

Dinâmica de Femtossegundos em Pontos Quânticos de CdTe.

por

Ricardo Enrique Marotti Priero.

ORIENTADOR:

Prof. Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz.

Trabalho de Tese apresentado ao
Instituto de Física "Gleb Wataghin"
da UNICAMP para a obtenção do
Título de *Doutor em Física*.

Este exemplar corresponde à
redação final da Tese defendida pelo aluno e aprovada
pela Comissão Julgadora.




Prof. Dr. CARLOS H. DE BRITO CRUZ
Diretor do Instituto de Física
UNICAMP

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

P933d

Priero, Ricardo Enrique Marotti

**Dinâmica de femtossegundos em pontos quânticos
de CdTe. - Campinas, SP : [s. n.], 1998.**

Orientador: Carlos Henrique de Brito Cruz.

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

**1. Pontos quânticos. 2. Fenômenos de relaxação.
3. Técnica de impulsos (Eletrônica). 4. Espectroscopia
de laser. I. Cruz, Carlos Henrique de Brito.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Física "Gleb Wataghin". III. Título.**

UNIVERSIDADE	IFGW
N.º DE REGISTRO:	
V.	
IMPRESSÃO	38364
PREÇO	229/99
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	11/08/99
N.º CPD	

IF-1178

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DE
RICARDO ENRIQUE MAROTTI PRIERO

DATA : 16 / 03 / 98

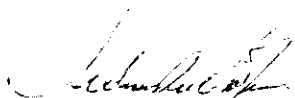
BANCA EXAMINADORA:



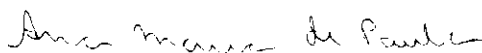
- Prof. Dr. Carlos Henrique de Brito Cruz (Orientador do Candidato)



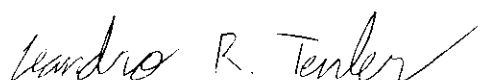
Prof. Dr. Arturo Antonio Lezama Astigarraga



- Prof. Dr. Nilson Dias Vieira Júnior



- Profa. Dra. Ana Maria de Paula



- Prof. Dr. Leandro Russovski Tessler

Agradecimentos

Ao Brito: pela orientação neste trabalho, pelas diversas discussões e a sua característica clareza na hora de estabelecer e explicar as idéias, e pela sua compreensão, tranquilidade, ajuda e facilidade de encontrar soluções nos momentos de maior dificuldade.

Aos Professores do GFURCO: Lenz, pelas diversas discussões, explicações sobre o comportamento dos PQs, o ensino das propriedades eletrônicas e o incentivo na marcha do trabalho; Barbosa, pela fabricação das amostras com as propriedades desejadas, todas as informações sobre as mesmas e a sua colaboração; e Hugo, pelas críticas e opiniões sobre o trabalho.

A Ana, pelas discussões, sugestões e diversas informações sobre o material em estudo. E principalmente, pelos dados iniciais sobre a estrutura eletrônica, além aqueles de absorção e fotoluminescência.

Ao Pedro, pelas compridas discussões e intercâmbios de idéias, além de todas as horas na Biblioteca procurando a bibliografia certa, e aquelas na frente do computador na interpretação dos dados e críticas aos modelos teóricos das simulações.

Ao Tsuda, pela paciência, organização e clareza com que me transferiu toda a sua experiência anterior do seu trabalho, os detalhes da montagem experimental e como obter os melhores resultados da mesma.

Ao Leandro, do Galo de BH, com quem compartilhamos muitas horas e dias inteiros no laboratório, ficando lá até muito tarde (ou cedo) e dividindo o trabalho para otimizar o esforço; com quem não só levamos pesquisas semelhantes mas também tivemos as mesmas dificuldades e expectativas por aquelas.

Ao Zé Aparecido "Ta Tudo Certo, Companheiro?", fazendo o trabalho da fabricação as peças e seu trabalho na manutenção do laboratório e no providenciamento do material necessário para o trabalho, além das suas continuas críticas ao meu Cimarão. E a Marcela "E aí, khanul!" Redígolo, com as suas frases celebres como "Vamos trabalhar hoje".

