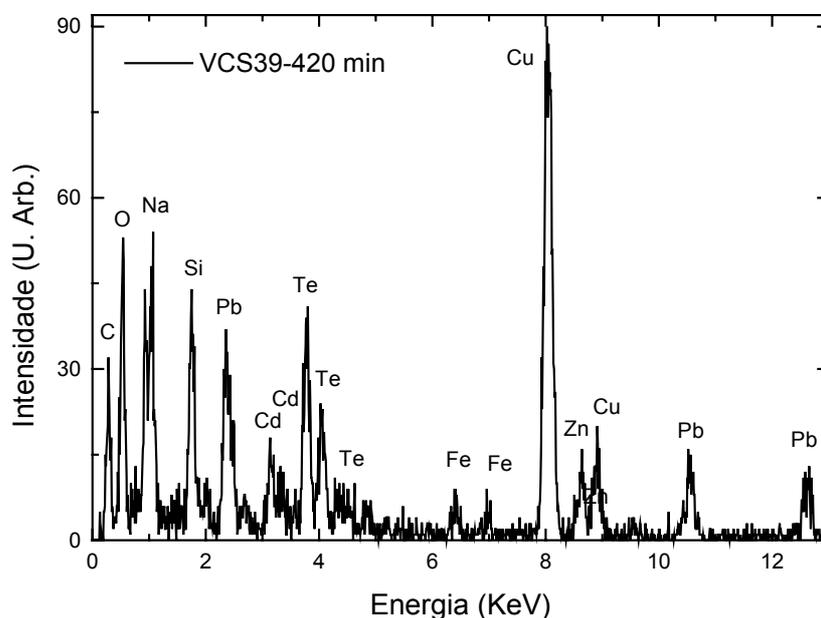


**Figura 6-1:** Esquema do porta-amostra usado na Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras de pontos quânticos de CdTe em vidro.

O procedimento todo é simples porém o risco de contaminação das amostras é grande, por isso deve-se ter especial atenção às etapas em que a amostra permanece exposta ao ambiente.

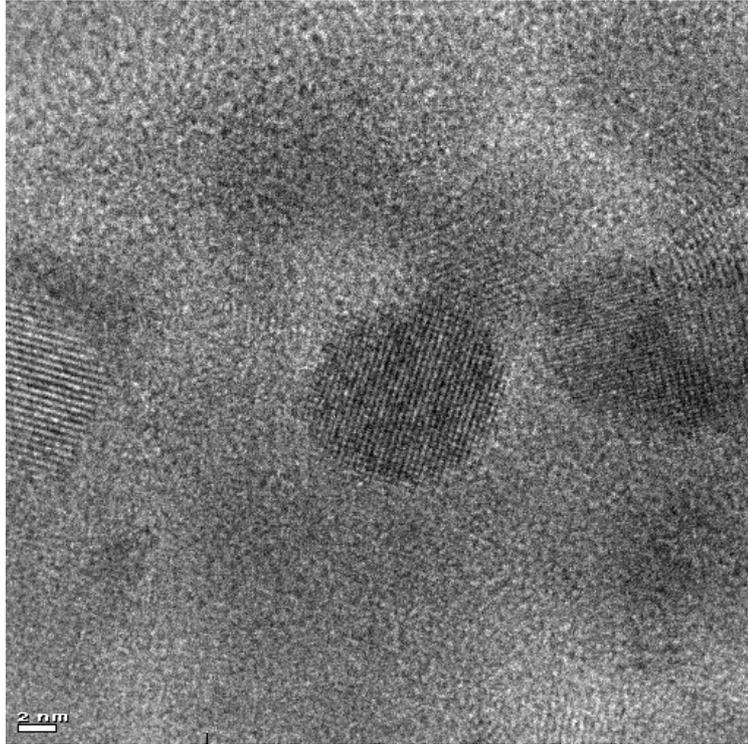
### **6.3. Metodologia**

Para fotografar os pontos quânticos de CdTe no TEM, deve-se varrer cada uma das 300 áreas no porta-amostra em busca de algum traço de Cádmio e Telúrio. Para facilitar, o que foi feito é uma análise de raio X para grandes regiões da amostra, utilizando o sistema de Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raio X (EDS) do próprio microscópio. No gráfico 6-1, podemos observar uma medida típica de EDS da amostra A420, apresentando todos os elementos encontrados na área analisada.



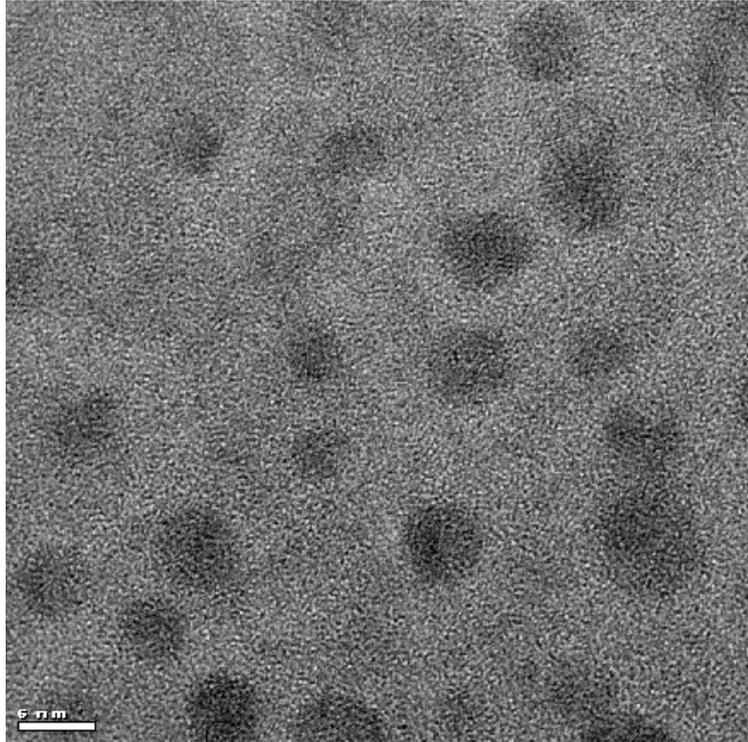
**Gráfico 6-1:** Espectro de raio-X da amostra A 420, em função da energia.

Uma vez encontrada a presença de Cádmio e Telúrio pelo raio X, passávamos a observar a área encontrada com mais detalhes (ver exemplo na figura 6-2). Primeiramente, aumentávamos a magnificação da imagem da amostra projetada na tela fosforescente, e depois buscávamos as imagens dos pontos. Uma vez encontrados, fotografávamos um dos pontos e medíamos, com o próprio software do microscópio, sua distância interatômica. O resultado sendo 6,48 Å confirmava que o ponto observado era de CdTe. Sendo assim, toda a área a sua volta era fotografada de forma a cobrir o maior número de pontos, sem prejudicar a resolução dos limites de seus diâmetros (ver figuras 6-3 e 6-4).

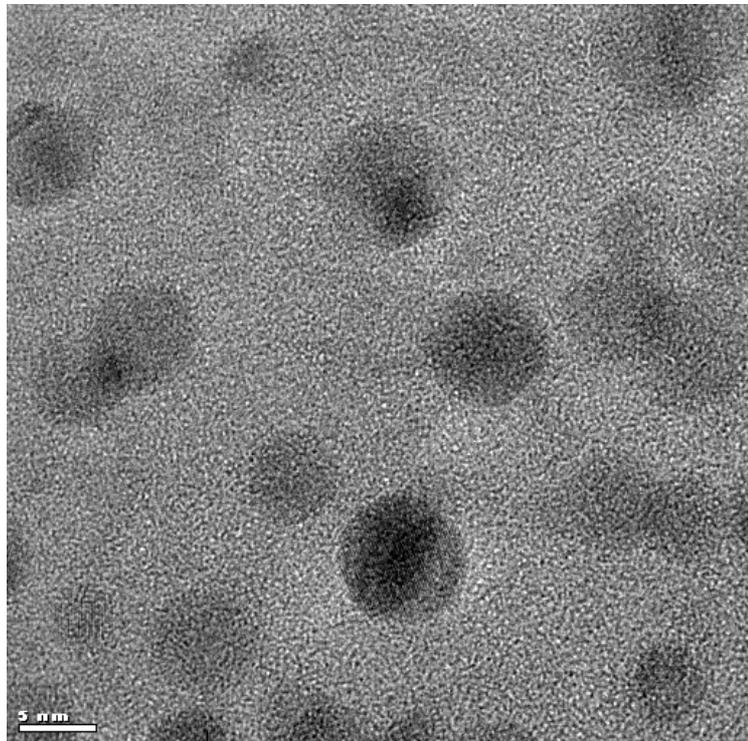


**Figura 6-2:** Imagem de poucos pontos quânticos da amostra A300 por TEM (marca de 2 nm).

Uma vez com estas imagens gravadas, cada ponto teve seu raio medido, tanto manualmente quanto por *software*. Os resultados foram similares.



