

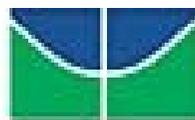
Universidade de Brasília – UnB
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Tese de Doutorado

Síntese e Estudo das Propriedades Ópticas e Magnéticas
de Pontos Quânticos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ Crescidos em Matrizes
Vítreas

Ricardo Souza da Silva

02 de Abril de 2008



Universidade de Brasília – UnB
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

**Síntese e Estudo das Propriedades Ópticas e Magnéticas de
Pontos Quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$ Crescidos em Matrizes
Vítreas**

*Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Física da Universidade de Brasília, como
requisito para a obtenção do Título de Doutor
em Física.*

Autor: Ricardo Souza da Silva

Orientador: Prof. Dr. Paulo César de Moraes

Co-Orientador: Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas (INFIS-UFU)

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Sebastião William da Silva (IF-UnB)

Prof. Dr. Ricardo Gargano (IF-UnB)

Prof. Dr. Gilmar Eugênio Marques (DF-UFSCar)

Prof. Dr. Fernando Pelegrini (IF-UFG)

Este trabalho contou com o apoio financeiro da FINATEC, FAPEMIG, CAPES e CNPq.

A minha família, por todo apoio e companheirismo.

Agradecimentos

Aos Profs. Paulo César de Moraes e Noelio Oliveira Dantas pelo apoio, incentivo, dedicação, interesse, paciência e amizade. Grandes exemplos de pessoas a serem seguidas.

Aos Profs. Qu Fanyao e Augusto Miguel Alcalde, por me auxiliarem e incentivarem durante a realização e desenvolvimento no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Shiguo Watanabe, pela disponibilidade do equipamento de Absorção Óptica.

Ao Dr. Walter Ayala, pela ajuda nas medidas de Absorção Óptica.

Ao Dr. Henry Sullasi e ao Prof. Fernando Pelegrini, pela ajuda nas medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica.

Aos Profs. Raul Cuevas e Miguel Novak, pela ajuda nas medidas de Magnetização.

Ao Dr. Marcio Nascimento, por obter os resultados de Calorimetria Diferencial de Varredura apresentados neste trabalho.

Aos Profs. do Grupo de Física Aplicada, Júnio Márcio Rosa Cruz, Maria Aparecida Godoy Soler Pajanian e Sebastião William da Silva pela agradável convivência durante estes anos.

Aos Professores do Instituto de Física, em especial ao Prof. Ademir Santana e ao Prof. Ricardo Gargano, com os quais tive a oportunidade de aprender e conviver.

Aos funcionários do Instituto de Física, em especial a Célia Regina, pela amizade e ajuda no decorrer deste trabalho.

Aos amigos conquistados durante o curso de Doutorado:

Érika de Melo, Nelson Cho, Abraão Jessé, Cláudio Pereira, Hanna Degani, Nanderson Pereira, Ronni Amorim, Jonathan Antunes, Jefferson Adriany, Jalles Franco, Juliana Bernardes, Guilherme Rezende, Simone Ramalho, Antonio Holanda, Priscila Fávero, Leandro Figueiredo, Thiago Prudêncio, João Batista e Marcelo (Marcelão) pela agradável convivência e companheirismo.

Aos amigos da Universidade Federal de Uberlândia.

A minha linda namorada, Corina Angélica, pelo amor, carinho e amizade.

Aos órgãos FINATEC, FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

A Deus, pela dádiva da vida.

A todos, o meu respeito e sincero agradecimento.

Resumo

Neste trabalho de Tese de Doutorado sintetizou-se e caracterizou-se pontos quânticos (nanocristais) de PbS e $Pb_{1-x}Mn_xS$ em matrizes vítreas. Obtiveram-se e analisaram-se os espectros de Absorção Óptica (AO), Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e curvas de Magnetização por SQUID (Superconducting Quantum Interference Device Magnetometer). As bandas de AO deslocaram-se para comprimentos de ondas menores com o aumento da concentração de Mn em pontos quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$, que apresentam “band gap” na região entre 0,41 eV (gap do PbS “bulk”) e 3,5 eV (gap do MnS “bulk”). Espectros de RPE, correspondentes à transição eletrônica $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$, mostram as seis linhas hiperfinas dos íons Mn^{2+} quando incorporados em pontos quânticos de PbS, apresentando sinais dos tipos S_I e S_{II} , característicos de íons Mn^{2+} incorporados no interior e na superfície de nanocristal, respectivamente. Curvas de Magnetização obtidas para as amostras revelam o comportamento paramagnético dos pontos quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$. Imagens de Microscopia de Força Atômica (MFA), obtidas para a matriz vítrea de composição $40SiO_2 \cdot 30Na_2CO_3 \cdot 4PbO_2 \cdot 1Al_2O_3 \cdot 25B_2O_3$ (mol%) + 2S (%wt) + xMn (%wt (Pb)), confirmam o crescimento de nanocristais. Por meio do Modelo de Função Envelope de Quatro Bandas estimou-se o tamanho médio de pontos quânticos de PbS e $Pb_{1-x}Mn_xS$. As estimativas teóricas para o tamanho médio dos pontos quânticos apresentaram excelente concordância com as medidas de MFA.

Abstract

In this Thesis PbS and $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ quantum dots (nanocrystals), hosted in glass matrix, were synthesized and characterized. Optical absorption (OA), Electron Paramagnetic Resonance (EPR) and Magnetization curves (SQUID) were used to characterize the as-prepared nanocrystals. Within the range of 0.41 eV (gap of bulk PbS) to 3.5 eV (gap of bulk MnS) the OA bands of the $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ nanocrystals shift toward lower wavelengths as the Mn content increases. EPR spectra, corresponding to the $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ electronic transition, show the standard six hyperfine lines of Mn^{2+} ion when incorporated into PbS nanocrystals, with S_{I} and S_{II} features labeling Mn^{2+} ions located at the core and at the surface sites, respectively. Magnetization curves show the paramagnetic behavior of the as-prepared $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ nanocrystals. Atomic Force Microscopic (AFM) images, recorded from the glass-based samples with composition $40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{PbO}_2 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) + 2S (%wt) + xMn (%wt (Pb)), confirm the *in-situ* growth of nanocrystals. The average sizes of the PbS and $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ nanocrystals were estimated using the four-band envelope function model. The estimated values for the nanocrystals average sizes are in excellent agreement with the data provided by AFM.

Índice

	Capítulo I	
Introdução		1
	Capítulo II	
II – Fundamentos Teóricos		8
II.1 – Estrutura Cristalina dos Sais de Chumbo		8
II.2 - Estrutura de Bandas		9
II.3 - Confinamento Quântico		11
II.3.1 - Cálculos de Estrutura de Bandas pelo Método $\vec{k} \cdot \vec{p}$		13
II.3.1.1 - Método $\vec{k} \cdot \vec{p}$		14
II.3.1.2 - Teoria $\vec{k} \cdot \vec{p}$ para Bandas Degeneradas		17
II.3.1.3 – Formalismo da Função Envelope		21
II.3.2 - Cinética de Crescimento de Nanocristais		27
II.3.3 – Etapa de Nucleação		27
II.3.3.1 Análise Física do Processo de Nucleação		27
II.3.3.2 Crescimento Normal		32

II.3.3.3 Coalescência 32

II.4 - Incorporação de Mn em Nanocristais 33

Capítulo III

III – Procedimentos Experimentais e Técnicas de Caracterização 35

III.1 – Preparação de Matrizes Vítreas pelo Método de Fusão 35

III.2 – Escolha da Matriz Vítreas 36

III.3 - Concentração de Dopantes nas Matrizes Vítreas 37

III.4 – Preparação das Matrizes Vítreas Dopadas 37

III.5 - Tratamentos Térmicos para o Desenvolvimento de Pontos 38

Quânticos

III.6 – Técnicas de Caracterização 38

III.6.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV) 38

III.6.2 – Absorção Óptica (AO) 41

III.6.3 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) 45

III.6.4 – Magnetização e Suscetibilidade Magnética	50
III.6.5 – Microscopia de Força Atômica (MFA)	53

Capítulo IV

IV - Resultados e Discussões	55
IV.1 – Gráficos de Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV)	55
IV.2 - Tratamentos Térmicos para o Desenvolvimento de Pontos Quânticos de PbS e $Pb_{1-x}Mn_xS$	56
IV.3 - Absorção Óptica de Pontos Quânticos de PbS e $Pb_{1-x}Mn_xS$	57
IV.4 - Determinação da Distribuição de Tamanhos em Pontos Quânticos de PbS e $Pb_{1-x}Mn_xS$	59
IV.5 - Ressonância Paramagnética Eletrônica em pontos quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$	63
IV.5.1 - Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica de Manganês em Pontos Quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$	66
IV.5.2– Origem dos Sinais S_I e S_{II} em Pontos Quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$	70

IV.6 – Curvas de Magnetização de Pontos Quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$	72
--	----

IV.7 – Imagens de Microscopia de Força Atômica de Pontos Quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$	76
---	----

IV.8 - Modelo de Função Envelope de Quatro Bandas ou Modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 4x4	77
---	----

Capítulo V

V.1 – Conclusões	89
V.2 – Sugestões para Futuros Trabalhos	91

Referência Bibliográficas

Apêndice (artigos publicados)

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Propriedades de spin, eletrônicas e ópticas.	2
Figura 1.2 – Exemplos de materiais semicondutores magnéticos, semicondutores magnéticos diluídos e semicondutores sem íons magnéticos.	3
Figura 1.3 – Desenho esquemático de um transistor spintrônico.	4
Figura 1.4 - Controle do gap de energia de vários semicondutores em função do tamanho do ponto quântico.	5
Figura 2.1 – Estrutura cristalina característica dos sais de chumbo.	8
Figura 2.2 – Primeira Zona de Brillouin para a rede cúbica de face centrada.	9
Figura 2.3 – Estrutura eletrônica calculada, para os compostos PbS, PbSe e PbTe.	10
Figura 2.4 – Representação dos tipos de densidades de estados de portadores para o bulk, poço quântico, fio quântico e ponto quântico.	12

Figura 2.5 – Funções de Bessel $j_l(x)$ para $l = 0, 1$ e 2 .	25
Figura 2.6 – Variação da energia livre ΔG em função do raio (R) das partículas.	29
Figura 2.7 – Concentração de átomos em função do desenvolvimento do raio de pontos quânticos.	31
Figura 2.8 – Energia de ligação de adsorção para um Mn individual na superfície de vários semicondutores.	33
Figura 3.1 – Diagrama esquemático do funcionamento da Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV).	39
Figura 3.2 – Esquematização da curva de CDV.	40
Figura 3.3 - Níveis de energia de um spin eletrônico $S = \frac{1}{2}$ submetido a um campo magnético \vec{H} .	47
Figura 3.4 – Diagrama de blocos do espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica.	49
Figura 3.5 – Gráfico da função de Langevin de primeira ordem.	51
Figura 3.6 - Diagrama esquemático de funcionamento do Microscópio de Força Atômica.	54

Figura 4.1 – Gráficos de CDV da matriz vítrea não-dopada e dopada.	55
Figura 4.2 – Fotografias da matriz vítrea dopada com S sem tratamento térmico e submetida a 500°C por 6 horas.	57
Figura 4.3 - Espectros de Absorção Óptica de pontos quânticos de PbS crescidos em matrizes vítreas.	58
Figura 4.4 – Espectros de Absorção Óptica de pontos quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$.	59
Figura 4.5 – Ajuste gaussiano do espectro de Absorção Óptica de pontos quânticos de PbS e $Pb_{0,995}Mn_{0,005}S$.	61
Figura 4.6 – Desdobramento fino e hiperfino das linhas de absorção ressonante do íon Mn^{2+} .	65
Figura 4.7 – Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) de pontos quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$.	67
Figura 4.8 – Espectros RPE de pontos quânticos de PbS e $Pb_{1-x}Mn_xS$.	68
Figura 4.9 – Mudança da intensidade de RPE de pontos quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$ com o aumento do tempo de tratamento térmico.	69

Figura 4.10 – Espectros de RPE com as localizações de íons Mn^{2+} em pontos quânticos de PbS.	70
Figura 4.11 – Espectros de RPE experimental e simulados de pontos quânticos de $Pb_{0,995}Mn_{0,005}S$.	71
Figura 4.12 – Curvas do inverso da suscetibilidade magnética em função da temperatura de pontos quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$.	72
Figura 4.13 - Curvas de magnetização em função da temperatura e em função do campo magnético de pontos quânticos $Pb_{1-x}Mn_xS$.	75
Figura 4.14 – Imagens de Microscopia de Força Atômica de pontos quânticos de $Pb_{0,995}Mn_{0,005}S$.	76
Figura 4.21 –Níveis de energia não-perturbados para a banda de condução e de valência de pontos quânticos de PbS.	85
Figura 4.16 – Energias de transição interbandas de pontos quânticos de PbS.	86

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Valores da energia do gap dos semicondutores bulk PbS, PbSe e PbTe, para diferentes temperaturas.	11
Tabela 3.1 - Parâmetros característicos para elétrons livres.	48
Tabela 4.1 – Parâmetros característicos de pontos quânticos de PbS crescidos em matrizes vítreas.	62
Tabela 4.2 – Parâmetros característicos de pontos quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$ crescidos em matrizes vítreas, 1º pico.	62
Tabela 4.3 – Parâmetros característicos de pontos quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$ crescidos em matrizes vítreas, 2º pico.	63
Tabela 4.4 – Valores da Constante de Curie (C), da concentração nominal (x) e da concentração estimada (x_m).	74
Tabela 4.5 – Parâmetros para o ponto L da Zona de Brillouin, para os sais PbS bulk.	78
Tabela 4.6 – Comparação do tamanho médio de pontos quânticos pelo método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ e por MFA.	88

Capítulo I

Introdução

O estudo da Ciência e Tecnologia em escala nanométrica é muito extenso e interdisciplinar. O campo emergente da Nanociência e Nanotecnologia está levando ao entendimento e controle sem precedentes de propriedades fundamentais da matéria. O desenvolvimento científico nessa área é muito recente. Considera-se como ponto inicial da Nanotecnologia a palestra proferida por Richard Feynman em 1959, na qual sugeriu que um dia seria possível manipular átomos individualmente [FEYNMAN, 1992]. Em 1981 foi criado o microscópio de varredura por tunelamento eletrônico (STM) [BINNING et al., 1982], permitindo obter imagens de átomos em uma superfície. Já a possibilidade de mover átomos individualmente foi demonstrada em 1989, quando pesquisadores americanos escreveram o logotipo IBM ao posicionarem átomos de xenônio sobre uma superfície de níquel [<http://www.almaden.ibm.com>]. Desde então, o domínio científico e tecnológico da escala nanométrica vem passando por um rápido crescimento, graças a novas ferramentas de pesquisa e ao desenvolvimento de técnicas experimentais e métodos teóricos, resultando em novas classes de dispositivos e sistemas micro e nanofabricados. Essa situação indica um novo salto da civilização tecnológica, por oferecer oportunidades científicas e industriais que não foram antes imaginadas antes.

Os sistemas nanoestruturados são assim chamados por apresentarem dimensões da ordem de nanômetros, o que implica em propriedades ópticas, magnéticas e eletrônicas diferentes das observadas para o material bulk, por exemplo em decorrência dos portadores de cargas estarem confinados em uma, duas, ou três dimensões. O estudo desses sistemas conduz ao desenvolvimento de materiais com propriedades únicas, a exemplo de lasers constituídos de pontos quânticos [KLIMOV, 2003], fibras ópticas com pontos quânticos [WISE, 2002], fotodetectores de infravermelho [JIANG et al., 2004], diodos emissores de luz [FIORE et al., 2002; DE LA TORRE et al., 2003], células solares [SCHALLER and KLIMOV, 2004], portas lógicas [QIAO et al., 2002], materiais biológicos fluorescentes [BRUCHEZ et al., 1998] e até mesmo na aplicação à spintrônica [WOLF et al., 2001]. A spintrônica é uma tecnologia recente que combina os avanços tecnológicos desenvolvidos a

partir de materiais magnéticos e semicondutores, sendo as funções de novos dispositivos baseados no controle do movimento dos elétrons através do campo magnético externo que atua sobre o spin, possibilitando a utilização das propriedades de spin, eletrônicas e ópticas ao mesmo tempo (figura 1.1).

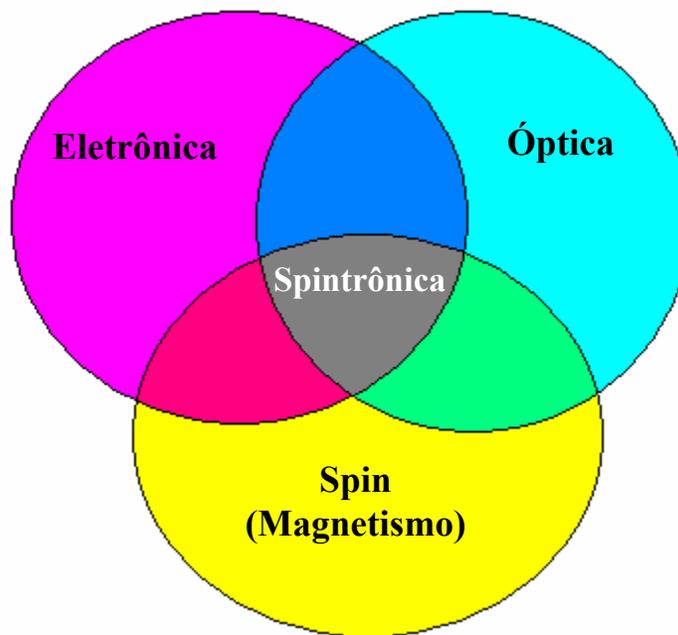


Figura 1.1 – Propriedades de spin, eletrônicas e ópticas utilizadas ao mesmo tempo resulta na eletrônica de spin (Spintrônica).

A depender de sua orientação magnética, devido à sua natureza quântica, o spin pode assumir duas orientações possíveis com o spin “up” ou “down”. Nesse sentido, pesquisas estão sendo realizadas com o intuito de introduzir pequenas quantidades de impurezas magnéticas em materiais semicondutores, denominados de semicondutores magnéticos diluídos (SMD), tais como $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [LIU and FURDYNA, 2006], $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ [WEI et al., 2007], $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ [JIAN et al., 2003], $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ [HANIF et al., 2002], $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ [JI et al., 2003] e $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ [SILVA et al., 2007 (a) e (b)]. A característica mais relevante desses compostos é a presença de uma interação de troca entre o subsistema eletrônico e elétrons provenientes das camadas parcialmente preenchidas *d*- ou *f*- dos íons magnéticos que constituem os SMD. Essa interação de troca possibilita o controle das propriedades elétricas e ópticas através de campos magnéticos externos em

regimes dificilmente alcançados em outros materiais [ARCHER et al., 2007, RODRIGUES et al., 2006]. A figura 1.2 apresenta três exemplos de materiais formados por uma rede periódica com semicondutores magnéticos (ferromagnético); semicondutores magnéticos diluídos e semicondutores não-magnéticos (diamagnéticos).

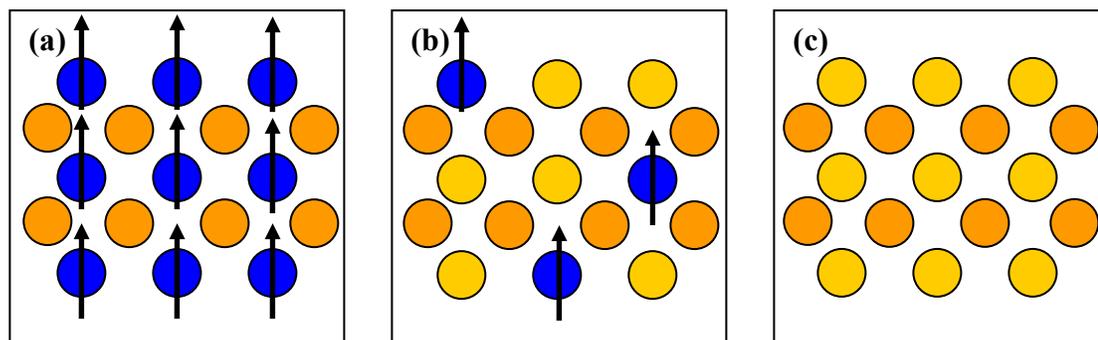


Figura 1.2 – Três exemplos de materiais: (a) rede periódica formada por semicondutores magnéticos (ferromagnético), (b) semicondutores magnéticos diluídos (SMD) e (c) semicondutores sem íons magnéticos (diamagnético) [OHNO, 1998].

Um exemplo de uma possível aplicação de semicondutores magnéticos diluídos são as memórias magnéticas de acesso aleatório (MRAM). As MRAM preservam as informações gravadas mesmo após a interrupção da corrente elétrica e não necessitam de eletricidade para disponibilizá-las. Neste aspecto, elas diferem das memórias confeccionadas com semicondutores (a exemplo da memória RAM), que são lentas e requerem eletricidade para acessar as informações. A fabricação das MRAM dar-se-á pelo acréscimo de pequenas quantidades de impurezas magnéticas em um semiconductor não magnético, formando um SMD. Os SMDs serão usados para a fabricação de transistores spintrônicos, que funcionam basicamente da seguinte forma: na camada ferromagnética emissora os elétrons com determinada polarização são gerados e injetados na porta semicondutora. Neste caso, em que as duas camadas ferromagnéticas têm magnetizações paralelas, os elétrons atravessarão a camada ferromagnética coletora se na porta semicondutora a polarização do *spin* permanecer imutável. Se ao longo da porta semicondutora um campo magnético atuar sobre os elétrons e alterar a direção do *spin*, estes não serão captados pela camada ferromagnética coletora. Esse fenômeno é análogo ao

de um transistor eletrônico, que permite a passagem de corrente em um sentido e bloqueia no sentido contrário. A figura 1.3 mostra o esquema de um transistor spintrônico [www.cienciahoje.uol.com.br].

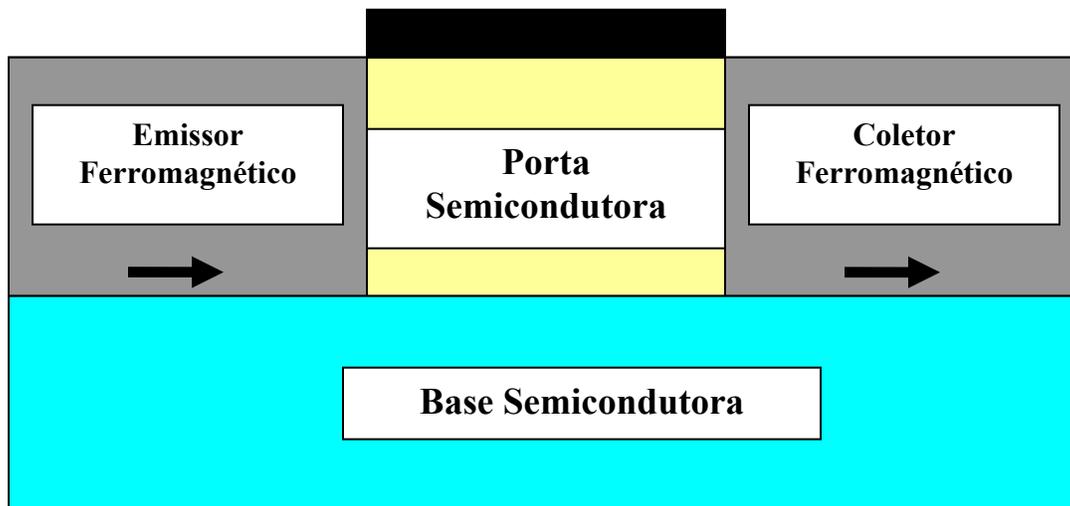


Figura 1.3 – Desenho esquemático de um transistor spintrônico.

Uma das possíveis aplicações de pontos quânticos semicondutores encontra-se na área das telecomunicações. Com a crescente demanda por sistemas de comunicações como a INTERNET e as videoconferências, torna-se necessário o estudo de novos materiais ópticos para o desenvolvimento das chaves fotônicas, cuja finalidade é chavear e processar os sinais luminosos sem convertê-los eletronicamente, aumentando as taxas de transmissão nas redes de comunicações por fibras ópticas. Sendo essas fibras ópticas um dispositivo spintrônico, constituída por pontos quânticos semicondutores magnéticos diluídos, as informações passariam a ser armazenadas nos spins como uma orientação de spin “up” ou “down”, aumentando consideravelmente o grau das informações transmitidas de um terminal para outro.

Um determinado material será um bom candidato para a fabricação de dispositivos fotônicos se ele apresentar propriedades ópticas não-lineares e tempos de respostas ultrarrápidos. Para se ter uma idéia de ordens de grandeza, suponha uma fibra óptica transportando informações na taxa de 100 Gbits/segundo. Nesse sistema, o intervalo de tempo entre dois pulsos ópticos é de apenas 10 picosegundos (10×10^{-12} s). Para o chaveamento óptico, um material deve sofrer uma alteração em suas propriedades devido à

incidência de um pulso de luz e se recuperar em um tempo menor do que 10 ps de intervalo entre um pulso e outro.

Em pontos quânticos, onde o confinamento está presente nas três direções espaciais, é possível modificar as propriedades físicas do material *bulk*, modificando o seu *band gap*. Com o efeito de confinamento quântico pode-se trazer o *band gap* de uma grande variedade de semicondutores para a região de comunicação óptica no infravermelho próximo, que se encontra entre 1300 e 1550 nm, conforme mostra o gráfico da figura 1.4.

Dentre os materiais que apresentam gap de energia na região de comunicações ópticas, estão os pontos quânticos de PbS que são o tema de estudo deste trabalho.

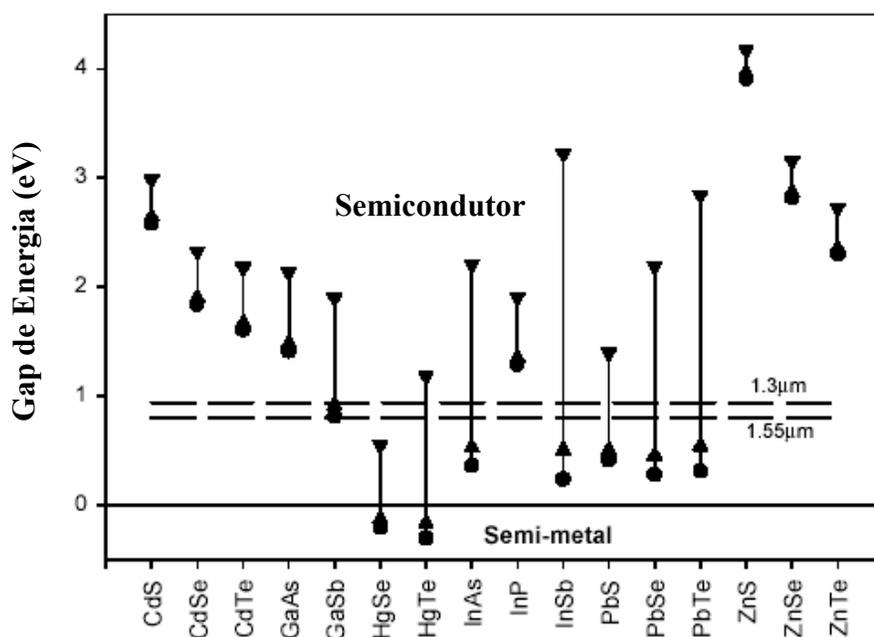


Figura 1.4 - Região de controle do gap de energia de vários semicondutores em função do tamanho do ponto quântico. Em ● o gap do bulk, em ▲ o gap de pontos quânticos com raio de 10 nm e em ▼ gap de pontos quânticos com raio de 3 nm. As retas tracejadas horizontais compreendem a região de comunicação óptica [HARRISON et al., 2000].

Um dos grandes desafios atualmente é a produção de sistemas nanoestruturados que apresentem propriedades físicas desejadas para aplicações tecnológicas e que sejam de custos relativamente baixos comparados aos obtidos por técnicas convencionais de crescimento epitaxial (MBE, CBE, MOCVD e VLE). Dentre os materiais que satisfazem

essas necessidades estão os vidros dopados com pontos quânticos, em que sua preparação é de custo relativamente baixo e que podem ser, também, obtidos na forma de fibras ópticas ou de bases para guias de ondas planares.

Os pontos quânticos que utilizam uma matriz vítrea como hospedeira são de baixo custo de produção, a qual se inicia com a mistura dos precursores que formarão os nanocristais semicondutores à referida composição química da matriz. A dissolução dos respectivos componentes utiliza o Método de Fusão, após a qual verte-se o melt (líquido constituído dos componentes da matriz vítrea) sobre uma chapa metálica para proporcionar um resfriamento rápido, evitando-se a cristalização da matriz e o crescimento descontrolado dos nanocristais, obtendo-se uma amostra vítrea dopada com íons precursores dos nanocristais.

O crescimento de nanocristais ocorre por difusão de íons ao submeter a matriz vítrea a determinados tratamentos térmicos, fornecendo, desta forma, energia térmica a esses precursores. Dois parâmetros são de extrema importância nessa etapa: o tempo e a temperatura de tratamento, pois através deles pode-se ter um controle do tamanho dos nanocristais.

Mais especificamente, este trabalho de Doutorado dedicou-se à síntese e caracterização de pontos quânticos semicondutores de PbS e semicondutores magnéticos diluídos de $Pb_{1-x}Mn_xS$ em vidros óxidos obtidos pelo Método de Fusão. O estudo de tais sistemas é importante não apenas do ponto de vista básico, mas também aplicado, sobretudo para o direcionamento e otimização dos processos e procedimentos de preparação desses nanomateriais. A partir dos objetivos propostos, este trabalho encontra-se organizado da seguinte forma:

- No capítulo II são apresentadas as características fundamentais dos sais de chumbo (PbS, PbSe e PbTe), a teoria para o cálculo de estruturas de bandas envolvendo o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$, os processos cinéticos envolvidos na formação e crescimento de nanocristais e os estudos da incorporação de Mn em materiais semicondutores;
- No capítulo III são apresentados os procedimentos experimentais adotados para a escolha da matriz vítrea hospedeira dos pontos quânticos de PbS e

$Pb_{1-x}Mn_xS$ e a descrição das técnicas utilizadas para caracterizar as amostras vítreas.

- No capítulo IV são apresentados os resultados e as discussões;
- No capítulo V são apresentadas as conclusões finais e as sugestões para os próximos trabalhos a serem realizados;
- Em anexo são incluídos os artigos publicados e aceitos para publicação durante o decorrer deste trabalho.

Capítulo II

II – Fundamentos Teóricos

Neste capítulo são apresentadas as principais características dos sais de chumbo, os fundamentos do método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ e os processos cinéticos envolvidos na formação e no crescimento de nanocristais e o estudo de incorporação de Mn^{2+} em nanocristais.

II.1 – Estrutura Cristalina dos Sais de Chumbo

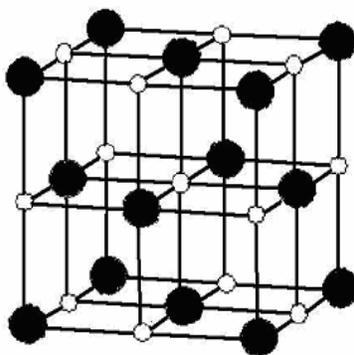


Figura 2.1 – Estrutura cristalina do tipo NaCl, que é característica dos sais de chumbo. Os pontos pretos e brancos formam as duas estruturas de rede do tipo cfc. A figura só mostra 2/3 da rede cfc para pontos brancos.

Os materiais semicondutores PbX ($X = \text{S}, \text{Se}$ e Te), também conhecidos como sais de chumbo, fazem parte do grupo IV-VI. Esses materiais apresentam estrutura cristalina do tipo NaCl [DALVEN, 1973; ASHCROFT, 1976], ou seja, duas redes do tipo cúbica de face centrada (cfc) deslocadas de meio parâmetro de rede ao longo da aresta. Em uma delas tem-se átomos de chumbo nas posições cfc e na outra átomos de $X = \text{S}, \text{Se}$ ou Te . Ilustrados na figura 2.1 estão os dois tipos de átomos na célula primitiva.

Os sais de chumbo apresentam *band gap* no ponto L da primeira zona de Brillouin, que corresponde ao ponto central da face hexagonal, na direção $[111]$, como mostrado na figura 2.2. Os pontos de simetria dentro da primeira zona de Brillouin são referenciados a um sistema cartesiano k_x , k_y e k_z , com a origem no centro da rede recíproca.

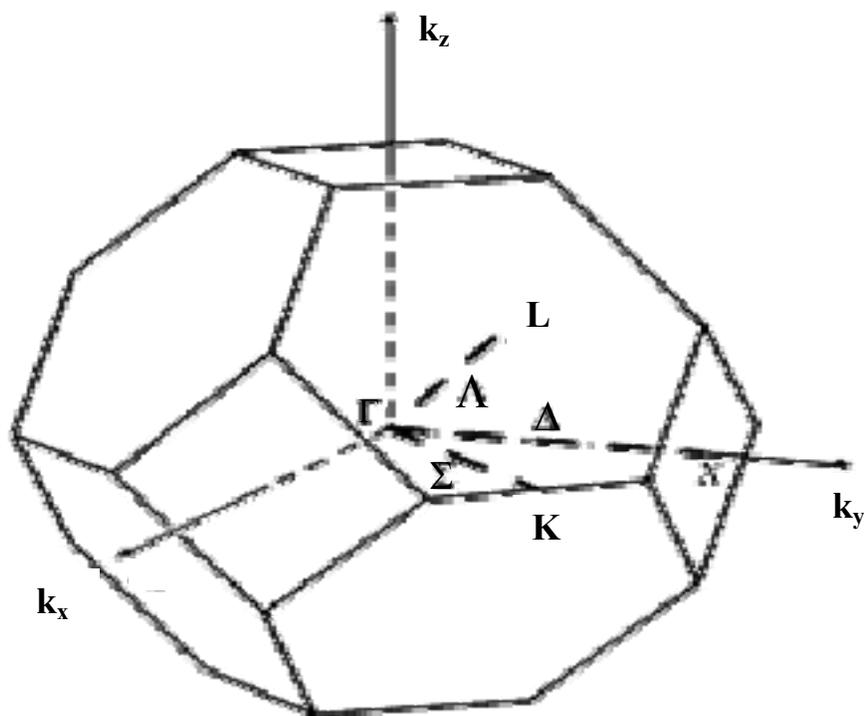


Figura 2.2 – Primeira Zona de Brillouin para a rede cúbica de face centrada.

O ponto Γ refere-se a origem $\vec{k} = 0$, com X, L, K e U sendo vários pontos de alta simetria sobre o contorno da zona de Brillouin. Os pontos Δ , Λ e Σ estão ao longo das linhas Γ a X, Γ a L e Γ a K, respectivamente.

II.2 - Estrutura de Bandas

A estrutura de bandas de um semiconductor contém todas as informações importantes sobre o sistema e define uma série de parâmetros, tais como energia do *gap*, massas efetivas, fator giromagnético, dentre outros, essenciais para a caracterização do material e para a fabricação de dispositivos feitos a partir deste. O conhecimento das

coeficiente de temperatura (dE_g/dT) ser positivo [KEFFER et al., 1968; KEFFER et al., 1970; DALVEN, 1973]. Esse comportamento não é observado em semicondutores, por exemplo, das famílias II-VI e III-V, que apresentam coeficientes negativos de temperaturas [QI et al., 1990; HATAMI et al., 2001; MOON et al., 2001].

Os valores de energia do *gap* dos compostos PbS, PbSe e PbTe, para diferentes temperaturas, estão indicados na tabela 2.1 [DALVEN, 1973].

Tabela 2.1 – Valores da energia do *gap* dos semicondutores bulk PbS, PbSe e PbTe, para diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	PbS (eV)	PbSe (eV)	PbTe (eV)
4,2	$0,286 \pm 0,003$	$0,165 \pm 0,005$	$0,190 \pm 0,002$
12	0,286	0,145	0,187
77	$0,307 \pm 0,003$	$0,176 \pm 0,005$	$0,217 \pm 0,002$
300	0,41; 0,42	0,27; 0,29	0,31; 0,32
373	0,44	0,31	0,34

II.3 - Confinamento Quântico

Quando as dimensões de um sistema são comparáveis ao comprimento de onda de de Broglie λ_B o movimento de portadores torna-se quantizado, implicando em mudanças no espectro energético e nas propriedades dinâmicas de elétrons e buracos no sistema. Se somente uma das direções é comparável a λ_B , o sistema comporta-se dinamicamente como um sistema bidimensional (poços quânticos). No semicondutor *bulk*, a densidade de estados de portadores varia de um modo contínuo. Ao colocar-se barreiras de potenciais, limitando ou quantizando os movimentos de portadores, ocorrerá uma “discretização” na densidade de estados que definem as energias permitidas. Já quando a limitação de movimento de portadores ocorre em duas ou em três dimensões, serão obtidos sistemas unidimensionais (fios quânticos) e zero-dimensionais (pontos quânticos) [CHIQUITO,

2001], respectivamente. As diferentes possibilidades de “discretização”, de acordo com os vários tipos de confinamentos, são mostradas qualitativamente na figura 2.4.