Aos companheiros e colegas do Grupo: Ciro, pelas amostras e a caracterização das mesmas; Cláudio, especialmente pela grande ajuda e disponibilidade na utilização do O.S.A.; Diego Grosz e seus dramas, Walter "Chotin" e Raúl "Tyson" por outros tantos.

Ao Lauro e o Raimundo, sempre atualizando e assessorando-nos com os micros e a rede. E ao Zairo, por todas as corridas causadas pela Água Gelada.

Ao Jaime, Edivaldo e Lorival, pela manutenção dos lasers e outros equipamentos do Lab.

A muitos dos professores da UNICAMP, principalmente os que eu tive a sorte de poder assistir a suas aulas: Artemio Scalabrin, Amir Caldeira, Rubens Brito, José Brum, e Roberto Luzzi.

Aos funcionários da UNICAMP: Simone do GFUCO; Olga da Pró-Reitoria; Márcia, Armando, Cidinha e especialmente Maria Ignez da Pós-Graduação.

A Maria José e Cristina, por ter até aprendido alguma coisa de física para poder fazer as correções ao português.

E a todos aqueles com os que compartilhamos nestes anos de "Strangers in Strange Land" e aprendemos que o Brasil é mesmo como se fala dele: Pablo "Heitor" Rivera Riofano, sócio co-fundador do "Clubí"; o "Prezidente de Nazca", também conhecido como Armando, dono do "Zirco Garcia" e todos os que passaram e foram vítimas das risadas das Repúblicas Unidas de "Los Cuernos" y "Del Darta": Ivanem, Blackman (único "bolso" por perto), Mbormio "Che loco!", Mpicki, La Massa, Cafú y Roza, O Julio, El Darta, Pablito, El Gaiegu, Loz Paiazoz, el Willy, el Dolape e a sua "mala junta", el Dialectic, etc. etc.

Y para la gente de allá, de la Facultad de Ingeniería, que a pesar de ser como en el tema de Uriah Heep: "I've been away too long" no se ovidaron de uno.

Este trabalho foi parcialmente financiado por:

CAPES

FAPESP

CNPq

As coisas boas da Vida:

- *O Pentacampeão 1993-1997: Peñarol.*
- *Ao Grande Mestre: J. R. R. Tolkien.*
- *A Força: O Rock Pesado.*
- *A “Los Marotti” y as duas “P”:
“Pelirroja” e “Petiso”*

*All that is gold does not glitter,
Not all those who wander are lost;
The old that is strong does not wither,
Deep roots are not reached by the frost.
From the ashes a fire shall be woken,
A light from the shadows shall spring;
Renewed shall be blade that was broken:
The crownless again shall be king.*

About Aragorn, son of Arathorn.
“The Fellowship of the Ring”
The Lord of the Rings, Vol. I.
J. R. R. Tolkien.

Resumo

Estudamos os fenômenos ultrarápidos em Pontos Quânticos (PQs) de CdTe em Vidros Borosilicatos usando técnicas laser de pulsos curtos (femtosssegundos).

Em medidas de Espectroscopia Diferencial de Transmissão Resolvida no Tempo observamos deslocamentos para o infravermelho dos espectros. Para a interpretação dos dados estudamos a Estrutura Eletrônica do CdTe com Confinamento Quântico zero dimensional (0-D). Estabelecemos que o processo responsável pelo fenômeno é a relaxação intrabanda entre os estados discretos do material. Estudamos e modelamos este e outros processos para uma discussão exaustiva.

Medimos também diretamente os tempos ultracurtos de relaxação da absorção para diferentes tipos de amostras. As amostras que apresentam bandas de luminescência no infravermelho têm resposta mais rápida que as que não a apresentam. Os processos ultrarápidos das que têm essas bandas são devidos à captura dos portadores por estados de armadilhas profundas. As outras apresentam bandas de absorções induzidas, diferentes dos “bleachings” das primeiras. A diferença é devida ao efeito de fotoenegrecimento, que muda permanentemente a dinâmica dos PQs por exposição prolongada dos mesmos ao feixe óptico de excitação. Estudamos a passagem das amostras “frescas” para as que se estabilizam, e não mudam mais suas propriedades. Estudando a dependência com a potência reconhecemos dois processos como responsáveis por estes sinais: Recombinação “Auger”, quando se tem mais que um par elétron-buraco excitado por ponto quântico; e outro processo mais lento independente da excitação óptica, provavelmente captura por estados “rasos”.