**Figura 6-3:** Imagem de vários pontos quânticos de CdTe da amostra A300 por TEM (marca de 6 nm).

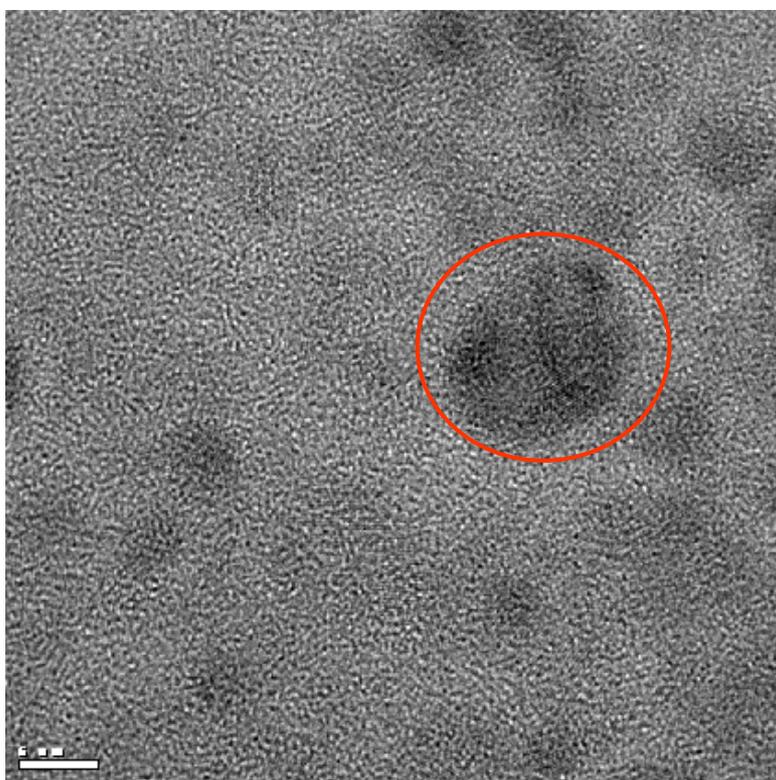


**Figura 6-4:** Imagem de vários pontos quânticos de CdTe da amostra A420 por TEM (marca de 5 nm).

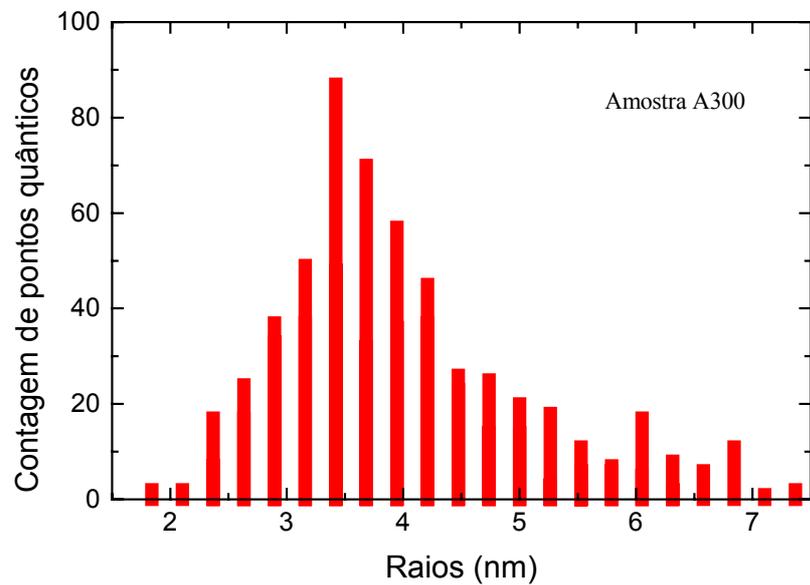
#### 6.4. Resultados

Após as imagens dos pontos quânticos terem sido feitas e gravadas, o diâmetro de cada ponto quântico foi medido através do *software* Digital Micrograph 3.3.0, da Gatan Inc., e também manualmente. Os resultados, manuais e automáticos de contagem, foram muito semelhantes.

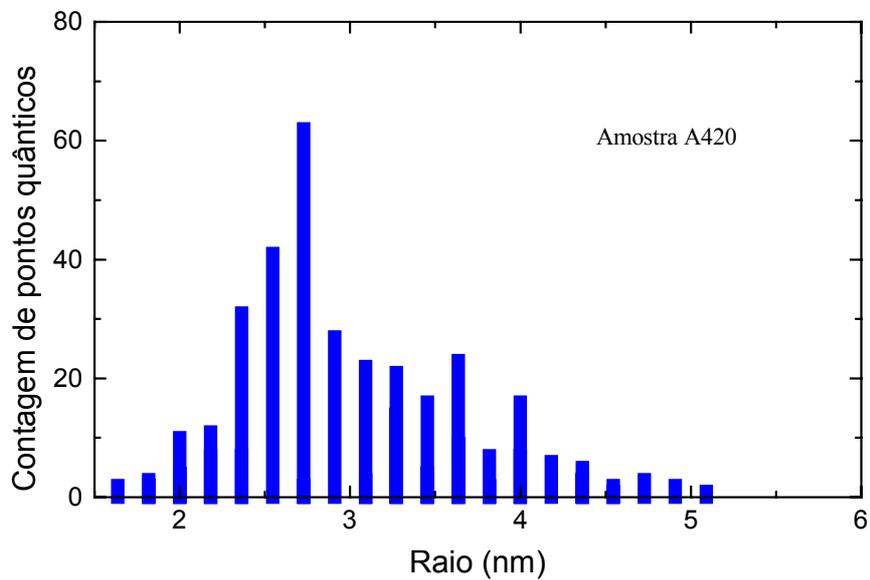
Os raios dos pontos quânticos em função da contagem dos mesmos estão representados nos gráficos 6-2 e 6-3. Das imagens obtidas do TEM, foi possível medir o raio de 376 pontos quânticos para a amostra A420, e de 873 pontos para a amostra A300. Os pontos quânticos que se encontravam sobrepostos, como na região marcada da figura 6-5, foram descartados nesta contagem.



**Figura 6-5:** Imagens de pontos quânticos sobrepostos na amostra A300 medidos por TEM (marca de 6 nm).



**Gráfico 6-2:** Contagem de pontos quânticos em função do raio, em nanômetros, para a amostra A300.



**Gráfico 6-3:** Contagem de pontos quânticos em função do raio, em nanômetros, para a amostra A420.

Para o caso da amostra A300 observamos, a partir do gráfico 6-2, que seu raio médio é um pouco menor que 3,5 nm, o que está próximo do valor previamente obtido pela análise dos

espectros de absorção e de luminescência de excitação (PLE), que é de 3,2 nm. Já para a amostra A420, o gráfico 6-3 apresenta um raio médio menor do que 3 nm, o que não concorda com o resultado obtido anteriormente a partir das análises ópticas já descritas, que foi de 3,4 nm.

Como a amostra A420 tem um tempo de segundo tratamento térmico maior do que a amostra A300, é esperado que seus pontos quânticos tenham um raio maior. Este fato foi comprovado através das análises de caracterização óptica das amostras, porém o resultado da Microscopia Eletrônica de Transmissão foi controverso. Um dos motivos para tal resultado pode ser o número baixo de pontos medidos de uma amostra em relação a outra. O número de raios medidos para a amostra A420 é menor do que a metade dos raios medidos para a amostra A300. Desta forma, talvez a amostragem foi muito baixa, não fornecendo um resultado representativo.

Mesmo sendo o processo de preparação de amostra para as medidas de TEM bastante sensível, ao se fazer a análise de Raio X, pode-se garantir que os nanocristais medidos não correspondem a outros elementos indesejáveis. Porém, se ocorrer a contaminação das amostras, aumenta-se a dificuldade em se localizar os pontos. Talvez este seja um dos motivos que impediu a localização de mais pontos quânticos para a amostra A420.

Outro detalhe que devemos observar das medidas de TEM, a partir dos gráficos 6-2 e 6-3, é a grande distribuição de tamanhos dos pontos quânticos, certamente bem maior do que os 5,8 % obtidos anteriormente, através da análise dos dados de absorção e PLE das amostras. Este aumento na distribuição de tamanhos pode indicar que de fato existem pontos quânticos não ativos opticamente e que estão presentes nas amostras. Ao realizar as medidas de TEM, não temos como separá-los e por isso a distribuição de tamanhos se apresenta bem maior do que o obtido através da caracterização óptica que somente nos fornece informações dos pontos opticamente ativos. O fato destes pontos quânticos não estarem ativos pode estar relacionado com o efeito de *photodarkening* que discutiremos no próximo capítulo.

## **Capítulo 7**

## Microscopia Óptica

### 7.1. Introdução

A necessidade de observar objetos em escalas cada vez menores propiciou o desenvolvimento da microscopia óptica desde cerca de 1590.<sup>32</sup> Apesar do microscópio óptico convencional ser um instrumento tanto rápido quanto fácil de usar, sua resolução espacial é limitada pela difração em aproximadamente  $\lambda/2$  (onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente). Nos últimos anos, a microscopia confocal de varredura em campo longínquo (*confocal scanning far-field optical microscopy*) melhorou a resolução prática dos microscópios e realmente permitiu imagens com resolução neste limite da difração. Além disso, houve também uma revolução no campo da microscopia, com o desenvolvimento de uma vasta gama de microscópios de varredura por ponta de prova (*scanning probe microscopes* - SPM), onde alguns dos quais têm uma resolução espacial da ordem de alguns comprimentos atômicos. Por exemplo, o microscópio óptico de varredura em campo próximo (*scanning near-field optical microscope* – SNOM), que pertence à família dos SPM, pode observar materiais com uma resolução espacial típica da ordem de 50 nm a 100 nm. Desta forma, este sistema é adequado para o estudo de estruturas que tenham tamanhos da ordem de algumas centenas de nanômetros, como o estudo de alguns polímeros, materiais biológicos, circuitos integrados modernos, etc.

Neste capítulo, apresentamos medidas de microscopia óptica em campo longínquo (*confocal scanning far-field optical microscopy*) e microscopia óptica de varredura em campo próximo (NSOM) para os pontos quânticos de CdTe em matriz vítrea.

### 7.2. Microscopia Confocal em Campo Longínquo

Devido aos processos intrínsecos da preparação das amostras de pontos quânticos de CdTe, estas apresentam nanocristais de diversos tamanhos, com distribuições que dependem de detalhes específicos do crescimento das mesmas. Entretanto, devido à distribuição de tamanhos, os espectros de absorção e fotoluminescência mostram médias sobre um número grande de nanocristais. Esse alargamento inhomogêneo das linhas espectrais dificulta a interpretação dos resultados.

O objetivo de se fazer medidas de microscopia confocal em campo longínquo (*confocal far-field microscopy*) nas amostras de CdTe é para que desta forma seja possível a observação de apenas alguns pontos quânticos, e com isto ter uma resolução muito melhor dos espectros ópticos.