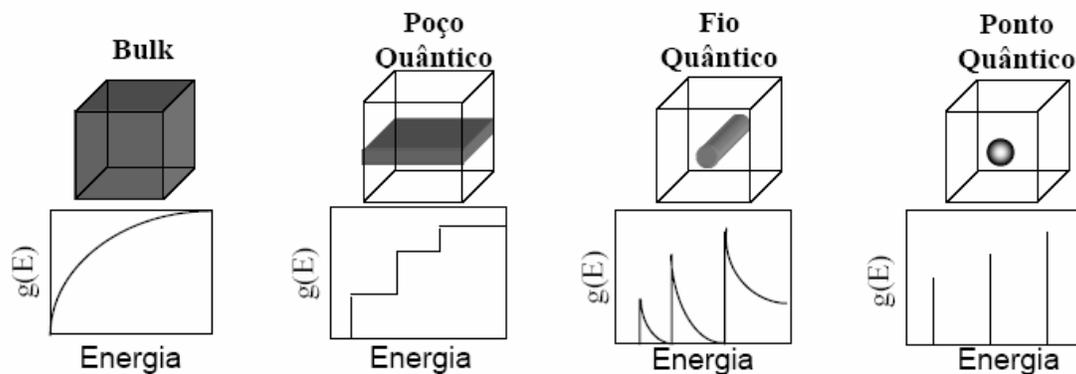


Figura 2.4 – Representação dos tipos de densidades de estados que portadores podem apresentar, quando o confinamento passa do contínuo (bulk), em que os estados de Bloch são quase-livres, até um ponto quântico, onde são completamente localizados, identicamente ao que ocorre com portadores em um átomo.

Em 1982 Efros & Efros [EFROS and EFROS, 1982] apresentaram o primeiro modelo de confinamento quântico tridimensional, assumindo um modelo de bandas parabólicas com massas efetivas m_i ($i = e, b$, respectivamente, para elétrons e buracos) e uma simetria esférica, para um ponto quântico de raio R , utilizando a aproximação de função envelope. Este modelo apresenta três casos de confinamento quântico, comparando-se o raio de Bohr do éxciton (par elétron-buraco) (a_b) do material semiconductor *bulk* com o raio do ponto quântico [YOFFE, 1993; BÁNYAI and KOCH, 1993], sendo:

- 1. confinamento fraco**, quando o raio R do ponto quântico é maior que raio de Bohr do elétron a_{Be} e do buraco a_{Bb} ($R \gg a_{Be}$, $R \gg a_{Bb}$);
- 2. confinamento médio**, quando o raio R do ponto quântico é maior que o raio de Bohr do elétron a_{Be} e menor que do buraco a_{Bb} ($a_{Be} \ll R \ll a_{Bb}$);
- 3. confinamento forte**, quando o raio R do ponto quântico é menor que o raio de Bohr do elétron a_{Be} e do buraco a_{Bb} ($R \ll a_{Be}$, $R \ll a_{Bb}$).

Para um material semiconductor, o raio de Bohr do éxciton a_B é calculado supondo-se uma estrutura do tipo átomo de hidrogênio formado pelo par elétron-buraco, embebidos em um meio com constante dielétrica ϵ , que blinda a interação Coulombiana entre o par elétron-buraco, na forma que $e_{blind}^2 = \frac{e^2}{\epsilon_{sem}}$. Considerando a massa efetiva reduzida do par elétron-buraco como $\mu_{eb} = \frac{m_e m_b}{m_e + m_b}$, define-se o raio de Bohr do éxciton como:

$$a_B = \frac{\epsilon \hbar^2}{\mu_{eb} e^2}. \quad (\text{II.1})$$

Os semicondutores PbS possuem raio de Bohr do éxciton de 20 nm. Para os portadores isolados, os valores do raio de Bohr do elétron e do buraco são $a_{Be} = a_{Bb} = 10$ nm. Baseado nos critérios citados acima, estes valores conferem um *regime de confinamento quântico forte* [WISE, 2000] para estes dois sais de chumbo.

II.3.1 - Cálculos de Estrutura de Bandas pelo Método $\vec{k} \cdot \vec{p}$

Poucos problemas físicos no estudo de semicondutores não requerem os detalhes das bandas de energia ao longo de toda zona de Brillouin. Em semicondutores, os portadores estão confinados em pequenas regiões do espaço recíproco, em que as suas propriedades têm sido investigadas experimentalmente. A estrutura de bandas na vizinhança de um dado ponto crítico é muito explorada, uma vez que diferentes métodos teóricos foram desenvolvidos, dentre eles o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$, que tem sido bastante utilizado para este tipo de estudo.

Nesta seção detalha-se o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$, desenvolvido por Luttinger [LUTTINGER and KOHN, 1955] e Kane [KANE, 1971], que tem se apresentado como um bom modelo para determinar a estrutura eletrônica (autovalores) e funções de onda (autovetores) próximos a um ponto de alta simetria no espaço recíproco.

II.3.1.1 - Método $\vec{k} \cdot \vec{p}$

O método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ é utilizado para calcular a estrutura de bandas de materiais semicondutores, através de análises obtidas experimentalmente por caracterização(ões) óptica e/ou microscópica. O cálculo das estruturas de bandas consiste em resolver a equação de Schrödinger próximo a $\vec{k} = \vec{k}_0$.

$$\left\{ \frac{p^2}{2m_0} + U(\vec{r}) \right\} \psi = E \psi, \quad (\text{II.2})$$

onde \vec{p} representa o operador momento linear ($-i\hbar \vec{\nabla}$), m_0 é a massa do elétron livre, $U(\vec{r})$ é o potencial periódico ou cristalino, ψ é a função de onda e E é a energia do estado eletrônico. A equação (II.2) pode ser resolvida para um cristal perfeito, onde os íons estão dispostos regularmente numa rede periódica.

Num cristal perfeito, a energia potencial possui a mesma periodicidade da rede cristalina, isto é, $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$, para todo \vec{R} pertencente a rede de Bravais. Este potencial altera o movimento do elétron no cristal. O comportamento do elétron neste sistema é descrito pelo teorema de Bloch [BASTARD, 1992], onde os autoestados $\psi(\vec{r})$ do elétron, dados pela equação de Schrödinger num sistema em que o potencial segue a regularidade da rede, são descritos pelo produto de uma função que descreve uma onda plana com uma função periódica da rede de Bravais:

$$\psi_{n,k}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,k}(\vec{r}), \quad (\text{II.3})$$

Onde $u_{n,k}(\vec{r}) = u_{n,k}(\vec{r} + \vec{R})$, para todo \vec{R} pertencente à rede de Bravais.

Os possíveis estados de um elétron de massa m_o , movendo-se num potencial periódico $U(\vec{r})$ são dados pela equação de Schrödinger (II.2) cuja solução é representada pelo teorema de Bloch (II.3), que descreve um elétron se propagando através da rede cristalina com vetor de onda \vec{k} . Quando o elétron está restrito a primeira zona de Brillouin a energia associada ao vetor de onda $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ é da forma $E_n(\vec{k})$, em que n é o índice que classifica a banda de energia. O desenvolvimento do modelo de Luttinger e Kane é feito substituindo-se a função de onda (II.3) na equação de Schrödinger (II.2), obtendo-se uma equação para a função periódica de Bloch $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$, dada por:

$$\left\{ \frac{p^2}{2m_o} + \frac{\hbar}{m_o} \vec{k} \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_o} + U(\vec{r}) \right\} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II.4})$$

Na equação (II.4), o termo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ dá origem ao nome do método desenvolvido por Luttinger e Kane, em que para um ponto de simetria, $\vec{k} = \vec{k}_o$, tem-se a solução:

$$H_{k_o} u_{n0}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}_o) u_{n0}(\vec{r}) \quad (\text{II.5})$$

com H_{k_o} dado por:

$$H_{k_o} = \frac{p^2}{2m_o} + \frac{\hbar}{m_o} \vec{k}_o \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2 k_o^2}{2m_o} + U(\vec{r}). \quad (\text{II.6})$$

Esta Hamiltoniana pode ser resolvida por um dos muitos métodos, por exemplo, APW, OPW, LAPW [ANDERSEN, 1975]. Já para um ponto k próximo dos extremos das bandas de condução e de valência, considerando $\vec{k} \neq \vec{k}_o$, o hamiltoniano $H_{n,\vec{k}}$ aparece na equação que descreve a equação de Bloch:

$$\left(H_{k_o} + \frac{\hbar}{m_o} (\vec{k} - \vec{k}_o) \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2 (k^2 - k_o^2)}{2m_o} \right) u_{n,k}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{n,k}(\vec{r}). \quad (\text{II.7})$$

O método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ usa os valores de $E_n(\vec{k}_o)$ determinados tanto experimentalmente, através de espectros de absorção óptica, como teoricamente (APW, OPW, LAPW). Portanto, desta forma, pode-se obter n valores de energia, para $k \neq 0$, em que a equação (II.7) pode ser representada matricialmente, utilizando uma expansão das funções periódicas $u_{n,k}(\vec{r})$ em termos das autofunções $u_{n,k_o}(\vec{r})$ do Hamiltoniano H_{k_o} .

$$u_{n,k}(\vec{r}) = \sum_m c_m (\vec{k} - \vec{k}_o) u_{n,k_o}(\vec{r}). \quad (\text{II.8})$$

Substituindo a equação (II.8) na equação (II.7) e multiplicando por u_{n,k_o}^* e integrando sobre uma célula unitária de volume Ω_o , obtém-se:

$$\sum_m \left\{ \left(E_n(\vec{k}_o) - E_n(\vec{k}) + \frac{\hbar^2 (\vec{k} - \vec{k}_o)^2}{2m_o} \right) \delta_{nm} + \frac{\hbar}{m_o} (\vec{k} - \vec{k}_o) \cdot \vec{p}_{nm} \right\} c_m (\vec{k} - \vec{k}_o) = 0, \quad (\text{II.9})$$

onde os elementos de matriz do operador momento linear,

$$p_{nm} = \int_{\Omega_o} u_{n,k_o}^* \vec{p} u_{m,k_o} d\vec{r} \quad (\text{II.10})$$

medem os acoplamentos entre os estados nas várias bandas de energia, m e n , com momento linear $\hbar \cdot \vec{k}_o$.

As equações (II.8) e (II.10) definem uma representação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ [LUTTINGER and KOHN, 1955; KANE, 1971; BASTARD, 1992]. Elas permitem, além da exploração dos

estados vizinhos de pontos de referência $\vec{k} = \vec{k}_o$, calcular as bandas de energia na primeira zona de Brillouin.

Usando a teoria de perturbação, obtém-se a energia $E_n(\vec{k})$, até segunda ordem, em torno do ponto \vec{k}_o , como:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_o) + \frac{\hbar^2(\vec{k} - \vec{k}_o)^2}{2m_o} + \xi_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|\xi_{nm}|^2}{E_n(0) - E_m(0)}, \quad (\text{II.11})$$

onde:

$$\hat{\xi}_{nm} = \frac{\hbar}{m_o} \left(\vec{k} - \vec{k}_o \right) \cdot \vec{p}. \quad (\text{II.12})$$

Devido a simetria do cristal, $u_{no}(-\vec{r}) = \pm u_{no}(\vec{r})$, o termo $\xi_{nn} = 0$, pois os estados tem paridade definida. Como o operador momento (derivada) muda a paridade do estado, o termo ξ_{nn} será igual a zero. Dessa forma, a equação (II.11) pode ser reescrita como:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_o) + \frac{\hbar^2(\vec{k} - \vec{k}_o)^2}{2m_o} + \sum_{m \neq n} \frac{|\xi_{nm}|^2}{E_n(0) - E_m(0)}, \quad (\text{II.13})$$

sendo essa a equação usada para se calcular as energias de bandas não-degeneradas no bulk.

I.3.1.2 - Teoria $\vec{k} \cdot \vec{p}$ para Bandas Degeneradas

Para analisar o caso de bandas degeneradas é necessária a inclusão da interação spin-órbita, uma vez que os níveis, inicialmente degenerados, podem ser desdobrados com a presença desta interação [LUTTINGER and KOHN, 1955]. Ela é proveniente da interação do spin do portador com o campo magnético sentido pelo elétron ao mover-se

com velocidades relativísticas [JACKSON, 1999]. O hamiltoniano para a interação spin-órbita pode ser escrito na forma:

$$H_{so} = \frac{\hbar}{4m_o^2c^2} \left(\vec{\nabla} U \times \vec{p} \right) \cdot \vec{\sigma}, \quad (\text{II.14})$$

onde $\vec{\sigma}$ é o operador de Pauli definido como:

$$\vec{\sigma} = \sigma_x \hat{x} + \sigma_y \hat{y} + \sigma_z \hat{z}. \quad (\text{II.15})$$

Nesta relação, as matrizes de Pauli, $\sigma_i, i = x, y, z$, tem as seguintes propriedades atuando nos estados de “spin-up” (\uparrow) e “spin-down” (\downarrow) do elétron:

$$\begin{array}{lll} \sigma_x \uparrow = \downarrow & \sigma_y \uparrow = -i \downarrow & \sigma_z \uparrow = \uparrow \\ \sigma_x \downarrow = \uparrow & \sigma_y \downarrow = i \uparrow & \sigma_z \downarrow = -\downarrow \end{array} \quad (\text{II.16})$$

Assim a equação de Schrödinger para bandas degeneradas toma a forma:

$$\left\{ \frac{p^2}{2m_o} + U(\vec{r}) + \frac{\hbar}{4m_o^2c^2} \left(\vec{\nabla} U \times \vec{p} \right) \cdot \vec{\sigma} \right\} \psi = E \psi. \quad (\text{II.17})$$

Ao aplicar-se a função de onda de Bloch $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ na equação de Schrödinger para bandas degeneradas obtém-se:

$$\left\{ \frac{p^2}{2m_o} + U(\vec{r}) + \frac{\hbar^2(k-k_o)^2}{2m_o} + \frac{\hbar}{m_o} \left(\vec{k} - \vec{k}_o \right) \cdot \vec{p} + \overbrace{\frac{\hbar}{4m_o^2c^2} \left(\vec{\nabla} U \times \vec{p} \right) \cdot \vec{\sigma}}^{H_1} + \overbrace{\frac{\hbar^2}{4m_o^2c^2} \left(\vec{\nabla} U \times \left(\vec{k} - \vec{k}_o \right) \right) \cdot \vec{\sigma}}^{H_2} \right\} u_{n,\vec{k}} = E u_{n,\vec{k}} \quad (\text{II.18})$$

Observe que o termo H_2 é proporcional a \vec{k} e fornece uma energia adicional muito pequena, uma vez que o momento do cristal é muito pequeno comparado ao do elétron

[OLIVEIRA, 1995]. Portanto, dentro desta aproximação, pode-se desprezar este termo. Lembrando ainda que:

$$E(\vec{k}_0) = \frac{p^2}{2m_o} + U(\vec{r}), \quad (\text{II.19})$$

o hamiltoniano devido à interação spin-órbita, para bandas degeneradas, pode ser escrito na forma:

$$\left\{ E(\vec{k}_0) + \frac{\hbar}{4m_o^2c^2} (\vec{\nabla}U \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma} + \frac{\hbar}{m_o} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2(k - k_o)^2}{2m_o} \right\} u_{n,\vec{k}} = E_n(\vec{k}) u_{n,\vec{k}} \quad (\text{II.20})$$

Por outro lado, lembrando que expandindo-se as funções de Bloch $u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_m c_m(\vec{k} - \vec{k}_0) u_{n\vec{k}_0}(\vec{r})$, observa-se que ao multiplicar a equação (II.20) por $u_{m\vec{k}_0}^*$ e integrando sobre o volume da célula unitária Ω_0 , obtém-se:

$$\sum_m \left\{ \left(E_n(\vec{k}_0) - E_n(\vec{k}) + \frac{\hbar^2(\vec{k} - \vec{k}_0)^2}{2m_o} \right) \delta_{nm} + \frac{\hbar}{m_o} (\vec{k} - \vec{k}_0) A_{nm} \left(\vec{p} + \frac{\hbar}{4m_o^2c^2} (\vec{\sigma} \times \vec{\nabla}U) \right) \right\} c_m(\vec{k} - \vec{k}_0) = 0, \quad (\text{II.21})$$

onde os novos elementos de matriz que acoplam as diversas bandas de energias m e n são da forma:

$$A_{nm} = \int_{\Omega_0} u_{n0}^* A u_{m0} d\vec{r}. \quad (\text{II.22})$$

Considerando-se que $k_0 = 0$ e tomando-se os valores do momento \vec{k} sempre bem pequenos, pode-se calcular suas dispersões. Assim, como $c_n(\vec{k}) \approx 1$, $c_m(\vec{k}) = \alpha k$, já que $c_m(0) = \delta_{nm}$ e usando teoria de perturbações, pode-se definir um novo operador momento $\vec{\pi}$, que inclui a contribuição spin-órbita, na forma:

$$c_m(\vec{k}) = \frac{\hbar \vec{k}}{m_o} \pi_{nm} \frac{1}{E_{n0} - E_{m0}}, \quad (\text{II.23})$$

sendo que este operador $\vec{\pi}$ tem que ser definido como:

$$\vec{\pi} = \vec{p} + \frac{\hbar}{4m_o^2 c^2} (\vec{\sigma} \times \vec{\nabla} U). \quad (\text{II.24})$$

Substituindo-se a equação (II.24) na equação (II.22), obtém-se a correção de segunda ordem para $E_n(\vec{k})$:

$$E_n(\vec{k}) = E_{n,0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_o} + \frac{\hbar^2 k}{m_o^2} \sum_{m \neq n} \frac{|\pi_{nm} \cdot k|^2}{E_{n0} - E_{m0}}. \quad (\text{II.25})$$

Para pequenos valores de \vec{k} , esta expansão fornece as relações de dispersão para as bandas não-degeneradas de até segunda ordem, na forma:

$$E_n(\vec{k}) - E_{n,0} = \sum_{\alpha, \beta} \left[\frac{\hbar^2 \delta_{\alpha\beta}}{2m_o} + \left(\frac{\hbar}{m_o} \right)^2 \sum_{m \neq n} \frac{p_{nm}^\alpha p_{mn}^\beta}{E_{n0} - E_{m0}} \right] k_\alpha k_\beta, \quad (\text{II.26})$$

onde α e β representam as coordenadas cartesianas x, y, z . Desta forma, pode-se também definir o tensor massa efetiva m^* , cujas componentes são:

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E / \partial k_\alpha \partial k_\beta}{\hbar^2} = \frac{1}{m_o} \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{m_o^2} \sum_{m \neq n} \frac{\pi_{nm}^\alpha \pi_{nm}^\beta}{E_{n0} - E_{m0}}. \quad (\text{II.27})$$

Este tensor descreve a cinemática dos portadores próximos do ponto $k_0 = 0$ dentro da primeira zona de Brillouin. Observa-se que o tensor depende da direção do vetor de onda \vec{k} .

Este cálculo é um primeiro passo para se começar o estudo dos níveis de energia de pontos quânticos de qualquer tipo, seja CdX, PbX (X = S, Se, Te) ou outro material [KANG and WISE, 1997; TUDURY et al., 2000; PRADO et al., 2003].

II.3.1.3 – Formalismo da Função Envelope

Em nanoestruturas semicondutoras pode-se utilizar como base, para descrever um estado do elétron (ou outro portador), uma combinação linear das funções de Bloch periódicas (u_{n0}), para $k = 0$ na banda de condução, sendo escrita como [BASTARD, 1992]:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_l c_l(\vec{r}) u_{l0}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \sum_l c_l u_{l0}(\vec{r}) f_l(\vec{r}) \quad (\text{II.28})$$

As novas funções $f_l(\vec{r})$, denominadas de funções envelope, variam pouco numa distância comparável ao parâmetro de rede (célula primitiva) e representam as componentes do estado $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ junto às funções de Bloch periódicas. Essa aproximação é válida desde que a transformada de Fourier das funções envelope não contenham componentes com \vec{k} próximas do limite da zona de Brillouin. Esta aproximação da função envelope ou, também, de aproximação de massa efetiva, permite separar o problema de descrição de um estado em dois sub espaços r e R , em que r varia dentro da célula unitária e R entre as células unitárias. A função pode ser escrita como:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{l=1}^N c_l u_{l0}(\vec{r}) f(\vec{k}, \vec{r}) \Rightarrow \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{l=1}^N c_l u_{l0}(\vec{r}) f(\vec{k}, \vec{R}), \quad (\text{II.29})$$

ou seja,

$$\int_{\Omega} f(\vec{R}) u(\vec{r}) d^3 r = \sum_{\text{células } \Omega_0} \int f(\vec{r}) u(\vec{r}) d^3 r \cong \sum f(\vec{R}) \int_{\Omega_0} u(\vec{r}) d^3 r = \left\{ \sum f(\vec{R}) \right\} \left\{ \int_{\Omega_0} u(\vec{r}) d^3 r \right\} \quad (\text{II.30})$$

De acordo com as separações entre os dois espaços, permite-se aproximar uma dada integral de volume, como:

$$\int_{\Omega} f(\vec{r}) u(\vec{r}) d^3 r \cong \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega} f(\vec{R}) d^3 R \int_{\Omega_0} u(\vec{r}) d^3 r$$

Por outro lado, a função $f(\vec{r})$ pode ser definida como a transformada de Fourier de sua imagem $f(\vec{k})$ no espaço recíproco, ou vice-versa, na forma:

$$f(\vec{r}) = \int f(\vec{k}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d^3 k \quad (\text{II.31})$$

Aplicando o operador \hat{p} em $f(\vec{r})$, obtém-se:

$$\hat{p} f(\vec{r}) = \int f(\vec{k}) \hbar \vec{k} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d^3 k \quad (\text{II.32})$$

$$\hat{p}^2 f(\vec{r}) = \int f(\vec{k}) \hbar^2 k^2 \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d^3 k$$

Analisando o espectro de energia do Hamiltoniano \hat{H}_0 somado a um potencial $\hat{\phi}(\vec{r})$, cuja variação é lenta numa escala (célula primitiva) definida pelas funções de Bloch periódicas u , obtém-se:

$$\left[\hat{H}_0 + \hat{\phi}(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (\text{II.33})$$

que descreve o movimento de um elétron neste potencial. Tomando o Hamiltoniano $H_o \approx \frac{p^2}{2m^*}$, onde todo o efeito do potencial cristalino foi passado para a massa efetiva m^* , obtém-se a expressão [TUDURY, 2001]:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_{eff}} + \phi(\vec{r}) \right] f(\vec{r}) = (E - E_g) f(\vec{r}), \quad (\text{II.34})$$

que é uma equação de Schrödinger para a função envelope $f(\vec{r})$ determinada pelo potencial $\hat{\phi}(\vec{r})$. O uso do termo E_g é uma escolha arbitrária do zero de energia e implica que tem-se interesse em estudar os estados dos portadores dentro da banda de condução (elétrons).

Este modelo pode ser aplicado para se estudar o confinamento de portadores em qualquer tipo de nanoestruturas semicondutoras, como os pontos quânticos. Um dos modelos mais simples de confinamento, para tratar estados de elétrons em pontos quânticos, é aquele onde se considera a barreira de potencial de confinamento como infinita, em que se pode escrever:

$$\hat{\phi}(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & |r| < R \\ \infty, & |r| \geq R \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

Desta forma, adotando-se $E = 0$ no topo da banda de valência obtém-se duas equações de massas efetivas, quanto aos confinamentos de elétrons (e^-) e de buracos (b^+), como:

$$\left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_{e^-}} + \phi \right] f_e = (E - E_g) f_e, \quad \text{para } e^- \quad (\text{II.36})$$

$$\left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_{h^+}} + \phi \right] f_b = (E) f_b, \quad \text{para } b^+$$

As massas efetivas de portadores entram no termo de energia cinética normalizada, onde se pode encontrar as soluções destas equações de Schrödinger [COHEN et al.; 1977], para as partículas confinadas dentro de uma esfera de raio R .

As soluções destas equações em coordenadas esféricas têm formas analíticas [ARFKEN, 1970] em termos das funções de Bessel esféricas, onde $Y_l^m(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos.

$$\phi_{e,h}(R, \theta) = j_l(kR) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad R \leq a \quad (\text{II.37})$$

Para o ponto quântico, as energias são obtidas com a condição de contorno de que a função de onda seja nula na superfície em $R=a$, em que será satisfeita se $J_l(ka) = 0$. Assim, o n -ésimo estado do ponto quântico é determinado quando ka for igual a n -ésima raiz da função $j_l(x)$. Sendo $\chi_{n,l}$ esta n -ésima raiz da função $j_l(x)$, os níveis de energia são dados por:

$$E_{n,l} = \frac{\chi_{n,l}^2 \hbar^2}{2mR^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{II.38})$$

A figura 2.5 mostra a localização das três primeiras raízes das funções de Bessel esféricas. A função j_0 tem raízes sempre que $x = n\pi$ e fornece o estado fundamental para:

$$E_{1,0} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{eff} R^2} = \frac{h^2}{8m_{eff} R^2} \quad (\text{II.39})$$

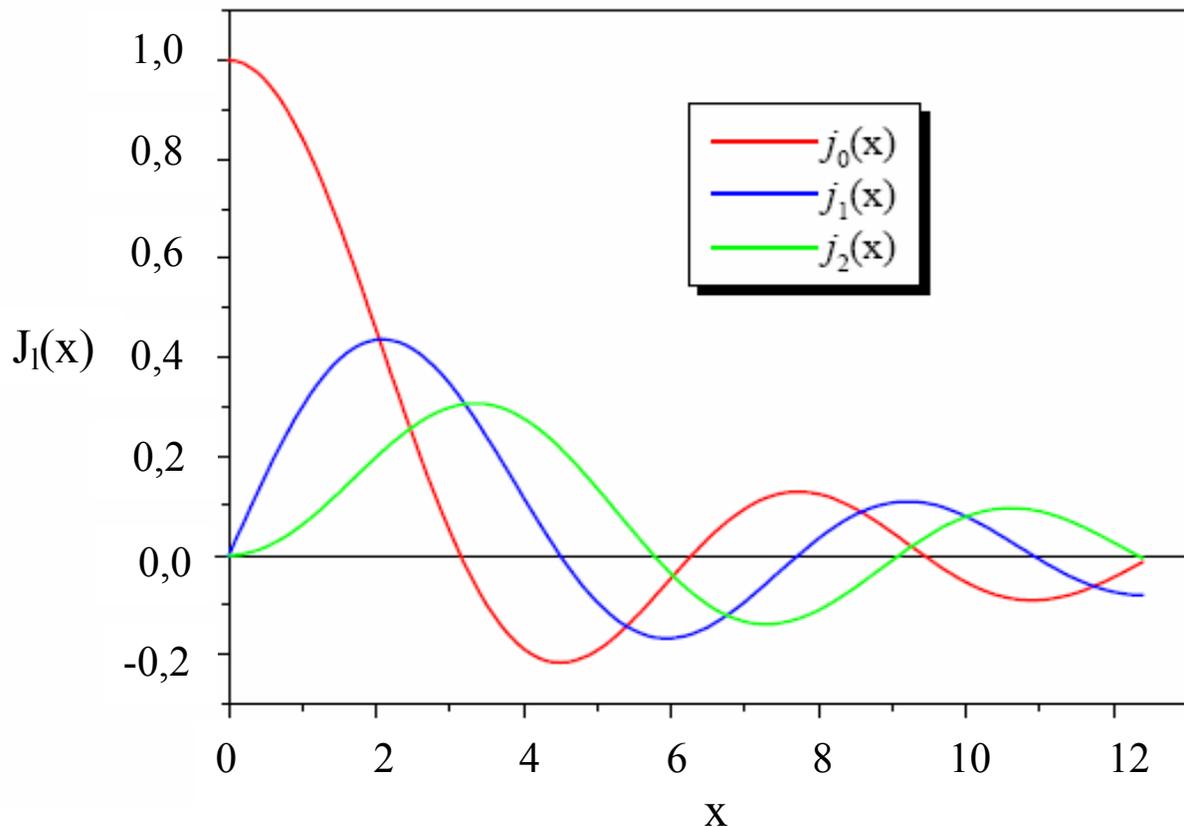


Figura 2.5 – Funções de Bessel $j_l(x)$ para $l = 0, 1$ e 2 . Os três primeiros zeros, em ordem crescente, determinam os três primeiros estados, que corresponderão as funções com $l = 0$ ($1s$), $l = 1$ ($2p$) e $l = 2$ ($3d$).

Devido às paridades dos estados de elétrons e de buracos, dadas por $(-1)^l$, as regras de seleção para as transições interbandas exigem que n e l (das funções envelope) sejam idênticos. As transições inter-banda estão definidas como:

$$\langle u_v \phi_{n,l} | \vec{e} \cdot \vec{p} | u_c \phi_{n,l} \rangle = \langle \phi_{n,l} | \phi_{n,l} \rangle \langle u_v | \vec{e} \cdot \vec{p} | u_c \rangle + \langle u_v | u_c \rangle \langle \phi_{n,l} | \vec{e} \cdot \vec{p} | \phi_{n,l} \rangle, \quad (\text{II.40})$$

onde \vec{e} representa a polarização da luz e \vec{p} o operador momento. Como o termo $\langle u_v | u_c \rangle$ é nulo, devido à simetria das funções de Bloch periódica na banda de valência (estado p) e na condução (estado s), somente sobreviverá o primeiro termo da equação II.40. Assim, por ortonormalidade e paridade das funções $\phi_{n,l}$, só teremos transições entres dois estados na banda de valência e na banda de condução, que satisfaçam a regra $\Delta l = 0$. Dessa forma, as energias dos picos de absorção observados experimentalmente serão dados por:

$$E_{n,l} = E_g + E_b + E_e = E_g + \frac{\chi_{n,l}^2 \hbar^2}{2\mu a^2}. \quad (\text{II.41})$$

Mesmo considerando-se que $m_e = m_b$, a massa efetiva pode ser escrita como

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_b}.$$

Note que, neste modelo, a energia de transição é inversamente proporcional ao quadrado do raio do ponto quântico.

Os cálculos aplicados a pontos quânticos de PbS, utilizando o modelo de função envelope de quatro bandas ($\vec{k} \cdot \vec{p}$ 4x4), são apresentados no capítulo IV.

II.3.2 - Cinética de Crescimento de Nanocristais

A cinética de crescimento de nanocristais semicondutores em matrizes vítreas dopadas é resultado da precipitação de uma solução sólida supersaturada pelos dopantes, controlada pelo processo de difusão dos materiais semicondutores dissolvidos na matriz vítrea [KELLERMANN, 2003].

A solução sólida é definida como sendo constituída de uma única fase contendo mais de um espécime atômica e para a qual a identidade do átomo que ocupa um ou mais sítios da solução é variável [ZARZYCKI, 1991]. Nessa solução sólida os elementos precursores dispersos na matriz vítrea, que podem movimentar-se por difusão, são considerados os solutos. A matriz é o solvente enquanto os pontos quânticos são a fase sólida ou o precipitado do processo. Para que a precipitação ocorra, a solução deve estar supersaturada, ou seja, a concentração de soluto deve exceder o valor de saturação, em uma dada temperatura e pressão.

O aparecimento da nova fase se dá pela formação de partículas discretas com interfaces bem definidas e arrançadas, de uma forma aleatória, no interior da fase original.

Esses processos cinéticos de crescimento podem ser separados, em geral, em três diferentes etapas: a nucleação, o crescimento normal e a coalescência ou crescimento competitivo [ZARZYCKY, 1991].

II.3.3 – Etapa de Nucleação

II.3.3.1 Análise Física do Processo de Nucleação

Na temperatura onde existe uma apreciável mobilidade atômica há um rearranjo contínuo dos átomos em agitação térmica. Se a fase for termodinamicamente instável estes domínios de rearranjo têm uma existência temporária e são destruídos e repostos por outros. Quando a fase é metaestável, tais flutuações são fontes potenciais de uma fase estável e não se tornam permanentes. Os efeitos das flutuações podem produzir pontos que diferem em tamanho, forma, estrutura ou composição.

No modelo clássico mais simples, proposto por Volmer e Weber [VOLMER and WEBER, 1925] e Becker e Doring [BECKER and DORING, 1935], assume-se que as sementes dos processos possuem estrutura uniforme, composição e propriedades idênticas àquelas da futura fase e diferem somente na forma e no tamanho.

A forma em questão é aquela que resulta numa formação de mínima de energia livre que estará intimamente conectada com a natureza da interface. Se for assumido, em primeira aproximação, que a energia superficial é independente da orientação cristalográfica e que a energia devida à deformação elástica seja desprezível, as sementes terão uma forma esférica. O tamanho das sementes é uma função da condição de estabilidade termodinâmica. Quando duas fases coexistem em regiões homogêneas distintas pode acontecer uma transição de fase ou formação de uma fase diferente dentro de uma outra. “Nucleação” é o processo de formação de uma nova fase dentro de uma fase já existente, separada desta por uma superfície bem definida.

Em uma solução sólida supersaturada existe um excesso de soluto no solvente (a concentração de soluto excede o valor de saturação para uma dada temperatura e pressão). Esse excesso pode transformar-se em um precipitado se acontecer o processo de nucleação. Exemplos de materiais criados por nucleação em uma solução sólida supersaturada são os vidros dopados com pontos quânticos, onde coexistem a fase solvente (matriz vítrea), o soluto (dopantes) e o precipitado (pontos quânticos). Supondo-se que num determinado volume (matriz) ocorre a coexistência de átomos dispersos (solvente) com átomos formando partículas (dopantes) e definindo g^m como a energia livre por átomo disperso e g^c a energia livre por átomo do cristal, tem-se que a energia livre do conjunto de partículas varia de uma quantidade ΔG quando são formados os núcleos dos pontos quânticos. Essa variação pode ser dada por:

$$\Delta G = \Delta G' = \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) \left(\frac{g^c - g^m}{V} \right) + 4\pi R^2 \gamma. \quad (\text{II.42})$$

O termo $\left(\frac{g^c - g^m}{V} \right)$ da equação (II.42), representa a variação de energia livre por unidade de volume, R é o raio do núcleo dos pontos quânticos, V o volume por partícula nos pontos quânticos e γ a energia superficial por unidade de área.

Quando a matriz é supersaturada pelos dopantes que formarão a fase cristalina semicondutora, o primeiro termo da equação (II.42) é negativo, enquanto que, o segundo é positivo. Como esses termos são proporcionais a R^3 e R^2 , respectivamente, pode-se concluir que a influência do segundo termo será menor quando R aumentar e a curva ΔG versus R aumentará até um valor máximo e depois diminuirá. A posição desse máximo é dada por:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial R} = 0, \quad (\text{II.43})$$

o que conduz ao raio crítico R_c dos núcleos dos pontos quânticos, dado por:

$$R_c = \frac{2\gamma V}{(g^c - g^m)}. \quad (\text{II.44})$$

Uma partícula de raio R_c estará em situação de equilíbrio instável. Se o raio for menor que R_c , a partícula tende a redissolver, já que um aumento no raio leva a um aumento de ΔG . Se o raio for maior que R_c , a partícula tende a crescer, já que um aumento do raio levará a um decréscimo de ΔG . As partículas com $R < R_c$ são chamadas de “sementes” enquanto as com $R > R_c$ são chamadas de “núcleos”, como mostrado na figura 2.6.

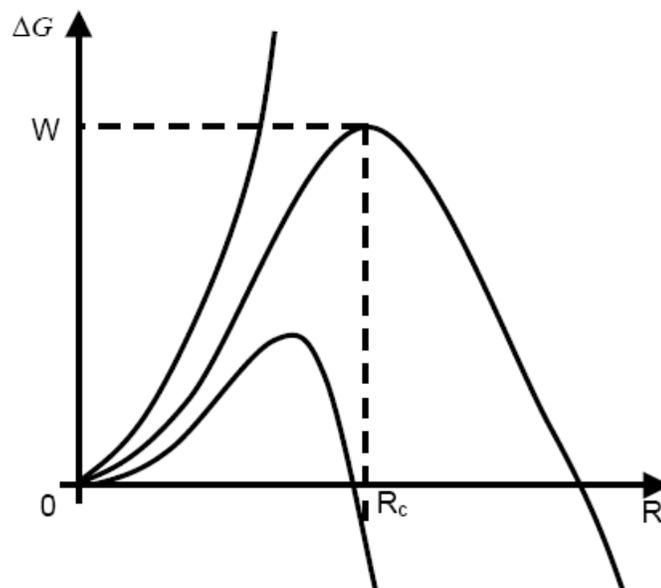


Figura 2.6 – Variação da energia livre ΔG para a formação de um núcleo de raio R . As curvas mostram diferentes valores do tamanho do raio das partículas.

A variação da energia livre, em uma transformação, depende também do tamanho dos pontos quânticos que se formam na fase semicondutora. O raio desses pontos quânticos depende do número de partículas que estão dispersas na matriz vítrea e também da concentração de equilíbrio para a fase semicondutora. Portanto, a partir da equação de Gibbs-Thomson pode-se relacionar as energias livres com a concentração do semicondutor na matriz vítrea, dado por:

$$(g^m - g^c) = K_B T \ln[N(R)/N(\infty)] \quad (\text{II.45})$$

Aqui, $N(R)$ é a concentração no equilíbrio para as espécies semicondutoras nos pontos quânticos de raio R , $N(\infty)$ é a concentração no equilíbrio das espécies semicondutoras dispersas na matriz vítrea, K_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Expressando o raio crítico, para um volume qualquer, em termos desta equação, obtêm-se:

$$R_c = \frac{2\gamma V}{K_B T \ln[N(R)/N(\infty)]} \quad (\text{II.46})$$

de onde resulta:

$$N(R) = N(\infty) \exp\left(\frac{2\gamma V}{K_B T R_c}\right) \quad (\text{II.47})$$

De acordo com a equação (II.47) pode-se determinar qual é a concentração no equilíbrio para os pontos quânticos de raio R .

No equilíbrio, os pontos quânticos não devem crescer nem diminuir, ou seja, a taxa de espécies absorvidas deve ser igual à taxa de espécies liberadas. Na figura 2.7 é apresentada uma curva típica destas concentrações.