Summary

We study the ultrafast phenomena in CdTe Quantum Dots in Borosilicate Glasses using short laser pulses (femtoseconds) methods.

Measuring the Time Resolved Differential Transmission Spectroscopy we find infrared shifts of the bleached spectra. For the interpretation of these data we study the Electronic Structure of CdTe with 0-D Quantum Confinement. We determine that the process responsible for this phenomenon is intraband relaxation between the discrete states of the material. We study and modelate this and other processes for a detailed discussion.

We also measure, in a direct way, the ultrashort relaxation times in the absorption for different samples. The samples showing luminescence bands in the infrared have faster responses than those which do not show them. The ultrafast processes of those that have these bands are due to carrier capture by deep trap states. The others show induced absorption bands, different from the bleaching of the previous ones. This difference is caused by the photodarkening effect: it changes permanently the QDs dynamics by long time exposure of them to the optical excitation beam. We study the passage from “fresh” samples to stabilized ones that do not change their properties anymore. Studying the dependence with the optical power, we can recognize two processes causing these signals: Auger Recombination, when we have more than one electron-hole pair excited per QD; and another slower process, independent of optical excitation, probably caused by shallow state trapping.

Sumário

Preliminares:

Banca Examinadora	iii
Dedicatória	v
Agradecimentos	vii
Epígrafe	ix
Sumário	xi
Lista de Figuras	xvii
Lista de Tabelas	xxi
Lista de Notações	xxiii
Resumo	1
Summary	3
Capítulo I - Introdução.	5
1.1 - Vidros Dopados com Semicondutores.	5
1.2 - Interesse Atual nos VDS.	7
1.2.a - Potenciais Aplicações dos VDS.	8
Chaves Ópticas Ultra-rápidas.	8
Necessidades para Chaves Totalmente Ópticas.	8
Figura de Mérito.	10
Influência das Larguras de Linhas.	11

Memórias Ópticas de Alta Densidade.	13
1.2.b - Interesse Acadêmico ou de pesquisa Básica dos VDS.	14
Confinamento Quântico.	14
O Realce das Propriedades de Interesse.	16
VDS como PQs reais.	16
1.3 - Identificação do Problema.	17
1.4 - Organização da Tese.	20
Capítulo II - Vidros Dopados com Pontos Quânticos de CdTe.	23
II.1 - Introdução das Amostras.	23
II.2 - Processos de Fabricação.	24
II.2.a - Escolha dos Materiais.	24
II.2.b - Crescimento do Semicondutor.	26
II.3 - Descrição das Amostras.	29
II.3.a - Amostras de Primeira Geração.	29
II.3.b - Amostras de Segunda Geração.	31
Amostras livres de armadilhas (Tratamento Secundário Simples).	32
Amostras com Dispersão de Tamanhos Otimizada (Tratamento Secundário Múltiplo).	33
Capítulo III - Estrutura Eletrônica dos Pontos Quânticos de CdTe.	37
III.1 - Propriedades Ópticas e estrutura Eletrônica.	37
III.2 - Os Estados Discretos de Energia em PQs.	39
III.3 - Implementação de Modelos mais Completos.	43
III.3.a - Inclusão de Não Parabolicidades.	43

III.3.b - Mistura das Bandas de Valência.	43
III.3.c - Potencial de Confinamento Infinito.	44
III.3.d - PQ de Alta Simetria.	45
III.3.e - Interação Coulombiana entre o elétron e o buraco.	46
III.4 - Aproximação da Função Envelope Modificada.	49
III.4.a - A Estrutura Eletrônica do material “bulk”.	49
O modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane.	49
III.4.b - A Estrutura Cristalina dos PQs de CdTe.	50
A determinação da Estrutura Cristalina.	51
Comparação entre os PQs Zinblende e Wurtzite.	52
III.4.c - O elétron de Bloch e o elétron de Éfros.	54
III.4.d - A determinação dos níveis de energia.	55
III.5 - Aplicação no caso do CdTe.	56
III.6 - Absorção Linear.	58
III.6.a - Expressão teórica para a Absorção.	58
III.6.b - Determinação experimental dos parâmetros.	60
III.7 - Resumo e Alcance da Teoria.	61