A microscopia convencional (em campo longínquo) é uma técnica relativamente rápida e barata, que pode ser usada para obter imagens facilmente interpretáveis de uma vasta gama de materiais, de uma forma não-destrutiva. O único problema é que a microscopia convencional é

limitada pela difração. A impossibilidade de se obter resolução sub-comprimento de onda através da óptica convencional já é conhecida há muito tempo, e foi formulada pelo Lord Rayleigh<sup>57,68</sup> como sendo

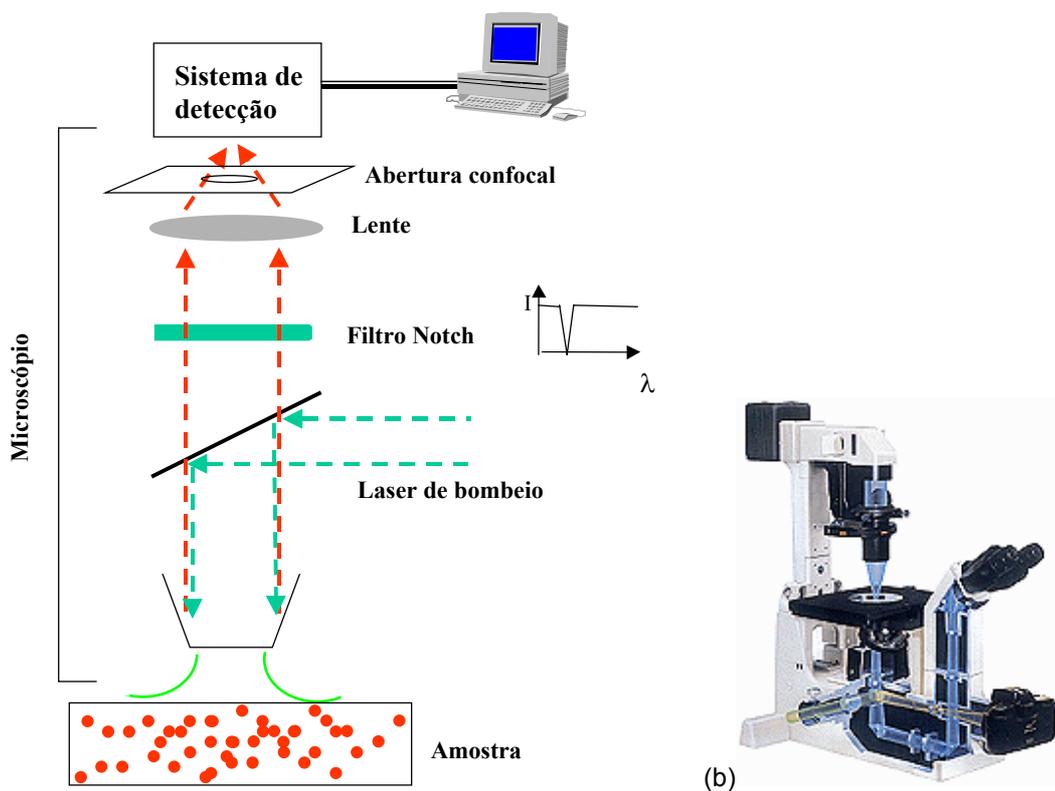
$$r \geq \frac{1,22\lambda}{2n \cdot \sin\theta}$$

Esta desigualdade estipula que dois objetos pontuais podem apenas ser diferenciados se a distância  $r$  entre eles for maior do que a quantidade dependente do comprimento de onda  $\lambda$  do feixe de luz, do índice de refração  $n$  do meio, e do semi-ângulo  $\theta$  de abertura da objetiva usada para coletar e focalizar a luz no detector.

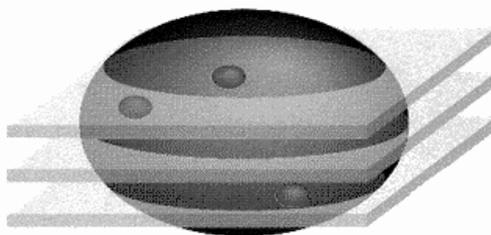
### 7.2.1. Sistema Experimental

Na figura 7-1, apresentamos um esquema sem escala do sistema experimental de *confocal far-field* utilizado em nossas medidas (a) e uma foto representativa do microscópio utilizado (b). Estas medidas foram realizadas no Departamento de Química da Columbia University, New York City, USA, no grupo do Prof. Louis E. Brus, durante o estágio de 3 meses que ali realizei.

As amostras estudadas foram irradiadas com aproximadamente 35 mW de luz laser em 514,5 nm (Innova 308, Coherent) e sua luminescência coletada usando um microscópio óptico confocal (Eclipse TE300, Nikon Instruments) equipado com um condensador *dark-field*. A luminescência foi então focalizada na entrada de um espectrômetro (Spex 270M, Instruments SA) para as medidas espectrais. As imagens de fotoluminescência foram medidas usando uma câmera CCD refrigerada a nitrogênio líquido (Princeton Instruments) e um filtro *Notch* (Kaiser Optical) para cortar a linha do laser de bombeio. O espectrômetro é equipado com um sistema dual de espelho e grade de difração, o que permite alterar entre os modos de medida de imagem e de espectroscopia. Usando o espelho e abrindo as fendas de entrada e saída do espectrômetro até o máximo de 7 mm de largura, é possível registrar um campo de visão de até 120  $\mu\text{m}$  x 150  $\mu\text{m}$  na câmera CCD. A montagem é chamada de confocal porque permite a focalização do sistema óptico em diferentes sessões da amostra, que podem ter espessuras de até 0,02 mm, sem a necessidade de seccioná-la (ver figura 7-2).



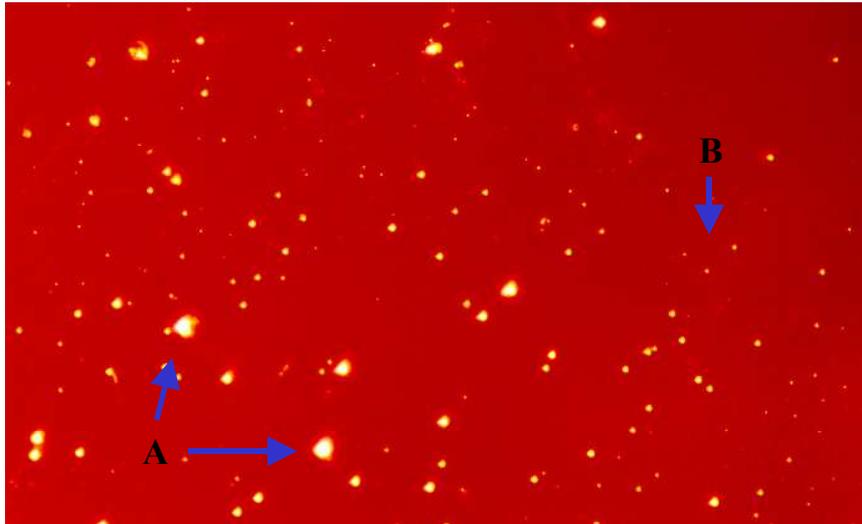
**Figura 7-1:** (a) Representação sem escala do sistema experimental denominado *confocal far field*. (b) Foto representativa do microscópio Eclipse TE300.



**Figura 7-2:** Representação de diferentes planos focais para estudo em uma amostra, através de microscopia confocal, sem a necessidade de seccioná-la.

### 7.2.2. Resultados Experimentais

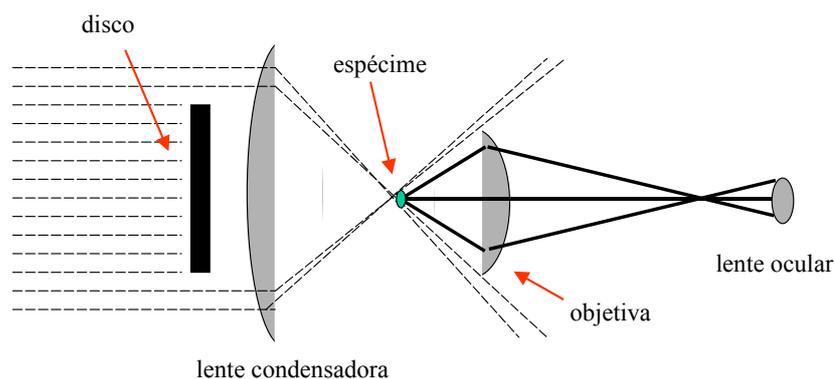
A foto microscópica de um plano da amostra A420, apresentada na figura 7-3, foi obtida usando o laser de Argônio (514,5 nm) acoplado ao microscópio Eclipse TE-300. Uma máquina fotográfica Nikon, modelo FM10, foi acoplada ao microscópio para realizar as fotografias. O tempo de exposição do filme de ISO 800 foi de 10 s.



**Figura 7-3:** Fotografia da amostra A420 feita por microscopia óptica *confocal far-field*, à temperatura ambiente ( $7\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ ).

A configuração usada para nossas medidas é a chamada de microscopia de campo escuro (*dark field*), porque ela minimiza efeitos relacionados à ionização de fundo da amostra.

Esta configuração gera um contraste entre um objeto em estudo e o campo a sua volta. Como o nome já diz, o objeto aparece brilhante e o campo, escuro. Este resultado é obtido colocando um disco no caminho da luz, impedindo que esta chegue diretamente no objeto. Apenas os raios que passarem por fora do disco e forem defletidos e desviados pela amostra, é que serão vistos. Desta forma, devido à pouca luz, o campo através do qual estaremos observando a amostra, estará escuro. Porém a amostra será vista como uma silhueta brilhante, ressaltando seus detalhes. Esta configuração está representada na figura 7-4.