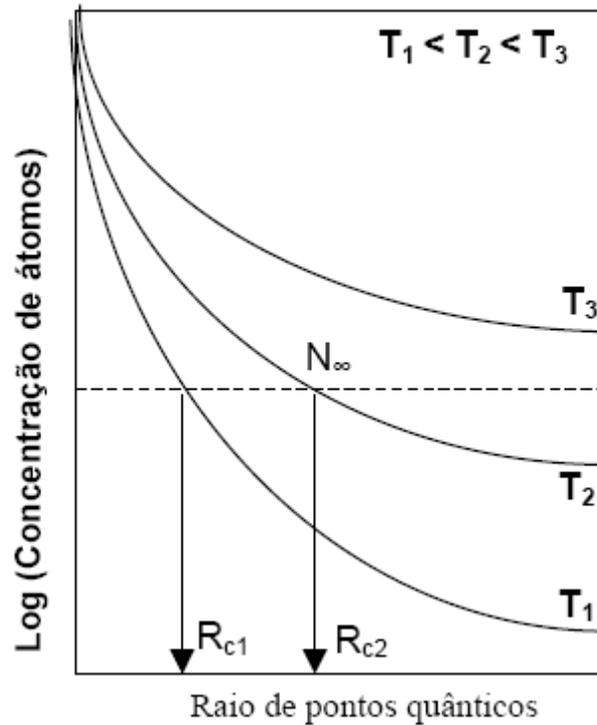


Figura 2.7 – Concentração de átomos em função do desenvolvimento do raio de pontos quânticos.

Observa-se, na figura 2.7, que o ponto onde a curva intercepta a reta da concentração dos dopantes existentes na matriz define o raio crítico, a partir do qual, os núcleos dos pontos quânticos crescerão. Observa-se, também, que os pontos quânticos são totalmente redissolvidos quando a temperatura é elevada de T_2 para T_3 . Neste caso, a taxa de dissolução é proporcional à diferença entre a concentração de equilíbrio e a concentração existente na matriz. Então, os pontos quânticos de raios menores vão ser redissolvidos muito mais rápido do que os pontos quânticos com raios maiores, o que conduziria a uma dispersão de tamanho dos mesmos. É claro que, na medida em que $N(R)$ fique abaixo de $N(\infty)$, não existirá crescimento de nenhum núcleo de pontos quânticos. A razão entre $N(R)$ e $N(\infty)$ é utilizada como uma medida da supersaturação, dada por :

$$\Delta = \frac{N(R)}{N(\infty)}. \quad (\text{II.48})$$

Uma matriz estará supersaturada sempre que $\Delta > 1$.

Em termos da supersaturação, o raio crítico pode ser escrito como:

$$R_c = \frac{2\gamma V}{K_B T \ln(\Delta)}. \quad (\text{II.49})$$

Define-se, também, o grau de supersaturação como:

$$\Delta_m = \frac{[N(R) - N(\infty)]}{N(\infty)} \quad (\text{II.50})$$

ou

$$\Delta_m = \Delta - 1 \quad (\text{II.51})$$

II.3.3.2 Crescimento Normal

Com o decréscimo da supersaturação da solução durante os estágios iniciais da nucleação tem início o chamado processo de crescimento normal. Durante este processo os núcleos que atingiram um raio crítico aumentam de tamanho enquanto os outros são redissolvidos na matriz [ZARZYCKI, 1991].

II.3.3.3 Coalescência

Quando o grau de supersaturação da matriz diminuiu bastante, ou seja, quase todo o material semiconductor já está incorporado em um núcleo, ocorre a etapa denominada coalescência ou crescimento competitivo. Nesse processo ocorre uma competição em que os nanocristais de tamanhos maiores crescem a partir dos de tamanhos menores. O estudo deste processo é conhecido como Teoria de Coarsening de Lifshitz-Slyozov, levando a uma distribuição de tamanhos que tem o mesmo nome [ZARZYCKI, 1991]. Esta fase tem a peculiaridade de ser assimétrica em torno dos seus valores médios, com um corte abrupto para o tamanho maior e uma dispersão muito grande para os menores.

Na prática, no processo de crescimento real, esses diferentes estágios ocorrem simultaneamente. No entanto, para fins teóricos, pode-se analisar cada um destes estágios separadamente.

II.4 - Incorporação de Mn em Nanocristais

O estudo da incorporação de Mn em semicondutores II-VI e IV-VI foram realizados, supondo-se a sua adsorção na superfície de três faces cristalográficas desses semicondutores ((111), (110) e (001)) [ERWIN et al., 2005]. A figura 2.8 mostra os resultados desse estudo, onde, utilizando a teoria do funcional da densidade, calculou-se a energia de ligação do Mn na superfície de faces cristalográficas. Para as estruturas cristalinas do tipo *zinc-blend* (ZnS, CdS, ZnSe e CdSe), a energia de ligação está na faixa de 2 a 7 eV. Já para as estruturas cristalinas do tipo *rock-salt* (PbS e PbSe), a energia de ligação é em torno de 2 eV.

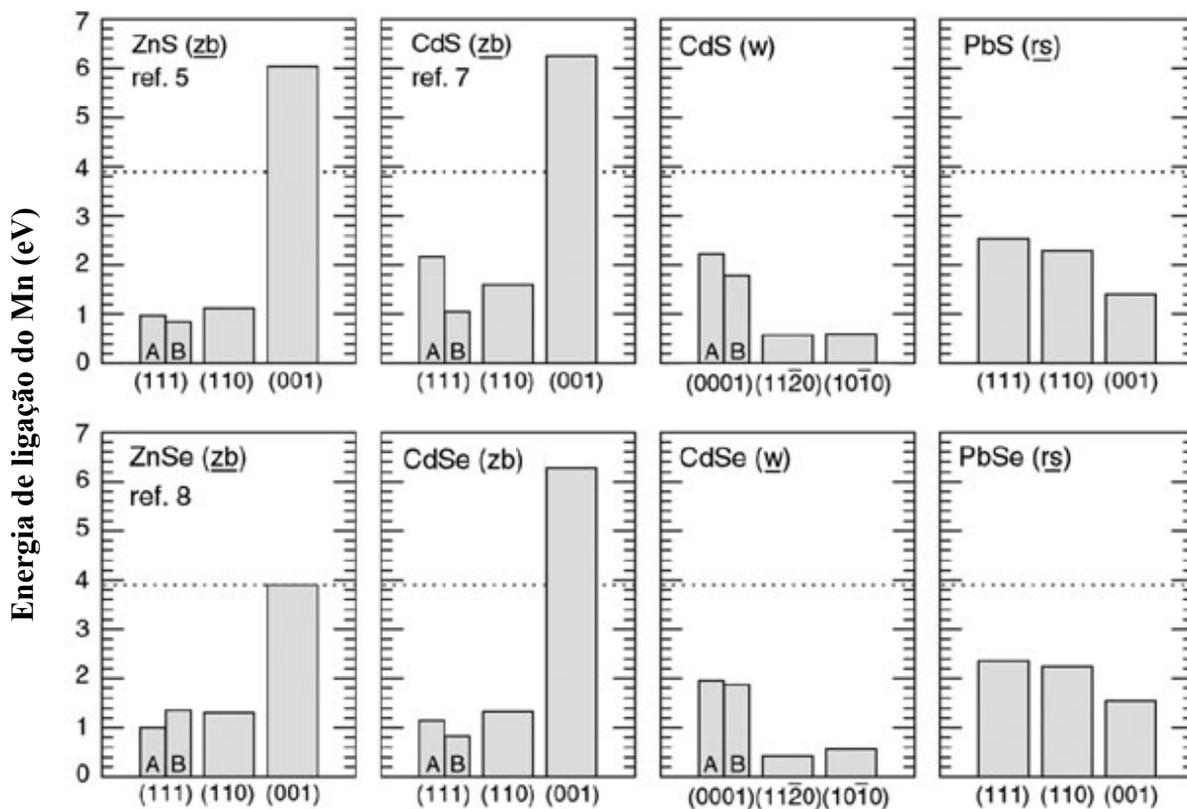


Figura 2.8 – Energia de ligação de adsorção para um Mn individual na superfície de vários semicondutores [ERWIN et al., 2005].

A incorporação de impurezas magnéticas em nanocristais implica na mudança das propriedades ópticas, magnéticas e estruturais [BACHER G., et al., 2005; FURDYNA, 1988] desses materiais. As interações de troca entre os níveis sp de átomos em nanocristais semicondutores com o nível d de íons Mn^{2+} modificam completamente as propriedades desses nanocristais. A grande parte de nanocristais semicondutores possuem fases diamagnéticas. No entanto, com a incorporação de impurezas magnéticas, formando um semicondutor magnético diluído, esses materiais passam a apresentar fases paramagnéticas [FURDYNA, 1988], ferromagnéticas [NORTON et al., 2003], antiferromagnéticas [MIAO and LAMBRECHT, 2003] ou vidro de spin [FURDYNA, 1988; NOVAK et al., 1985], além de modificar o parâmetro de rede de nanocristais semicondutores e também ocorrer interações de troca Mn-Mn entre os íons de Mn mais próximos.

A configuração eletrônica local dos íons de Mn introduzidas em semicondutores magnéticos diluídos é $A-(3d^5)$ ou $A_o(3d^5 + b$ (buracos)) ($A-$ é o centro negativamente carregado e A_o denota o centro neutro). Estudos mostram que há três tipos de centros de Mn quando incorporados em materiais semicondutores. O primeiro é formado para o manganês no estado Mn^{3+} , que se encontra na configuração eletrônica $3d^4$ com spin no estado fundamental $S = 2$, considerado como um centro aceitador neutro $A_o(3d^4)$. O segundo tipo de centro ocorre quando o manganês, no estado Mn^{3+} , aprisiona um elétron e o liga fortemente à camada d , passando a ter uma configuração eletrônica $3d^5$ com $S = 5/2$, denotada por $A-(3d^5)$. Este segundo tipo de centro do Mn torna-se carregado negativamente, podendo atrair e ligar fracamente um buraco, formando um terceiro centro denotado por $A_o(3d^5 + b)$ [SAPEGA et al., 2002].

Capítulo III

III – Procedimentos Experimentais e Técnicas de Caracterização

III.1 – Preparação de Matrizes Vítreas pelo Método de Fusão

Esse método consiste basicamente na fusão de determinada composição química em fornos de alta temperatura que têm como elementos de aquecimento resistências elétricas ou barras de carvão de silício, utilizando cadinhos de platina, alumina ou porcelana. Logo após a fusão da composição química, o “melt” resultante (líquido constituído dos componentes da matriz vítrea) é entornado sobre uma chapa metálica a temperaturas pré-determinadas para atingir taxas de resfriamentos apropriadas. Esse “melt” solidifica-se tornando um vidro. A dopagem da matriz vítrea pelo método de fusão é efetuada com a adição de dopantes. Adotando o mesmo procedimento o “melt” dopado é entornado entre duas chapas metálicas, para proporcionar um resfriamento homogêneo, a uma temperatura apropriada, obtendo-se, dessa forma, um vidro dopado com elementos/compostos químicos pré-determinados.

A alta temperatura requerida para a fusão da matriz torna a obtenção dos vidros dopados um problema, uma vez que o ponto de fusão dos materiais dopantes é bem mais baixo, tornando a composição estimada de dopantes na matriz vítrea significativamente diferente da composição nominal.

III.2 – Escolha da Matriz Vítrea

Uma das etapas envolvidas no processo de obtenção dos vidros dopados com nanocristais semicondutores de PbS e $Pb_{1-x}Mn_xS$ é a preparação de matrizes vítreas adequadas ao crescimento desses pontos quânticos. Portanto, as definições dos compostos bem como suas respectivas composições químicas constituem a primeira etapa de todo o processo experimental de preparação desses materiais nanoestruturados.

A matriz vítrea hospedeira escolhida neste trabalho é dada pela seguinte composição química: $40SiO_2 \cdot 30Na_2CO_3 \cdot 4PbO_2 \cdot 1Al_2O_3 \cdot 25B_2O_3$ (mol%)

A temperatura e o tempo de fusão para esta composição química foram, respectivamente, de $1200^\circ C$ e 30 minutos em atmosfera ambiente. A redução da temperatura e do tempo de fusão é de fundamental importância para a retenção de dopantes na matriz vítrea responsáveis pela formação dos referidos pontos quânticos.

A seguir é apresentado o papel que cada óxido exerce sobre as propriedades da matriz vítrea.

O SiO_2 é formador de vidro, reduzindo o coeficiente de expansão e aumentando a temperatura de trabalho de vidros óxidos.

O Na_2CO_3 é um modificador de rede e é utilizado em matrizes vítreas à base de óxidos para reduzir o ponto de fusão.

O PbO_2 , quando acrescido em uma matriz vítrea, aumenta o índice de refração e a resistência mecânica (estabilidade) do vidro resultante e facilita a fusão.

O Al_2O_3 atua como formador ou modificador de vidro, sendo, também, utilizado para reduzir a higroscopicidade (absorção de água).

O B_2O_3 é, também, formador de rede e costuma ser adicionado a matrizes vítreas contendo SiO_2 , para abaixar sua temperatura de fusão.

III.3 - Concentração de Dopantes nas Matrizes Vítreas

Altas concentrações de dopantes (acima de 2% em peso) em matrizes de borosilicatos não permite o controle do tamanho de pontos quânticos, enquanto que em quantidades menores podem ser totalmente evaporados durante a fusão da composição química [ROJAS, 1998]. Diante dessas observações, dopou-se a matriz vítrea com 2% de S em peso e a dopagem de Mn-metálico, para a obtenção de pontos quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$, foram realizadas em função da concentração de Pb.

III.4 – Preparação das Matrizes Vítreas Dopadas

Sintetizou-se as matrizes vítreas dopadas com S e com S e Mn, obedecendo as seguintes composições:

$40SiO_2 \cdot 30Na_2CO_3 \cdot 4PbO_2 \cdot 1Al_2O_3 \cdot 25B_2O_3$ (mol%) + 2S (%wt);

$40SiO_2 \cdot 30Na_2CO_3 \cdot 4PbO_2 \cdot 1Al_2O_3 \cdot 25B_2O_3$ (mol%) + 2S (%wt) + x Mn (% wt (Pb)), sendo x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1; 5 e 40%.

As matrizes vítreas dopadas foram sintetizadas a $1200^\circ C$ por 30 minutos, utilizando cadinhos de alumina. Após a fusão de cada composição química descrita acima, o “melt” resultante foi submetido a uma taxa de resfriamento relativamente alta quando prensado

entre duas chapas metálicas a temperatura ambiente, obtendo-se um líquido super-resfriado (vidro) dopado.

III.5 - Tratamentos Térmicos para o Desenvolvimento de Pontos Quânticos

Deve-se submeter os materiais vítreos dopados a tratamentos térmicos apropriados, para possível crescimento de nanocristais de PbS e $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. O processo de crescimento dos mesmos dar-se-á pela difusão dos íons de Pb^{2+} , Mn^{2+} e S^{2-} presentes na matriz vítrea quando submetida a determinados tratamentos térmicos em torno da temperatura de transição vítrea (T_g).

Nós realizamos a síntese das matrizes vítreas dopadas com pontos quânticos de PbS e $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) do Instituto de Física da UFU.

III.6 – Técnicas de Caracterização

Nesta seção serão discutidas as técnicas experimentais adotadas para a caracterização das amostras vítreas sintetizadas.

III.6.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV)

Quando um material passa de uma fase para outra, por exemplo, de sólido para líquido, é necessário que receba energia (este processo é chamado de endotérmico). Ao contrário, para a cristalização de um líquido é necessário que o material ceda energia (sendo este um processo exotérmico). Nas medidas de CDV obtém-se a energia absorvida ou liberada por um material durante a transição de fase [DUARTE, 2000]. Para uma melhor

compreensão da técnica de CDV é interessante obter algumas informações a respeito do funcionamento do equipamento. O CDV emprega um forno (Figura 3.1.a) para o aquecimento da amostra a ser investigada e para o aquecimento de uma amostra de referência, ambas colocadas em cadinhos e inseridas no interior do forno.

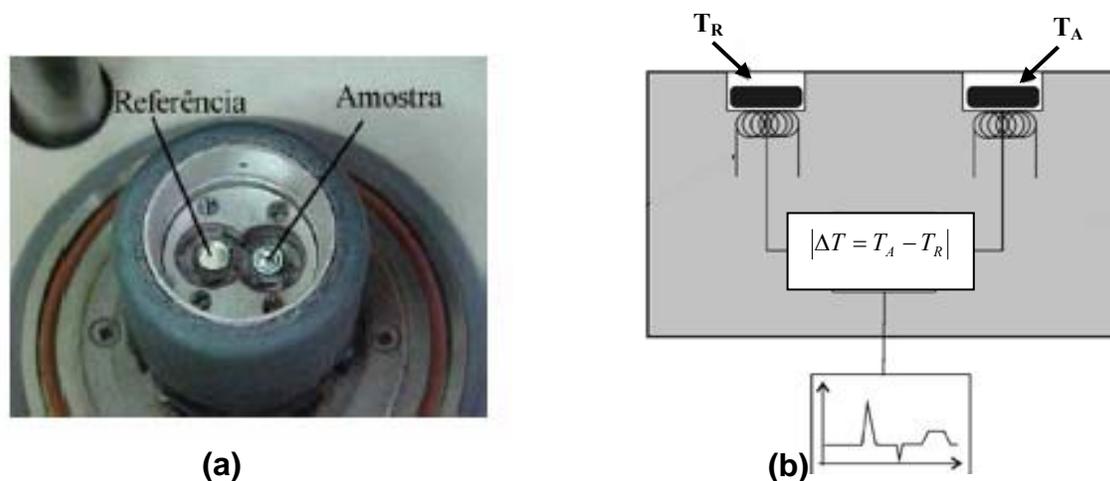


Figura 3.1 - (a) Forno do CDV com a amostra e a referência. (b) Esquema de funcionamento do CDV [DUARTE, 2000].

A variação da temperatura é feita por meio de resistências (controlando a velocidade de aquecimento e resfriamento do forno). As temperaturas da amostra (T_A) e da referência (T_R) são detectadas por meio de sensores localizados abaixo de cada cadinho (Figura 3.1(b)), crescendo de forma linear no ciclo de aquecimento e comparadas ($|\Delta T = T_A - T_R|$), com $|\Delta T|$ constante (a não ser que ocorra uma transição de fase).

Quando uma amostra sofre uma transição de fase, a temperatura desta permanece constante enquanto que a temperatura da referência continua aumentando. Como resultado,

ocorre um aumento de $|\Delta T|$ registrado pelo calorímetro como um pico sobre uma linha de base. Ao completar a transição de fase, ocorre um fluxo de calor entre a base metálica e a amostra tal que o estado de equilíbrio é reassumido e $|\Delta T|$ volta a um valor constante. Este valor de $|\Delta T|$ é então convertido (através de calibração) para uma diferença de potência ΔP .

Na figura 3.2 visualiza-se uma curva de CDV de forma esquemática, onde se verifica a temperatura de transição vítrea T_g , a temperatura de cristalização T_c e a temperatura de fusão T_m .

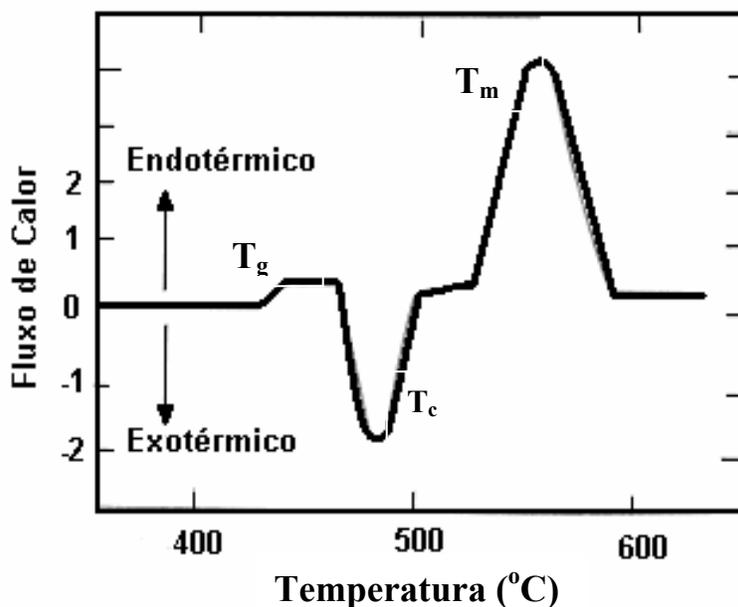


Figura 3.2 – Esquematização da curva de calorimetria diferencial de varredura.

As medidas de calorimetria diferencial de varredura (CDV) para a determinação da temperatura de transição vítrea T_g , foram efetuadas em um termoanalisador Netzsch no Instituto de Física da UFSCar. Todas as medidas foram realizadas em atmosfera ambiente com aproximadamente 10 mg da amostra estudada, em cadinho de platina, sob taxa de aquecimento de 20°C/min.

III.6.2 – Absorção Óptica (AO)

As propriedades ópticas da matéria podem ser modificadas através de inclusões ou exclusões de agentes modificadores, como dopantes e/ou íons modificadores ou como imperfeições na rede cristalina, no caso de cristais.

Esse fenômeno pode ser observado em materiais e substâncias orgânicas e inorgânicas, como também em sólidos cristalinos e amorfos.

O espectro de absorção e emissão óptica de um determinado material, nas regiões do infravermelho, visível e ultravioleta, pode identificar os agentes modificadores (dopantes e/ou íons modificadores, impurezas e imperfeições) da matéria responsável pelas bandas de absorção e emissão como também responsáveis pela “coloração” da matéria.

Sólidos cristalinos e amorfos têm sido estudados particularmente no que se refere à absorção da luz por dopantes ou impurezas de íons modificadores e defeitos que existam naturalmente na matéria ou que possam ser intencionalmente introduzidos nos sólidos.

O espectro de absorção óptica na região do infravermelho é capaz de identificar grupos moleculares constituintes da matéria ou a presença de elementos estranhos, via modos vibracionais. Esse é um dos métodos de identificar a presença da molécula de água e sua quantidade ou determinado material. Já na região do visível e ultravioleta os fótons incidentes são capazes de provocar excitações eletrônicas dos constituintes intrínsecos e extrínsecos da matéria. Essas excitações eletrônicas, como também as vibrações e torções nas ligações interatômicas dos constituintes intrínsecos e extrínsecos da matéria, são detectadas através do espectro de absorção óptica.

Os espectros de absorção óptica de uma determinada amostra são obtidos através de espectrofotômetros apropriados para cada região espectral de interesse. A maioria dos

espectrofotômetros registra diretamente a grandeza absorvância ou densidade óptica em função do número de onda dos fótons incidentes na amostra.

A absorvância ou densidade óptica representa o decréscimo de intensidade de luz ao atravessar a matéria.

Segundo a Lei de Beer, o decréscimo da intensidade de luz ao atravessar uma amostra de espessura x é diretamente proporcional à intensidade de luz incidente, dada por:

$$dI/dx = -\alpha I \quad \text{(III.1)}$$

onde I é a intensidade da luz incidente.

Então,

$$I = I_0 e^{-\alpha x}, \quad \text{(III.2)}$$

onde α é definido como sendo o coeficiente de absorção óptica que tem a dimensão [distância]⁻¹.

A absorvância A (ou densidade óptica) tem como definição: $A = \log I_0/I$, conseqüentemente sua relação com o coeficiente de absorção óptica α é dada por:

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I} = \frac{2,303}{x} \log \frac{I_0}{I} = \frac{2,303}{x} A. \quad \text{(III.3)}$$

Na absorção óptica, pode-se ter a absorvância ou densidade óptica A em função do comprimento de onda ou em função da energia dos fótons incidentes. A energia está relacionada com o comprimento de onda pela seguinte fórmula:

$$E \text{ (eV)} = 1239,8/\lambda \text{ (nm)}. \quad \text{(III.4)}$$

Através de Espectros de Absorção Óptica (EAO) é possível acompanhar a cinética de crescimento de nanocristais em matrizes vítreas, observando a evolução da(s) bandas de absorção, quanto à posição, forma e largura, em função de tratamentos térmicos prévios aos quais as amostras dopadas foram submetidas. Portanto, podem-se tirar as seguintes conclusões básicas, a respeito da cinética de crescimento de nanocristais em vidros, utilizando Espectros de Absorção Óptica:

- a) Quando a Banda de Absorção Óptica (BAO) desloca-se para comprimentos de ondas crescentes, mantendo a intensidade e a largura de banda constantes, pode-se concluir que houve um crescimento do tamanho médio dos nanocristais iniciais na matriz vítrea em função dos tratamentos térmicos sucessivos;
- b) Quando a BAO desloca-se para comprimentos de ondas crescentes, mudando a intensidade e mantendo a largura de banda constante, pode-se concluir que houve um crescimento do tamanho médio dos nanocristais iniciais como também aumento da densidade deles na matriz vítrea em função dos tratamentos térmicos sucessivos;
- c) Quando a largura de banda aumenta, pode-se concluir que houve a formação de diferentes tamanhos de nanocristais em torno de um raio

médio, que absorvem energia bem próxima, formando uma banda de absorção relativamente larga. Isso, também, em função de tratamentos térmicos.

- d) Quando aparece uma nova banda de absorção vizinha à anterior, pode-se concluir que houve o crescimento de outro grupo de nanocristais com raios médios, relativamente maiores ou menores do que os responsáveis pelo aparecimento da primeira banda no Espectro de Absorção Óptica.

Todas essas conclusões podem ser confirmadas, utilizando-se cálculos teóricos.

As medidas de absorção óptica foram realizadas à temperatura ambiente em um espectrofotômetro da marca Varian. Nós realizamos as medidas no Instituto de Física da USP - São Paulo.

III.6.3 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

O fenômeno de Ressonância Magnética é característico de sistemas que possuem momentos magnéticos. Os momentos magnéticos podem estar associados tanto a spins nucleares, Ressonância Magnética Nuclear (RMN), como a spins eletrônicos, por exemplo a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). A RPE foi descoberta por Zavoisk, em 1945, sendo também denominada Ressonância de Spin Eletrônico (RSE). O termo ressonância está ligado ao fato de que o fenômeno ocorre quando há sintonia entre a frequência natural de precessão dos momentos magnéticos na presença de um campo magnético estático \vec{H}_0 e a frequência de excitação gerada pela aplicação de um campo magnético oscilante \vec{H}_1 , perpendicular a \vec{H}_0 . As frequências de ressonância associadas a spins nucleares e spins eletrônicos encontram-se nas faixas de radio frequências (MHz) e microondas (GHz), respectivamente.

A Ressonância Magnética tem contribuído de forma significativa como um método de investigação científica em diversas áreas da Física. Isto se deve a sua capacidade em separar as diversas componentes da suscetibilidade magnética do sistema em estudo, mesmo aquelas mais fracas. Um exemplo típico é a observação do fraco paramagnetismo nuclear do ferro em contraste com o forte ferromagnetismo eletrônico. Através da Ressonância Magnética obtém-se informações estruturais tais como estruturas cristalinas, estrutura eletrônica, estado de oxidação e transição de fase.

Os princípios fundamentais da RPE podem ser descritos classicamente da seguinte forma: qualquer carga girando comporta-se como um ímã, com seus pólos na direção do eixo de rotação. Um elétron possui um momento magnético angular intrínseco rotacional

\vec{S} , chamado spin e conseqüentemente um momento magnético $\vec{\mu}_e$ que é proporcional e colinear com \vec{S} . A relação entre estas grandezas é chamada razão giromagnética ($\gamma = \frac{\mu_e}{S}$). Quanto à quantização, o vetor spin \vec{S} ($1/2$) pode assumir os valores $\pm \frac{1}{2}$ em unidades múltiplas de \hbar . Se um sistema que contém elétrons desemparelhados, ou seja, com spin $\neq 0$, é colocado em um campo magnético externo \vec{H} , a energia do sistema será dada por:

$$S = \frac{1}{2}, E = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H} = -g_e \beta \vec{S} \cdot \vec{H} = \pm \frac{1}{2} g_e \beta H, \quad (\text{III.5})$$

onde g_e é a constante chamada fator-g e β é o magnéton de Bohr para o elétron.

Todo spin eletrônico ($S = 1/2$) é então orientado na mesma direção (paralela) ou direção oposta (antiparalela) em relação à \vec{H} . Na ausência de um campo magnético, os elétrons ficam orientados aleatoriamente. Sob a ação um campo magnético aplicado, \vec{H} existem duas populações de spins e uma diferença de energia, ΔE igual a:

$$\Delta E = g_e \beta H. \quad (\text{III.6})$$

No equilíbrio a razão entre as populações de dois estados é dada pela lei de Maxwell-Boltzmann:

$$\frac{n^+}{n^-} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{K_B T}\right) \cong 1 - \frac{\Delta E}{K_B T}. \quad (\text{III.7})$$

Onde K_B é constante de Boltzmann e n^+ e n^- são populações de elétrons com $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$, respectivamente.

Ao se submeter um sistema de spins eletrônicos a um campo magnético \vec{H} e a uma luz incidente de frequência ν , perpendicular ao campo magnético, o spin do elétron muda de direção antiparalela para a direção paralela. Isso ocorre quando o fator de energia $h\nu$ é tal que a condição $\Delta E = g_e \beta H = h \nu$ é atingida. Essa é a condição de ressonância que implica em absorção de energia (Figura 3.3).

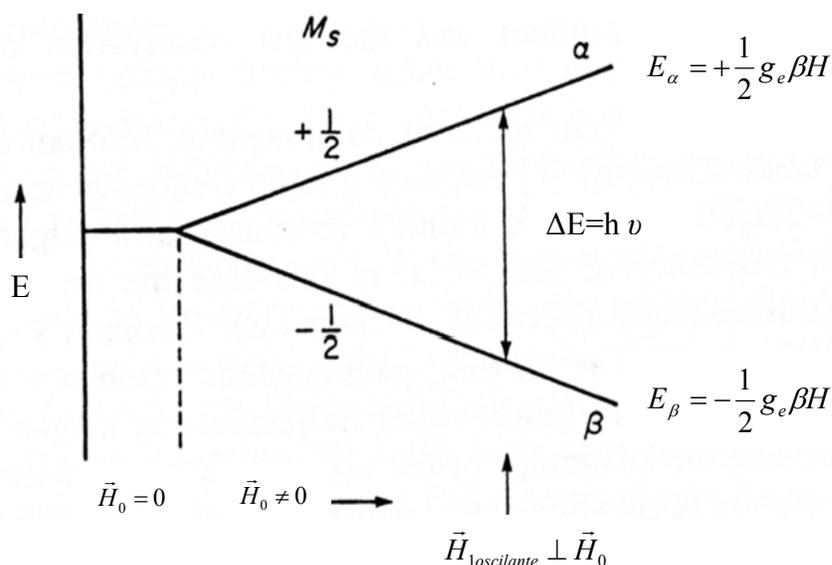


Figura 3.3 - Níveis de energia de um spin eletrônico $S = \frac{1}{2}$ submetido a um campo magnético \vec{H} , para $g_e \geq 0$.

O retorno do elétron ao estado de spin inicial está associado ao equilíbrio de Boltzmann. Esse libera sua energia $h\nu$ que é dissipada através da estrutura. Isso é denominado relaxação spin-rede e caracterizada pelo tempo T_1 . O retorno ao estado inicial também ocorre por troca de energia entre os spins, sem perda de energia para a rede e, é chamado de relaxação spin-spin, caracterizada pela constante de tempo T_2 [ALTSHULER and KOZIREV, 1964]. A Tabela 3.1 mostra os parâmetros que caracterizam os elétrons livres desemparelhados.

Tabela 3.1 - Parâmetros característicos para elétrons livres.

Momento	Número	Magnéton	Momento	Fator-g
Angular de Spin	Quântico de Spin	de Bohr	Magnético	
\vec{S}	$m_s = \pm 1/2$	$\beta = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$	$\mu_e = -gS\beta$	$g_e \cong 2,00232$

A Figura 3.4 mostra um diagrama de blocos que representa a montagem experimental de um espectrômetro RPE. Este sistema é constituído de um eletroímã (1) alimentado por uma fonte (2) que pode produzir campos magnéticos de no máximo 20 KGauss. Tem-se uma ponte de microondas baseada em uma Klystron (3) que gera a radiação eletromagnética responsável pelas transições Zeeman dos níveis de energia da amostra. A radiação de microondas emitida pela Klystron é dividida em duas partes, ficando uma como referência e a outra é conduzida por um guia de ondas (4) até a cavidade ressonante retangular (5), onde está centralizada a amostra. A frequência de microonda é analisada por um frequencímetro digital (6).

Durante uma varredura do campo magnético estático, os dados são analisados por um amplificador Lock-in (7), o qual através de um sinal de referência, com frequência de 100 kHz, alimenta um par de bobinas acoplado às paredes da cavidade ressonante, de tal forma que este campo magnético seja paralelo ao campo magnético gerado pelo eletroímã. Finalmente, estes dados são coletados por um computador PC (8) e analisados.

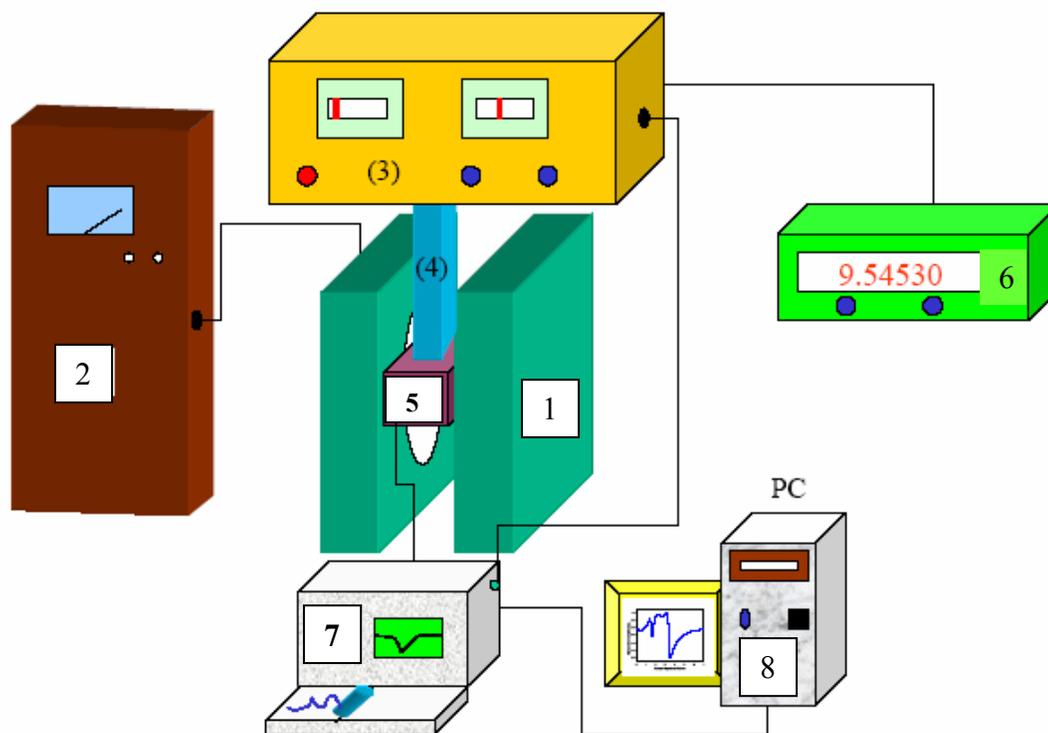


Figura 3.4 – Diagrama de blocos do espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica. Eletroímã (1), fonte (2), Klystron (3), guia de onda (4), cavidade ressonante (5), frequencímetro (6), amplificador Lock-in (7) e computador PC (8).

As medidas de ressonância paramagnética eletrônica foram realizadas na banda X com frequência aproximada de 9,54 GHz. Nós realizamos as medidas no Instituto de Física da USP e no Instituto de Física da UFG.

III.6.4 – Magnetização e Suscetibilidade Magnética

O comportamento dos materiais submetidos a um campo magnético externo é determinado pela origem de seus dipolos magnéticos e pela natureza da interação entre eles, sendo que os dipolos magnéticos têm origem no momento angular dos elétrons, nos íons, núcleos ou átomos que constituem a matéria [REZENDE, 1996]. Consideramos um sistema de spins com domínio único (momento magnético total da partícula alinhada numa única direção) com N partículas por unidade de volume e cada uma com momento de dipolo magnético $\vec{\mu}_p$. Admitimos que esse sistema seja submetido a um campo magnético externo \vec{H} , a uma temperatura de equilíbrio T . Dessa forma, tem-se uma distribuição de Boltzmann dos momentos $\vec{\mu}_p$ em presença de \vec{H} , no qual a magnetização \vec{M} da partícula é dada pela contribuição $\left(\left| \vec{\mu}_p \right| \cos \theta \right)$ de cada um dos N momentos por unidade de volume, sendo θ o ângulo entre a direção de aplicação de \vec{H} e \vec{M} . Dessa maneira, a magnetização, na forma clássica, pode ser expressa, em módulo, por:

$$M = \int_0^N \mu_p \cos \theta dN. \quad (\text{III.8})$$

O número por unidade de volume, dN , de momentos magnéticos orientados entre θ e $\theta + d\theta$ é proporcional a área infinitesimal dA de uma partícula, multiplicada pelo fator de Boltzmann, sendo:

$$dN = K dA \exp \left[-\frac{E_p}{K_B T} \right] = 2\pi K \exp \left[-\frac{\mu_p H \cos \theta}{K_B T} \right] \sin \theta d\theta, \quad (\text{III.9})$$

onde K é uma constante de proporcionalidade determinada pela condição $\int_0^N dN = N$; E_p é a energia potencial magnética de cada partícula. Substituindo a equação III.9 em III.8 e efetuando a integração em θ tem-se:

$$M = N\mu_p \left[\coth x - \frac{1}{x} \right], \quad (\text{III.10})$$

onde $x = \frac{\mu_p H}{K_B T}$ e $N\mu_p = M_o$ a magnetização de saturação, correspondente ao alinhamento

de todos os momentos de dipolo magnético com o campo magnético \vec{H} . A expressão entre colchetes é conhecida como função de Langevin de primeira ordem, cujo gráfico é mostrado na figura 3.5.