Capítulo IV - Dinâmica dos Portadores em Vidros com Pontos

Quânticos.	65
IV.1 - A Evolução dos Portadores no PQ.	65
IV.2 - A Excitação Óptica e o Preenchimento de Estado.	66
IV.2.a - Excitação Óptica.	66
IV.2.b - Preenchimento de Estado.	67
IV.3 - A Interação Elétron-Fónon.	69

IV.4 - Processos de Relaxação em Vidros com PQs.	72
IV.4.a - Recombinação Radiativa Direta.	73
IV.4.b - Relaxação Intrabanda.	74
IV.4.c - Relaxação para Estados “Rasos”.	74
Estados de Armadilhas Rasas.	75
Estados de Superfície.	76
Estados de Paridade Diferente e o Éxciton Escuro. Superfície.	76
IV.4.d - Relaxação para Estados de Armadilhas “Profundas”.	77
IV.4.e - Recombinação do Tipo Auger.	80
IV.5 - Dinâmica Simplificada de Portadores.	81
IV.5.a - Dinâmica da Excitação.	82
IV.5.b - Dinâmica das Armadilhas.	83
IV.5.c - Dinâmica da Recombinação Direta.	83
IV.5.d - Dinâmica da Recombinação Auger.	84
IV.5.e - Dinâmica Mista.	85
IV.6 - Resumo.	86
Capítulo V - Montagem Experimental.	87
V.1 - Sistema de Geração de Pulsos Curtos.	87
V.2 - Experimentos de Excitação e Prova.	89
V.3 - Espectroscopia Diferencial de Transmissão.	91
V.4 - Medida Direta Tempos de Relaxação.	94
V.5 - Aplicação aos Pontos Quânticos.	95

Capítulo VI - “Spectral Hole-Burning” em Pontos Quânticos de CdTe.

.	97
VI.1 - Resultados Experimentais.	97
VI.2 - Condições de Excitação.	100
VI.3 - Simulações Teóricas da Relaxação Intrabanda.	102
VI.4 - Discussão de Resultados.	103
VI.5 - Processos Físicos de Relaxação.	106
VI.6 - Comparação com outros efeitos.	109
VI.7 - “Dinâmica” do Confinamento Dielétrico.	111
VI.8 - Inclusão de Efeitos Coerentes.	115
VI.9 - Resumo.	118

Capítulo VII - Medida Direta dos tempos de Decaimento da Absorção.

.	121
VII.1 - Motivação.	121
VII.2 - Análise dos Dados Experimentais.	123
VII.2.a - A Origem do Ruído.	123
VII.2.b - Descrição do Sinal.	125
VII.3.c - Função de Ajuste.	126
VII.3 - Resultados para Vidros com PQs de Primeira Geração.	131
VII.4 - Resultados para Vidros com PQs de Segunda Geração.	133
VII.5 - Comparação de Resultados.	135
VII.5.a - Influência dos Estados de Armadilhas.	135
VII.5.b - Dependência com o Tempo de Exposição e Photodarkening.	136

VII.6 - Dependência com a Intensidade Óptica.		139
VII.7 - Resumo.		143
Capítulo VII - Conclusões.		145
Referências.		149

Lista de Figuras

Figura I.1: Esquema da estrutura interna dos VDS.	6
Figura I.2: Estrutura eletrônica esquemática de um semicondutor direto.	7
Figura I.3: Representação Esquemática de Chaves Totalmente Ópticas.	9
Figura I.4: Representação dos Fatores Lorentzianos.	12
Figura I.5: Transição do Semicondutor desde o “Bulk” para o “Cluster”.	14
Figura I.6: Representação Esquemática do Objetivo de Pesquisa do Trabalho.	19
Figura II.1: Esquema do Processo de Fabricação dos VDS.	26
Figura II.2: Comparação da Distribuição de Lifschitz-Slyozov com a Distribuição Gaussiana.	28
Figura II.3: Espectros de Absorção e Fotoluminescência para Amostras 1G.	29
Figura II.4: Absorção Linear das amostras 2G.	32
Figura II.5: Absorção Linear das amostras 2GTM.	34
Figura III.1: Representação Esquemática da Influência do Confinamento Quântico na Estrutura Eletrônica.	38
Figura III.2: Dependência Radial das Funções de Onda do modelo de Éfros e Éfros.	41