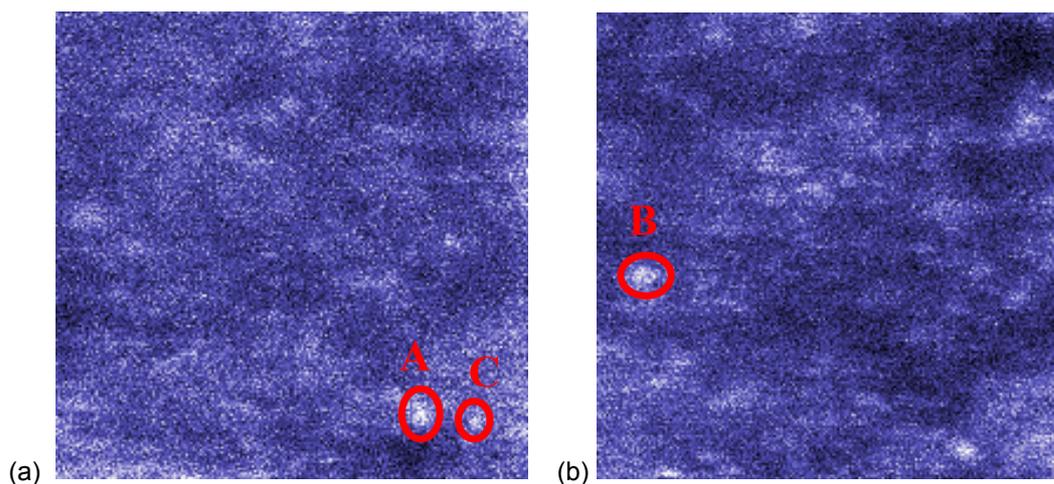


**Figura 7-4:** Esquema representativo da configuração de campo escuro em um microscópio.

A fotoluminescência provocada por essa ionização interfere na resolução do sistema quando somente uma pequena área da amostra é analisada. Dessa forma, a configuração de campo escuro minimiza essa fotoluminescência com uso de alguns filtros.

Na figura 7-3, os pontos luminosos maiores (A) representam sujeiras na superfície da amostra ou grandes defeitos, como alguns *clusters* de componentes do vidro (para as dimensões observadas), enquanto que os pontos menores (B) podem representar um grande número de pontos quânticos luminescendo juntos dentro da profundidade selecionada neste plano. O que isso demonstra é que nossas amostras têm uma grande densidade de pontos quânticos para a resolução desse sistema, então não foi possível analisar grupos menores (com cerca de 5 pontos quânticos, por exemplo). Medidas em um sistema com uma maior resolução espacial, como o de microscopia óptica de varredura em campo próximo (SNOM), pode resolver este problema.

Fizemos também medidas com resolução temporal da intensidade da fotoluminescência. Para tal, utilizamos o sistema apresentado na figura 7-1, porém com algumas alterações no sistema de detecção.



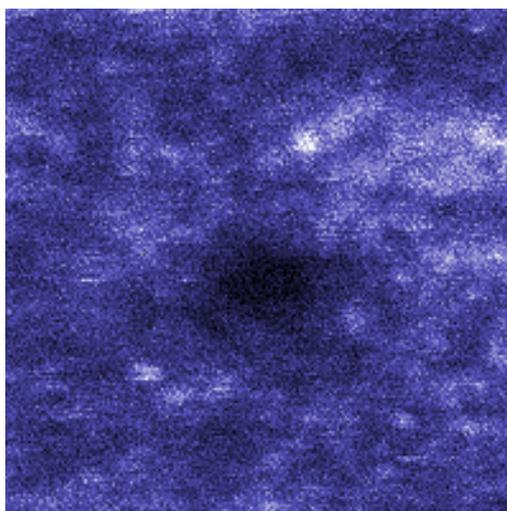
**Figura 7-5:** Fotografia da amostra A420 feita por microscopia óptica *confocal far-field*, à temperatura ambiente ( $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ ).

Na figura 7-5 (a) e (b), podemos observar a luminescência de vários pontos quânticos, em uma área de  $100\ \mu\text{m}$  por  $100\ \mu\text{m}$ . O tempo de coleta destas medidas foi de 5 s. A coloração azul é artificial. As regiões de maior intensidade de luminescência estão em branco. Estas fotos foram feitas em conjunto com as medidas de fotoluminescência em função do tempo. As regiões marcadas como A, B e C, são as regiões onde a luminescência resolvida no tempo foi realizada. Os resultados estão expostos no gráfico 7-1.

A fotoluminescência apresenta inicialmente um leve decaimento com o tempo, quando subitamente começa a apresentar saltos em intensidade. O que ocorre é que os pontos passam

por um processo de saturação e se “apagam”, não retornando a luminescer. Pode ser um efeito de foto-escurecimento (*photodarkening*), ou seja, um deslocamento foto-induzido para o vermelho do pico de absorção óptica que é acompanhado por um aumento no índice de refração na região espectral transparente abaixo do pico de absorção.<sup>13,14,47</sup> Um modelo configuracional descreve o efeito de *photodarkening* como uma transformação de uma configuração estável para uma quasi-estável, via um estado eletrônico excitado induzido pela iluminação da amostra.

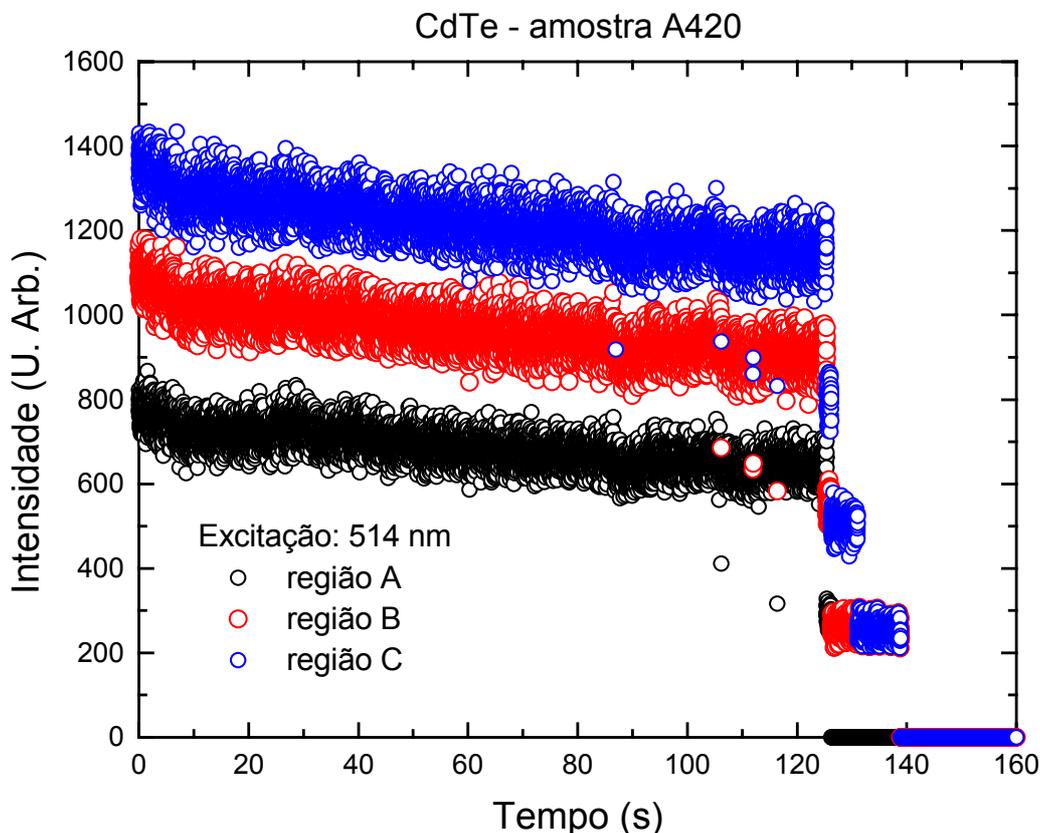
Após as medidas de resolução temporal, a amostra A420 ficou exposta ao laser durante 10 min e observamos o escurecimento da região exposta, como mostra a figura 7-6. Esta região é a mesma apresentada na figura 7-5 (a). Com este efeito de *photodarkening*, algumas outras regiões na amostra parecem estar luminescendo mais do que anteriormente, porém isto é um artifício do sistema experimental, uma vez que precisamos fazer uma coleta de fotoluminescência por um tempo maior, uma vez que a intensidade luminosa geral diminuiu e foi necessário um maior tempo de exposição (10 s) para registrar a fotografia.



**Figura 7-6:** Fotografia da amostra A420 feita por microscopia óptica *confocal far-field*, à temperatura ambiente (100  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$ ), após exposição ao laser de Argônio por 10 min.

Durante o meu estágio, também acompanhei medidas realizadas pelo grupo do Prof. Brus apresentando um estudo da fotoluminescência em função do tempo em pontos quânticos de CdSe embebidos em um filme fino de polímero, e de CdSe com uma capa superficial de ZnS, no mesmo tipo de matriz.<sup>34</sup> O efeito observado nestas amostras foi o chamado *blinking* da fotoluminescência, ou seja, os pontos quânticos alternam períodos de luminescência com os de não emissão de luz. Este fenômeno não pode ser percebido quando muitos nanocristais são observados simultaneamente, uma vez que a luminescência total encobre os pontos “apagados”. Foi observado que o período de luminescência está inversamente relacionado com a intensidade da excitação, enquanto que o período escuro é independente da intensidade. A sugestão do grupo é que o estado não-emissivo é criado via o estado excitado do nanocristal, como uma saturação. O

estado luminoso é entretanto recriado por um processo térmico espontâneo do estado não-emissivo (como um efeito de *photobleaching* ou foto-saturação).



**Gráfico 7-1:** Medida da intensidade da fotoluminescência resolvida no tempo, para a amostra A420, à temperatura ambiente, nas regiões A, B e C.