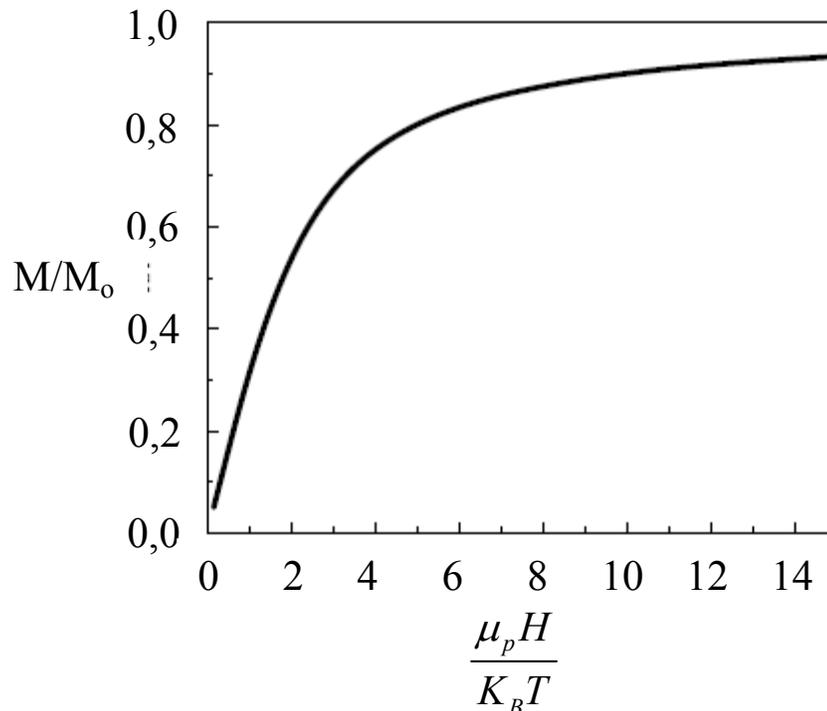


Figura 3.5 – Gráfico da função de Langevin de primeira ordem.

No limite em que o campo magnético é muito pequeno ou a temperatura é muito alta $\frac{\mu_p H}{K_B T} \ll 1$, a equação III.10 pode ser reescrita como:

$$M = \frac{N\mu_p^2 H}{3K_B T}. \quad (\text{III.11})$$

A equação III.11 representa a lei de Curie. A suscetibilidade magnética é expressa por:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N\mu_p^2}{3K_B T}, \quad (\text{III.12})$$

que é válida para sistemas paramagnéticos, no qual não haja interação entre os momentos magnéticos. Entretanto, a lei de Curie-Weiss, aplica-se para todos os materiais magnéticos e é dada por:

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta_c)}, \quad (\text{III.13})$$

onde θ_c representa a temperatura de Curie-Weiss e C é a constante de Curie, dada por:

$$C = \frac{N\mu_p^2}{3K_B}. \quad (\text{III.14})$$

As medidas de Magnetização foram realizadas em função da temperatura e do campo magnético em um magnetometro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Nós realizamos as medidas no Instituto de Física da Unicamp e no Instituto de Física da UFRJ.

III.6.5 – Microscopia de Força Atômica (MFA)

Na microscopia de força atômica a superfície de uma amostra é analisada por meio de uma ponteira muito fina. A topografia da superfície é traçada à medida que a ponteira a percorre. Quanto mais fina a ponteira mais alta a resolução da informação tri-dimensional. A ponta de prova é montada numa haste que pode mover livremente. Na parte superior da haste é colocado um espelho que reflete a luz de um feixe de laser. Após a reflexão, a luz do laser passa por uma lente e incide sobre um fotodetector. A incidência do feixe de laser no fotodetector provoca o aparecimento de uma diferença de potencial (ddp) em suas extremidades. Esta ddp depende da área iluminada pelo feixe de laser que por sua vez depende da altura da ponta de prova. A posição da ponta de prova varia na direção z (normal à superfície) conforme o relevo da superfície em estudo e com isso a ddp gerada pelo fotodetector traduz os deslocamentos da ponta durante a varredura. Estes deslocamentos são medidos com a amplificação da ddp gerada no fotodetector.

As propriedades morfológicas e topográficas dos nanocristais crescidos em matrizes vítreas, quanto à homogeneidade de tamanhos e de distribuição espacial, poderão ser observadas através de imagens de Microscopia de Força Atômica (MFA) [DANTAS et al., 2002 (a); HENS et al., 2002]. Essa técnica permite, também, determinar o tamanho médio dos nanocristais em uma determinada área nanométrica do material em estudo. O diagrama esquemático da técnica de MFA é mostrado na figura 3.6.

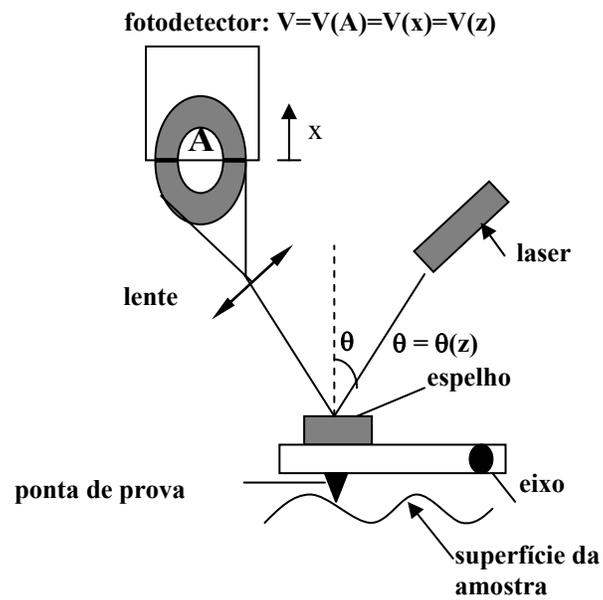


Figura 3.6 - Diagrama esquemático de funcionamento do Microscópio de Força Atômica.

As medidas de Microscopia de Força Atômica (MFA) foram obtidas pelo aparelho NanoScope III desenvolvido pela Digital Instruments. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da USP – São Carlos.

Capítulo IV

IV - Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados das propriedades térmicas das matrizes vítreas não-dopadas e dopadas, das propriedades ópticas, propriedades magnéticas e microscopias de nanocristais de PbS e $Pb_{1-x}Mn_xS$. São apresentados, também, os resultados obtidos pela aplicação do formalismo da função envelope de quatro bandas ($\vec{k} \cdot \vec{p}$ 4x4) aos pontos quânticos de PbS.

IV.1 – Gráficos de Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV)

Os valores da temperatura de transição (T_g) da matriz vítrea não-dopada e dopada com S estão apresentados na figura 4.1, com incerteza de $\pm 5^\circ\text{C}$.

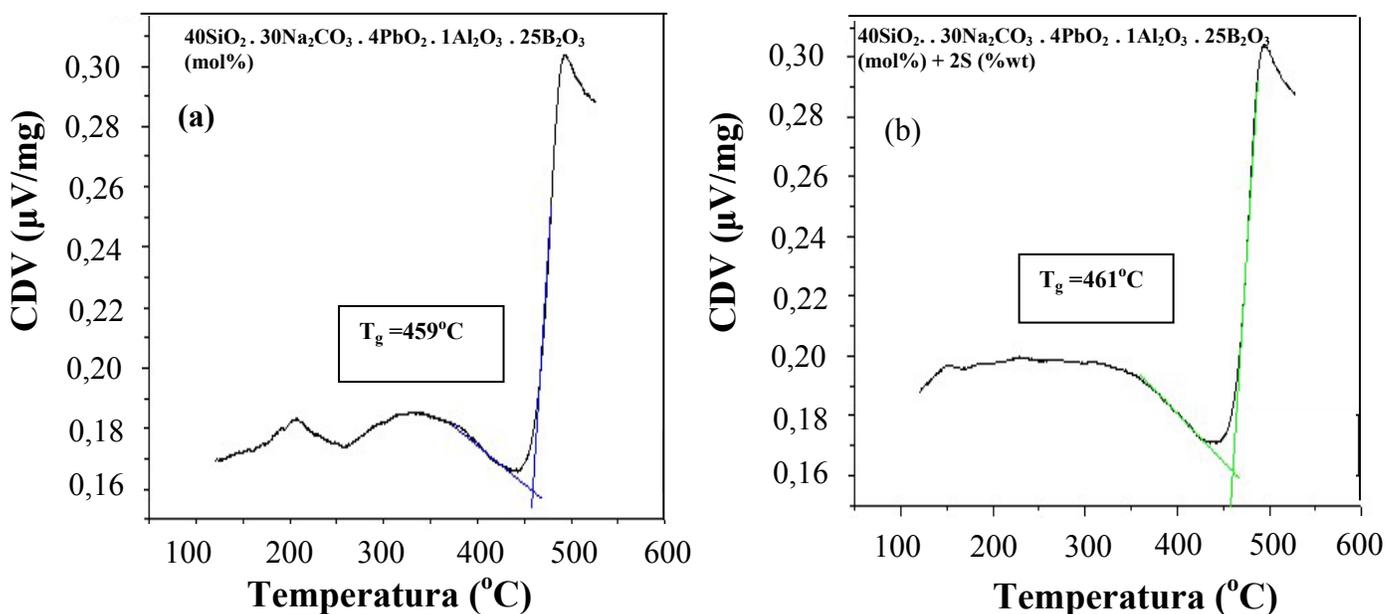


Figura 4.1 – Gráficos de CDV da matriz (a) vítrea não-dopada e (b) dopada.

A temperatura de transição da matriz vítrea não-dopada e dopada com S não altera muito, devido à quantidade de dopante ser pequena comparada com a matriz hospedeira, não modificando, consideravelmente, a sua estrutura vítrea.

Diante destes resultados, adotou-se a temperatura de 500°C para o tratamento das matrizes favorecendo a formação e crescimento de pontos quânticos de PbS e $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$.

IV.2 - Tratamentos Térmicos para o Desenvolvimento de Pontos Quânticos de PbS e $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$

Os processos cinéticos envolvidos no desenvolvimento de nanocristais semicondutores (pontos quânticos) em uma matriz vítrea são de grande importância. A obtenção de um sistema com características típicas de confinamento quântico é possível só através do controle das dimensões dessas nanoestruturas, que têm uma ligação direta com o tratamento térmico ao qual esses materiais dopados são submetidos. O processo é controlado pela difusão dos íons de Pb^{2+} , Mn^{2+} e S^{2-} na matriz vítrea quando submetida a determinados tratamentos térmicos, em torno da temperatura de transição vítrea (T_g). Portanto, conhecendo-se os valores de T_g , obtidas por calorimetria diferencial de varredura, das matrizes vítreas, adotou-se a temperatura de 500°C, à qual foram submetidas, por intervalos de tempos crescentes, para favorecer o crescimento de pontos quânticos de PbS e $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$.

Observou-se que as matrizes vítreas dopadas com S e submetidas aos referidos tratamentos térmicos tiveram as suas colorações modificadas de amarela para preta (figura 4.2), dando indícios da formação de nanocristais. A coloração amarelada das amostras vítreas não submetidas a tratamentos térmicos é devido à presença de íons de Pb^{2+} .

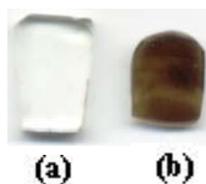


Figura 4.2 – Fotografias da matriz vítrea dopada com S (a) sem tratamento térmico e (b) submetida a 500°C por 8 horas.

IV.3 - Absorção Óptica de Pontos Quânticos de PbS e $Pb_{1-x}Mn_xS$

A partir de espectros de absorção óptica pode-se tanto verificar o possível crescimento de pontos quânticos em matrizes vítreas como obter a dispersão de tamanhos desses nanocristais semicondutores, analisando-se, respectivamente, o deslocamento e a largura à meia altura da banda de absorção. Espera-se que com o aumento do tempo de tratamento térmico, ao qual as matrizes vítreas dopadas são submetidas, os nanocristais aumentem de tamanho e a banda de absorção desloque-se para maiores comprimentos de onda (ou menores energias) [SILVA et al.; 2006(a) e (b)].

Na figura 4.3 são mostrados os espectros de absorção óptica de pontos quânticos de PbS, tratados a 500°C por 4, 6, 8 e 10 horas. Observa-se que as bandas de absorção óptica deslocam-se para comprimentos de ondas maiores (energias menores). Estes resultados evidenciam a diminuição do *gap* de energia e/ou o conseqüente aumento do tamanho médio dos pontos quânticos de PbS.

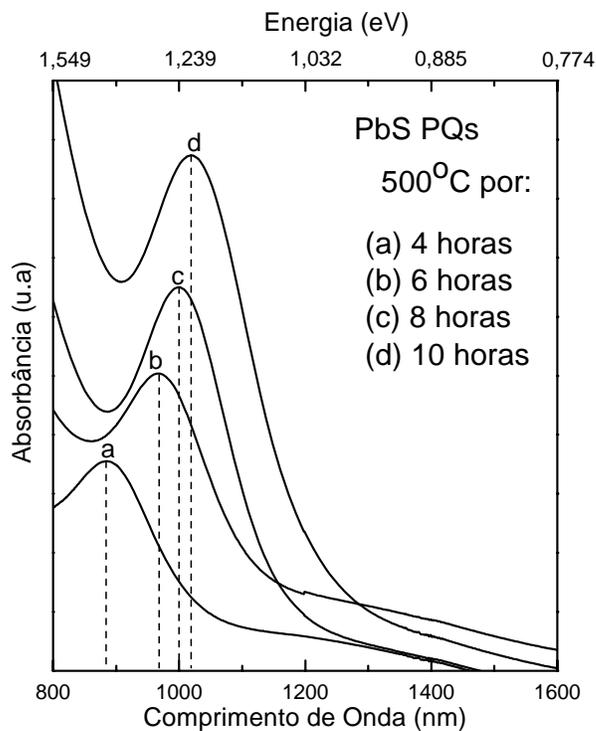


Figura 4.3 - Espectros de absorção óptica, obtidos a temperatura ambiente, de pontos quânticos de PbS crescidos em matrizes vítreas.

Espectros de absorção óptica de pontos quânticos de PbS dopados com Mn ($\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$) são apresentados nas figuras 4.4(a) e 4.4(b). Na figura 4.4(a) observa-se o aumento do valor da energia do *gap* com o aumento de x , dando indícios da formação da liga ternária $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, para amostras tratadas a 500°C por 10 horas. O valor do *gap* dessas ligas ternárias encontra-se entre 3,5 eV (*gap* do MnS) e 0,41 eV (*gap* do PbS). Na figura 4.4(b) observa-se o espectro de absorção óptica de pontos quânticos de $\text{Pb}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{S}$, para os tratamentos a 500°C por 2, 4, 8 e 10 horas, ocorrendo um pequeno deslocamento para energias menores com o aumento do tempo de tratamento, devido ao aumento do tamanho médio desses nanocristais. Em ambas as figuras observam-se, para $x > 0$, a formação de duas bandas de absorção, dando indícios da formação de dois grupos distintos: um formado

por pontos quânticos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ e outro por pontos quânticos de PbS . Comparando os espectros da figura 4.4(a), atribui-se o primeiro pico (maior energia) a pontos quânticos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, que muda de posição com o aumento da concentração de Mn.

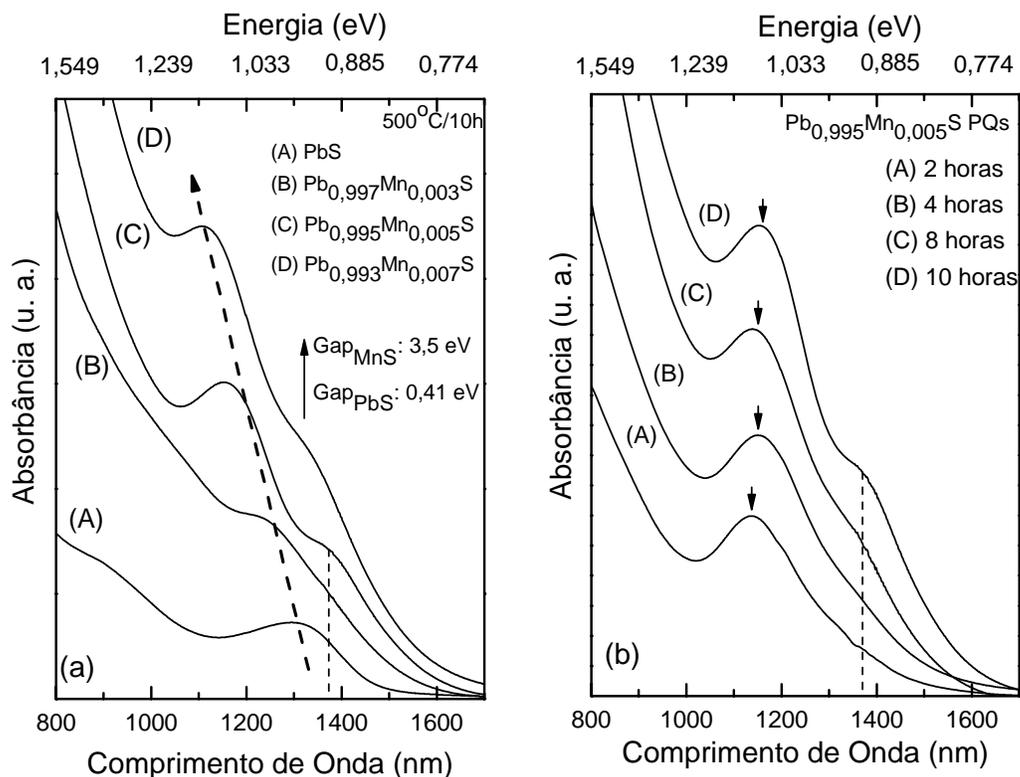


Figura 4.4(a) – Espectros de absorção óptica de pontos quânticos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x = 0, 0,003, 0,005, 0,007$) e **(b)** de pontos quânticos de $\text{Pb}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{S}$, para os tratamentos a 500°C por 2, 4, 8 e 10 horas.

IV.4 - Determinação da Distribuição de Tamanhos em Pontos Quânticos de PbS e $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$

A dispersão de tamanhos de nanocristais pode ser determinada a partir dos espectros de absorção óptica. É sabido que a banda de absorção óptica, no que se refere à largura à

meia altura, poderá ser resultante da superposição das contribuições individuais de vários grupos com tamanhos diferentes. Um método para a determinação da dispersão de tamanhos de nanocristais em materiais foi proposto por Wu et al. [WU et al., 1987], levando em consideração um conjunto de nanopartículas com distribuição de tamanhos do tipo Gaussiana, dada pela equação:

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

onde D é o desvio padrão, dado por:

$$D = \sqrt{(a-a_o)^2}. \quad (\text{IV.2})$$

A dispersão de tamanhos é definida como:

$$\xi = \frac{D}{a_o}, \quad (\text{IV.3})$$

onde a_o representa o tamanho médio dos raios dos pontos quânticos.

A dispersão de tamanhos ξ está relacionada com a largura à meia altura W do ajuste gaussiano da banda de absorção óptica, dada pela seguinte equação:

$$\xi = \frac{W}{4(\hbar\nu - E_g)}, \quad (\text{IV.4})$$

sendo $\hbar\nu$ a energia do máximo da banda de absorção e E_g o *gap* do semicondutor *bulk*.

Os tamanhos dos diâmetros médios dos pontos quânticos de PbS e de $Pb_{1-x}Mn_xS$ crescidos em matrizes vítreas, foram estimados, teoricamente, utilizando o modelo da função envelope de quatro bandas ($\vec{k} \cdot \vec{p}$ 4x4), que é descrito na seção IV.8.

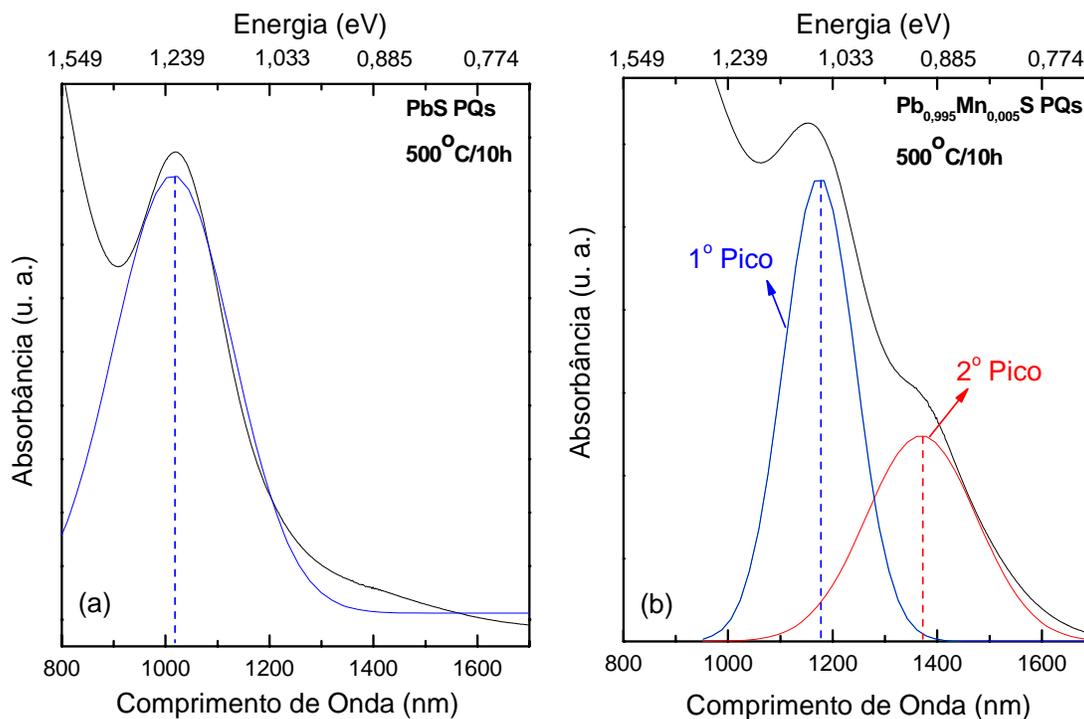


Figura 4.5 – Ajuste Gaussiano do espectro de absorção óptica de pontos quânticos de (a) PbS e (b) $Pb_{0,995}Mn_{0,005}S$ crescidos em matrizes vítreas.

Na figura 4.5(a) é apresentado um exemplo de um ajuste Gaussiano para o espectro de absorção óptica de pontos quânticos de PbS, em que a largura à meia altura da banda centrada em 1,213 eV é de $W = 300$ meV. Na figura 4.5(b) é apresentado outro exemplo de ajuste Gaussiano para o espectro de absorção óptica de pontos quânticos de $Pb_{0,995}Mn_{0,005}S$ em que a largura à meia altura da banda centrada em 1,065 eV, é de $W = 141$ meV (1° pico) enquanto que para o 2° pico, com banda centrada em 0,905 eV, a largura à meia altura é de $W = 135$ meV. Com base nestes parâmetros, aplicando a equação IV.4 e tomando $E_{g(PbS)} =$

0,41 eV a 300 K, obtém-se uma dispersão de tamanhos de $\xi_{\text{PbS}} = 9,3 \%$ e $\xi_{\text{Pb}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{S}} = 5,3 \%$ (1º pico) e $\xi_{\text{Pb}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{S}} = 6,8 \%$ (2º pico). Portanto, seguindo a metodologia de Wu et al. [WU et al., 1987], determinou-se as dispersões em tamanhos de pontos quânticos de PbS e $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ apresentadas, respectivamente, nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, considerando $E_{g(\text{PbS})} = 0,41 \text{ eV}$ a 300 K. O parâmetro χ nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 representa a distribuição em tamanhos de pontos quânticos, à meia altura da banda de AO, em torno do diâmetro médio deles.

Tabela 4.1 – Parâmetros característicos de pontos quânticos de PbS crescidos em matrizes vítreas.

Tempo de tratamento a 500°C (horas)	Posição do Pico AO (eV)	W (meV) Largura da meia altura da banda AO	ξ (%) Dispersão de Tamanhos	Diâmetro médio PQs PbS (Å)	χ (Å) Distribuição de Tamanhos à meia altura da banda AO
4	1,394	250	6,4	33,3	$\pm 2,2$
6	1,276	266	7,7	36,4	$\pm 2,8$
8	1,233	245	7,4	37,4	$\pm 2,8$
10	1,213	300	9,3	38,0	$\pm 3,5$

Tabela 4.2 – Parâmetros característicos de pontos quânticos (PQs) de $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ crescidos em matrizes vítreas, 1º pico.

PQs $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$	Tempo de tratamento a 500°C (horas)	Posição do pico AO (eV)	W (meV) Largura da meia altura da banda AO	ξ (%) Dispersão de tamanhos	Diâmetro médio PQs $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (Å)	χ (Å) Distribuição de tamanhos à meia altura da banda AO
$\text{Pb}_{0,997}\text{Mn}_{0,003}\text{S}$	10	1,001	181	7,7	46,5	$\pm 3,6$
$\text{Pb}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{S}$	2	1,085	132	5,0	42,3	$\pm 2,1$

Pb _{0,995} Mn _{0,005} S	4	1,072	146	5,4	43,6	± 2,3
Pb _{0,995} Mn _{0,005} S	8	1,070	165	6,1	43,7	± 2,6
Pb _{0,995} Mn _{0,005} S	10	1,065	141	5,3	43,9	± 2,3
Pb _{0,993} Mn _{0,007} S	10	1,105	124	4,5	41,3	± 1,9

Tabela 4.3 – Parâmetros característicos de pontos quânticos de Pb_{1-x}Mn_xS (PQs) crescidos em matrizes vítreas, 2° pico.

PQs Pb _{1-x} Mn _x S	Tempo de tratamento a 500°C (horas)	Posição do pico AO (eV)	W (meV) Largura da meia altura da banda AO	ξ (%) Dispersão de Tamanhos	Diâmetro médio PQs Pb _{1-x} Mn _x S (Å)	χ (Å) Distribuição de tamanhos à meia altura da banda AO
Pb _{0,995} Mn _{0,005} S	2	0,957	172	7,9	49,2	± 3,9
Pb _{0,995} Mn _{0,005} S	4	0,935	212	10,1	50,8	± 5,1
Pb _{0,995} Mn _{0,005} S	8	0,920	120	5,9	51,7	± 3,1
Pb _{0,995} Mn _{0,005} S	10	0,905	135	6,8	52,6	± 3,6
Pb _{0,993} Mn _{0,007} S	10	0,966	192	8,6	48,7	± 4,2

IV.5 - Ressonância Paramagnética Eletrônica em Pontos Quânticos de Pb_{1-x}Mn_xS

Um dos estudos das propriedades magnéticas do manganês em matrizes hospedeiras pode ser realizado a partir da técnica de RPE. Os estudos por essa técnica, para os resultados obtidos, confirmam que o estado de oxidação do Mn é 2+, sendo os íons Mn²⁺ pertencentes ao grupo 3d. Os íons livres desse grupo apresentam em sua configuração fundamental a camada 3d incompleta, sendo essa camada responsável pelo paramagnetismo. Na presença de uma rede cristalina os íons Mn²⁺ passam a ter os níveis eletrônicos desdobrados pelo campo cristalino. Este desdobramento faz diminuir a

contribuição do movimento orbital do momento magnético, sendo o magnetismo destes íons atribuído fundamentalmente ao spin do elétron.

As interações decorrentes do spin do elétron ($S = 5/2$) com o spin nuclear ($I = 5/2$), para íons Mn^{2+} , geram os desdobramentos hiperfinos, onde cada subnível eletrônico M_S é desdobrado em $(2I + 1)$ subníveis nucleares M_I . Para analisar os resultados de RPE de íons Mn^{2+} em pontos quânticos de PbS, pode-se considerar a Hamiltoniana de spin com simetria axial, que é representada pela expressão IV.5 [BEERMAN, 2005]:

$$\hat{H} = \mu_B \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{B} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} + \mu_N \vec{I} \cdot \vec{g}_N \cdot \vec{B} + \vec{I} \cdot \vec{Q} \cdot \vec{I}. \quad (\text{IV.5})$$

O primeiro termo da Hamiltoniana de spin corresponde à interação Zeeman eletrônica com o campo magnético externo aplicado. O segundo termo se deve à interação de segunda ordem do spin efetivo com o campo cristalino e à interação spin-órbita e é responsável pelo desdobramento dos níveis de energia na ausência de campo magnético externo, que ocorre nos casos $S > 1/2$. O terceiro termo corresponde à estrutura hiperfina devido à interação magnética entre o spin do elétron (S) e o spin do núcleo (I). O quarto termo corresponde à interação Zeeman nuclear que é análoga à interação Zeeman eletrônica, mas cerca de três ordens de grandeza menor. O quinto termo se deve à interação de quadrupolo elétrico nuclear, para núcleos com spin ≥ 1 , que apresentam momento de quadrupolo elétrico não nulo. \vec{g} , \vec{D} , \vec{A} , \vec{g}_N e \vec{Q} são os tensores de acoplamento para cada uma das interações, que podem ser determinados a partir do espectro experimental. As constantes μ_B e $\mu_N = \mu_B/1840$ são o magnéton de Bohr e o magnéton de Bohr nuclear, respectivamente.

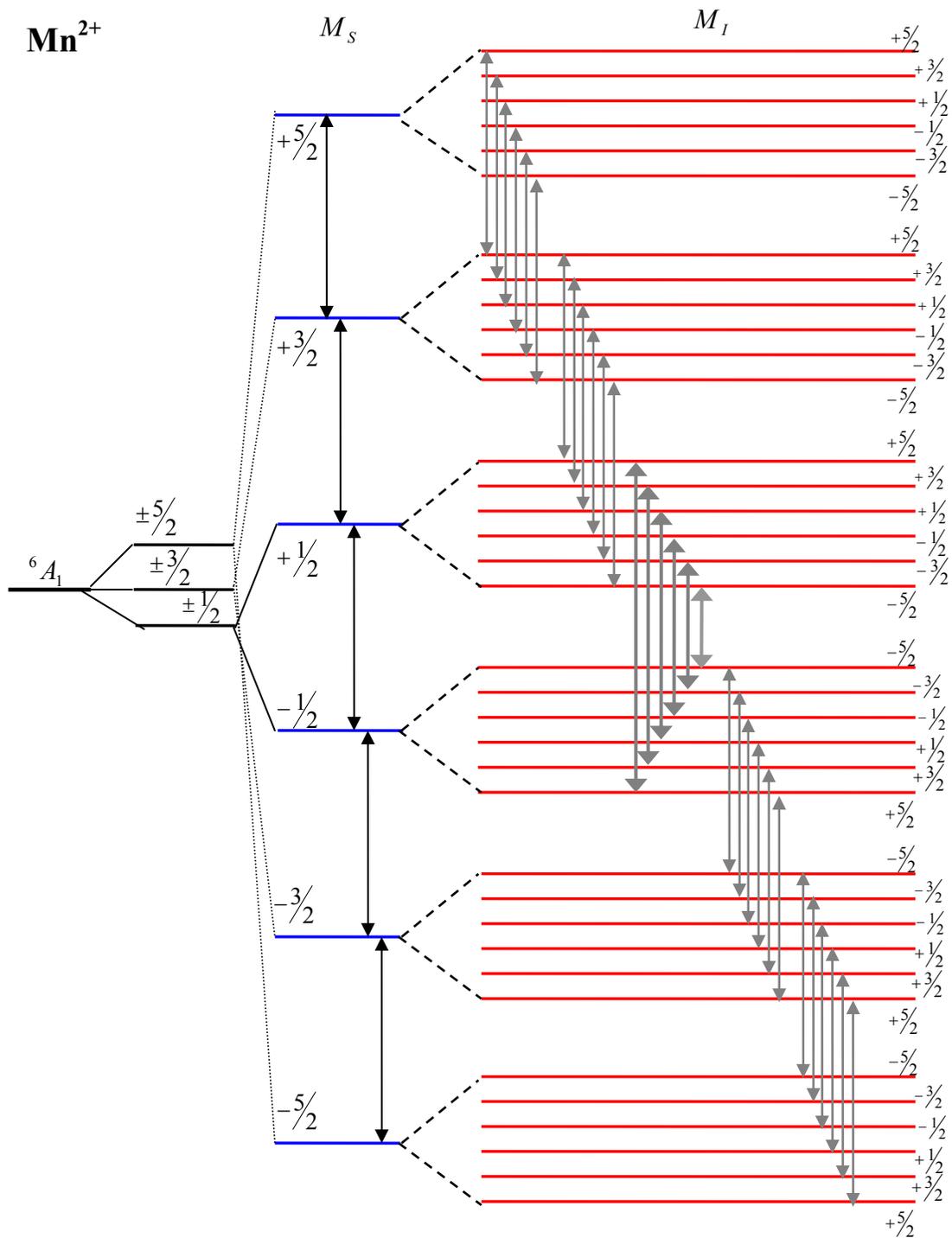


Figura 4.6 – Desdobramento fino e hiperfino das linhas de absorção ressonante do íon Mn^{2+} , que possui $S = 5/2$ e $I = 5/2$.

A figura 4.6 apresenta o desdobramento das linhas no espectro RPE do Mn^{2+} , onde cada uma das linhas da estrutura fina desdobra-se em 6 linhas adicionais hiperfinas. O número total de níveis de energia será $(2S + 1)(2I + 1)$, resultando em 36 níveis com 30 transições permitidas, sendo $\Delta M_S = \pm 1$ e $\Delta M_I = 0$.

Os espectros de RPE obtidos correspondem à transição eletrônica $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$, em banda X de frequência de micro-ondas. O espectro com as seis linhas hiperfinas é detectado em torno de 345 mT.

IV.5.1 - Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica de Manganês em Pontos Quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$

A figura 4.7 apresenta os espectros de RPE para diferentes concentrações de Mn^{2+} em pontos quânticos de PbS ($Pb_{1-x}Mn_xS$) para as amostras tratadas a $500^\circ C$, por 10 horas. Observam-se as seis transições hiperfinas devido à interação do spin do elétron com o spin do núcleo. A largura das linhas deve-se à soma de duas contribuições, $\Delta H = \Delta H_I + \Delta H_D$, onde ΔH_I é a largura que aparece devido a processos intramoleculares (mesma molécula) e ΔH_D é a largura devido à interação “*spin-spin*” entre primeiros vizinhos do Mn [WERTZ AND BOLTON, 1972]. Estas interações “*spin-spin*” são proporcionais a r^{-3} , onde r é a distância média entre os átomos de manganês (Mn-Mn). Para distâncias maiores que 55 \AA ($r > 55 \text{ \AA}$) as linhas são estreitas e determinadas exclusivamente por ΔH_I . Neste caso, os espectros de RPE do íon Mn^{2+} são de sêxtuplo spin degenerado o que garante a presença das seis linhas da interação hiperfina. Por outro lado, para distâncias menores do que 9 \AA (r

$< 9\text{\AA}$) as seis linhas das interações hiperfina se alargam e devido ao colapso da estrutura hiperfina, o espectro aparece como uma única linha larga, como observado para a amostra com concentração de Mn de $x = 0,40$. As estruturas indicadas por seta, que aparecem em torno de 345 mT, são devidas a diferentes localizações de íons de Mn^{2+} em pontos quânticos de PbS (interior ou superfície), sendo explicado com mais detalhe na seção IV.5.2.

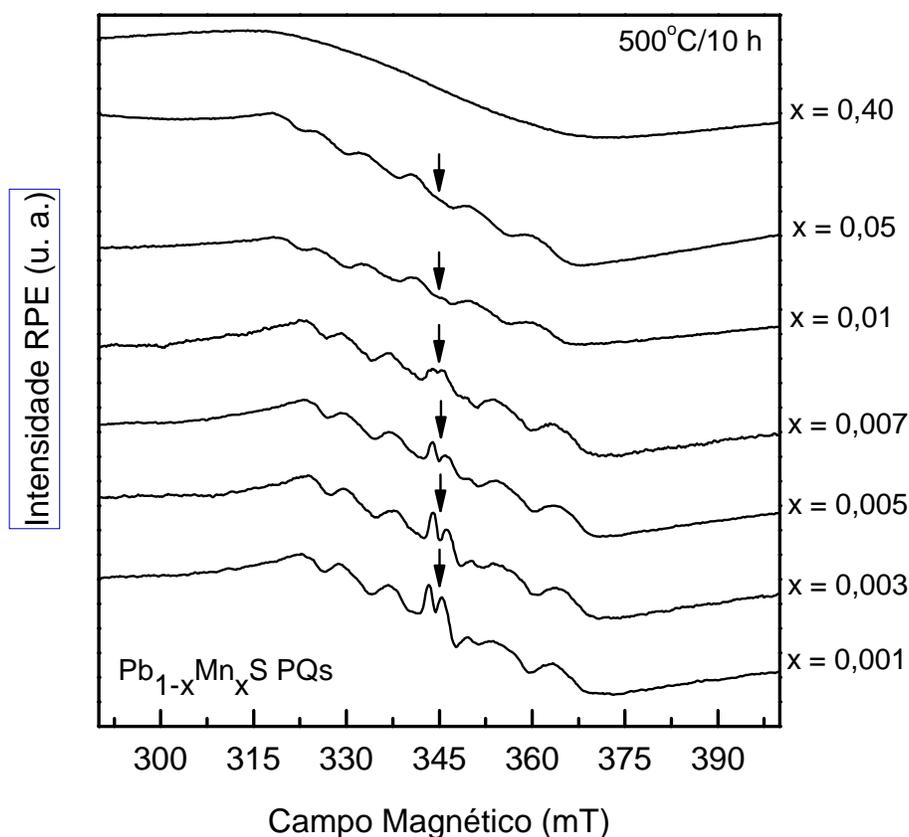


Figura 4.7 – Espectros RPE de pontos quânticos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, para $x = 0,001$; $0,003$; $0,005$; $0,007$; $0,01$; $0,05$ e $0,40$.

A figura 4.8 mostra os espectros de RPE para a porta amostra e para as amostras tratadas a 500°C , por 9 horas. As amostras investigadas foram: a matriz vítrea dopada com

pontos quânticos de PbS, a matriz vítrea dopada com Mn e a matriz vítrea dopada com pontos quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$.

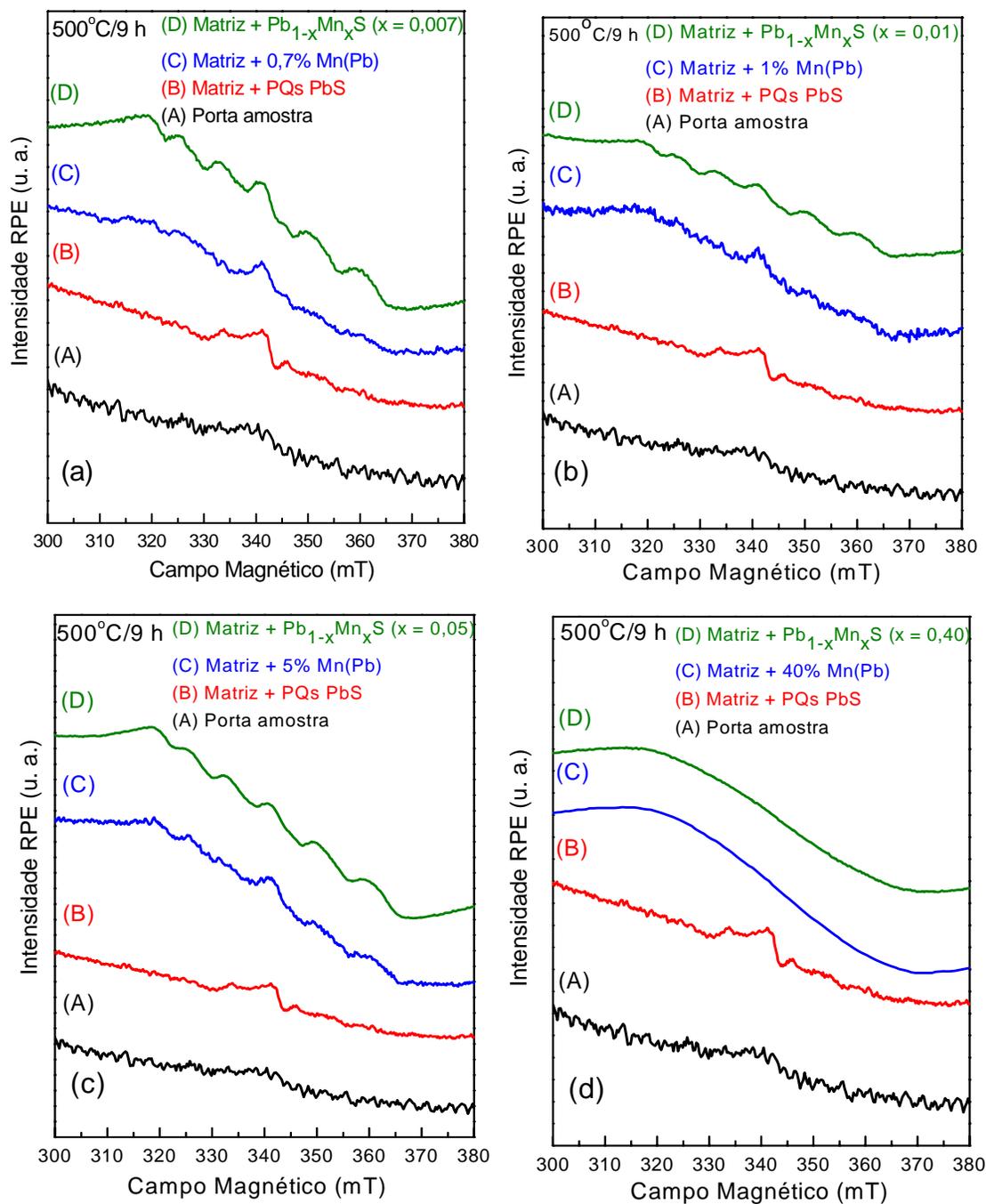


Figura 4.8 – Espectros RPE da porta amostra, de pontos quânticos de PbS e para as seguintes concentrações de Mn: (a) $x = 0,007$, (b) $x = 0,01$, (c) $x = 0,05$ e (d) $x = 0,40$.

Note que as interações hiperfinas são mais claramente observadas para as amostras com pontos quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$ ($x = 0,007; 0,01$ e $0,05$). Estas interações são devidas à interação do spin do elétron com o spin do núcleo. Para a amostra com a concentração de Mn igual a $x = 0,40$ ocorre o colapso da estrutura hiperfina, do espectro, devido a forte interação entre os átomos de Mn [ZHOU et al., 2006].

A intensidade do espectro de RPE modifica-se com o aumento do tempo de tratamento a 500°C , conforme mostrado na figura 4.9. Esse aumento da intensidade RPE se deve a uma maior incorporação de íons Mn^{2+} em pontos quânticos de PbS, que aumentam de densidade na matriz vítrea com o aumento do tempo de tratamento a 500°C , como observado pelas imagens de microscopia de força atômica e também pelo aumento da interação entre os átomos de Mn-Mn [SILVA et al., 2007(a)].

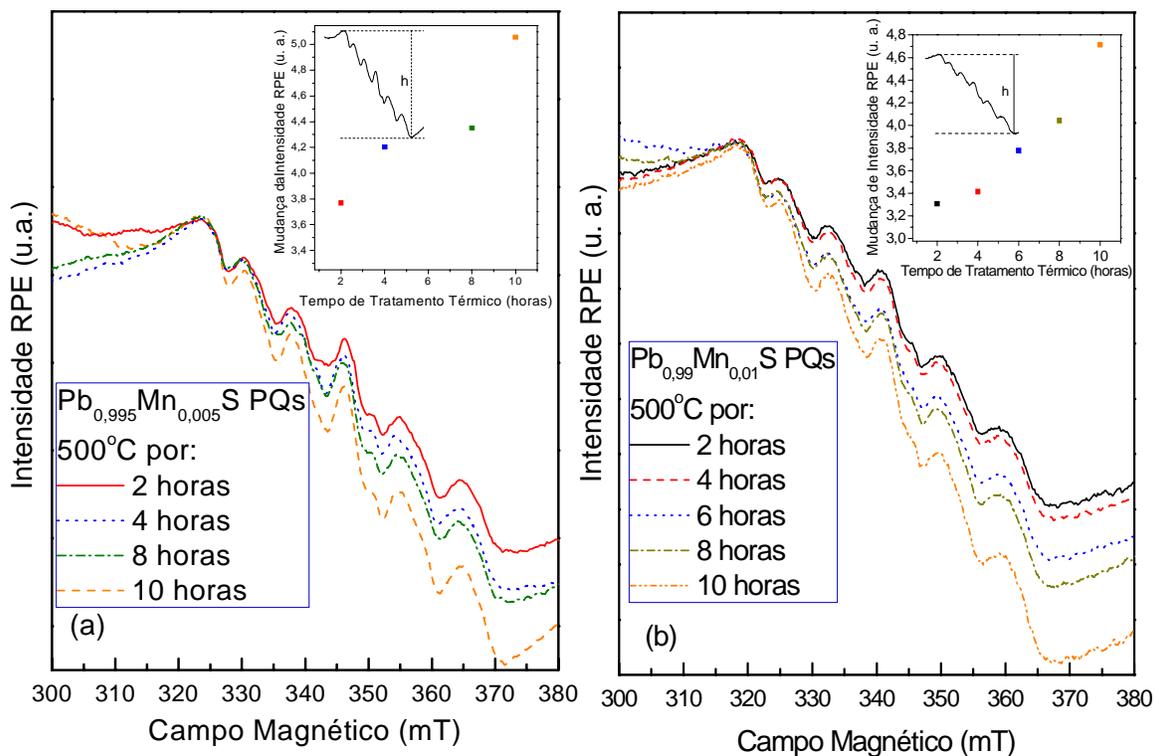


Figura 4.9 – Mudança da intensidade de RPE de pontos quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$ ($x = 0,005$ e $0,01$) com o aumento do tempo de tratamento, a 500°C .

IV.5.2– Origem dos Sinais S_I e S_{II} em Pontos Quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$

A localização de impurezas magnéticas na estrutura cristalina de pontos quânticos pode ser obtida a partir da técnica de RPE. Estudos realizados utilizando as técnicas de EXAFS [SOO et al., 1994] e RPE [KENNEDY et al., 1995] mostram que íons Mn^{2+} podem ocupar sítios de íons com valência $2+$ em nanocristais (sinal S_I), na superfície desses nanocristais (sinal S_{II}), em ambos (sinal $S_I + S_{II}$), formando clusters de Mn ou pares Mn-Mn (sinal background). A figura 4.10 mostra o sinal de RPE de íons Mn^{2+} substituindo íons Pb^{2+} em pontos quânticos de PbS.

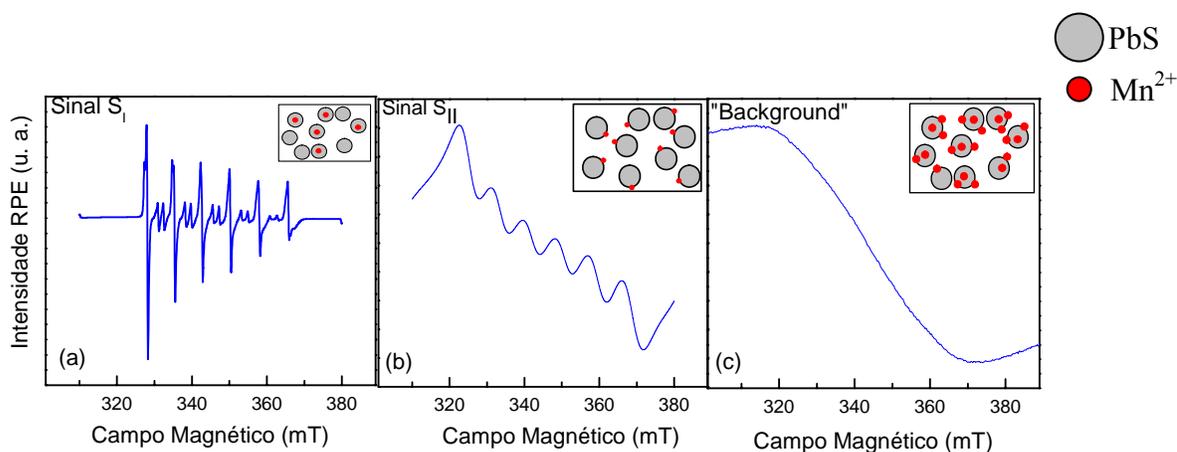


Figura 4.10 – Espectros de RPE de íons Mn^{2+} com as seguintes localizações: (a) interior de pontos quânticos de PbS, (b) na superfície de pontos quânticos de PbS e (c) sinal de background formado por clusters de Mn ou pares de Mn-Mn.

Já em pontos quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$ crescidos em matrizes vítreas, os espectros RPE são as contribuições dos sinais S_I e S_{II} . Para a simulação dos sinais S_I e S_{II} foram utilizados os programas Bruker WINEPR e SIMFONIA, sendo o sinal simulado resultante

comparado com o espectro RPE obtido para pontos quânticos de $\text{Pb}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{S}$ e mostrado na figura 4.11.

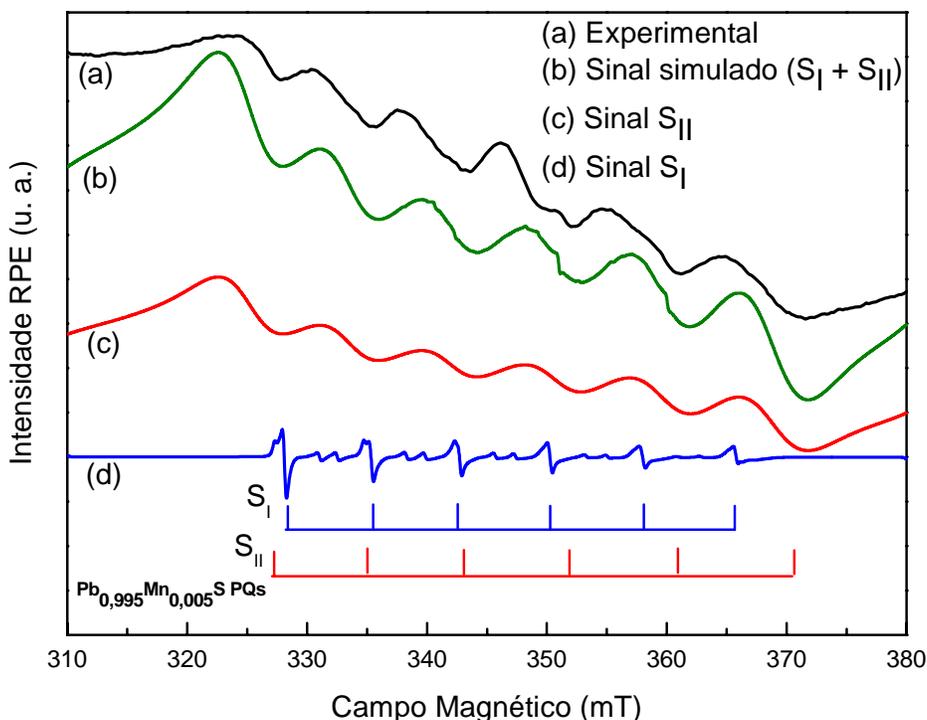


Figura 4.11 – Espectros de RPE experimental e simulados de pontos quânticos de $\text{Pb}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{S}$.

Para pontos quânticos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ crescidos em matrizes vítreas, com uma maior concentração de íons de Mn^{2+} próximos à superfície dos nanocristais, observa-se a predominância do sinal S_{II} predominante. Os valores médios obtidos para as constantes hiperfinas (A) são de $A_{\text{SI}} = 8,20$ mT e $A_{\text{SII}} = 9,37$ mT, com fator g do elétron de 2,005 [SILVA et al., 2007(a)]. Para o material bulk de $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, a constante hiperfina associada ao Mn^{2+} vale $A_{\text{SII}} = 7,18$ mT [PIFER, 1966]. A diferença entre os valores das constantes hiperfinas entre pontos quânticos e o bulk do $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ são atribuídos ao confinamento quântico dos elétrons, promovendo uma maior interação entre o spin do elétron e do núcleo de íons Mn^{2+} [JI et. al., 2003].

IV.6 – Curvas de Magnetização de Pontos Quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$

Medidas do inverso da suscetibilidade magnética (χ^{-1}) em função da temperatura (T) foram realizadas em pontos quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$, para $x = 0,003, 0,005, 0,007$ e $0,40$ e são mostrados na figura 4.12.

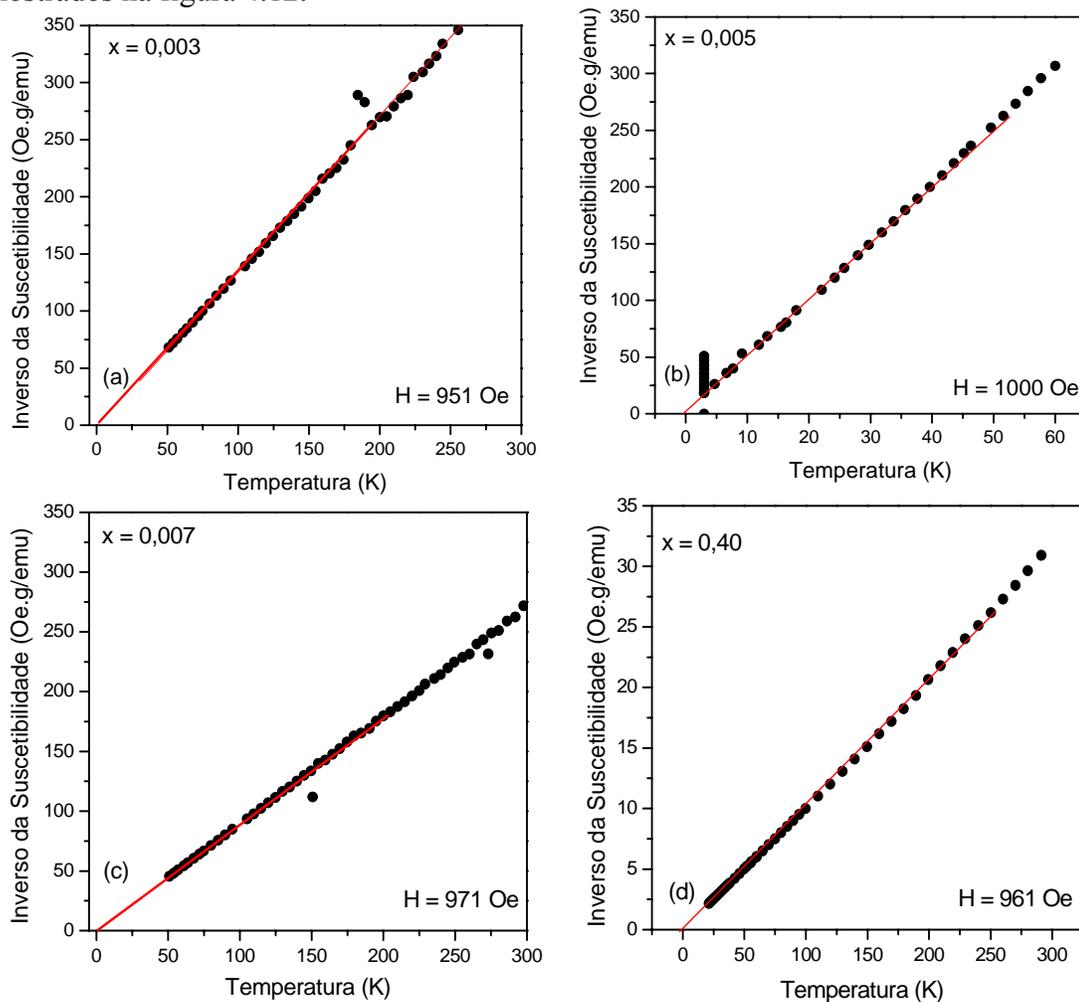


Figura 4.12 – Curvas do inverso da suscetibilidade magnética em função da temperatura de pontos quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$ ($x = (a) 0,003, (b) 0,005, (c) 0,007$ e $(d) 0,40$) medidos por SQUID.

Realizando um ajuste linear das curvas de $\chi^{-1} \times T$ observa-se que a reta toca o eixo da temperatura quando a mesma é igual à zero, dando indícios de que os pontos quânticos de PbS dopados com íons de Mn^{2+} são materiais paramagnéticos, o que difere do PbS bulk

que é um material diamagnético. Como observado nos espectros de RPE da figura 4.8 somente os íons Mn^{2+} que estão na presença de um campo cristalino irão originar um sinal de ressonância com a estrutura hiperfina típica de seis linhas, sendo que a simetria das funções de onda de átomos isolados não é a mesma quando este se encontra em um sítio cristalino em que está posicionado. Devido à simetria imposta pelo nanocristal as autofunções do Hamiltoniano com o campo cristalino são combinações lineares dos orbitais atômicos do nanocristal com os íons magnéticos. Há, em geral, uma quebra parcial da degenerescência que tem uma grande influência no comportamento paramagnético [PIRES, 1992].

Outra informação que se pode obter das curvas da figura 4.12, a partir do ajuste linear, são os valores da concentração real de íons Mn^{2+} que se incorporam em pontos quânticos de PbS. A partir da equação de Curie-Weiss (IV.6), obtém-se o valor da constante de Curie (C), sendo θ um valor de temperatura denominado de constante de Weiss, indicando o comportamento magnético da amostra: para $\theta = 0$, tem-se um comportamento paramagnético, para $\theta > 0$, tem-se um comportamento ferromagnético ou ferrimagnético e para $\theta < 0$, tem-se um comportamento antiferromagnético. A temperatura θ indica a mudança de um estado ferromagnético (ferrimagnético) ou antiferromagnético para o estado paramagnético [ASHCROFT, 1976].

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)}. \quad (\text{IV.6})$$

O número de íons Mn^{2+} que são incorporados em pontos quânticos de PbS é estimado pela equação IV.7 [GORSKA AND ANDERSON, 1988].

$$x_m = \frac{m_1 + m_3}{[(S(S+1)(g\mu_B)^2 N_A / (3K_B C)) + m_1 - m_2]}, \quad (\text{IV.7})$$

sendo m_1 , m_2 e m_3 as massas atômicas de Pb, Mn e S, respectivamente, $S = 5/2$ (spin do íon Mn^{2+}), $g = 2$ (fator giromagnético), μ_B o magneto de Bohr, N_A o número de Avogadro, K_B a constante de Boltzmann e C a constante de Curie obtida pelo ajuste linear das curvas da figura 4.12. A tabela 4.4 mostra os valores da constante de Curie (C), da concentração nominal (x) e da concentração estimada (x_m) de íons Mn^{2+} incorporados em pontos quânticos de PbS ($\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$).

Tabela 4.4 – Valores da Constante de Curie (C), da concentração nominal (x) e da concentração estimada (x_m).

Constante de Curie (C)	Concentração Nominal (x)	Concentração Estimada (x_m)
$5,94 \times 10^{-4}$	0,003	0,003
$1,01 \times 10^{-3}$	0,005	0,005
$1,08 \times 10^{-3}$	0,007	0,006
$1,30 \times 10^{-2}$	0,400	0,07

Observa-se, na tabela 4.4, que para baixas concentrações de Mn a concentração nominal é próxima da estimada. Já, para altas concentrações nominais de Mn, correspondendo a 40%, ocorre uma saturação a 7% (concentração estimada), sendo o

restante de Mn (33%) segregado fora da matriz vítrea, como observado no cadinho de alumina após a fusão da composição química.

Na figura 4.13 são mostradas as curvas de magnetização em função da temperatura e em função do campo magnético de pontos quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$, com concentração estimada de $x_m = 0,003, 0,005$ e $0,006$ e $0,07$.

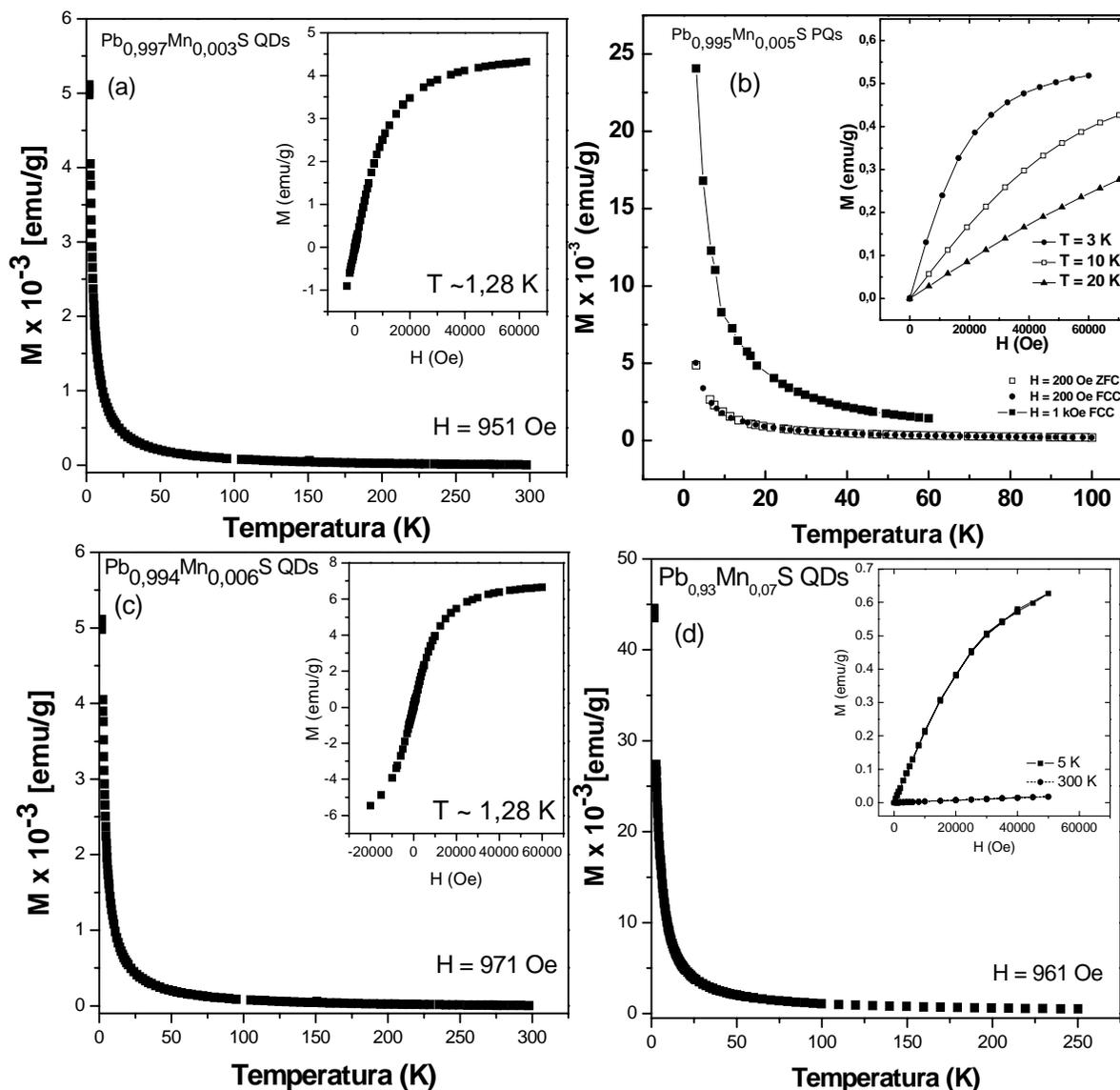


Figura 4.13 - Curvas de magnetização em função da temperatura e em função do campo magnético de pontos quânticos de (a) $Pb_{0,997}Mn_{0,003}S$, (b) $Pb_{0,995}Mn_{0,005}S$, (c) $Pb_{0,994}Mn_{0,006}S$ e (d) $Pb_{0,93}Mn_{0,07}S$.

As curvas de magnetização em função da temperatura e em função do campo magnético mostram um comportamento paramagnético de todas as amostras medidas. Com o aumento da temperatura, a tendência das curvas de histerese ($M \times H$) é de se tornarem uma reta, caracterizando o comportamento típico de materiais paramagnéticos.

IV.7 – Imagens de Microscopia de Força Atômica de Pontos Quânticos de $Pb_{1-x}Mn_xS$

As imagens de microscopia de força atômica (MFA) foram realizadas em pontos quânticos de $Pb_{0,995}Mn_{0,005}S$, para os tratamentos a $500^\circ C$ por 2, 4, 8 e 10 horas e são mostrada na figura 4.14.

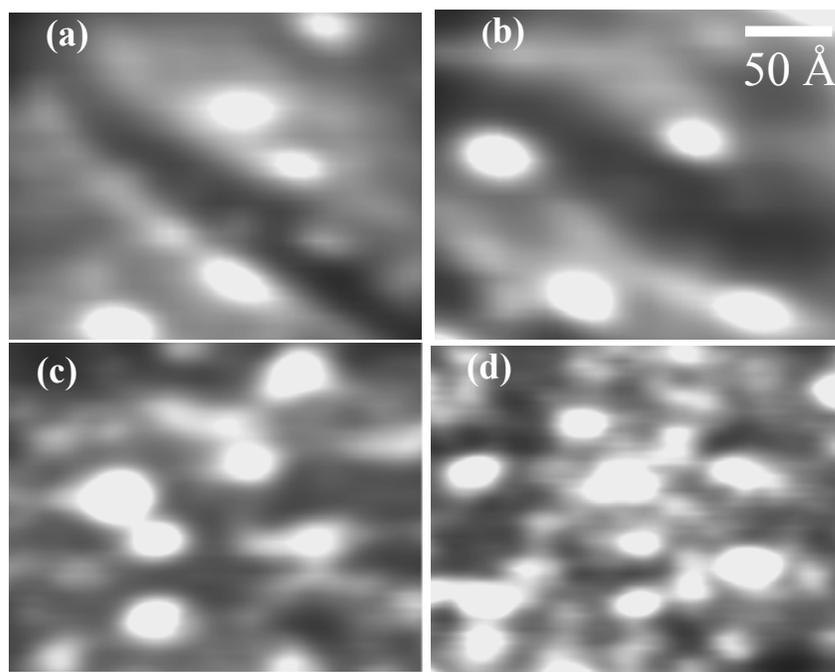


Figura 4.14 – Imagens de MFA de pontos quânticos de $Pb_{0,995}Mn_{0,005}S$, para as amostras tratadas a $500^\circ C$ por (a) 2, (b) 4, (c) 8 e (d) 10 horas.

Observa-se que com o aumento do tempo de tratamento térmico a densidade de pontos quânticos de $Pb_{0,995}Mn_{0,005}S$ aumenta, assim como o tamanho médio dos mesmos,

sendo de 42 Å (2 horas), 43 Å (4 horas), 44 Å (8 horas) e 46 Å (10 horas). O aumento da densidade de pontos quânticos de $\text{Pb}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{S}$ na matriz vítrea hospedeira resulta no aumento da intensidade dos espectros de absorção óptica da figura 4.4 (b) e para os espectros de RPE da figura 4.9 (b), que são as mesmas amostras caracterizadas por MFA.

IV.8 - Modelo de Função Envelope de Quatro Bandas ou Modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 4x4

Os compostos de sais de chumbo (PbS, PbSe e PbTe) possuem um gap direto nos quatro pontos L ao longo das direções [111] e suas equivalentes da primeira zona de Brillouin. Os modelos bem mais precisos usados para se descrever esta estrutura de bandas é o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Mitchell, Wallis e Dimmonck [KANG and WISE, 1997]. Este modelo inclui os acoplamentos entre os dois ramos, mais alto e mais baixo, nas bandas de valência e condução em perturbações até segunda ordem. O problema resultante é um modelo de quatro bandas de forma exata, incluindo o termo de interação spin-órbita. O Hamiltoniano do sistema é dado por:

$$\hat{H} = \begin{array}{cccc} \dots\dots\dots & |L_6^- \uparrow\rangle & \dots\dots\dots & |L_6^- \downarrow\rangle & \dots\dots\dots & |L_6^+ \uparrow\rangle & \dots\dots\dots & |L_6^+ \downarrow\rangle & \dots \\ \left[\begin{array}{cccc} \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_l^-} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^-} & 0 & \frac{\hbar}{m} P_l k_z & \frac{\hbar}{m} P_l (k_x - ik_y) \\ 0 & \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_l^-} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^-} & \frac{\hbar}{m} P_l (k_x + ik_y) & -\frac{\hbar}{m} P_l k_z \\ \frac{\hbar}{m} P_l k_z & \frac{\hbar}{m} P_l (k_x - ik_y) & -\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_l^+} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^+} & 0 \\ \frac{\hbar}{m} P_l (k_x + ik_y) & -\frac{\hbar}{m} P_l k_z & 0 & -\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_l^+} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^+} \end{array} \right] \end{array} \quad (\text{IV.8})$$

Neste hamiltoniano E_g representa o *gap* do material *bulk*, m é a massa do elétron livre, z é a coordenada longitudinal e x, y são as transversais à direção [111], $k_t^2 = k_x^2 + k_y^2$ é o módulo quadrado do momento transversal, P_t e P_l representam os elementos de matriz do operador momento transversal e longitudinal, calculados entre os extremos das bandas de condução e de valência, m_t^- e m_l^- representam as massas efetivas transversal e longitudinal. Os parâmetros do Hamiltoniano foram obtidos experimentalmente e são listados na tabela 4.5 [KANG and WISE, 1997]:

Tabela 4.5 – Parâmetros para o ponto L da Zona de Brillouin, para os sais PbS bulk.

Parâmetros	PbS
E_g (eV) (T = 300 K)	0,41
m / m_t^-	1,9
m / m_l^-	3,7
m / m^-	2,5
m / m_t^+	2,7
m / m_l^+	3,7
m / m^+	3,0
$2P_t^2 / m(eV)$	3,0
$2P_l^2 / m(eV)$	1,6
$2P^2 / m(eV)$	2,5

Diagonalizando este Hamiltoniano obtém-se as duas relações de dispersão para os autoestados, solução da seguinte equação [KANG and WISE, 1997]:

$$\left[\frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_t^-} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_t^-} - E(\vec{k}) \right] \left[-\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_t^+} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_t^+} + E(\vec{k}) \right] = \frac{\hbar^2}{m^2} (P_t^2 k_t^2 + P_l^2 k_z^2). \quad (\text{IV.9})$$

Devido à diferença entre os parâmetros longitudinal e transversal esta relação de dispersão é não-parabólica e anisotrópica [KANG and WISE, 1997]. Desta forma, para obter uma solução analítica, o Hamiltoniano foi separado em uma parte com simetria esférica \hat{H}_0 e em outra tratada como uma perturbação anisotrópica (\hat{V}_0).

O Hamiltoniano com simetria esférica pode ser representado por uma matriz 4x4 com a seguinte forma:

$$\hat{H}_0(\vec{k}) = \begin{bmatrix} \left(\frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^-} \right) \hat{I} & \frac{\hbar P}{m} \hat{k} \cdot \hat{\sigma} \\ \frac{\hbar P}{m} \hat{k} \cdot \hat{\sigma} & - \left(\frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^+} \right) \hat{I} \end{bmatrix}, \quad (\text{IV.10})$$

onde \hat{I} é a matriz unitária 2x2 e $\hat{\sigma}$ é a matriz de Pauli. Os parâmetros m^- , m^+ e P são definidos como:

$$3P^2 = 2P_t^2 + P_l^2, \quad 3m^- = 2/m_t^- + 1/m_l^-, \quad (\text{IV.11})$$

de tal forma que a superfície do elipsóide de energia constante seja aproximada por uma superfície esférica, minimizando os efeitos da perturbação.

Na aproximação esférica os níveis de energias não-perturbados podem ser obtidos resolvendo as equações para a função envelope, desde que a função de onda anule-se na superfície do ponto quântico de raio a (aproximação de barreira infinita). Assim, devem satisfazer às seguintes condições:

$$\hat{H}_o \left(-i \vec{\nabla} \right) \vec{F}(\vec{r}) = E \vec{F}(\vec{r}), \quad (\text{IV.12})$$

onde:

$$\vec{F}(|\vec{r}| = a) = 0 \quad (\text{IV.13})$$

Nestas equações $\vec{F}(\vec{r})$ é um autovetor com quatro componentes, cujas funções envelope definem a função de onda total $|\Psi(\vec{r})\rangle$ como:

$$|\Psi(\vec{r})\rangle = F_1(\vec{r}) |L_6^- \uparrow\rangle + F_2(\vec{r}) |L_6^- \downarrow\rangle + F_3(\vec{r}) |L_6^+ \uparrow\rangle + F_4(\vec{r}) |L_6^+ \downarrow\rangle, \quad (\text{IV.14})$$

ou mais compactamente:

$$\vec{F}(\vec{r}) = \left[F_1(\vec{r}), F_2(\vec{r}), F_3(\vec{r}), F_4(\vec{r}) \right]. \quad (\text{IV.15})$$

A solução do problema é obtida explorando as propriedades de simetria de \hat{H}_o .

Devido a simetrias espaciais, \hat{H}_o comuta tanto com o operador momento angular total

\hat{J} quanto com o operador paridade $\hat{\Pi}$, definidos como:

$$\hat{J} = \hat{L} + \frac{\hbar}{2} \hat{\Sigma}, \quad \hat{\Sigma} = \begin{bmatrix} \hat{\sigma} & 0 \\ 0 & \hat{\sigma} \end{bmatrix}, \quad (\text{IV.16})$$

$$\hat{\Pi} = \begin{bmatrix} -\hat{P} \otimes \vec{I} & 0 \\ 0 & \hat{P} \otimes \vec{I} \end{bmatrix}. \quad (\text{IV.17})$$

Na equação IV.17, \hat{P} é o operador de inversão espacial cujo efeito é $\hat{P}f(x) = f(-x) = f(x)$, para $f(x)$ par e $\hat{P}f(x) = f(-x) = -f(x)$, para $f(x)$ ímpar. O operador paridade foi construído considerando-se as paridades opostas das funções de Bloch das bandas de condução e valência, sendo a paridade resultante de $\vec{F}(\vec{r})$ a mesma da função de onda total $|\Psi(\vec{r})\rangle$. Os autovetores são representados pelos números quânticos do momento angular total \hat{J} e sua componente z (m) além da paridade π . Para um dado conjunto de números quânticos j e m , existem dois autovetores ortogonais de paridades opostas, uma vez que existem duas formas distintas de se construir uma autofunção do momento angular total, que podem ser representadas pelos estados:

$$\vec{F}_{\pi,j,m}(\vec{r}) = \begin{bmatrix} if_l(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+m+1/2}{2l+1}} Y_l^{m-1/2} \\ \sqrt{\frac{l-m+1/2}{2l+1}} Y_l^{m+1/2} \end{pmatrix} \\ f_{l+1}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l-m+3/2}{2l+3}} Y_{l+1}^{m-1/2} \\ -\sqrt{\frac{l+m+3/2}{2l+3}} Y_{l+1}^{m+1/2} \end{pmatrix} \end{bmatrix}, \quad (\text{IV.18})$$

para os valores $j = l + 1/2$ e $\pi = (-1)^{l+1}$. O outro estado é representado como:

$$\vec{F}_{\pi,j,m}(\vec{r}) = \begin{bmatrix} ig_{l+1}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l-m+3/2}{2l+3}} Y_{l+1}^{m-1/2} \\ -\sqrt{\frac{l+m+3/2}{2l+3}} Y_{l+1}^{m+1/2} \end{pmatrix} \\ g_l(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+m+1/2}{2l+1}} Y_l^{m-1/2} \\ \sqrt{\frac{l-m+1/2}{2l+1}} Y_l^{m+1/2} \end{pmatrix} \end{bmatrix}, \quad (\text{IV.19})$$

para os valores $j = (l+1) - 1/2$ e $\pi = (-1)^l$.