### 7.3. Microscopia Óptica de Varredura em Campo Próximo

A caracterização de estruturas nanométricas, na faixa de 1 a 100 nm, envolvendo fabricação, caracterização e utilização em dispositivos, é essencial para o entendimento e otimização de suas propriedades físicas, e requer cada vez mais, técnicas experimentais com alta resolução espacial. A técnica de microscopia óptica de varredura em campo próximo (*scanning near-field optical microscopy* - SNOM) permite alta resolução espacial, além do limite de difração óptica em sub-comprimentos de onda da luz, e representa uma área de pesquisa em rápida expansão.

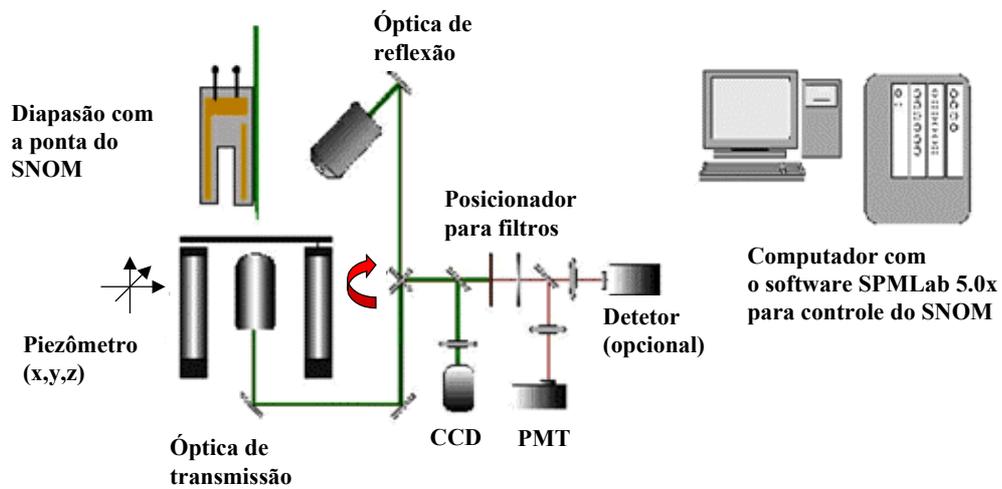
Esta técnica se desenvolveu rapidamente nos últimos 10 anos, e está sendo aplicada nas mais diversas áreas de pesquisa. Desde os primeiros trabalhos, no início dos anos 90, demonstrando a resolução da técnica<sup>7</sup>, o número de publicações tem crescido exponencialmente.

### 7.3.1. Sistema Experimental

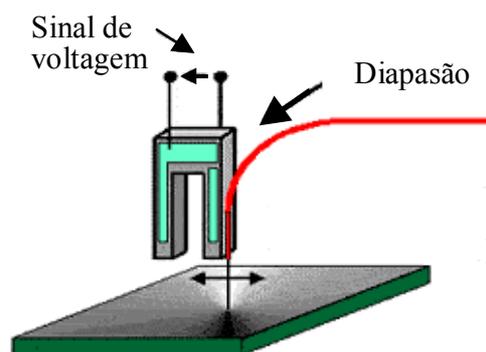
A figura 7-7 mostra um diagrama esquemático da montagem do microscópio Aurora modelo TMX2000, usado nas medidas dos pontos quânticos de CdTe. A imagem é obtida através de uma ponta de prova que varre a amostra em campo próximo. A ponta de prova consiste de uma fibra óptica monomodo, com a ponta aquecida e esticada até o rompimento, e coberta com uma camada ultra-fina de material opaco (tipicamente um *coating* de Alumínio) que limita a abertura da ponta em 50 nm (o que determina a resolução espacial). Um feixe de luz é então direcionado através da fibra, cuja ponta varre a superfície da amostra, que é deslocada por controladores X-Y-Z. Uma fonte de luz sub-comprimento de onda então é criada usando esta abertura significativamente menor do que o limite de difração. A imagem óptica é coletada através de objetivas de microscópio por transmissão ou reflexão, e é detectada por um detetor de alta sensibilidade.

A ponta de prova é mantida uma distância de poucos nanômetros da amostra, ou seja em campo próximo, através de um mecanismo de aproximação utilizando a força de cisalhamento para controlar a distância entre a ponta e a amostra. A ponta é fixada em um diapasão elétrico (veja figura 7-8), que é excitado em ressonância com sua frequência natural de vibração. A amplitude de vibração da ponta é monitorada por um *lock-in* e é mantida constante, através de um mecanismo de realimentação (*feedback*) para manter a distância fixa durante a varredura. Assim uma imagem topográfica da amostra é obtida simultaneamente à imagem óptica.

Para obter os espectros ópticos, o microscópio pode ser acoplado a um espectrômetro óptico para permitir a dispersão do sinal medido em comprimento de ondas. Isto pode ser feito direcionando o sinal do detector para a entrada de um espectrômetro.



**Figura 7-7:** Diagrama esquemático da montagem do microscópio NSOM Aurora

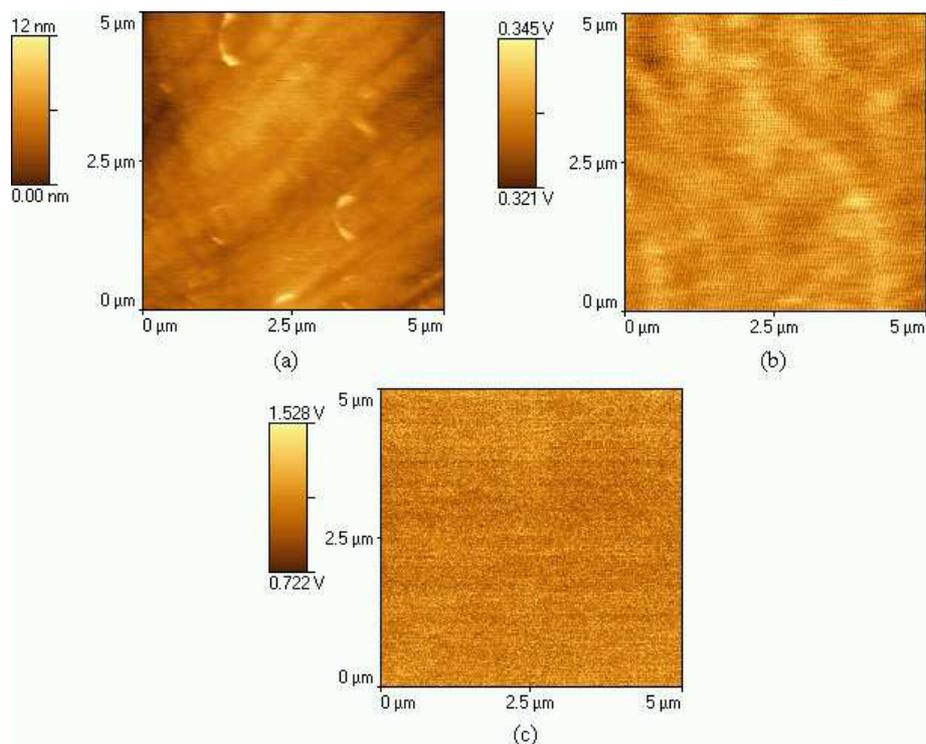


**Figura 7-8:** Detalhe do suporte da fibra mostrando o diapasão.

### 7.3.2. Resultados Experimentais

As medidas de SNOM aqui apresentadas foram realizadas no sistema experimental do Laboratório de Nano-espectroscopia Óptica, sob responsabilidade da Prof. Ana Maria de Paula, na Universidade São Francisco, Bragança Paulista, SP.

Para preparar as amostras para as medidas de SNOM, utilizamos uma lamínula de 0,2 mm de espessura. A amostra foi colada ao centro da lamínula com tinta prata, e depois o conjunto foi colocado no microscópio. As amostras foram excitadas por um laser de Argônio (514 nm) acoplado à fibra óptica do SNOM.



**Figura 7-9:** Imagem capturada pelo microscópio de campo próximo (*near-field*). A medida do sinal óptico foi feita por transmissão, para a amostra A420.

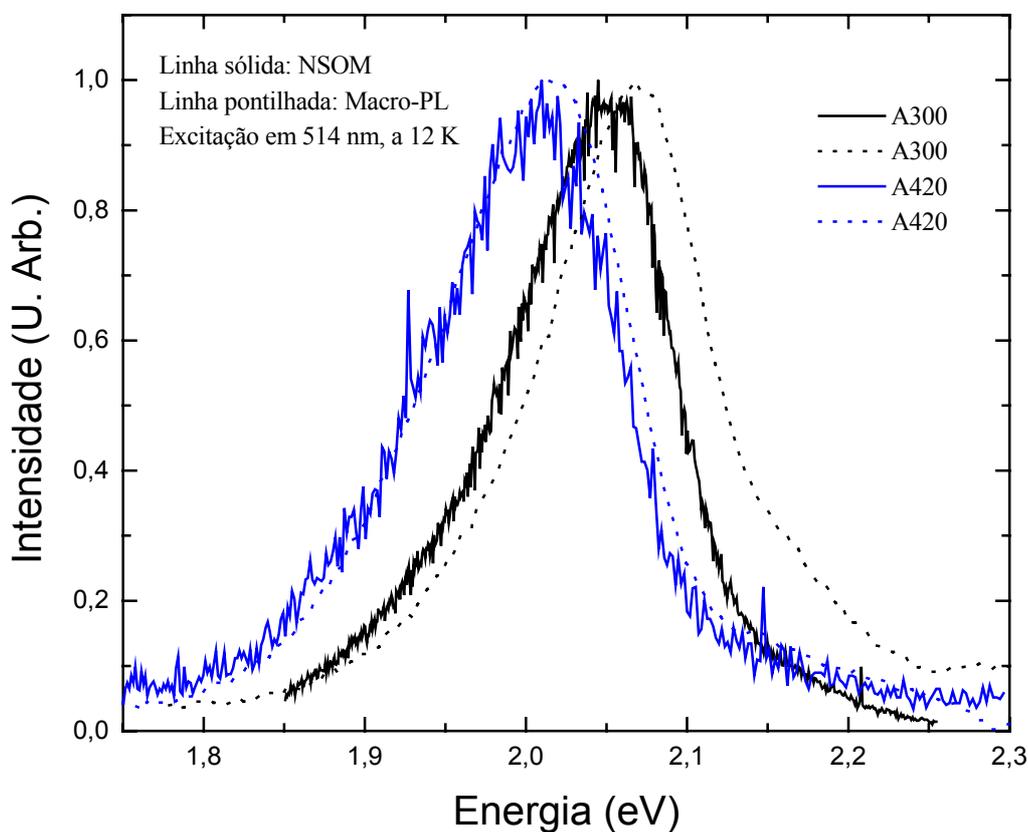
Na figura 7-9, podemos observar em (a), a topografia da amostra. A imagem da luz transmitida, coletada através de uma fotomultiplicadora Hamamatsu, está representada em (b). Tentamos observar somente a fotoluminescência (c) utilizando um filtro LP540 (Corning), para cortar o comprimento de onda do laser de Argônio, nossa fonte de excitação. Porém, não foi possível observar a fotoluminescência devido à baixa intensidade do sinal à temperatura ambiente.