Nas equações acima Y_l^m representam os harmônicos esféricos para as localizações angulares, $f_l(r)$ e $g_l(r)$ são funções radiais a serem determinadas substituindo as equações IV.18 e IV.19 nos autovalores da equação IV.12. Através das equações IV.8, IV.12, IV.18 e IV.19, pode-se obter um conjunto de equações diferenciais para se determinar a solução do problema. Fazendo as substituições, obtém-se um conjunto de duas equações acopladas para as funções $f_l(r)$ e $f_{l+1}(r)$, dadas por:

$$\left\{ \frac{E_g}{2} - E - \frac{\hbar^2}{2m^-} \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \right\} f_l(r) - \frac{\hbar P}{m} \left[\frac{d}{dr} + \frac{(l+2)}{r} \right] f_{l+1}(r) = 0, \quad (\text{IV.20})$$

$$\frac{\hbar P}{m} \left[\frac{d}{dr} - \frac{l}{r} \right] f_l(r) - \left\{ \frac{E_g}{2} + E - \frac{\hbar^2}{2m^+} \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{(l+1)(l+2)}{r^2} \right] \right\} f_{l+1}(r) = 0.$$

As equações para as funções $g_l(r)$ e $g_{l+1}(r)$ são idênticas com as substituições respectivas.

As funções $f_l(r)$ e $f_{l+1}(r)$ são escritas como combinação linear das funções de Bessel esféricas $j_l(kr)$ e funções de Bessel esféricas modificadas $i_l(\lambda r)$, na seguinte forma:

$$f_l(r) = aj_l(kr) + bi_l(\lambda r), \quad (\text{IV.21})$$

$$f_{l+1}(r) = cj_{l+1}(kr) + di_{l+1}(\lambda r).$$

As constantes a , b , c , d , k e λ são determinadas a partir da equação IV.20, acrescidas com a condição de normalização e com as condições de confinamento especificadas na equação IV.13. A partir das equações IV.20 e IV.21 obtém-se as relações de dispersão para $E(k)$ e $E(\lambda)$, representadas por:

$$\left[\frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^-} - E(k) \right] \left[-\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m^+} - E(k) \right] = \frac{\hbar^2}{m^2} P^2 k^2, \quad (\text{IV.22})$$

$$\left[\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m^-} - E(\lambda) \right] \left[-\frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^+} - E(\lambda) \right] = \frac{\hbar^2}{m^2} P^2 \lambda^2. \quad (\text{IV.23})$$

Como pode-se observar a relação de dispersão aqui obtida para $E(k)$ é idêntica à obtida na equação IV.9. Substituindo $m^\pm = m_i^\pm = m_l^\pm$ e $P = P_i = P_l$ na equação IV.9, pode-se escrever $E(k)$ para os níveis de energia das bandas de condução (+) e de valência (-), representadas por:

$$E_\pm(k) = \frac{1}{2} \left[\gamma k^2 \pm \sqrt{(E_g + \alpha k^2)^2 + \beta^2 k^2} \right]. \quad (\text{IV.24})$$

Os parâmetros α , β e γ são definidos como:

$$\alpha = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m^-} + \frac{1}{m^+} \right), \quad \beta = \frac{2\hbar P}{m}, \quad \gamma = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m^-} - \frac{1}{m^+} \right). \quad (\text{IV.25})$$

Fazendo $E(k) = E(\lambda)$ para um determinado estado tem-se:

$$\lambda_\pm(k) = \sqrt{\frac{2\alpha E_g + \beta^2 + (\alpha^2 - \gamma^2)k^2 + 4\gamma E_\pm(k)}{\alpha^2 - \gamma^2}}. \quad (\text{IV.26})$$

Impondo-se a condição de contorno, representada na equação IV.13, para as funções radiais da equação IV.21, obtém-se as seguintes condições que k e λ devem satisfazer para cada um dos estados de um ponto quântico de raio a , dadas por:

$$\rho_\pm(k) j_{l+1}(ka) i_l(\lambda \pm a) - \mu_\pm(k) j_l(ka) i_{l+1}(\lambda \pm a) = 0, \quad (\text{IV.27})$$

para os estados com $j = l + 1/2$ e $\pi = (-1)^{l+1}$. De forma idêntica, os outros estados têm:

$$\rho_{\pm}(k)j_l(ka)i_{l+1}(\lambda \pm a) - \mu_{\pm}(k)j_{l+1}(ka)i_l(\lambda \pm a) = 0, \quad (\text{IV.28})$$

para $j = (l + 1) - 1/2$ e $\pi = (-1)^l$.

As funções $\rho_{\pm}(k)$ e $\mu_{\pm}(k)$ são definidas como:

$$\rho_{\pm}(k) = [E_g + (a + \gamma)k^2 - 2E_{\pm}(k)]/(\beta k) \quad (\text{IV.29})$$

e

$$\mu_{\pm}(k) = [E_g - (a + \gamma)\lambda_{\pm}(k)^2 - 2E_{\pm}(k)]/(\beta \lambda_{\pm}(k)). \quad (\text{IV.30})$$

Com as equações IV.24 a IV.30 pode-se determinar as auto-energias de pontos quânticos de PbS na ausência da perturbação anisotrópica. Por causa da simetria esférica as energias não-perturbadas dependem somente do momento angular total \hat{J} e da paridade π . As energias calculadas em função do diâmetro de pontos quânticos de PbS, para valores até $j = 5/2$ é mostrada na figura 4.15.

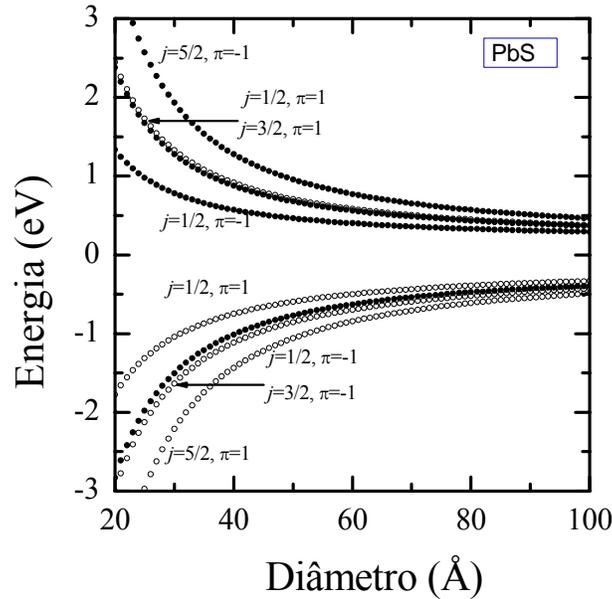


Figura 4.21 – Níveis de energia não-perturbados para a banda de condução e de valência de pontos quânticos de PbS em função do diâmetro.

As regras de seleção para as transições ópticas interbandas e para uma dada polarização \vec{e} são determinadas pelo elemento de matriz:

$$M_{c,v} = \left\langle \psi_c(\vec{r}) \left| \vec{e} \cdot \vec{p} \right| \psi_v(\vec{r}) \right\rangle, \quad (\text{IV.31})$$

onde $\left| \psi_c(\vec{r}) \right\rangle$ e $\left| \psi_v(\vec{r}) \right\rangle$ as funções de onda totais para as bandas de condução e de valência de um ponto quântico esférico, respectivamente. Devido às simetrias dos estados, as regras de seleção para as transições permitidas entre dois estados com números quânticos j , m e π devem satisfazer às seguintes condições:

$$\Delta j, = \pm 1, \quad \Delta m = \pm 1 \quad \text{e} \quad \pi_c \pi_v = -1. \quad (\text{IV.32})$$

A figura 4.16 mostra as energias de transições interbandas permitidas, segundo as regras de seleção, para os estados fundamentais dos portadores em pontos quânticos de PbS.

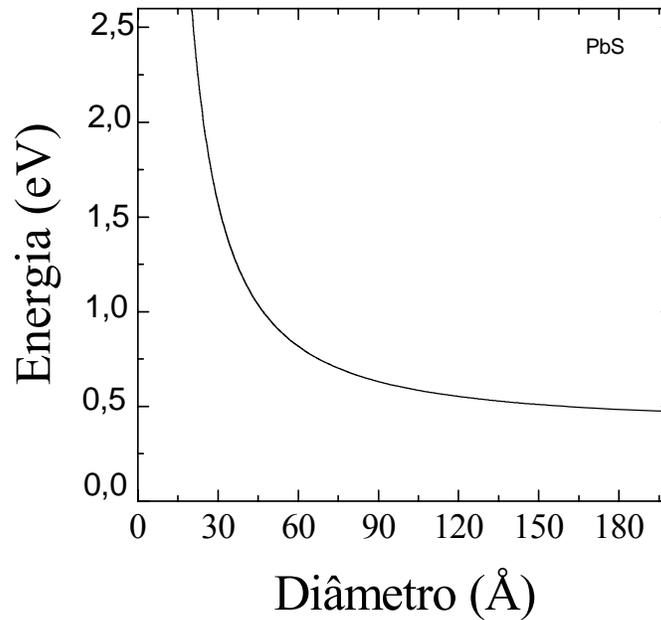


Figura 4.16 – Energia de transição interbandas em função do diâmetro de pontos quânticos de PbS para as transições permitidas do estado fundamental.

Para o modelo descrito acima não se levou em consideração a anisotropia das massas (quociente entre as massas longitudinal e transversal) dos materiais. Estudos teóricos levando em consideração esta anisotropia [TUDURY et. al., 2000] mostram que os resultados obtidos para o PbS são bem aproximados aos resultados que levam em consideração anisotropia das massas. Já para o PbSe, por apresentar uma anisotropia maior, a diferença dos resultados é perceptível, mas também com valores aproximados levando em consideração os cálculos com massas isotrópicas. Para o PbTe, essa aproximação não pode ser considerada, uma vez que o quociente entre as massas longitudinal e transversal é aproximadamente igual a 10. Para o PbS e PbSe, esse quociente não é maior do que 3. Outra consideração que pode ser feita refere-se às condições de contorno do sistema. A comparação feita do tamanho médio de pontos quânticos, obtidos por técnicas de microscopia, mostra um erro em torno de 3 Å para pontos quânticos com dimensões de 30 Å (raio típico dos pontos quânticos estudados), o que pode resultar em uma diferença em torno de 100 meV na energia de transição calculada. No que se referem ao valor da barreira de potencial, as condições de contorno usadas (barreira infinita) não permitem a penetração da função de onda para fora do material. Em poços quânticos essa penetração é permitida e levada em conta. Acredita-se que em pontos quânticos crescidos em vidros a aproximação da barreira infinita seja bastante adequada, pelo fato do vidro ser um material amorfo, tornando a penetração da função de onda reduzida, e pelas barreiras de potencial do semiconductor–vidro serem bem mais altas do que entre dois semicondutores típicos (aproximadamente 4 eV) [TUDURY, 2001].

Como visto nos resultados experimentais obtidos, as propriedades ópticas e magnéticas de pontos quânticos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ são diferentes dos de PbS. Já o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$

4 x 4 pode ser aplicado tanto para pontos quânticos de PbS quanto para $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, devido a concentração de íons Mn^{2+} incorporados em pontos quânticos de PbS ser muito pequena, não modificando de forma significativa as suas propriedades estruturais. A tabela 4.6 mostra a comparação dos dados obtidos pelo método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 4 x 4 com as imagens de microscopia de força atômica de pontos quânticos $\text{Pb}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{S}$.

Tabela 4.6 – Comparação do tamanho médio de pontos quânticos de $\text{Pb}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{S}$ obtidos pelo método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 4 x 4 e por microscopia de força atômica.

Tempo de tratamento a 500°C	Posição do pico AO	Método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 4x4	Microscopia de Força Atômica
2 horas	1,085 eV	42,3 Å	42 Å
4 horas	1,072 eV	43,6 Å	43 Å
8 horas	1,070 eV	43,7 Å	44 Å
10 horas	1,065 eV	43,9 Å	46 Å

A partir da posição dos picos de absorção óptica (AO) estima-se o valor médio do tamanho de pontos quânticos de $\text{Pb}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{S}$, sendo, os resultados teóricos bem aproximado dos resultados obtidos experimentalmente por microscopia de força atômica.

Capítulo V

V. 1 - Conclusões

Neste trabalho, sintetizou-se e caracterizou-se vidros contendo pontos quânticos de PbS e $Pb_{1-x}Mn_xS$. As referidas amostras foram caracterizadas por absorção óptica, ressonância paramagnética eletrônica, magnetização e microscopia de força atômica.

Os espectros de absorção óptica são importantes para acompanhar a cinética de crescimento dos pontos quânticos, como também a sua dispersão em tamanhos com base na largura à meia altura dos picos de absorção. Conclui-se, através das observações feitas dos espectros de absorção óptica de pontos quânticos tanto de PbS quanto de $Pb_{1-x}Mn_xS$, que a matriz vítrea hospedeira favoreceu a formação de ambos, formando bandas de absorção bem definidas. Em pontos quânticos de PbS observa-se o deslocamento das bandas de absorção para comprimentos de ondas maiores (energias menores), que é devido ao aumento de tamanho dos mesmos. Para a matriz vítrea dopada com Mn e S, cresceram tanto pontos quânticos de PbS quanto $Pb_{1-x}Mn_xS$, com a formação de duas bandas de absorção, sendo que, com o aumento da concentração de Mn, a banda de maior energia desloca-se para o azul (“blue shift”).

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica dão indícios da incorporação de íons de Mn^{2+} em pontos quânticos de PbS, com o aparecimento de 6 linhas hiperfinas correspondentes às transições eletrônicas $+\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$. A quebra da degenerescência em íons de Mn^{2+} somente é possível na presença de um campo cristalino, que nesse caso é proporcionado pelos nanocristais de PbS, não sendo observadas interações hiperfinas quando esses íons são dopados somente na matriz vítrea hospedeira. A incorporação de íons de Mn^{2+} pode-se dar tanto no interior de nanocristais (sinal S_I) quanto próximo à superfície dos mesmos (sinal S_{II}). Em nanocristais de PbS é observada a combinação dos dois sinais ($S_I + S_{II}$) de íons de Mn^{2+} , sendo o sinal S_{II} o que mais prevalece. Para altas concentrações de Mn observa-se o colapso das interações hiperfinas, que se deve à formação de clusters de Mn ou a interações de Mn-Mn.

As medidas de magnetização e suscetibilidade magnética são importantes para identificar as propriedades magnéticas dos materiais. As curvas de magnetização em

função da temperatura e em função do campo magnético, mostram que o comportamento de pontos quânticos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ é paramagnético. As curvas de inverso da suscetibilidade em função da temperatura formam uma reta que toca em θ (constante de Weiss) igual à zero obedecendo à lei de Curie e dando indícios do comportamento paramagnético desses pontos quânticos. Outra informação obtida a partir dessas curvas é a concentração real de Mn que é incorporada em pontos quânticos de PbS. Para baixas concentrações, os íons de Mn^{2+} são praticamente incorporados em nanocristais de PbS. Já para altas concentrações parte desses íons parte são incorporadas em nanocristais e outra parte é segregada fora da matriz hospedeira.

As imagens de microscopia de força atômica obtidas para pontos quânticos de $\text{Pb}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{S}$ mostram o aumento, tanto do tamanho médio quanto da densidade, quando submetidos a tempos crescentes de tratamentos a 500°C . Esse fato pode ser observado com o aumento da intensidade, tanto da absorção óptica quanto do sinal de RPE de pontos quânticos de $\text{Pb}_{0,995}\text{Mn}_{0,005}\text{S}$ crescidos em matrizes vítreas.

O modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 4X4 mostrou-se eficaz para o estudo dos cálculos de energia em pontos quânticos de PbS, em que obteve-se a energia correspondente às posições de máximos das bandas de absorção obtidas experimentalmente, estimando-se, desta forma, o tamanho médio dos pontos quânticos. Os valores calculados pelo modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 4X4, para nanocristais de $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, são aproximadamente iguais aos observados através das imagens de MFA.

V.2 – Sugestões para Futuros Trabalhos

A) Sintetizar novas amostras vítreas e soluções coloidais, para crescer nanocristais de $Pb_{1-x}Mn_xS$, $Pb_{1-x}Mn_xSe$, $Pb_{1-x}Co_xS$ e $Pb_{1-x}Co_xSe$, caracterizando-os pelas técnicas experimentais:

A.1) Absorção Óptica (AO);

A.2) Fotoluminescência (PL);

A.3) Magneto-Fotoluminescência (MPL);

A.4) Fotoluminescência por Excitação (PLE), para resolver as bandas de AO e PL;

A.5) Ressonância Paramagnética Eletrônica;

A.6) Magnetização e Suscetibilidade Magnética;

A.7) Microscopia de Força Atômica (MFA), para averiguar a formação e distribuição espacial e de tamanhos de nanocristais na matriz vítrea;

A.8) Microscopia de Transmissão Eletrônica (MTE), para determinar o tamanho de nanocristais;

A.9) Raman, para certificar-se, quanto ao tipo e composição dos nanocristais;

A.10) Difração de Raios X, para estimar o tamanho médio de nanocristais e sua cinética de crescimento.

B) Dopar nanocristais de PbS e PbSe com íons de terras raras, para estudar transferência de energia.

C) Utilizar o Método de Elementos Finitos, juntamente com o Método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 4X4, para efetuar cálculos de estrutura eletrônica de nanocristais, utilizando imagens reais, obtidas por MFA e MTE, dessas nanoestruturas que têm forma e tamanhos bem definidos.

Referências Bibliográficas

ALTSHULER, S.A and KOZIREV, B. M. ; Electron Paramagnetic Resonance. Academic, New York, 1964.

ANDERSEN, O. K.; Physical Review B 1975, 12, 3060.

ARCHER, P. I, SANTANGELO, S. A., GAMELIN, D. R.; Nano Letters 2007, 7, 1037.

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

ASHCROFT N. W, MERMIN N. D., Solid State Physics, HRW International Editions 1976.

BACHER G., SCHÖMIG H., SCHEIBNER M., FORCHEL A., MAKSIMOV A. A., CHERNENKO A. V., DOROZHKIN P. S., KULAKOVSKII V. D., KENNEDY T., REINECKE T. L.; Physica E 2005, 26, 37.

BÁNYAI L., KOCH S. W., Semiconductor Quantum Dots, World Scientific, 1993.

BASTARD G., Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures, Les éditions de Physique 1992.

BECKER R.; DÖRING W., Ann. Phys., 1935, 24, 719.

BEERMAN P. A. G.; Synthesis and spectroscopic characterization of manganese doped zinc sulfide quantum dots nanocrystals, Tese de doutorado do departamento de Química da Universidade Western Michigan, 2005.

BINNING G., ROHRER H., GERBER Ch., WEIBEL E.; Phys. Rev. Lett. 1982, 49, 57.

BRUCHEZ M., MORONNE M., GIN P., WEISS S., ALIVISATOS A. P.; *Science* 1998, 281, 2013.

CHIQUITO A. J.; *Rev. Bras. de Ensino de Física*. 2001, 23, 159.

COHEN-TANNOUDJI C., DIU B. et al.; *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons, 1977.

DALVEN R.; in *Solid State Physics*, Vol. 28, Eds. Academic, New York, 1973, 179.

DANTAS N. O., FANYAO QU, SILVA R. S, MORAIS P. C.; *J. Phys. Chem. B.*, 2002 (a), 106, 7453.

DE LA TORRE J. et al.; *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures* 2003, 16, 326.

DUARTE E. L.; *Estudo de Fases Termotrópicas por Microscopia Óptica, Medidas de Densidade, Entálpicas e Espalhamento de Raios-X*, Dissertação de mestrado do Instituto de Física da USP/São Paulo, 2000.

EFROS A. L., EFROS A. L.; *Sov. Phys. Semicond.* 1982, 16, 772.

ERWIN S. E., ZUL., MICHAEL I. HAFTEL M. I., EFROS A. L, KENNEDY T. A., NORRIS D. J.; *Nature* 2005, 436, 91.

FEYNMAN R. P.; *Journal of Microelectromechanical Systems*, 1992, 1, 60.

FIGLIORE A., CHEN J.X., ILEGEMS M.; *Appl. Phys. Lett.* 2002, 81, 1756.

FURDYNA J. K.; *J. Appl. Phys.* 1988, 64, R29.

GORSKA M. AND ANDERSON J. R.; *Physical Review B* 1988, 38, 9120.

HANIF K. M., MEULENBERG R. W., STROUSE G. F.; J. AM. CHEM. SOC. 2002, 124, 11495.

HARRISON M. T., KERSHAW S. V., BURT M. G., ROGACH A. L., KORNOWSKI A., EYCHMÜLLER A., WELLER H.; Pure Appl. Chem., 2000, 72, 295.

HATAMI F., MASSELINK W. T., SCHROTTKE L.; Appl. Phys. Lett. 2001, 78, 2163.

HENS Z., VANMAEKELBERGH D., STOFFELS E. J. A. J., KEMPEN H.; Phys. Rev. Lett. 2002, 88, 236803.

JACKSON J. D., Classical electrodynamics, J. Wiley Editions, 3^o ed. 1999.

JIANG J., TSAO S., O'SULLIVAN T., ZHANG W., LIM H., SILLS T., MI K., RAZEGHI M., BROWN G. J., TIDROW M. Z.; Appl. Phys. Lett. 2004, 84, 2166.

JIAN W. B., FANG J. JI T., HE J.; Appl. Phys. Lett. 2003, 83, 3377.

JI T., JIAN W. B., FANG J.; J. AM. CHEM. SOC. 2003, 125, 8448.

KANE E. O.; Phys. Rev. B 1971, 4, 1910.

KANG I., WISE F. W.; J. Opt. Soc. Am. B 1997, 14, 1632.

KEFFER C., HAYES T. M., BIENENSTOCK A.; Phys. Rev. Lett., 1968, 21, 1676.

KEFFER C., HAYES T. M., BIENENSTOCK A.; Phys. Rev. B, 1970, 2, 1966.

KELLERMANN G.; Nanoagregados em matrizes vítreas, Tese de Doutorado em Física – Unicamp, 2003.

KENNEDY T. A., GLASER E. R., KLEIN P. B., BHARGAVA R. N.; Review B 1995, 52, 14356.

KLIMOV V. I.; Los Alamos Science 2003, 28, 214.

LIU X. AND FURDYNA J. K.; J. Phys.: Condens. Matter 2006, 18, R245.

LUTTINGER J. M., KOHN W.; Phys. Rev. 1955, 97, 869.

MIAO M. S., LAMBRECHT W. R. L.; Physical Review B 2003, 68, 125204.

MOON Yong-Tae et al.; Appl. Phys. Lett. 2001, 79, 599.

NORTON D. P., OVERBERG M. E., PEARTONS. J., PRUESSNER K.; App. Phys. Lett. 2003, 83, 5488.

NOVAK, M. A., SYMKO, O. G., ZHS, D. J.; J. of Appl. Phys. 1985, 57, 3418.

OHNO H.; Science 1998, 281, 591.

OLIVEIRA C. R. M., Estudo de confinamento quântico em semicondutores II-VI: Poços quânticos e Pontos quânticos, Tese de Doutorado em Física – Unicamp/Campinas 1995.

PRADO S. J., TRALLERO-GINER C., ALCALDE A. M., LOPEZ-RICHARD V., MARQUES G. E.; Phys. Rev. B 2003, 68, 235327.

PIRES M. A.; Ressonância Paramagnética Eletrônica de Impurezas Mn^{2+} , Cu^{2+} e Er^{3+} , em Monocristais de $AlCl_3$ e em compostos de grafite intercalado, Tese de doutorado do Instituto de Física da UNICAMP/Campinas, 1992.

PIFER J. H.; Physical Review 1966, 157, 272.

QI J., XIONG G., XU X.; Journal of Luminescence 1990, 45, 292.

QIAO B., RUDA H. E., WANG J.; J. Appl. Phys. 2002, 91, 2524.

REZENDE S. M.; A Física de materiais e dispositivos eletrônicos, Editora da Universidade Federal de Pernambuco, 1996.

RODRIGUES D. H., ALCALDE A.M., DANTAS N. O.; J. of Non-Crystalline Solids 2006, 352, 3540.

ROJAS R. F. C.; Fabricação e Caracterização de Vidros Dopados com Quantum Dots de PbTe, Tese de Doutorado em Física – UNICAMP/Campinas, 1998.

SAPEGA V. F., MORENO M., RAMSTEINER M., DA WERITZ L., PLOOG K.; Physical Review B Phys. Rev. B 2002, 66, 075217.

SCHALLER R. D., KLIMOV V. I.; Phys. Rev. Lett. 2004, 92, 186601.

SOO Y. L., MING Z. H., HUANG S. W., KAO Y. H., BHARGAVA R. N., GALLAGHER D.; Physical. Review B 1994, 50, 7602.

SILVA R. S, MORAIS P. C., ALCALDE A. M., FANYAO QU, MONTE A. F. G, DANTAS N. O.; Journal of Non-Crystalline Solids 2006(a), 352, 3522.

SILVA R. S, MONTE A. F. G, MORAIS P. C., ALCALDE A. M., FANYAO QU, DANTAS N. O.; Brazilian Journal of Physics 2006(b), . 36 (2A), 394.

SILVA R. S, MORAIS P. C., FANYAO QU, ALCALDE A. M., DANTAS N. O., Sullasi, H. S. L.; Applied Physics Letters 2007 (a), 90, 253114.

SILVA R. S, MORAIS P. C., Sullasi, H. S. L., Ayta, W. E. F., FANYAO QU, ALCALDE A. M., DANTAS N. O.; IEEE Transactions on Magnetics 2007 (b), 43, 3124.

TUDURY G. E.; Medidas de propriedades não lineares resolvidas no tempo em vidros dopados com pontos quânticos semicondutores, Tese de Doutorado em Física – Unicamp/Campinas, 2001.

TUDURY G. E., MARQUEZINI M. V., FERREIRA L. G., BARBOSA L. C., CÉSAR C. L.; Phys. Rev. B 2000, 62, 7357.

VOLMER M.; WEBER A., Z. Phys. Chem., 1925, 119, 277.

WEI S, YAN W., SUN Z., LIU Q., ZHONG W., ZHANG X, H., WU Z.; AIP Conference Proceedings - February 2, 2007, 882, 378.

WEI SU- HUI, ZUNGER A.; Phys. Rev. B 1997, 55, 13605.

WERTZ J. E AND BOLTON J. R, Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications. McGraw-Hill, New York, 1972.

WISE F.; Acc. Chem. Res. 2000, 33, 773.

WISE F.; OE Magazine, October 2002, 24.

WOLF S. A., AWSCHALOM D. D., BUHRMAN R. A., DAUGHTON J. M., MOLNÁR S. von, ROUKES M. L., CHITCHELKANOVA A. Y., TREGGER D. M.; Science 2001, 294, 1488.

WU WEI-YU, SCHULMAN J. N., HSU T. Y., EFRON U.; Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 710.

YOFFE, A. D.; Advances in Physics 1993, 42, 173.

ZARZYCKI J.; Glasses and vitreous state, Cambridge University Press, 1991.

ZHOU H., HOLMANN D. M., ALVES H. R., MEYER B. K.; Journal of Applied Physics 2006, 99, 103502.

<http://www.almaden.ibm.com>

www.cienciahoje.uol.com.br

Synthesis process controlled magnetic properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ nanocrystals

R. S. Silva and P. C. Morais

Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, Brasília DF 70910-919, Brazil

Fanyao Qu,^{a)} A. M. Alcalde, and N. O. Dantas

Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Física, Uberlândia MG 38400-902, Brazil

H. S. L. Sullasi

Universidade de São Paulo, Instituto de Física, São Paulo SP 05508-090, Brazil and Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP), Praça cel. Fernando Prestes, 30, São Paulo SP 01124-060, Brazil

(Received 27 March 2007; accepted 10 May 2007; published online 22 June 2007)

Mn-doped PbS nanocrystals (NCs) in an oxide glass matrix have been synthesized by the fusion method. Two kinds of Mn^{2+} sites, located inside and on the surface of NCs, are observed by electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy in the X band and at room temperature. The proportion of their contribution to the hyperfine structure in the EPR spectrum depends strongly on thermal annealing time. The authors illustrate how thermal annealing process manifests itself in engineering the magnetic properties of NCs. © 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2746076]

With the development of magnetic nanostructures, such as diluted magnetic semiconductor (DMS) quantum dots, the control of spin-related phenomena on a nanoscale becomes possible.¹ The ability to incorporate a few magnetic Mn^{2+} ions into a controlled environment, such as nanocrystals (NCs), would make an important breakthrough in spintronic devices because it allows one to control, manipulate, and detect individual spins, which plays a crucial role in spintronics and quantum information processing.^{2,3} As is well known, many of the physical properties of nanometer-sized DMS crystallites differ from those of the bulk crystals due to the surface effects and quantum confinement of the electronic states.⁴ For instance, the magnetic properties of DMS NCs are markedly enhanced compared to those observed in the bulk phase.⁵⁻⁷ Because of the fascinating properties of DMS NCs, they demonstrate a variety of potential applications. Most applications require wide control of magneto-optical properties, which demand precise engineering of the structural and chemical properties of the NCs. Unfortunately, the controlled growth of DMS NCs is a formidable task even for the most sophisticated techniques such as molecular beam epitaxy. Therefore, developing an alternative technique which allows one to synthesize DMS NCs in a controlled way is in great demand. In this letter, we demonstrate the possibility of tailoring magnetic properties of DMS NCs embedded in glass matrix using thermal annealing.

$\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ NCs embedded in an oxide glass matrix were synthesized by the fusion method. The synthesis process proceeds as follows. First, the Mn-doped $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{+S}$ (wt) powder was melted in an alumina crucible at 1200 °C for 30 min. Then, it was cooled down to room temperature. After that, thermal annealing treatment proceeded at 500 °C. Finally, spherically shaped $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ NCs were formed in the glass matrix.⁸ In order to study the effects of the synthetic process on the magnetic properties of DMS NCs, four $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ samples with $x=0.5\%$ denominated MnG_1 , MnG_2 , MnG_3 ,

and MnG_4 , have been synthesized under different thermal treatments, with annealing times of 2, 4, 8, and 10 h, respectively. Atomic force microscopy was used to analyze the shape morphology and the size dispersion of the $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ NCs.⁸ We found spherical NCs with average diameters (size dispersion of about 6%) of 4.6, 4.7, 4.8, and 4.9 nm in samples MnG_1 , MnG_2 , MnG_3 , and MnG_4 , respectively. The electronic states and local structures of Mn^{2+} ions have been examined by EPR spectroscopy in the 9.5 GHz (X band) and at room temperature.

Thermal treatment process changes the magnetic properties of DMS NCs. Figure 1 shows the EPR spectra of MnG_1 , MnG_2 , MnG_3 , and MnG_4 . It is noted that each EPR spectrum is composed of two components: the first component located on the higher magnetic field side exhibits two sets of sextets superimposed on a broad background, the sextets being attributed to hyperfine interaction between d electrons and the Mn^{2+} ions located at different sites of NCs. The first well resolved sextet is originated from Mn^{2+} ions predominantly present on the NC surface at sites of lower crystal

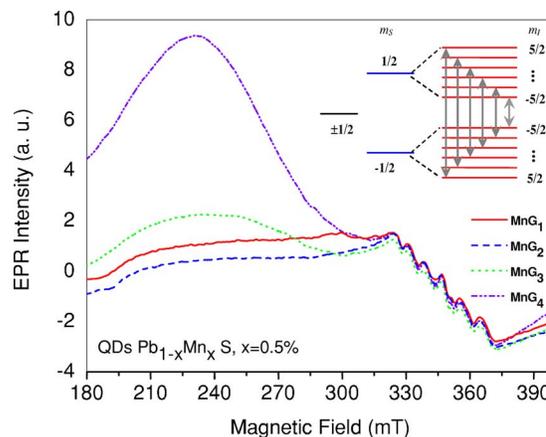


FIG. 1. (Color online) EPR spectra of $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ nanocrystals with $x=0.5\%$ annealed by 2 (MnG_1), 4 (MnG_2), 8 (MnG_3), and 10 (MnG_4) h, measured in the X band and at room temperature. Inset illustrates diagram of the energy spectrum and allowed hyperfine transitions.

^{a)}Electronic mail: fanyao@ufu.br

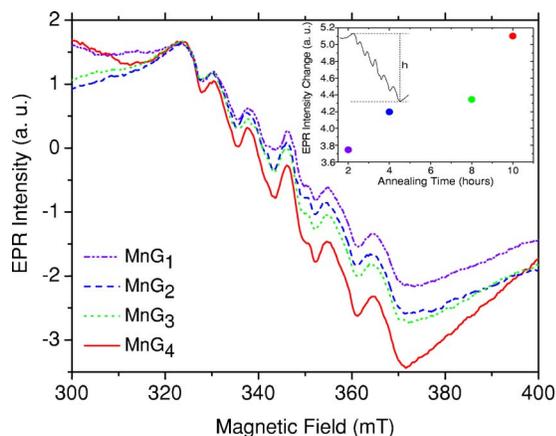


FIG. 2. (Color online) Enlarged hyperfine structure of $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ nanocrystals with $x=0.5\%$ used in Fig. 1. Inset shows the evolution of the EPR intensity change (h) as a function of the annealing time.

field symmetry, whereas the second sextet is stemmed from Mn^{2+} sites in the host NC lattice. The broad component of the EPR spectra, located on the lower magnetic field side, is attributed to Mn–Mn interactions.

Figure 2 illustrates the evolution of the hyperfine structure as a function of the thermal annealing time. It is noted that the longer the annealing time, the better resolved the hyperfine structure appears. Moreover, for the sample under the longer thermal treatment, such as MnG_4 the six EPR lines that stemmed from the Mn^{2+} ions located on the NC surface dominate the EPR signal. We also found that with increasing annealing time, the overall background becomes stronger while the EPR intensity change (h) is enhanced, as shown in the inset of Fig. 2. In addition, for the sample MnG_4 , the EPR broad peak turns out to be very intense while dominating the spectrum.

To understand the underlying physics we have performed EPR spectral simulation using time-dependent perturbation theory. The energy levels of a DMS NC with incorporated Mn^{2+} ion ($I=5/2$ and $S=5/2$) are determined by spin Hamiltonian $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}_z$, where $\hat{H}_0=D[S_z^2 - S(S+1)/3]+E(S_x^2 - S_y^2)+Q[I_z^2 - I(I+1)/3]+P(I_x^2 - I_y^2)+\hat{S}\cdot\mathbf{A}\cdot\hat{I}$ and $\hat{H}_z=(\mu_e\hat{S}+g_e\mu_N\hat{I})\cdot\mathbf{B}$. μ_e (g_e) and μ_N (g_N) are Bohr magnetons (g -factor tensor) of the electron and nucleus, respectively. \hat{H}_0 represents all field-independent terms responsible for the zero-field splitting. The first and second terms in \hat{H}_0 stand for the spin-spin interaction between electrons, whereas the third and fourth terms describe nucleus-nucleus spin interaction. For $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ NCs the constants P and Q are quite small, which can be safely neglected. The last term represents the hyperfine interaction between electron (S) and nuclear (I) spins, where A is the interaction constant. \hat{H}_z describes the Zeeman interactions of the electron and nuclear spins with the external magnetic field \mathbf{B} . Time-dependent perturbation Hamiltonian \hat{H}_1 is a linear function of the microwave field \mathbf{B}_M as $\hat{H}_1=B_M U^T \mu$. Here U is the unitary vector along the orientation of \mathbf{B}_M defined by the Euler angles ϕ and θ as $U^T=(\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta)$. The spin magnetic moments $\mu^T=(\mu_x, \mu_y, \mu_z)$ is given by $(\mu_e\mathbf{S}g_e - \mu_N\mathbf{I}g_N)$. The transition rates $W_{i\rightarrow f}$ from spin states i to j depend on the strength and orientation of the microwave field \mathbf{B}_M . In standard cw EPR experiments, \mathbf{B}_M is perpen-

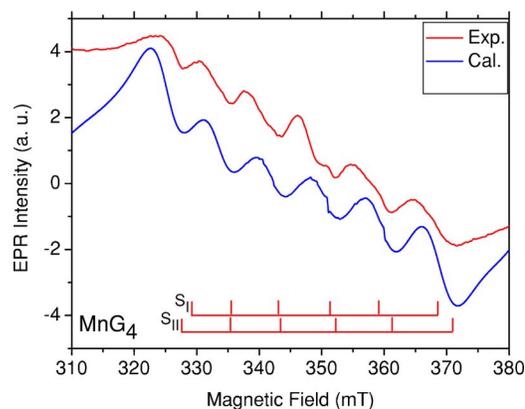


FIG. 3. (Color online) EPR spectra of MnG_4 measured in the X band and at room temperature (red solid line) and the computed EPR spectra (blue solid line) obtained by a summation of two spectra with $A=(8.12, 8.12, 8.38)$ (mT) and $(9.22, 9.22, 9.68)$ (mT), corresponding to Mn^{2+} sites inside (labeled as S_I) and on the surfaces (labeled as S_{II}) of NCs, for a system with $S=5/2$, $I=5/2$, $D=25$ mT, $E=1$ mT, and $g=(2.005, 2.005, 2.006)$.

dicular to the static field \mathbf{B} , i.e., parallels to the x axis of the laboratory frame. Then $W_{i\rightarrow f}=B_M^2|\langle f|\mu_x|i\rangle|^2$ and the EPR spectra $I_{i,f}^{(\text{EPR})}$ are governed by $I_{i,f}^{(\text{EPR})}=W_{i\rightarrow f}\xi_{i,f}\zeta_{i,f}$, where $\zeta_{i,f}$ is the frequency-field conversion factor and $\xi_{i,f}$ is the polarization factor, which is proportional to the population difference between two involved states. After some algebra one finds that the allowed transitions obey the following selection rule: $\Delta m_S=\pm 1$, $\Delta m_I=0$ or $\Delta m_S=0$, $\Delta m_I=0, \pm 1$, where m_S (m_I) stands for the projection of the spin S (I) and Δm_k represents differences of m_k between two transition involved states, $k=S$ or I . For most systems, under experimental conditions, only a small fraction of all allowed transitions are observable in an EPR spectrum. For a nanocrystal with low manganese concentration, for example, only transitions associated with $\Delta m_S=\pm 1$ and $\Delta m_I=0$ are visible, as shown in the inset of Fig. 1. In addition, the interaction constants A , D , and E depend strongly on the characteristics of the crystal field. For instance, when a Mn^{2+} ion is located close to or on the NC surface, a large structural difference between the NC and the glass matrix results in a larger hyperfine constant A and larger D and E values. Hence the EPR spectrum varies when the local structure of Mn^{2+} ion in the NC changes.