Para observar a luminescência então, foram realizadas medidas de SNOM à baixa temperatura (12 K). Estas medidas foram feitas pela Profa. De Paula no grupo do Prof. John Ryan, Clarendon Laboratory, University of Oxford, UK. A montagem experimental é semelhante à descrita anteriormente, porém o SNOM foi montado em um criostato óptico de Hélio líquido (fabricação própria) para medidas à baixa temperatura. A excitação foi feita com um laser de Argônio (Coherent) em 514 nm, e a fotoluminescência foi detectada por um sistema de contagem de fótons (Oxford Instruments) com uma fotomultiplicadora refrigerada (Hamamatsu).

No gráfico 7-2, podemos ver os resultados obtidos para a fotoluminescência em campo próximo. As linhas sólidas representam as medidas em SNOM, realizadas a 12 K, para as amostras A300 (preto) e A420 (azul). As linhas tracejadas nas mesmas cores, representam a fotoluminescência convencional, obtida como descrito no capítulo 4, a mesma temperatura, para as mesmas amostras.

Podemos observar que os espectros de SNOM apresentam largura de linha apenas um pouco menor que no caso da luminescência macroscópica. E praticamente pouco deslocado um do outro. Esperava-se que o sinal de SNOM apresentasse linhas muito mais finas por estar realizando uma medida de fotoluminescência em pouquíssimos pontos quânticos, ou seja, esta seleção deveria fornecer um espectro com alguns picos muito finos. Entretanto, isto não foi observado.

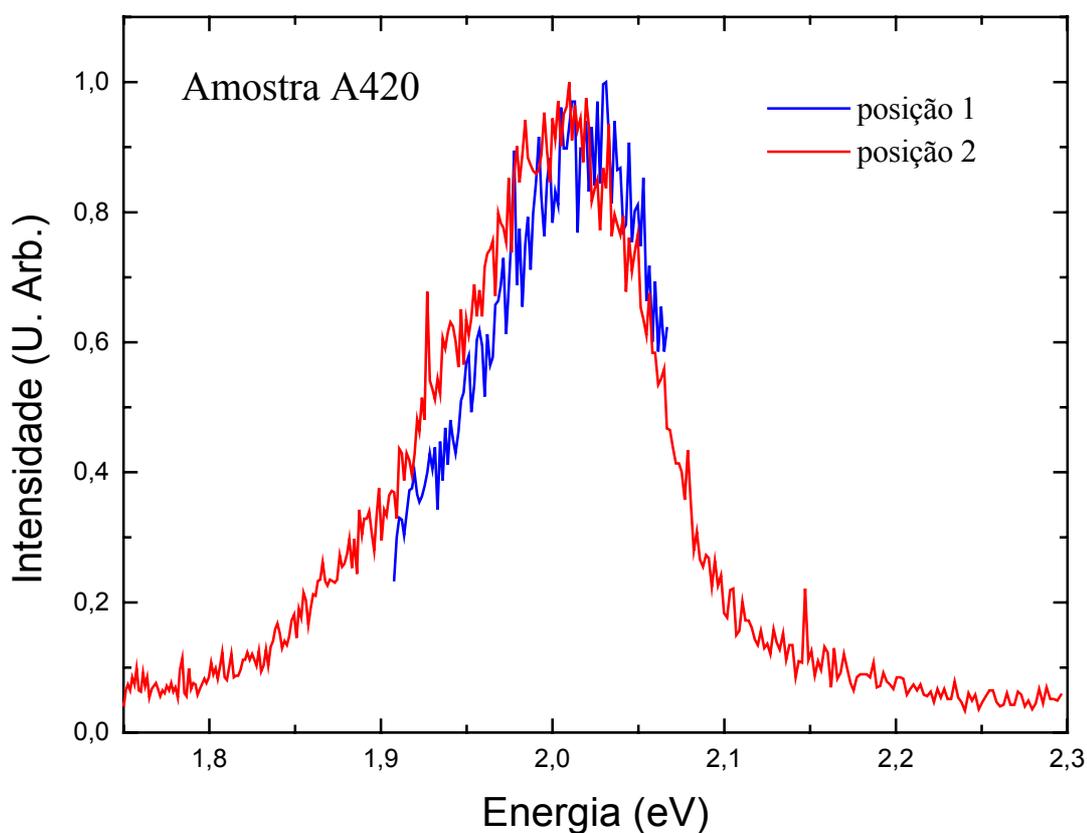
Uma possibilidade é que estas medidas estejam ainda observando um grande número de pontos quânticos, assim como ocorre na luminescência convencional, uma vez que as amostras são estudadas por transmissão e talvez estejam muito espessas para este tipo de sistema. Sendo assim, as medidas em campo próximo observam diversos nanocristais em diferentes planos da amostra, coletando a luminescência acumulada de todos eles.



**Gráfico 7-2:** Curvas de fotoluminescência convencional e de SNOM das amostras A300 e A420, à temperatura de 12 K.

No gráfico 7-3, observamos as medidas de fotoluminescência em campo próximo para a amostra A420, em diferentes posições. Observamos que os espectros apresentam a mesma

largura e também o mesmo formato. Neste caso, a amostra deve ser homogênea para que estes resultados não dependam da posição da medida. E se considerarmos a discussão anterior, esta homogeneidade pode estar relacionada à soma de um grande número de pontos posicionados em diferentes planos da amostra. Porém, como observamos durante as medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), apresentadas no capítulo anterior, a amostra apresenta exatamente o oposto, isto é, uma inhomogeneidade significativa, com regiões com poucos pontos pequenos, outras sem nenhum ponto, etc.



**Gráfico 7-3:** Curvas de fotoluminescência em campo próximo de duas regiões diferentes da amostra A420, medidas à temperatura de 12 K.

## **Capítulo 8**

## Conclusões

### 8.1. Caracterização Óptica

Estudamos aqui pontos quânticos de CdTe em matriz vítrea. Estas amostras foram crescidas através de dois tratamentos térmicos, sendo que o tempo do segundo tratamento variou de amostra para amostra. Foram realizadas medidas de absorção, fotoluminescência e fotoluminescência de excitação para a caracterização óptica das mesmas.

Das medidas de absorção, pôde-se observar que o Modelo Esférico  $k\cdot p$  reproduz muito bem as energias de transição obtidas a partir dos espectros. A partir da modelagem das curvas de absorção também foi possível encontrar uma distribuição de tamanhos de 5,8 % para as amostras em estudo.

O estudo da largura de linha da absorção em função da temperatura nos mostrou que o alargamento homogêneo aumenta conforme a temperatura aumenta. Este alargamento é devido principalmente ao acoplamento elétron-fônon. Também foi observado que este acoplamento aumenta conforme o tamanho do ponto quântico decresce.

As medidas de fotoluminescência foram realizadas em dois sistemas experimentais diferentes e em épocas diferentes. No primeiro sistema, observamos dois picos principais de luminescência, sendo que um deles varia sua posição conforme alteramos a temperatura na amostra. O outro pico permanece com sua posição em energia fixa, independente da temperatura, e está presente em todas as amostras estudadas. Após estas primeiras medidas, as amostras passaram por outros experimentos, apresentados nesta tese, e por fim, medidas de fotoluminescência foram realizadas novamente em um novo sistema. O pico de luminescência que permanecia fixo desapareceu. Tentou-se identificar a origem do mesmo, desde o primeiro experimento. Uma vez confirmado que não é devido a artifícios experimentais, buscou-se na literatura as explicações correntes. Uma das possibilidades é a presença de Cádmio ou Telúrio metálico na matriz vítrea, emitindo nesta região. Porém, analisando as linhas de luminescência do Cd e do Te, não foi encontrada uma emissão na região de 1,87 eV (região do tal pico de fotoluminescência fixo). Outra possibilidade é a presença de uma vacância de Telúrio (caracterizado como um defeito ou armadilha), porém esta ausência geraria um nível de armadilha profundo, ou seja, muito abaixo do nível de condução do ponto quântico, o que não ocorre. Nossa análise nos leva a crer que este pico está associado à vacância de Cádmio nos pontos, gerando uma armadilha possível nesta região.

A alteração da amostra de um experimento para outro pode estar relacionada com mudanças estruturais provocadas pela interação das mesmas com suas fontes de excitação (lâmpada ou laser). Durante as medidas iniciais, foi possível observar efeitos de foto-escurecimento da amostra. Estes efeitos somente pararam de ocorrer depois de diminuirmos a

potência das fontes de excitação. Estes tipos de alterações podem ter provocado a eliminação do agente causador do pico fixo de luminescência, alterando o resultado dos espectros no segundo experimento de PL.

Medidas de fotoluminescência de excitação também foram realizadas em dois sistemas experimentais, sendo que um deles somente permitiu medidas à temperatura ambiente. A resolução dos picos de transição no PLE é maior do que o observado nas medidas de absorção. Isto é resultado da seleção de pontos quânticos que é feita através do PLE. Ao escolher menores comprimentos de onda de emissão, estamos observando os nanocristais com maiores raios.

O Modelo Esférico  $k \cdot p$  também foi aplicado aos espectros de PLE porém não conseguiu explicar todas as transições observadas com a mesma eficiência que nos espectros de absorção. Este fato pode ser devido à pré-seleção de pontos quânticos, porém a discordância só ocorre para transições de maior energia, tendo bons resultados para as três primeiras transições.

Foi observado o deslocamento Stokes tanto para a absorção quanto para o PLE. Em média, este deslocamento é da ordem de 40 meV.

O comportamento da absorção, da fotoluminescência e do PLE foi comparado também com o comportamento da energia do *gap* para o CdTe *bulk*, em função da variação da temperatura. Todas as curvas têm um mesmo comportamento, mostrando assim que, mesmo em se tratando de pontos quânticos com poucos átomos, as características de um semicondutor *bulk* se fazem presentes. E a fotoluminescência está relacionada diretamente com a absorção e o PLE, não se tratando de estados de armadilhas ou elementos na matriz vítrea.

## 8.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Medidas de TEM foram realizadas nestas amostras para se observar sua distribuição de tamanhos de forma direta. Uma vez que os pontos foram identificados, diversas fotos da região foram tiradas e as medidas feitas através de um *software* apropriado.

Os resultados mostram uma distribuição de tamanhos muito larga em comparação aos 5,8 %. Para a amostra A300, esta distribuição está em torno de 26,5 %, enquanto que para a amostra A420, o valor é em torno de 20 %. Um possibilidade para estes resultados é que a amostragem realizada no experimento não foi expressiva, induzindo a valores não reais. Porém, a presença de pontos de tamanhos variados é real. Outra possibilidade para tal fato é que, em nossas medidas ópticas estamos observando indiretamente os pontos quânticos que podem ser caracterizados através da luz, porém podem existir pontos que não estejam luminescendo, ou que por alguma razão estejam saturados a ponto de não estarem absorvendo luz. Desta forma, as medidas ópticas fariam uma seleção destes pontos, mostrando os pontos quânticos eficientes para tais medidas. Enquanto que em uma medida direta como a de TEM, estaremos observando todos os nanocristais, estejam eles ativos opticamente ou não. Este efeito de inativação também pode ser resultante de alguma interação com outros elementos, como um defeito atuante no ponto.

### 8.3. Microscopia Óptica

Nossas medidas de microscopia óptica confirmam a ocorrência do efeito de foto-escurecimento, mas o efeito de *photoblinking* (o “acender” e “apagar” da luminescência dos pontos quânticos), que é comumente observado em outros pontos quânticos através destes tipos de medidas, não foi observado em nossas amostras. Após algum tempo de excitação, os pontos quânticos se saturam e deixam de luminescer.

As medidas de microscopia óptica de varredura em campo próximo à baixa temperatura mostraram pouca diferença entre os espectros de luminescência neste sistema e os medidos para a amostra como um todo. Uma possibilidade para este fato é que as medidas de PL convencional já faz uma pré-seleção de poucos pontos quânticos com uma maior eficiência quântica, enquanto que os outros contribuem pouco ou com um sinal muito fraco para a coleta nos sistemas experimentais utilizados.

### 8.4. Conclusões Finais

Comparando todos os resultados obtidos a partir dos experimentos de caracterização óptica e das medidas de microscopia, observamos que algumas questões a respeito do comportamento físico dos nanocristais em estudo permaneceram sem resposta. Sendo assim, seriam necessários novos estudos e novos experimentos para poder explicar de forma completa os resultados aqui apresentados.

O modelo esférico **k•p** explica muito bem os espectros de absorção. Porém, quando fazemos uma pré-seleção de tamanhos de pontos quânticos, através de medidas de fotoluminescência de excitação, este mesmo modelo só representa bem as transições de menor energia.

As microscopias ópticas não contribuíram de forma significativa para a análise geral dos resultados, e a microscopia eletrônica apresentou dados divergentes em relação à distribuição de tamanhos de pontos quânticos nas amostras em estudo, obtida pelos espectros ópticos.

Novos experimentos são necessários para se encerrar a análise destas amostras. Porém, toda a análise feita baseada nos espectros ópticos se mostrou coerente com o esperado para o comportamento de estruturas como estes nanocristais.

## ***Bibliografia***

## Bibliografia

- [1] Ageeth A. Bol, *Luminescence of doped semiconductor quantum dots*, Proefschrift Universiteit Utrecht (2001).
- [2] N. Aranha, O. L. Alves e L. C. Barbosa, "Synthesis and Characterization of  $Nb_2O_5$  and  $PbO$  Glasses", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* **3**, pp. 403-408 (1992).
- [3] J. R. Arthur, "Interaction of Ga and  $As_2$  molecular beams with GaAs surfaces", *J. Appl. Phys.* **39** (8), p. 4032 (1968)
- [4] L. C. Barbosa, V. C. S. Reynoso, A. M. de Paula, C. R. M. de Oliveira, O. L. Alves, A. F. Craievich, R. E. Marotti, C. H. B. Cruz e C. L. Cesar, "CdTe quantum dots by melt heat treatment in borosilicate glasses", *J. Non-Cryst. Solids* **219**, pp. 205-211 (1997).
- [5] C. R. Berry, "Effects of crystal surface on optical absorption edge of AgBr", *Phys. Rev.* **153**, p. 989 (1967).
- [6] C. R. Berry, "Structure and optical absorption of AgI microcrystals", *Phys. Rev.* **161**, p. 848 (1967).
- [7] E. Betzig e J. K. Trautman, "Near-field Optics: Microscopy, Spectroscopy, and Surface Modification Beyond the Diffraction Limit", *Science* **257**, pp. 189-195 (1992).
- [8] M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss e A. P. Alivisatos, "Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels", *Science* **281**, pp. 2013-2016 (1998).
- [9] L. E. Brus, "Electronic wave-functions in semiconductor clusters – experiment and theory", *J. Phys. Chem.* **90** (12), pp. 2555-2560 (1986).
- [10] F. J. Bryant, D. H. J. Totterdell e W. E. Hagston, "Broad band cathodoluminescence of cadmium telluride", *J. Phys. C* **4**, p. 641 (1971).
- [11] W. C. W. Chan e S. Nie, "Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection", *Science* **281**, pp. 2016-2018 (1998).
- [12] A. Y. Cho, "Film deposition by molecular-beam techniques", *J. Vac. Sci. Technol.* **8**, S31 (1971).
- [13] V. L. Colvin, M. C. Schlamp e A. P. Alivisatos, "Light emitting diodes made from Cadmium Selenide Nanocrystals and a Semiconductor Polymer", *Nature* **370**, pp.354-357 (1994).
- [14] B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka e M. F. Rubner, "Electroluminescence from CdSe Quantum-Dot Polymer Composites", *Appl. Phys. Lett.* **66**, pp. 1316-1318 (1995).
- [15] M. Danek, K. F. Jensen, C. B. Murray e M. G. Bawendi, " Synthesis of luminescent thin-film CdSe/ZnSe quantum dot composites using CdSe quantum dots passivated with an overlayer of ZnSe", *Chem. Mater.* **8** (1), pp. 173-180 (1996).
- [16] M. Danek, Tese de Doutorado, Massachusetts Institute of Technology, 1995.
- [17] R. Dingle, W. Wiegmann e C. H. Henry, "Quantum states of confined carriers in very thin  $Al_xGa_{1-x}As - GaAs - Al_xGa_{1-x}As$ ", *Phys. Rev. Lett.* **33**, p. 827-830 (1974).

- [18] Éfros A L e Éfros A L, “*Interband absorption of light in a semiconductor sphere*”, Sov. Phys. Semicond. **16** (7), pp. 772-775 (1982).
- [19] A. I. Ekimov e A. A. Onushchenko, “*Quantum size effect in the optical-spectra of semiconductor micro-crystals*”, Sov. Phys. Semicond. **16** (7), pp. 775-778 (1982).
- [20] S. A. Empedocles e M. G. Bawendi, “*Quantum-confined stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots*”, Science **278**, pp. 2114-2177 (1997).
- [21] V. Esch, B. Fluegel, G. Khitrova, H. M. Gibbs, J. J. Xu, K.Kang, S. W. Koch, L. C. Liu, S. H. Risbud e N. Peyghambarian, “*State filling, Coulomb and trapping effects in the optical nonlinearity of CdTe quantum dots in glass*”, Phys. Rev. **B 42**, pp. 7450-7453 (1990).
- [22] Walter Americo Arellano Espinoza, “*Absorção óptica e fotoluminescência em pontos quânticos de CdTe em vidros dopados*”, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1996.
- [23] F. F. Fang e W. E. Howard, “*Negative field-effect mobility on (100) Si surfaces*”, Phys. Rev. Lett. **16** (18), p. 787 (1966).
- [24] A. B. Fowler, F. F. Fang, W. E. Howard e P. J. Stiles, “*Magneto-oscillatory conductance in silicon surfaces*”, Phys. Rev. Lett. **16** (20), p. 901 (1966).
- [25] D. Gallagher, W. E. Heady, J. M. Racz e R. N. Bhargava, “*Homogeneous precipitation of doped Zinc-sulfide nanocrystals for photonic applications*”, J. Mater. Res. **10**, p. 870 (1995).
- [26] S. V. Gaponenko, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, Cambridge University Press, Cambridge (1998).
- [27] E. Garmire, “*Nonlinear optics in semiconductors*”, Physics Today **47**, pp. 42-48 (1994).
- [28] H. Haug e S. W. Koch, “*Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductor*”, ch. 20, Semiconductor Quantum Dots, New Jersey: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (1990).
- [29] A. Henglein, “*Small-particle research – physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles*”, Chem Rev. **89** (8), pp. 1861-1873 (1989).
- [30] M. A. Hines e P. Guyot-Sionnest, “*Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals*”, J. Phys. Chem. **100**, pp. 468-471 (1996).
- [31] G. Jaeckel, Z. Tech. Phys. **6**, p. 301 (1926).
- [32] T. E. Jones, “*The light microscope*”, em *History of the Light Microscope* (www.utmem.edu/~thjones), copyright 1995.
- [33] E. O. Kane, J. Phys. Chem. Solids **1**, pp. 249-261, 1957.
- [34] T. D. Krauss e L. E. Brus, “*Electronic properties of single semiconductor nanocrystals: optical and electrostatic force microscopy measurements*”, Mat. Scien. Eng. **B 69-70**, pp. 289-294 (2000).
- [35] J. Krustok, J. Mädasson, K. Hjelt e H. Collan, “*Study of the edge and exciton emission in CdTe:Cu:Cl powder samples*”, J. Mater. Sci. Lett. **14**, p. 1490 (1995).
- [36] J. Krustok, V. Valdna, K. Hjelt e H. Collan, “*Deep center luminescence in p-type CdTe*”, J. Appl. Phys. **80**, p. 1757 (1996).