As the thermal annealing time extends the six lines in the hyperfine EPR pattern turn out to be more and more spread out and their intensities increase. It indicates an enhancement in hyperfine interaction. The underlying physics can be understood in the following ways. Firstly, with increasing thermal treatment time, the NCs grow while becoming more and more uniformly distributed in the glass matrix. In addition, the density of NCs increases, accompanied with a reduction of the NC-size dispersion.⁸ Hence the effective hyperfine interaction constant A is enlarged. Secondly, with increasing NC size, more Mn^{2+} ions are added into one NC and brought closer together, resulting in diffusion to the surface. An increased proportion of Mn^{2+} ions on the NC surface results in a further enhancement of hyperfine interaction constant A . This analysis is strongly supported by a good agreement between the experimental EPR spectrum and the calculated one, as shown in Fig. 3, which shows the EPR spectrum of MnG_4 measured in the X band and at room temperature (red solid line) and the computed EPR spectra (blue solid line). The calculated spectrum was obtained by a summation of

two spectra with $A=(8.12, 8.12, 8.38)$ (mT) and $(9.22, 9.22, 9.68)$ (mT), corresponding to Mn^{2+} sites inside the NC (labeled as S_{I}) and on the NC surface (labeled as S_{II}) for a system with $S=5/2$, $I=5/2$, $D=25$ mT, $E=1$ mT, and $g=(2.005, 2.005, 2.006)$. On the other hand, as the annealing time increases, the probability of magnetic ions inside NCs to occupy neighboring lattice sites and the number of spin-correlated antiferromagnetic clusters increase. It enhances the dipolar interaction and increases the distortion in the Mn^{2+} sites. Furthermore, accumulation of Mn^{2+} ions on the NC surface also strengthens Mn–Mn interactions. Consequently, the intensity of the broad background peak increases.

In conclusion, Mn-doped PbS nanocrystals in an oxide glass matrix have been synthesized by the fusion method. Two distinct Mn^{2+} sites, which are located inside and on the NC surface, are distinguished by EPR spectroscopy in the X band and at room temperature. The contribution of their proportion to the EPR depends strongly on the thermal treatment process. Increasing annealing time favors diffusion of Mn^{2+} ions from interior NC sites to the NC surface. Because of larger lattice distortion and larger zero-field splitting constant on the surface, the hyperfine interaction, the nuclear

quadrupole interaction, as well as the exchange interactions between electron spins are strongly enhanced. Hence the magnetic properties of NCs can be engineered by thermal treatment. We also present how the annealing time manifests itself in the spectral simulation.

The authors gratefully acknowledge the financial support of the Brazilian Agencies CNPq, FAPEMIG, and FINATEC.

¹S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).

²H. Ohno, *Science* **281**, 951 (1998).

³Fanyao Qu and P. Hawrylak, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 217206 (2005); **96**, 157201 (2006); Fanyao Qu and P. Vasilopoulos, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 122512 (2006).

⁴X. Huang, A. Makmal, J. R. Chelikowsky, and L. Kronik, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 236801 (2005).

⁵N. Feltin, L. Levy, D. Ingert, and M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* **103**, 4 (1999).

⁶W. B. Jian, J. Fang, T. Ji, and J. He, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3377 (2003).

⁷H. J. Zhou, D. M. Hofmann, H. R. Alves, and B. K. Meyer, *J. Appl. Phys.* **99**, 103502 (2006).

⁸N. O. Dantas, F. Y. Qu, R. S. Silva, and P. C. Morais, *J. Phys. Chem. B* **106**, 7453 (2002).

Optical and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopies of Mn-Doped PbS Nanocrystals

R. S. Silva¹, P. C. Morais¹, H. S. L. Sullasi^{2,3}, W. E. F. Ayta², Fanyao Qu⁴, and N. O. Dantas⁴

¹Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, Brasília DF 70910-900, Brazil

²Departamento de Física Nuclear, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo SP 05508-090, Brazil

³Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP), Praça cel. Fernando Prestes, 30, São Paulo SP 01124-060, Brazil

⁴Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), Faculdade de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia MG 38400-902, Brazil

Mn-doped PbS nanocrystals (NCs) ($\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$) embedded in glass matrix have been successfully synthesized by means of fusion method. The geometrical morphology and size dispersion of $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ NCs were studied by atomic force microscopy (AFM). Their magnetic and the optical properties have been investigated using electron paramagnetic resonance (EPR) and optical absorption (OA) measurements. We found that the isolated Mn^{2+} -ions are located on the PbS NC-shell whereas coupled Mn^{2+} -ions are located on the $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ NC-core.

Index Terms—Glass, Mn-doped, PbS, quantum dots.

I. INTRODUCTION

DILUTED magnetic semiconductor nanocrystals are key materials in a variety of recent applications, including quantum computing, magneto-optics, and spintronics [1], [2]. In producing a diluted magnetic semiconductor (DMS) a magnetic impurity ion is intentionally introduced in the hosting nonmagnetic semiconductor template in a controllable way [3], [4]. Quantum size effects have been correlated with the enhancement of the exchange interaction between Mn ions as the dot size of the hosting nonmagnetic semiconductor template (II-VI, III-V, and IV-VI systems) reduces [5]–[8]. Based on the previous results regarding the success of the synthesis of PbS nanocrystals supported in glass matrix [9], the present study reports on the synthesis of Mn-doped PbS nanocrystals (NCs) grown on oxide-based glass matrix, their optical and magnetic properties.

II. EXPERIMENTAL SETUP

$\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ NCs embedded in oxide glass matrix were synthesized by fusion method. In order to study the effects of the concentration of Mn^{2+} ions on the magnetic properties of DMS NCs, three $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ samples with different x -value have been synthesized. The synthesis process proceeds as follows. First, the Mn-doped $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{+S}$ (wt) powder with the concentration of Mn^{2+} ions of 0.3%, 0.5%, and 0.7% was melted in an alumina crucible at 1200 °C for 30 min in the electrical furnace in which possesses a rich carbonic atmosphere. Then, it was cooled down to room temperature. After that, a thermal annealing treatment proceeded at 500 °C. Finally, the spherically shaped $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ NCs, denominated by MnG_1 , MnG_2 , MnG_3 corresponding to $x = 0.3\%$, 0.5%, and 0.7%,

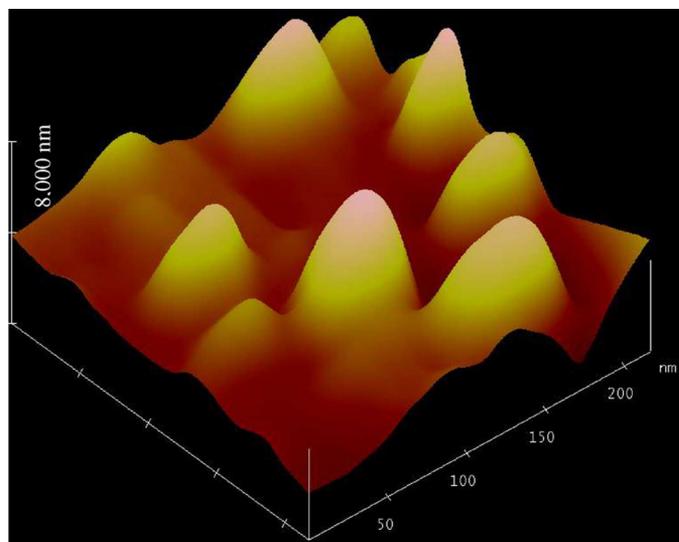


Fig. 1. AFM images of $\text{Pb}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{S}$ NCs growth on sample MnG_2 .

were formed in the glass matrix. As a reference, an undoped sample SG_1 has also been synthesized. To analyze the geometrical morphology and size dispersion of $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ NCs, we have performed atomic force microscopy (AFM) measurement. Optical properties of NCs were studied by means of optical absorption (OA) spectra, recorded using a Varian-500 spectrophotometer, operating between 175 and 3300 nm at room temperature. The electronic states and local structures of Mn^{2+} ions have been examined by electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy at 9.5 GHz (X-band) and room temperature.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 shows AFM image of the sample MnG_2 . It is noted that the spherical $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ NCs with a slight deviation in shape were really formed in the glass matrix. We found that the average diameter (with a size-dispersion about 7%) of spherical NCs is about 5 nm.

Optical absorption spectra of the samples MnG_1 , MnG_2 , MnG_3 , and SG_1 are shown in Fig. 2. The strong quantum

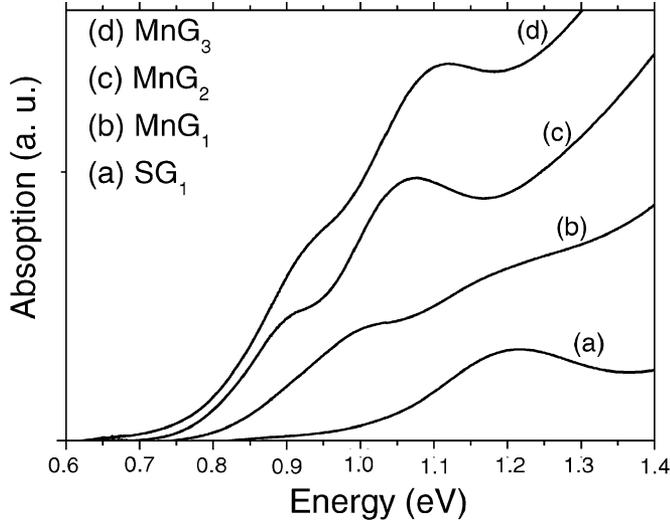


Fig. 2. Room-temperature optical absorption spectra of samples SG₁ (a), MnG₁ (b), MnG₂ (c), and MnG₃ (d).

confinement effect in these structures is clearly observed. A good agreement of the calculated transition energy between the ground-states of an electron and heavy hole with OA peak position of the sample SG₁ indicates that the OA peak is originated from the bound states of a QD [9]. The good-resolution of the peak indicates a small dispersion of the NC-size. Samples MnG₁, MnG₂, and MnG₃ present two optical structures, which are in contrast with a single one observed in sample SG₁. They are attributed to the absorption spectra originated from two distinct NCs in the hosting template. The band located on the lower energy side is assigned to the OA spectrum stemmed from the Pb_{1-x}Mn_xS nanocrystal, while the band on the higher energy side is attributed to the OA spectrum of the PbS nanocrystal.

The energy spectra of the Mn²⁺-ions doped PbS template can be well described by the spin-Hamiltonian $\hat{H} = (\mu_e \hat{S} \cdot g_e + \mu_N \hat{I} \cdot g_N) \cdot \vec{B} + A \vec{I} \cdot \vec{S}$ [10], where μ_e (g_e) and μ_N (g_N) are Bohr magneton (g -factor tensor) of electron and nucleus, respectively. \vec{B} is an external magnetic field, \vec{S} , and \vec{I} are the electron- and nuclear-spin angular momentum. The last term in spin-Hamiltonian represents the hyperfine interaction between electron and nuclear spins, where A is interaction constant. The evolution of hyperfine structure as a function of manganese concentration for the samples MnG₁, MnG₂, and MnG₃ is illustrated in Fig. 3. The broad curve is due to the electron spin-spin interaction of Mn²⁺-ions in the Pb_{1-x}Mn_xS NCs, while the six lines are attributed to the hyperfine interaction between electron- and nucleus- spins. To understand the underlying physics, we have derived the selection rule for the allowed transitions, which is given by $\Delta m_S = \pm 1, \Delta m_I = 0$ where m_S (m_I) stands for the projection of the spin S (I), and Δm_k represents a difference of m_k between two transition involved states, $k = S$ or I . EPR [11], [12] and EXAFS [13] investigations indicate that Mn²⁺-ions can be localized in both sites; at the shell as well as at the core of doped nonmagnetic semiconductor NCs. Our interpretation of the EPR spectra indicates that isolated Mn²⁺-ions are located on the PbS NC-shell whereas coupled

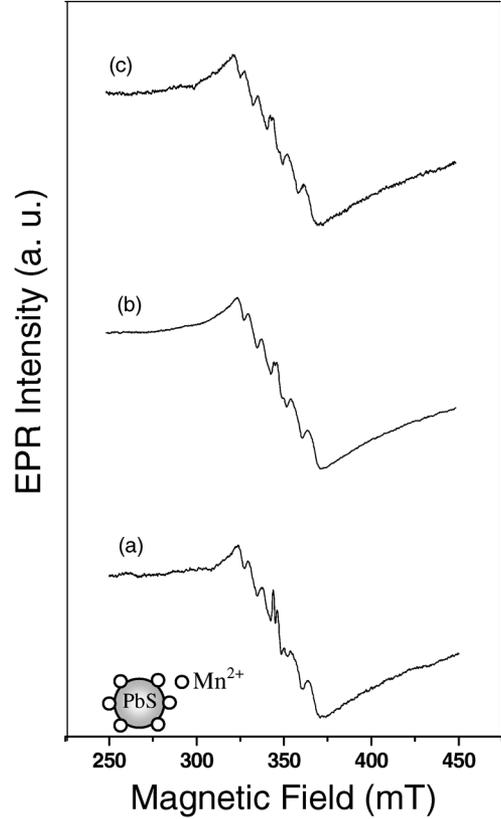


Fig. 3. Room-temperature EPR spectra of samples MnG₁ (a), MnG₂ (b), and MnG₃ (c). The cavity frequency was set at 9.75 GHz during the measurements.

Mn²⁺-ions are located on the Pb_{1-x}Mn_xS NC-core. This picture is supported by the optical data shown in Fig. 2. It is also noted that with increasing the manganese concentration, the peaks in the hyperfine structure broaden with a reduction of intensity. It can be understood by the fact that the probability of magnetic ions occupying neighboring lattice sites increases in the samples with a high concentration of Mn²⁺ ions. In addition, the number of spin-correlated antiferromagnetic clusters becomes higher in the NCs. It enhances the dipolar interaction and increases the distortion in the Mn sites, leading to a broad peak due to the overlapping of numerous spectra with different peak width and intensities.

IV. CONCLUSION

We have successfully synthesized Pb_{1-x}Mn_xS nanocrystals in oxide glass matrix with nominal concentration of Mn²⁺ ions $x = 0.3\%$, 0.5% , and 0.7% . The optical and the magnetic properties of the nanocrystals have been investigated using optical absorption and electron paramagnetic resonance. It is found that the OA spectra of the Mn²⁺-ion doped samples ($x > 0$) present two main optical structures in contrast with a single one observed in undoped sample ($x = 0$). The six hyperfine lines superimposed to the broad resonance line suggest that the Mn²⁺-ions are in two distinct sites, namely on the shell and on the core of the synthesized nanocrystals. Furthermore, the characterization data of EPR indicates that the isolated Mn²⁺-ions are mainly located on the PbS NC-shell whereas coupled Mn²⁺-ions are located in the Pb_{1-x}Mn_xS NC-core.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the Brazilian Agencies CNPq, FAPEMIG, and FINATEC.

REFERENCES

- [1] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science*, vol. 294, pp. 1488–00, 2001.
- [2] H. Ohno, F. Matsukura, and Y. Ohno, *JSPA*, no. 5, p. 4, 2002.
- [3] H. Ohno, *Science*, vol. 281, p. 951, 1988.
- [4] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.*, vol. 64, p. R29, 1988.
- [5] S. C. Erwin, L. Zu, M. I. Haftel, A. L. Efros, T. A. Kennedy, and D. J. Norris, *Nature*, vol. 436/7, p. 91, 2005.
- [6] W. B. Jian, J. Fang, T. Ji, and J. He, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, p. 3377, 2003.
- [7] F. Qu and P. Hawrylak, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 217206-1, 2005.
- [8] T. Ji, W.-B. Jian, J. Fang, J. Tang, V. Golub, and L. Spinu, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 39, p. 2791, 2003.
- [9] N. O. Dantas, F. Qu, R. S. Silva, and P. C. Morais, *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, p. 7453, 2002.
- [10] C. C. Hinckley and L. O. Morgan, *J. Chem. Phys.*, vol. 44, p. 898, 1966.
- [11] H. J. Zhou, D. M. Hofmann, H. R. Alves, and B. K. Meyer, *J. Appl. Phys.*, vol. 99, p. 103502, 2006.
- [12] P. H. Borse, D. Srinivas, R. F. Shinde, S. K. Date, W. Vogel, and S. K. Kulkarni, *Phys. Rev. B*, vol. 60, p. 8659, 1999.
- [13] Y. L. Soo, Z. H. Ming, S. W. Huang, Y. H. Kao, R. N. Bhargava, and D. Gallagher, *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 7602, 1994.

Manuscript received October 29, 2006 (e-mail: ricssilva@yahoo.com.br).

Optical properties of IV–VI quantum dots embedded in glass: Size-effects

N.O. Dantas^a, Fanyao Qu^a, A.F.G. Monte^a, R.S. Silva^{b,*}, P.C. Morais^b

^a *Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, CP 593, 38400-902, Uberlândia-MG, Brazil*

^b *Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, Universidade de Brasília, 70910-900, Brasília-DF, Brazil*

Available online 1 August 2006

Abstract

Measurements of the photoluminescence (PL), micro-PL, spatially-resolved PL, optical absorption and atomic force microscopy (AFM) of PbS and PbSe quantum dots (QDs) embedded in oxide glass matrix, were carried out. It was found that the energy gaps of the QDs showed pronounced anomalous temperature dependences. Their temperature coefficients depended strongly upon the size and shape of the QDs, and surface and/or confined phonon modes. In addition, the energy-dependent transfer rate of excitons from smaller to larger dots via electronic coupling was observed. It was predicted that further improvements in size selectivity, luminescence quantum yield, and well-controlled growth would enable highly efficient inter-dot energy transfer.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 78.66.Jg; 61.82.Rx; 78.55.Et; 78.55.-m; 73.61.Tm

Keywords: Nanocrystals; Glasses; Optical spectroscopy; Atomic force and scanning tunneling microscopy; Quantum wells, wires and dots; Absorption; Luminescence

1. Introduction

In the last few years, semiconductor quantum dot (QD)-doped glasses that behave as artificial atoms with discrete, size-tunable electronic transitions, have attracted a great deal of attention, particularly due to application in the 1.3–1.55 μm range of optical communications [1–4]. IV–VI semiconductor QDs, such as PbS and PbSe QDs, provide unique access to the limit of strong quantum confinement and are excellent for investigation of the properties of a size-quantized system. In contrast to II–VI and III–V materials, both the electron and hole are individually strongly confined in lead-salt QDs. The exciton Bohr radius of $a_B = 46$ nm in PbSe is eight times larger than in CdSe [1]. The dominant features of the electronic structure are reasonably well established: the continuum states of the

bulk semiconductor transforming to the discrete states of the QD and the shift of the interband transitions with QD size have been thoroughly studied [5,7]. However, the effects of quantum confinement on the temperature dependence of the energy gap of a semiconductor IV–VI quantum dot are not well established for QDs [6]. In addition, in strongly coupled quantum dot assemblies, electronic excitations can, in principle, delocalize across multiple dots leading to new states described by coherent superposition of individual dot wave functions that are not well understood. In this paper, a study of the temperature dependence of the energy gap of IV–VI QDs and the evaluation of the coupling strength between PbX QDs by analyzing the spatially-resolved photoluminescence are reported.

2. Experimental details

The sulphur (selenium)-doped oxide glass matrix (SiO_2 – Na_2CO_3 – Al_2O_3 – PbO_2 – B_2O_3) used in this study was

* Corresponding author. Tel.: +34 32394145; fax: +34 32394106.
E-mail address: ricssilva@yahoo.com.br (R.S. Silva).

prepared from high purity powders using SiO_2 as the glass former. The dopant concentration was 2-weight percentage of glass matrix. The mixture was melted in an alumina crucible at 1200°C for 30 min. Then, it was cooled down to room temperature. After that, a thermal treatment of the glass matrix was performed at 500°C to enhance the diffusion of Pb^{2+} and S^{2-} (Se^{2-}) ions. The correspondent annealing times of the two S-doped glasses were 3 and 5 h, while for the two Se-doped glasses, they were 5 and 12 h. Finally, PbS (PbSe) QDs were created in the glass matrices. For the PL measurements, the emitted light was dispersed by a 0.5 m spectrometer, and the PL signal was synchronously detected by a nitrogen-cooled germanium detector. The samples were excited by an Ar-ion laser using the 514 nm line (excitation energy of 2.34 eV) with normal incident light through the tightly focused laser beam (spot diameter $5\ \mu\text{m}$) of a microscope objective. Due to energy transfer, the luminescent region became larger than the excitation spot. The PL emission was collected from the back of the sample surface into the microscope objective. The magnified image was scanned through a pinhole that let light into the monochromator. In order to measure the energy transfer among nanocrystals, spatially-resolved microluminescence was performed [12].

3. Results

Fig. 1 shows the AFM image ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) of the PbS-doped glass matrix annealed for 3 h. The inset illustrates the morphology of a PbS quantum dot. Clear images of PbS QDs can be seen. The shape of the individual QD looks spherical, although a small deviation is observed. The average diameter of the QD is 4.2 nm, with a QD-size dispersion of about 6%.

Fig. 2 shows the thermal treatment controlled emission (dotted lines) and optical absorption (solid lines) spectra of PbS (a) and PbSe (b) quantum dots at room temperature. It is found that for both PbS- and PbSe-doped glasses,

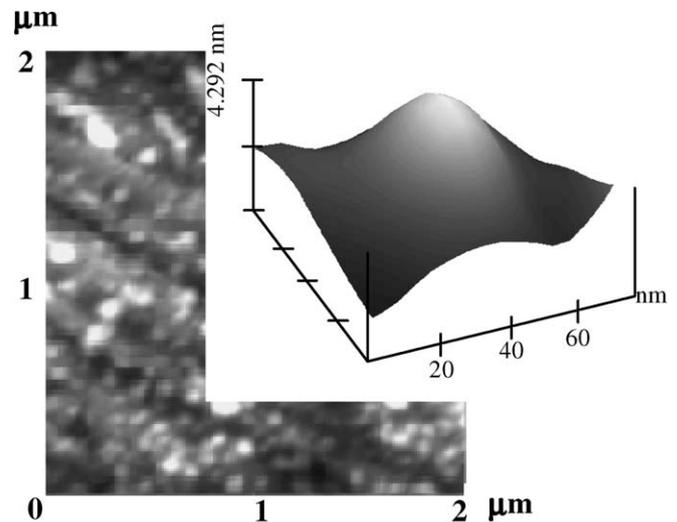


Fig. 1. AFM image ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) of PbS quantum dots embedded in glass matrix, annealed for 3 h. The inset illustrates the morphology of a PbS quantum dot.

emission maximum shifts to longer wavelengths with increased annealing time. Comparison between the data obtained from numerical $k \cdot p$ calculations of the energy levels [10,11] and the energy observed in the optical absorption spectra can be used to estimate the PbS QD sizes. Through this method, the estimated average diameter of the QDs in the PbS-doped glasses annealed for 3 and 5 h, was 4.4 and 5.1 nm, respectively. They were consistent with the AFM observations in terms of average diameter [3]. It was also noted that the annealing process changed the Stokes shift. For the PbS- and PbSe-doped glasses annealed for 5 h, the Stokes shifts were 137 and 48 meV, corresponding to 12% and 5% of their recombination energies, respectively.

Fig. 3 illustrates the evolution of the PL spectra as a function of temperature for the PbS sample annealed for 3 h (a) and PbSe annealed for 12 h (b). It is noted that both

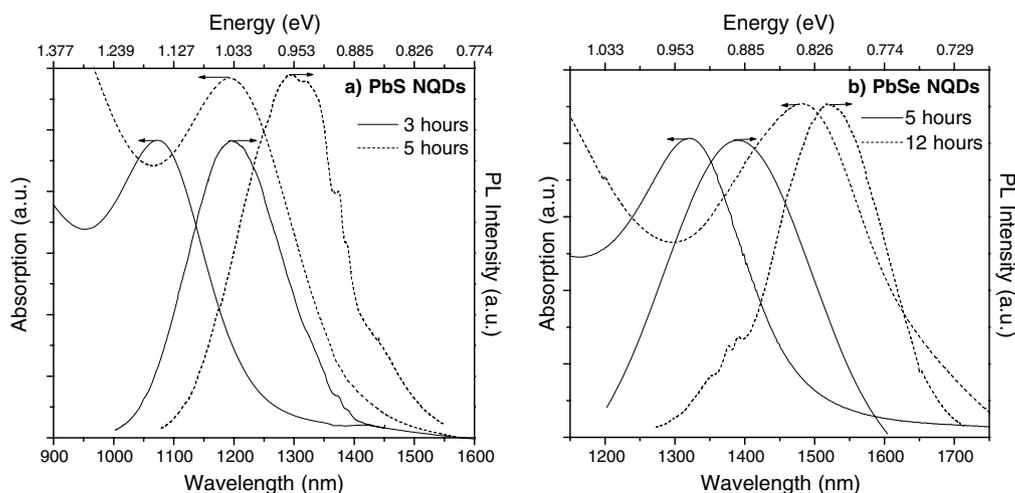


Fig. 2. Room-temperature photoluminescence (dotted lines) and optical absorption (solid lines) spectra of PbS (a) and PbSe (b) quantum dots.

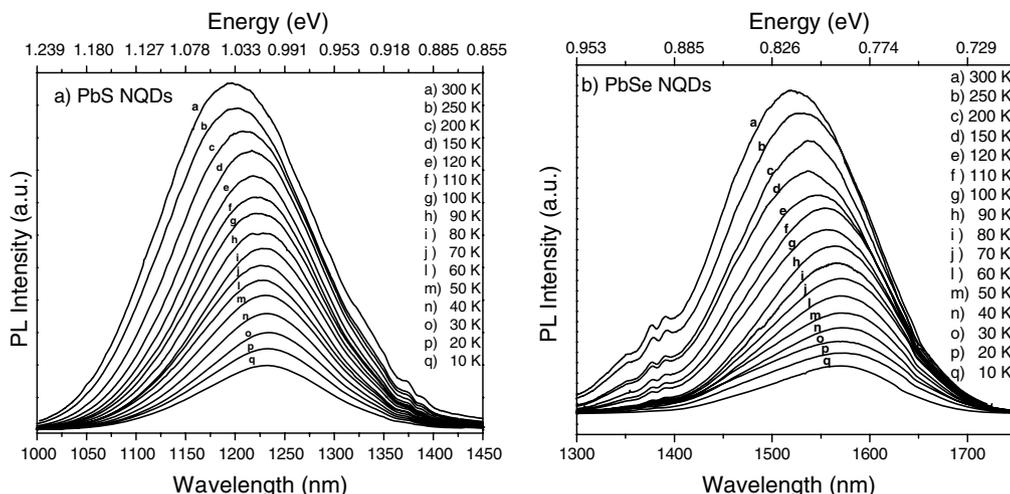


Fig. 3. PL spectra of PbS (a) and PbSe (b) quantum dots as a function of temperature.

samples presented similar band gap temperature dependence, but with different dE_g/dT rates. A detailed calculation of the average value of dE_g/dT was performed through Fig. 3 for both samples. They were given as 113 $\mu\text{eV/K}$ for the PbS QD and 70 $\mu\text{eV/K}$ for the PbSe QD, respectively. They are quite different to the value of dE_g/dT in the bulk material (500 $\mu\text{eV/K}$).

Fig. 4 displays the PL spatial distribution of the PbS-doped glass annealed for 3 h measured at different emission energies. The inset shows the PL spectrum. The detection energies used to probe the PL spatial profile are indicated by the vertical arrows. It was observed that the detection energy strongly influenced the energy transfer process. The lower the detection energy, the larger the diffusion length. This behavior results from the energy transfer between different subsets of QDs. In fact, larger detection energies can be used to create electron–hole pairs in smaller quantum dots. As mentioned previously, the lights with high energy emitted by the recombination of these elec-

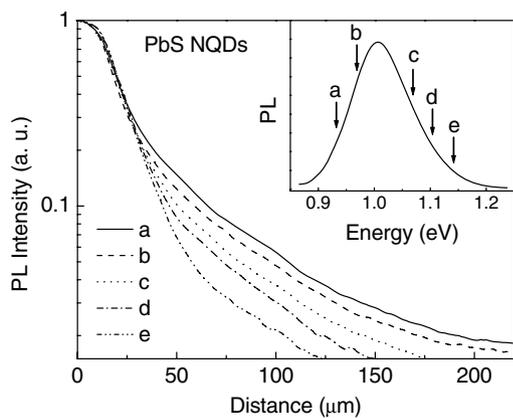


Fig. 4. PL spatial profile of the PbS quantum dots measured at different detection energies. The inset shows the PL spectrum, in which the vertical arrows indicate the detection energies used in the PL spatial profile measurement.

tron–hole pairs may excite various QDs with larger sizes. Because of the dispersion of QD-size, the probability of absorption of incidental light is very large. In contrast, in the case of lower detection energies, the incidental light can only create the electron–hole pairs in larger QDs. The photons emitted by these QDs can only be absorbed by even larger QDs. Statistically, the probability of absorption of these photons is much lower than that in the higher detection energy case. Hence, a wider PL spatial distribution would be expected.

Fig. 5 shows the results of similar measurements to those carried out in Fig. 4, except that the sample under consideration is the PbSe QD-based material. It is noted that the PbSe QDs presented a similar behavior to PbS QDs. This provides more strong support for the mechanism of the energy flow process among different subset of dots.

Fig. 6 displays the PL spatial profiles of the PbS samples annealed for 3 h (solid line) and 5 h (dashed line), obtained by detecting the signal at the PL peak position related to

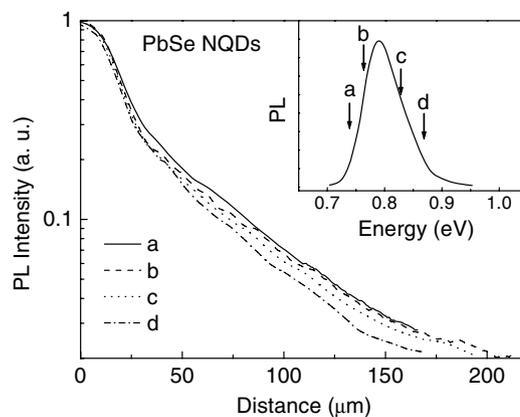


Fig. 5. PL spatial profile of the PbSe QDs measured at different detection energies. The inset shows the PL spectrum, in which the vertical arrows indicate the detection energies used in the PL spatial profile measurement.

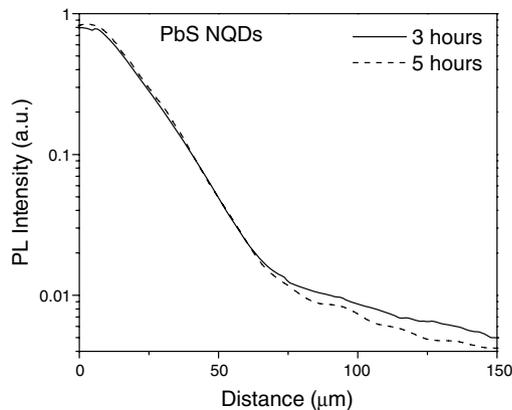


Fig. 6. PL spatial profiles of PbS samples annealed for 3 h (solid line) and 5 h (dashed line), at $T = 290$ K.

each QD sample, at $T = 290$ K. Since the luminescence on the sample surface is symmetrical around the laser excitation spot, only the PL intensity profile starting from the centre of the spot (centred at $0 \mu\text{m}$) was plotted. It was found that the sample annealed for 3 h presented a longer diffusion length than that of the sample annealed for 5 h. The underlying physics of this annealing time dependent PL spatial profile is that during the thermal process, the individual QDs were first created. Then the nearest neighboring QDs tended to glue together to form new QD with a larger size. For the sample created by the thermal treatment with a short annealing time, two individual nanocrystal QDs inside the sample only have a very low probability of gluing together and forming the new different sized QD [14]. Hence the variation of QD size is relatively small. Consequently, the emission–reabsorption process that occurs between two different sized QDs is largely blocked. Therefore, the photons can diffuse a long distance before they are absorbed. In contrast, for the sample created by thermal treatment with a long annealing time, two individual nanocrystal QDs have enough time to glue together to create the new different sized QD. Then, a large dispersion of QD sizes is expected. Hence, the emission–reabsorption process will be strongly enhanced, shortening the photon diffusion length.

4. Discussion

Dependence of the transition energy on the QD size allows the ‘tuning’ of the glasses to a wavelength of a specific light source if the energy of photons at a desirable wavelength exceeds the energy gap of the bulk semiconductor, and resonance ‘tuning’ is possible if the QDs dE_g/dT are narrowly size distributed [8,9].

The band gap of bulk IV–VI semiconductor materials present a positive temperature dependence dE_g/dT coefficient; i.e., the band gap increases as the temperature increases [6]. Three-dimensional confinement of electrons

to a nanometer-sized space makes their continuous energy spectrum more discrete. It not only modifies electronic state, but also modifies phonon spectrum to size-dependent discrete lines. Hence the electron–confined phonon and exciton–confined phonon interactions are also thought to be changed. In addition, the effects of QD size also contribute to the variation of electron–surface phonon and exciton–surface phonon interactions. Therefore, it is expected that the temperature dependence of the band gap changes with the variation of the QD size.

The photon diffusion length (L), which measures a photon-assisted energy transfer process in which the photons generated inside the laser spot migrate outwards stimulating the surrounding dots, is the average distance that the photon travels in the material before it dissipates. It is used to characterize nanocrystal samples that contain different assemblies of QD sizes. Recently, spatially-resolved PL (SRPL) has been used to investigate photon diffusion length and the strength of interaction among dots [12]. Because QDs have discrete, size-tunable electronic transitions, an energy transfer may take place between two quantum dots with different sizes [13–15]. The subset of small dots emits a high energy light. In addition, the strong confinement increases the overlap between electron and hole wave function, enhancing the intensity of the QD laser made up of small QDs. Then, the small QDs may be used as a light source to excite the subset of larger dots. If the distance between two QDs of different size is smaller than the photon diffusion length, the photons that are emitted from the small dots can be absorbed by the large-sized dots.

5. Conclusion

The structural and optical characterization of PbS- and PbSe-doped glasses were presented. The controlled synthesis of IV–VI quantum dots with narrow size distributions was achieved through controlling the annealing process, annealing temperature and time. When the annealing time is prolonged, the peak position of the OA spectrum moves to the lower energy side, indicating an increase in QD size. When the temperature increases, the recombination energy presents a large blue shift. The degree of the energy shift can be tuned by the annealing process. The calculated energies of the optically allowed exciton states through the 4×4 $k \cdot p$ theory were found to be in good agreement with experimental data [2]. Energy transfer processes in nanocrystals immersed in glass templates were also investigated. The measurements clearly revealed the energy transfer from smaller to larger dots. Energy transfer between dots with different sizes is quite reduced when reabsorption is significantly high. Based on these findings, it is predicted that further improvements in size selectivity will permit highly efficient energy flows between quantum dots.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge financial support from the Brazilian agencies CNPq and FAPEMIG.

References

- [1] Frank W. Wise, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 773.
- [2] N.O. Dantas, Fanyao Qu, R.S. Silva, P.C. Morais, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7453.
- [3] O. Tsuyoshi, A.L. Andrey, O. Tomoyasu, A. Isamu, M. Yasuaki, *J. Lumin.* 87 (2000) 491.
- [4] A. Lipovskii, E. Kolobkova, V. Petrikov, I. Kang, A. Olkhovets, T. Krauss, M. Thomas, J. Silcox, F. Wise, Q. Shen, S. Kycia, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 3406.
- [5] V.I. Klimov, *Los Alamos Sci.* 28 (2003) 214.
- [6] A. Olkhovets, R.-C. Hsu, A. Lipovskii, F.W. Wise, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 3539.
- [7] V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, Su Xu, A. Malko, J.A. Hollingsworth, C.A. Leatherdale, H.-J. Eisler, M.G. Bawendi, *Science* 290 (2000) 314.
- [8] Hugo E. Romero, Marija Drndic, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 156801.
- [9] Z. Hens, D. Vanmaekelbergh, E.J.A.J. Stoffels, H. van Kempen, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 236803.
- [10] D. Andreev, A.A. Lipovskii, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 15402.
- [11] I. Kang, F.W. Wise, *J. Opt. Soc. Am. B* 14 (1997) 1632.
- [12] A.F.G. Monte, J.M.R. Cruz, P.C. Morais, *Rev. Sci. Instrum.* 68 (1997) 3890.
- [13] C.R. Kagan, C.B. Murray, M. Nirmal, M.G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 1517.
- [14] N.O. Dantas, A.F.G. Monte, Fanyao Qu, R.S. Silva, P.C. Morais, *Appl. Surf. Sci.* 238 (2004) 209.
- [15] S.A. Crooker, J.A. Hollingsworth, S. Tretiak, V.I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 186802.

Optical properties of PbSe quantum dots embedded in oxide glass

R.S. Silva ^{a,*}, P.C. Morais ^a, A.M. Alcalde ^b, Fanyao Qu ^c,
A.F.G. Monte ^c, N.O. Dantas ^c

^a Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, Universidade de Brasília, 70919-970 Brasília-DF, Brazil

^b Laboratório de Processamento de Materiais com Laser, Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, CP 593, 38400-902 Uberlândia-MG, Brazil

^c Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, CP 593, 38400-902 Uberlândia-MG, Brazil

Available online 8 August 2006

Abstract

The controlled synthesis of PbSe quantum dots in Se-doped glass matrix ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) with narrow size distributions was achieved. Quantum dot size can be manipulated by tuning annealing time in the process of thermal treatment. The PbSe QD sizes estimated by $4 \times 4 \text{ k} \cdot \text{p}$ theory were in very good agreement with the measurements of atomic force microscopy.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 78.66.Jg; 71.20.Nr; 61.82.Rx

Keywords: Nanocrystals; Glasses; Optical spectroscopy; Atomic force and scanning tunneling microscopy

1. Introduction

Semiconductor quantum dot (QD)-doped glasses have attracted much attention due to their interesting optical and electronic properties and potential use in technological applications. QDs show, for instance, discrete optical transitions that can be manipulated through their sizes. Based on these properties QDs can be used in light emitting devices such as lasers for telecommunications [1–5]. In the last few years, there has been considerable attention paid towards material and device research for 1.3–1.55 μm wavelength laser structures for optical communications and single processing. One simple way to realize 1.3 μm laser emissions is to use semiconductor quantum dot-doped glasses, which can be easily synthesized by means of the fusion method [3]. Such materials are inexpensive and robust for photonic applications. However, useful devices based on PbSe quantum dot-doped glasses have not been fully developed. This is mostly attributed

to the obtained broad size dot distribution, high concentration of many vacancies, substitution defects, and low dot concentrations. Thus, further improvements in the fabrication of PbSe QDs embedded in glass matrices are required. In this study, a systematic investigation of the effects of the thermal treatment upon the fabrication of PbSe dots in Se-doped glass matrix was carried out.

2. Experimental set-up

The selenium-doped oxide glass matrix ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) used in this study was prepared from high purity powders using SiO_2 as the glass former and Na_2CO_3 to reduce the melting point. The mixture was melted in alumina crucible at 1200 °C for 30 min and then cooled down to room-temperature. Further thermal treatment of the glass matrix was performed at 500 °C to enhance the diffusion of Pb^{2+} and Se^{2-} ions. After the thermal treatment, PbSe quantum dots were formed in the glass matrix. The samples annealed for 3, 4, 5 and 12 h were denominated by SeG_1 , SeG_2 , SeG_3 and SeG_4 , respectively, and were selected for optical investigation. Room-

* Corresponding author. Tel.: +34 32394145; fax: +34 32394106.

temperature photoluminescence (PL) measurements were recorded using a SPEX-750M monochromator equipped with a Jobin–Yvon CCD 2000 × 800-3. The samples were optically excited by the 514.5 nm line of an Argon-ion laser. The optical absorption (OA) spectra measurement was performed using a Varian-500 spectrophotometer operating between 175 and 3300 nm. AFM images were recorded for samples SeG₂ and SeG₄.

3. Results

Fig. 1(a) and (b) show AFM images of individual PbSe QDs in samples SeG₂ and SeG₄, respectively. Clear images of the PbSe QDs can be observed. The shape of the individual QDs appear to be spherical, although small deviations can be observed. The average diameter of the QDs were 5.5 and 6.3 nm for SeG₂ and SeG₄, respectively.

Room-temperature PL and optical absorption spectra of samples SeG₁, SeG₂, SeG₃ and SeG₄, are shown in Fig. 2. The appearance of well-defined band peaks in both absorption and photoluminescence spectra demonstrate the high quality of the synthesized samples and the relatively small size distribution of the PbSe QDs. It is interesting to note that for both PL and optical absorption spectra, the peaks shift to longer wavelengths with increased annealing time. This indicates that QD size can be manipulated by simply changing annealing time: with increased annealing time, the QD size increases. It was also found that the measured Stokes shifts between the corresponding OA and PL peak positions were strongly dependent on the thermal process.

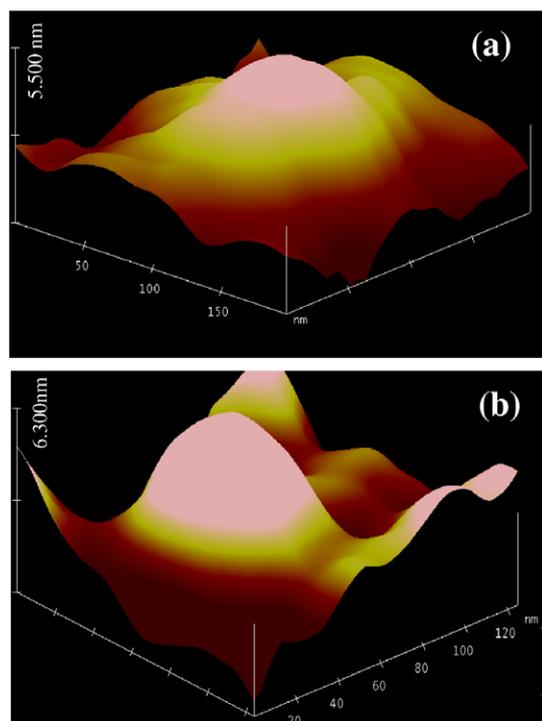


Fig. 1. AFM images of PbSe-doped glasses SeG₂ (a), and SeG₄ (b), which were thermally annealed for 4 and 12 h, respectively.

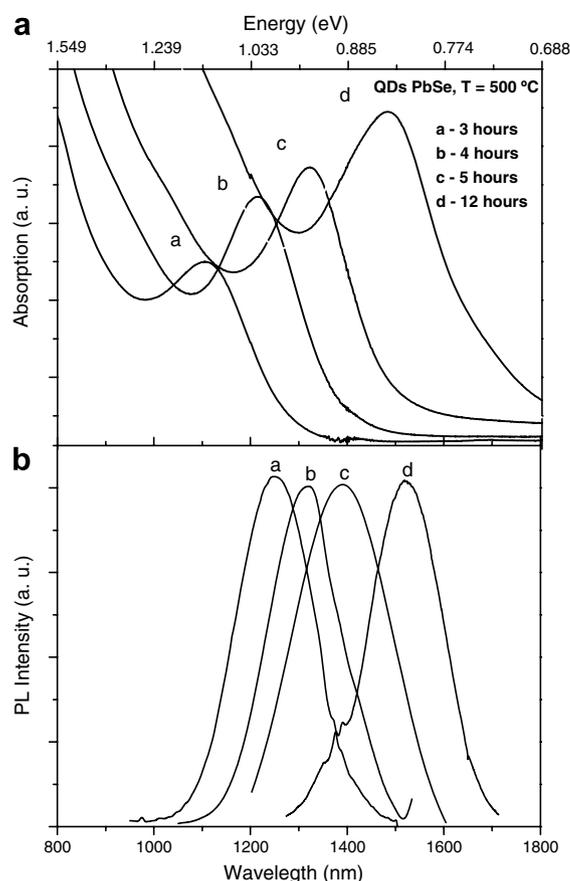


Fig. 2. Room-temperature optical absorption (a), and photoluminescence spectra (b) of PbSe-doped glasses SeG₁, SeG₂, SeG₃ and SeG₄, as indicated by a, b, c, d, which were thermally annealed for 3, 4, 5 and 12 h, respectively.

For the samples SeG₁, SeG₂, SeG₃ and SeG₄, they are given by 132, 83, 49 and 20 meV, respectively.

Comparison between the data obtained from numerical $k \cdot p$ calculation of the energy levels and the energy observed in the optical absorption spectra can be used to estimate the PbSe QD sizes [8,9]. Thus, 4×4 $k \cdot p$ calculation was performed. The energy spectrum of both electron and hole as a function of the PbSe QD size is shown in Fig. 3. The eigenvalues are characterized by the total angular momentum quantum number (j) and parity (π). The QD size was estimated in the following manner: the energy value at a given optical absorption peak via Fig. 2 was determined first, then the point in Fig. 3 at which the energy difference between electron and hole is equal to the transition energy obtained in the previous step was found out. The x -coordinate of this point is the QD size. For instance, the calculated value for the first optical transition of a 6.4 nm PbSe QD was 0.840 eV, which is very close to the optical feature (0.835 eV) of sample SeG₄. Thus, the average QD size in sample SeG₄ is about 6.4 nm. The size dispersion for the QDs is around 5%, estimated using the method of Wu et al. [7], in which size dispersion is described by $\xi = W/4(\hbar v - E_g)$, where W , $\hbar v$ and E_g are the width at half height of the Gaussian curve used to fit the OA peak, the peak photon energy and the gap of

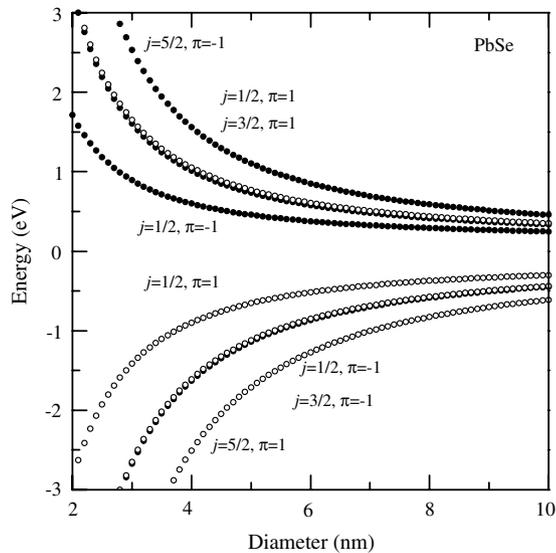


Fig. 3. Carrier energy as a function of the PbSe QD size calculated by the 4×4 $k \cdot p$ method. Eigenvalues are characterized by the following good quantum numbers: the total angular momentum j and parity π .

the bulk semiconductor, respectively. Likewise, the estimated QD size for samples SeG₁, SeG₂ and SeG₃ are 4.9, 5.3 and 5.8 nm, respectively. It is worth noting that the PbSe QD sizes obtained from the AFM pictures are very close to the values estimated by the $k \cdot p$ theory. The average QD size of the SeG₄ sample predicted by the $k \cdot p$ theory is larger than that of the SeG₂ sample, which is consistent with the experimental observations.

4. Discussion

Owing to the large size distribution, low loading levels, and poor surface passivation of lead-salt QDs embedded in glass matrices, which leads to high rates of surface trapping and, consequently, to large non-radiative carrier losses, the stimulated emission is often difficult to observe [10]. Hence, to improve the emission efficiency, QD size and its dispersion should be well controlled. A simple, controllable and highly efficient way, via thermal treatment, of realizing this operation has been developed. The QD size can be tuned by changing the annealing time. The dispersion of QD size can be controlled by appropriately choosing the temperature of thermal treatment and annealing

time [1]. The dependence of the transition energy on the QD size allows the ‘tuning’ of the glasses to wavelengths of a specific light source, if the energy of the photons at a desired wavelength exceeds the energy gap of the bulk semiconductor, and resonance ‘tuning’ is possible if the QDs are narrowly size distributed [5,6].

5. Conclusion

The structural and optical characterization of PbSe-doped glasses were presented. The controlled synthesis of PbSe quantum dots with narrow size distributions has been achieved through controlling the annealing process, such as annealing temperature and annealing time. When an annealing time is prolonged, the peak positions of the PL and OA spectra move to the lower energy side, indicating an increase in QD size. When temperature increases, the recombination energy presents a large red shift. The amount of the energy shift can be tuned by the annealing process. The PbSe QDs sizes predicted by theoretical analysis are in very good agreement with the measurements from the atomic force microscopy.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of the Brazilian Agencies CNPq and FAPEMIG.

References

- [1] N.O. Dantas, Fanyao Qu, R.S. Silva, P.C. Morais, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 7453.
- [2] A. Lipovskii, E. Kolobkova, V. Petrikov, I. Kang, A. Olkhovets, T. Krauss, M. Thomas, J. Silcox, F. Wise, Q. Shen, S. Kycia, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 3406.
- [3] F.W. Wise, Acc. Chem. Res. 33 (2000) 773.
- [4] V.I. Klimov, Los Alamos Sci. 28 (2003) 214.
- [5] Z. Hens, D. Vanmaekelbergh, E.J.A.J. Stoffels, H. Van Kempen, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 236803.
- [6] Hugo E. Romero, Marija Drndic, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 156801.
- [7] Wei-Yu Wu, J.N. Schulman, T.Y. Hsu, U. Efron, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 710.
- [8] D. Andreev, A.A. Lipovskii, Phys. Rev. B 59 (1999) 15402.
- [9] Inuk Kang Frank, W. Wise, J. Opt. Soc. Am. B 14 (1997) 1632.
- [10] V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, Su Xu, A. Malko, J.A. Hollingsworth, C.A. Leatherdale, H.-J. Eisler, M.G. Bawendi, Science 290 (2000) 314.

Synthesis and Characterization of PbS Quantum Dots Embedded in Oxide Glass

R. S. Silva^a, A.F.G. Monte^a, P. C. Morais^a, A. M. Alcalde^b, Fanyao Qu^c, and N. O. Dantas^c

^a Universidade de Brasília, Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, CP 04455, CEP 70919-970 Brasília, DF, Brasil

^bGrupo de Processamento de Materiais com Laser (GPML) and

^cLaboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), Faculdade de Física, Universidade Federal de Uberlândia, CP 593, CEP 38400-902, Uberlândia-MG, Brasil

Received on 4 April, 2005

The fusion method was used to produce PbS quantum dots (QDs) embedded in S-doped glass matrix (SiO₂-Na₂CO₃-Al₂O₃-PbO₂-B₂O₃:S). Measurements of optical absorption (OA), photoluminescence (PL) and atomic force microscopy (AFM) have been carried out in order to characterize the produced QDs. A strong red-shift observed in the optical features with an increase of the annealing time indicates an increase in QD-size. The QD sizes predicted by **k.p** theoretical results were confirmed by AFM observation.

Keywords: Synthesis and characterization; Oxide glass; PbS quantum dots

I. INTRODUCTION

Semiconductor quantum dots (QDs) have attracted a lot of attention due to their technologically promising optical and electronic properties. QDs show for instance discrete optical transition that can be manipulated through their sizes. Based on these properties QDs can be used in light emitting devices such as lasers for telecommunications [1-4]. In the last few years, there has been considerable attention towards material and device research for 1.3 to 1.55 μm wavelength laser structures for optical communications and single processing. One simple way to realize 1.3 μm laser emission is to use semiconductor quantum dot doped glasses, which can be easily synthesized by means of fusion method [4]. Such materials are inexpensive and robust for photonic applications. However, useful devices based on PbS quantum dots doped glasses have not been fully developed. This is mostly attributed to the obtained broad size dot distribution, high concentration of many vacancies, substitution defects, and low dot concentrations. Thus, further improvements on the fabrication of QDs embedded in glass matrices are required. In this study a systematic investigation of the effects of the thermal treatment upon the fabrication of PbS dots in S-doped glass matrix was realized.

II. EXPERIMENTAL

The sulphur doped oxide glass matrix (SiO₂-Na₂CO₃-Al₂O₃-PbO₂-B₂O₃:S) used in this study was prepared from high purity powders using SiO₂ as glass former and Na₂CO₃ to reduce the melting point. The mixture was melted in alumina crucible at 1200°C for 30 min, cooling down to room temperature afterwards. Further thermal treatment of the glass matrix was performed at 500°C to enhance the diffusion of Pb²⁺ and S²⁻ ions. As a result of the thermal treatment PbS quantum dots were formed in the glass matrix. In this samples quoted as SG₁, SG₂, SG₃ and SG₄, corresponding to annealing times of 2, 3, 4 and 5 hours, were selected for optical investigation. Room-temperature photoluminescence (PL) measurements were recorded using a SPEX-750M monochromator equipped with a Jobin-Yvon CCD 2000×800-3. Samples

were optically excited by the 514.5 nm line of an Argon-ion laser. The optical absorption (OA) spectra were obtained using a spectrophotometer Varian-500 operating between 175-3300 nm. AFM images were recorded for samples SG₂ and SG₄.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

Room-temperature PL and optical absorption spectra of samples SG₁, SG₂, SG₃ and SG₄, with different annealing process are shown in Fig. 1. Quantum confinement effects are clearly observed in Fig. 1 (a) and (b) as shown by the red-shift of the quoted. The appearance of well-defined subband peaks in both absorption and photoluminescence spectra demonstrates the high quality of the synthesized samples and the relatively small size distribution of the PbS QDs. The average estimated sizes for the PbS QDs are 3.3 nm, 4.0 nm, 4.4 nm and 4.5 nm for samples SG₁, SG₂, SG₃ and SG₄ respectively. Note that the measured Stokes shifts between corresponding OA and PL peak positions are 250 meV (SG₁), 140 meV (SG₂), 90 meV (SG₃) and 82 meV (SG₄). Size dispersion for the QDs are around 6%, as estimated by the method of Wu *et al.* [5]. The dispersion is described by $\xi = W/4(\nu - E_g)$, where W , ν , and E_g are the full width at half maximum of the OA peak, the photon energy peak, and the bulk semiconductor gap, respectively.

Comparing the numerical simulations of the energy levels and the observed OA peaks, we were able to estimate the average sizes for the PbS QDs. Neglecting anisotropy effects, energy level calculations were realized using the envelope function formalism of four bands (**k.p** 4x4) in a bulk Hamiltonian, within the spherical approximation [3]. The energy transitions as a function of the PbS QD size are shown in Fig. 2. Auto-values result from the **k.p** method corresponding to the total momentum angular quantum number (j) and parity (π). For instance the calculated value for the first optical transition of a 4.0 nm PbS QD is 1.1514 eV, which is very much close to the optical feature (1.1534 eV) of sample SG₂. Thus, the average PbS QD size in sample SG₂ is about 4.0 nm. Likewise, it is possible to estimate the average sizes of PbS QD in samples

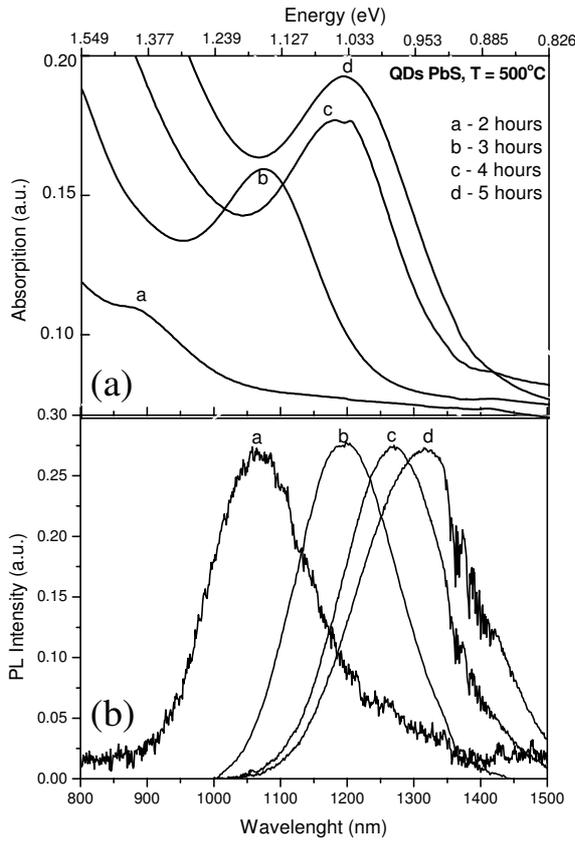


FIG. 1: Room-temperature (a) optical absorption and (b) photoluminescence spectra for samples SG₁, SG₂, SG₃ and SG₄.

SG₁, SG₃, and SG₄ as 3.3 nm, 4.4 nm, and 4.5 nm, respectively.

In order to directly observe the QD formation and distribution, AFM images were obtained as shown in Fig. 3. Figures 3(a) and 3(b) show AFM images of individual PbS QDs in samples SG₂ and SG₄, respectively. AFM data obtained from samples SG₂ (SG₄) showed an average QD-size of about 4.3 nm (4.8 nm). The PbS QD sizes obtained from the AFM pictures are very much close to the values estimated by **k.p** theory. The average QD size observed for SG₄ sample is larger than the size observed for SG₂ sample, as expected from the difference of annealing times.

IV. CONCLUSION

Four sulphur-doped glass samples (SiO₂-Na₂CO₃-Al₂O₃-PbO₂-B₂O₃) were synthesized via different thermal treatment process at 500°C, using the fusion method. We found that the thermal treatment of the investigated samples allows the growth of PbS quantum dots whose size increases with increasing annealing time. The PbS QD sizes, as predicted by theoretical analysis, are in very good agreement with the optical features observed in the absorption and photoluminescence measurements and with the images obtained from

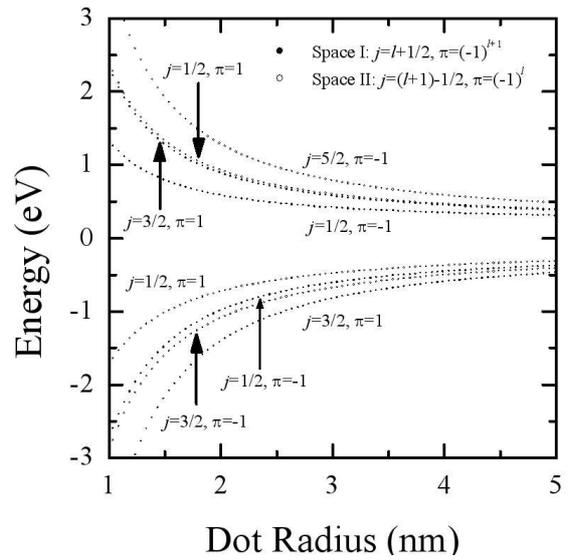


FIG. 2: Energy calculations as a function of the PbS QD sizes using the **k.p** 4x4 method. Autovalues resulting from this method corresponds to the total momentum angular j and parity π , where l represents the orbital angular momentum.

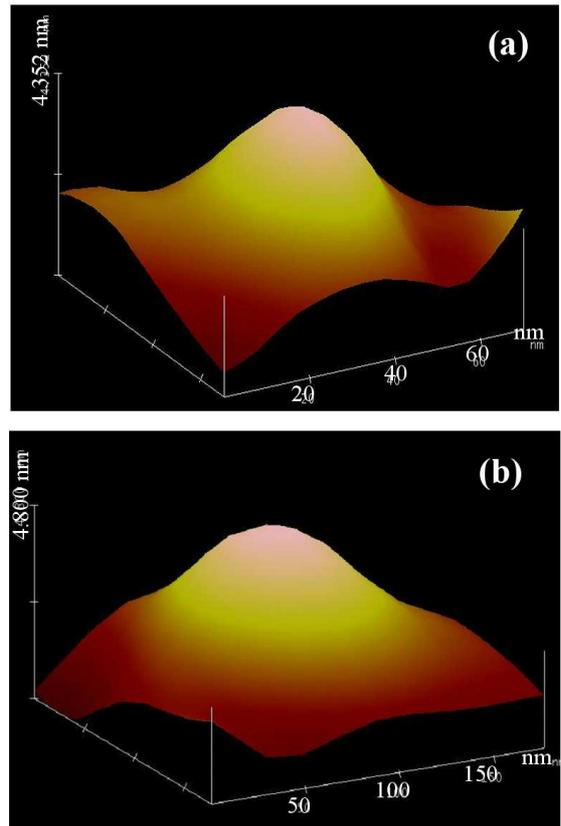


FIG. 3: AFM image illustrates the morphology of PbS nanocrystals in samples (a) SG₂ and (b) SG₄.

atomic force microscopy.

The authors acknowledge the financial support of the Brazilian Agencies CNPq and FAPEMIG.

Acknowledgments:

-
- [1] Z. Hens, D. Vanmaekelbergh, E. J. A. J. Stoffels, and H. Van Kempen, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 236803.1 (2002).
[2] F. W. Wise, *Acc. Chem. Res.* **33**, 773 (2000).
[3] N. O. Dantas, Fanyao Qu, R. S. Silva, and P. C. Morais, *J. Phys. Chem. B* **106**, 7453 (2002).
[4] N. O. Dantas, A. F. G. Monte, Fanyao Qu, R. S. Silva, and P. C. Morais, *Appl. Surf. Science.* **238**, 209 (2004).
[5] Wei-Yu Wu, J. N. Schulman, T. Y. Hsu, and U. Efron, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 710 (1987).

Long-range interactions in PbS and PbSe nanocrystals: the problem of reabsorption

A. F. G. Monte^{*1}, R. S. Silva^{1,2}, N. O. Dantas², Fanyao Qu², and P. C. Morais¹

¹ Núcleo de Física Aplicada, Instituto de Física, Universidade de Brasília, 70919-970, Brasília-DF, Brazil

² Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores, Faculdade de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 38400-902, Uberlândia-MG, Brazil

Received 19 July 2004, revised 21 July 2004, accepted 9 September 2004

Published online 9 May 2005

PACS 73.22.-f, 73.63.Bd, 73.63.Kv, 78.55.Hx, 78.67.Bf

Energy transfer process and coupling-strength between PbS (PbSe) quantum dots have been studied by means of photoluminescence (PL), micro-PL, and spatially-resolved PL measurements. The energy-dependent transfer rate of excitons from smaller to larger dots via electronic coupling is observed. It has been shown that an efficient energy transfer occurs between quantum dots having a significant band gap energy difference, i.e., between dots of markedly different size. Thus, a promising way to enhance energy transfer between different subsets of quantum dots is to red-shift the emission sufficiently far from the host absorption so that self-absorption by the host becomes negligible.

© 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction

In the last few years, semiconductor quantum dot doped glasses have attracted a great attention in the application of 1.3–1.55 μm optical communications. PbE (E = S, Se) nanocrystal quantum dots (NQDs) provide access to the limit of strong quantum confinement effect, compared to II-VI or III-V semiconductors, and thus offer excellent opportunities for both experimental and theoretical investigations [1–3]. Communication, coupling, and coherence between quantum dots have appeared as central themes in numerous scientific efforts of present physical and technological interest [3]. For instance, in strongly coupled NQD assemblies, electronic excitations can, in principle, delocalise across multiple dots leading to new states described by coherent superposition of individual dot wave functions [4].

In this work, we have carried out an experimental study to evaluate the strength of coupling between PbE (E = S, Se) NQDs by analysing the spatially resolved photoluminescence (SRPL) on the sample surface [5]. We present an investigation of the carrier transfer dependence against radius and clarify the process of energy transfer between the NQDs. PbE NQDs were synthesised in oxide glasses. SRPL has been used to determine photon diffusion length and strength of interaction among dots [6]. The photon diffusion length has become useful to characterise nanocrystal samples that contain different assemblies of sizes.

2 Synthesis of samples and experimental details

The sulphur (selenium) doped oxide glass matrix ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) used in this study was prepared from high purity powders using SiO_2 as glass former and Na_2CO_3 to reduce the melting point. The mixture was melted in an alumina crucible at 1200 °C for 30 min. Then, it was cooled down to

* Corresponding author: e-mail: adamo@unb.br, Phone: +55 61 382 2043, Fax: +55 61 307 2363

© 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

room temperature. Thermal treatment of the glass matrix was performed at 500 °C to enhance the diffusion of Pb^{2+} and S^{2-} (Se^{2-}) ions. As a result of the thermal treatment PbS (PbSe) NQDs were formed in the glass matrix.

In order to investigate the energy transfer between nanocrystals, we have performed spatially resolved microluminescence [5]. To do this the samples were mounted in a variable temperature cryostat coupled with the measurement system. The samples are excited by an Ar^+ -ion laser beam tightly focused (spot diameter $\sim 3 \mu\text{m}$). For PL measurements the emitted light was dispersed by a 0.5 m spectrometer, and the PL signal was synchronously detected by a nitrogen-cooled germanium detector. Energy transfer accounts for a large luminescent region around the excitation spot. The magnified image of the luminescent region is scanned by the detection system and recorded as a function of the wavelength. Absorption spectra were obtained using excitation from a xenon lamp.

3 Results and discussions

In Fig. 1, we have plotted the photoluminescence (PL) and optical absorption (OA) spectra of PbS (PbSe) quantum dots at room temperature. Using these data nanocrystal sizes were estimated by calculating the exciton energy as a function of radius for the fundamental state ($1\text{sh} - 1\text{se}$) [7]. It is observed a Stokes shift of 140 meV (30 meV) between the PL and OA peaks of PbS (PbSe) dots corresponding approximately to 12% (5%) of the recombination energy.

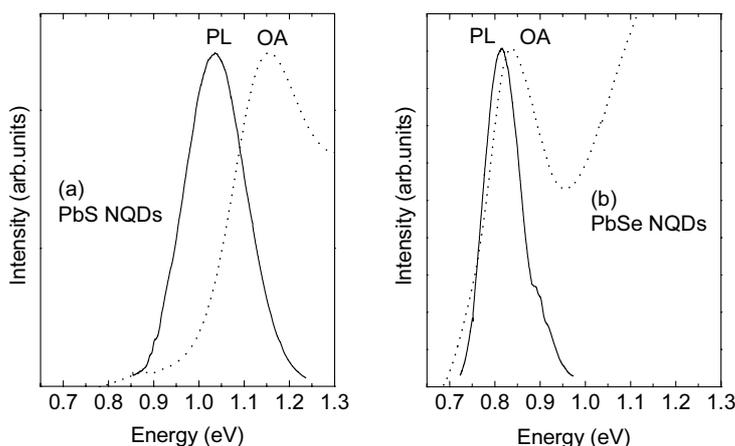


Fig. 1 Room temperature PL (solid lines) and optical absorption (OA) (dotted lines) spectra of PbS (left side) and PbSe (right side) NQDs.

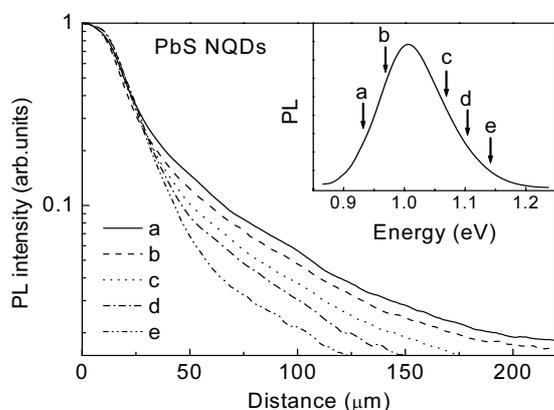


Fig. 2 PL spatial profiles measured at different detection energies obtained from PbS NQDs. Inset shows the PL spectrum, and the vertical arrows indicate the detection energies that were used in PL spatial profile measurement.

In order to study energy transfer mechanisms, we compare both spectra (PL and OA) in Fig. 1, driving our attention to the Förster mechanism that is particularly the most important process [4]. For an efficient energy transfer via Förster mechanism there should be interaction between transition dipoles of a donor and an acceptor to the spectral overlap of donor emission and acceptor absorption. So, a good overlap between the PL and OA curves would determine the efficiency of the energy transfer. The results of Fig. 1 suggest that this behaviour is stronger in PbSe dots than in PbS dots, that is reflected by a Stokes shift about 5 times larger.

Figure 2 displays the PL spatial profile on the sample surface measured at different emission energies from the PL of the PbS NQDs, at low temperature. The insert shows the corresponding PL spectrum. Taking into account the circular symmetry of the spatial profile around the laser spot, we just plot the PL intensity profile starting from the centre of the laser spot (set at 0 μm). It is noted that the spatial profiles depend strongly on the detection energy. It is also found that as the detection energy decreases the PL intensity decay becomes larger. On the lowest detection energy the spatial decay can be as long as 200 μm (see curve "a" and the corresponding detection energy). What is happening is that the PL spatial profile widens steadily with increasing dot size (lower energies), been indicative of excitons flowing into larger dots. These energy (size) dependent profiles unambiguously show direct energy transfer from small dots to larger dots. We can also believe that indirect coupling between different sub-bands via photon reabsorption plays an important role.

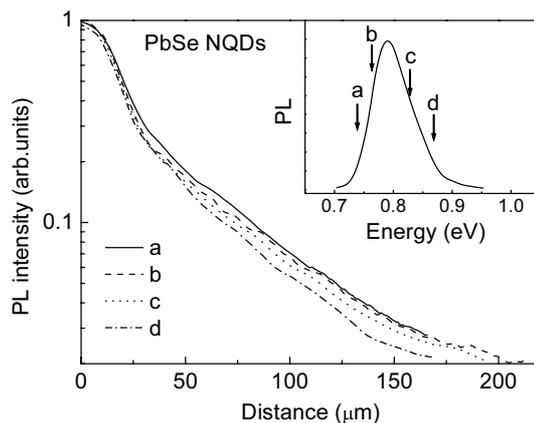


Fig. 3 PL spatial profile measured at different detection energies obtained from PbSe NQDs. Inset shows the PL spectrum, and the vertical arrows indicate the detection energies that were used in PL spatial profile measurement.

Figure 3 shows the results from similar measurements performed in Fig. 2, but for PbSe NQDs. Our first comment is that the difference between the PL spatial profiles is smaller if compared to the PbS NQDs. This behaviour was explained by using as argument the dispersion of quantum dot sizes in these two cases. From PL spectra, we find that the emission peak energy from PbS quantum dots is larger than that of PbSe NQDs, using the same thermal treatment of the glass matrix. So, it implies that in our interesting range of sizes, PbS NQDs are smaller compared to PbSe NQDs. At the same time, the energy levels of a carrier in large QDs become less sensitive to the variation of quantum dot size. Thus, it is expected that the difference between PL spatial profiles becomes smaller, as shown in Fig. 3. However, in spite of small difference, the process of energy flow between different subsets of dots may also occur in PbSe dots in a reduced manner. The fact that PL spectra of PbSe NQDs have small variation with temperature accounts for the small distance between the energy levels implying lower interaction with the phonons in the matrix [7].

The photon diffusion length that characterises the PL spatial distribution is larger when we measure on the low-energy side of the PL spectrum [6]. This behaviour would account for the energy transfer between different subsets of dots. The subset of small dots that corresponds to the highest emission ener-

gies works as a source of excitation for the subset of larger dots (lower energies). Moreover, photons that are emitted from the subset of small dot are strongly absorbed (by dots of same size or larger). On the other hand, photons that are emitted from the subset of large dots are only absorbed by the same subset. For this reason we would expect that the PL spatial distribution widens on the low-energy side of the PL spectrum.

It has been shown that efficient energy transfer occurs between quantum dots having a significant band gap energy difference, i.e., between dots of markedly different sizes [8]. The measurements of the PbS dots indicate that due to the large Stoke shift reabsorption is less effective, and the energy transfer is more efficient between quantum dots having a significant band-gap energy difference through the Förster type mechanism. For this reason, by varying the energy gap of the dots we find different spatial PL profiles (see Fig. 2). On the other hand, when we measure the PbSe NQDs reabsorption is more effective, and the energy transfer may occur between dots having the same band-gap energy or small gap energy difference. Thus, this behaviour makes the shapes of the PL profiles very similar to each other (see Fig. 3).

4 Conclusion

In summary, energy transfer processes in semiconductor nanocrystals have been investigated. The measurements directly reveal the energy transfer from smaller to larger dots in NQDs. Energy transfer between different sizes dots can be quite reduced when reabsorption is significantly high. Based on these findings, further improvements in size selectivity will permit highly efficient energy flows in nanocrystals.

Acknowledgements The authors gratefully acknowledge financial support from the Brazilian agencies CNPq and FAPEMIG, and A.F.G.M. acknowledges the receipt of a fellowship from CNPq.

References

- [1] V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, D.W. McBranch, C.A. Leatherdale, and M.G. Bawendi, *Science* **287**, 1011 (2000).
- [2] O. Tsuyoshi, A.L. Andrey, O. Tomoyasu, A. Isamu, and M. Yasuaki, *J. Lumin.* **491**, 87 (2000).
- [3] R. Thielsch, T. Böhme, R. Reiche, D. Schläfer, H.D. Bauer, and H. Böttcher, *Nanostruct. Mater.* **10**, 13 (1998); B.W. Lovett, J.H. Reina, A. Nazir, B. Kothari, and G.A.D. Briggs, *Phys. Lett. A* **315**, 136 (2003).
- [4] C. R. Kagan, C. B. Murray, M. Nirmal, and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1517 (1996).
- [5] A.F.G. Monte, J.M.R. Cruz, and P.C. Morais, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3890 (1997).
- [6] N.O. Dantas, A.F.G. Monte, R.S. Silva, Fanyao Qu, and P.C. Morais, *Appl. Surf. Sci.* **238**, 209 (2004.)
- [7] N.O. Dantas, Fanyao Qu, R.S. Silva, and P.C. Morais, *J. Phys. Chem. B* **106**, 7453 (2002).
- [8] S.A.Crooker, J.A. Hollingsworth, S. Tretiak, and V.I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 186802-1 (2002).