- [37] I. M. Lifshitz e V. V. Slyezov, "The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions", J. Phys. Chem. Solids, vol. **19**, pp. 35-50 (1961).
- [38] O. Madelung, M. W. Schulz e H. Weiss, editores, *Semiconductors: Physics of II-VI and I-VII Compounds, Semimagnetic Semiconductors*, vol. **17(b)** of Landolt-Börnstein, Numerical Data and Funtional Relationships in Science and Technology, New Series, Springer-Verlag, Berlin Hidelberg (1982).
- [39] H. Mathieu, T. Richards, J. Allègre, P. Lefebvre, G. Arnaud, W. Granier, L. Boudes, J. L. Marc, A. Pradel e M. Ribes, "Quantum confinement effects of CdS nanocrystals in a sodium borosilicate glass prepared by the sol-gel process", J. Appl. Phys. **77** (1), pp. 287-293 (1995).
- [40] J. A. Medeiros Neto, L. C. Barbosa, C. L. Cesar, O. L. Alves e F. Galembeck, "Quantum size effects on CdTe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> semiconductor doped glass", Appl. Phys. Lett. **59**, p. 2715 (1991).
- [41] J. A. Medeiros Neto, L. C. Barbosa, C. L. Cesar, O. L. Alves e F. Galembeck, "Growth Kinectics Study of CdTe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> Quantum Dots in a Borosilicate Glass", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio **3**, pp. 415-419 (1992).
- [42] F. V. Mikulec, B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, J. R. Heine, H. Mattoussi, K. F. Jensen e M. G. Bawendi, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **452**, p. 359 (1997).
- [43] D. M. Middleman, R. W. Schoenlein, J. J. Shiang, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos e C. V. Shank, "Quantum size dependence of femtosecond electronic dephasing and vibrational dynamics in CdSe nanocrystals", Phys. Rev. **B 49**, pp. 14435-14447 (1994).
- [44] C. B. Murray, Tese de Doutorado, Massachusetts Institute of Technology, 1995.
- [45] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Empedocles e M. G. Bawendi, "Correlation between fluorescence intermittency and spectral diffusion in single semiconductor quantum dots", Phys. Rev. Lett. **85**, pp. 3301-3304 (2000)
- [46] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris e L. E. Brus, "Fluorescence intermittency in single cadmium-selenide nanocrystals", Nature **383**, pp. 802-804 (1996).
- [47] M. Nirmal e L. Brus, "Luminescence Photophysics in Semiconductor Nanocrystals", Acc. Chem. Res. **32** (5), pp. 407-414 (1999).
- [48] NIST Atomic Spectra Database
- [49] D. J. Norris e M. G. Bawendi, "Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots", Phys. Rev. B **53** (24), pp. 16338-16346 (1996).
- [50] C. R. M. de Oliveira, A. M. de Paula, F. O. P. Filho, J. A. M. Neto, L. C. Barbosa, O. L. Alves, E. A. Menezes, J. M. M. Rios, H. L. Fragnito, C. H. B. Cruz e C. L. Cesar, "Probing of the quantum-dot size distribution in CdTe-doped glasses by photoluminescence excitation spectroscopy", Appl. Phys. Lett. **66**, pp. 439-441 (1995).
- [51] Carlos Roberto Mendes de Oliveira, "Estudo de Confinamento quantico em semicondutores II-VI", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1995.
- [52] J. I. Pankove, *Optical Properties in Semiconductors*, Dover Publications, New York, 1971.

- [53] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich e A. P. Alivisatos, "Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility", *J. Am. Chem. Soc.* **119**, pp. 7019-7029 (1997).
- [54] M. P. Pileni, "Reverse micelles as microreactors", *J. Phys. Chem.* **97**, pp. 6961-6973 (1993).
- [55] Ricardo Marotti Priero, "Dinâmica de Femtosegundos em pontos quânticos de CdTe", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1998.
- [56] Qiang H, Pollak F H, Torres C M S, Leitch W, Kean A H, Stroschio M A and Iafrate G J, "Size dependence of the thermal broadening of the exciton linewidth in GaAs/Ga<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>As single quantum-wells", *Appl. Phys. Lett.* **61** (12), pp. 1411-1413 (1992).
- [57] Lord Rayleigh, "On the manufacture and theory of diffraction-gratings", *Philos. Mag.* **47**, 81-93, pp. 193-205 (1874).
- [58] M. L. Redígolo, W. A. Arellano, L. C. Barbosa, C. H. de Brito Cruz, C. L. Cesar e A. M. de Paula, "Temperature Dependence of the Absorption Spectra in CdTe-doped-glasses", *Semicond. Sci. Tech.* **14** (1), p. 58-63 (1999).
- [59] Richard T, Lefebvre P, Mathieu H e Allègre J, "Effects of finite spin-orbit splitting on optical properties of spherical semiconductor quantum dots", *Phys. Rev. B* **53** (11), pp. 7287-7298 (1996).
- [60] V. C. S. Reynoso, L. C. Barbosa, Y. Liu, O. L. Alves, N. Aranha e C. L. Cesar, "Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> - BaO - ZnO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass systems for optical devices", *J. Mat. Sci.* **30**, pp. 6299-6302 (1995).
- [61] Vitor Ciro Solano Reynoso, "Controle do Crescimento de Nanoestruturas Semicondutoras do Tipo CdTe e CdTeS em Matrizes Vítreas", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1996.
- [62] R. Rosseti, S. Nakahara e L. E. Brus, "Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman-spectra, and electronic-spectra of CdS crystallites in aqueous-solution", *J. Chem. Phys.* **79** (2), pp. 1086-1088 (1983).
- [63] R. Rosseti, J. L. Ellison, J. M. Gibson e L. E. Brus, "Size effects in the excited electronic states of small colloidal CdS crystallite", *J. Chem. Phys.* **80**, pp. 4464-4469 (1984).
- [64] R. Rossetti, R. Hull, J. M. Gibson, L. E. Brus, "Excited electronic states and optical-spectra of ZnS and CdS crystallites in the almost-equal-to-15 to 50-Å size range – evolution from molecular to bulk semiconducting properties", *J. Chem. Phys.* **82** (1), pp. 552-559 (1985).
- [65] S. Schmittrink, D. A. B. Miller e D. S. Chemla, "Theory of the linear and nonlinear optical-properties of semiconductor microcrystallites", *Phys. Rev.* **B 35**, pp. 8113-8125 (1987).
- [66] Sercel P C e Vahala K J, "Analytical formalism for determining quantum-wire and quantum-dot band-structure in the multiband envelope-function approximation", *Phys. Rev. B* **42** (6), pp. 3690-3710 (1990).
- [67] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller e A. Henglein, "Photochemistry of colloidal semiconductors .20. surface modification and stability of strong luminescing CdS particles", *J. Am. Chem. Soc.* **109**, pp. 5649-5655 (1987).
- [68] J. W. Strutt (Baron Rayleigh), "Investigations in optics, with special reference to the spectroscopy", in *Scientific Papers by John William Strutt, Baron Rayleigh* (Cambridge U. Press, Cambridge, 1899), vol. **1**, 1869-1881, pp. 416-459 [originalmente publicados em *Philos. Mag.*].

- [69] Sérgio Tsuda, “*Espectroscopia de femtossegundos em vidros dopados com  $CdS_xSe_{1-x}$  e pontos quânticos de CdTe*”, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Fevereiro (1994).
- [70] Vahala K J e Sercel P C, “*Application of selective epitaxy to fabrication of nanometer scale wire and dot structures*”, Phys. Rev. Lett. **65** (2), pp. 239-242 (1990).
- [71] A. Van Dijken, E. A. Meulenlamp, D. Vanmaekelbergh e A. Meijerink, “*The kinetics of the radiative and nonradiative processes in nanocrystallite ZnO particles upon photoexcitation*”, J. Phys. Chem. **B 104**, pp. 1715-1723 (2000).
- [72] P. Vashishta and R. K. Kalia, “*Universal behavior of exchange-correlation energy in electron-hole liquid*”, Phys. Rev. B **25**, p. 6492 (1984).
- [73] Gastón Esteban Tudury, “*Medidas de propriedades nao lineares resolvidas no tempo em vidros dopados com pontos quânticos 2001*”, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- [74] Y. Wang, N. Herron, “*Optical properties of CdS and PbS clusters encapsulated in zeolites*”, J. Phys. Chem.-US **91** (2), pp.257-260 (1987).
- [75] U. Woggon e S. V. Gaponenko, “*Excitons in quantum dots*”, Phys. Stat. Sol. (b), vol. **189**, pp. 285-343 (1995).
- [76] J. Q. Yu, H. M. Liu, Y. Y. Wang, F. E. Fernandez e W. Y. Jia, “*Optical properties of ZnS:Mn<sup>2+</sup> nanoparticles in polymer films*”, J. Lumin. **76-77**, pp. 252-255 (1998).