Figura III.3: Representação Esquemática da Estrutura de Bandas perto do “gap” para um material zincblende.	44
Figura III.4: Representação da passagem da Estrutura Zincblende para o Wurtzite.	51
Figura III.5: O modelo de Sercel e Vahala: Elétron de Bloch e Elétron de Éfros.	53
Figura III.6: Estrutura Eletrônica para PQs de CdTe.	57
Figura III.7: Primeiros Resultados dos ajustes da absorção linear.	61
Figura III.8: Resultados otimizados dos ajustes da absorção linear.	62
Figura IV.1: O processo de excitação óptica em PQs.	66
Figura IV.2: Descrição do Efeito de Preenchimento de Estado.	69
Figura IV.3: Diagrama Configuracional para a Energia do Sistema Eletrônico em presença de uma Rede Cristalina.	71
Figura IV.4: Representação Esquemática Diagrama de Transições e Estados nos PQs.	75
Figura IV.5: Armadilhas Profundas como Estados Localizados.	78
Figura IV.6: Descrição do Processo de Recombinação de Tipo Auger.	80
Figura V.1: Sistema de Geração de Pulsos Ultra-curtos.	88
Figura V.2: Configuração de Excitação e Prova Utilizada.	90
Figura V.3: Descrição da Absorção Induzida.	92
Figura V.4: Representação das Alterações produzidas por Estados de Armadilhas.	93
Figura V.5: Aplicação dos Pulsos Curtos ao estudo de Fenômenos Ultra-Rápidos nos Vidros Dopados com PQs.	95

Figura VI.1: Medidas de EDTRT em tempos de femtossegundos (atrasos negativos).	98
Figura VI.2: Igual que na Figura VI.1 para atrasos positivos de poucas dezenas de femtossegundos.	100
Figura VI.3: Igual que na Figura VI.2 para atrasos positivos do prova chegando a amostra após excitação.	102
Figura VI.4 - Estrutura Eletrônica e Processos de Relaxação Intrabanda.	104
Figura VI.5 - Relaxação por Fônons Ópticos entre Estados Discretos.	107
Figura VI.6 - Influência da Distribuição Assimétrica de Tamanhos na posição do pico do buraco espectral.	109
Figura VI.7 - Constantes de Tempos de Relaxação em função da Energia.	110
Figura VI.8 - Estudo da Dinâmica do Confinamento Dielétrico.	111
Figura VI.9 - Efeitos Coerentes: Evolução da Forma de Linha e do Alargamento.	114
Figura VI.10 - Descrição da Absorção Induzida que produz o aumento do Alargamento Homogêneo.	116
Figura VI.11 - Medidas de Espectroscopia Diferencial de Transmissão para amostras de Segunda Geração.	117
Figura VII.1 - Montagem Experimental para a aquisição do DTS em função do atraso.	122
Figura VII.2 - Detalhe da Montagem Experimental.	123
Figura VII.3 - Sinal detectado pelo Chopper.	124
Figura VII.4 - Sinal típica experimental do decaimento ultra-rápido da absorção.	125

Figura VII.5 - Função Pulso.	126
Figura VII.6 - Forma funcional para o estudo de $DTS(\tau)$.	129
Figura VII.7 - Resposta Ultrarápida da Absorção para amostra 1G.	132
Figura VII.8 - Resposta Ultrarápida da Absorção para amostras de Segunda Geração.	134
Figura VII.9 - Resposta Ultrarápida da Absorção para diferentes tempos de exposição.	137
Figura VII.10 - Resposta Ultrarápida da Absorção e dependência com a excitação óptica.	140
Figura VII.11 - Medida de Excitação e Prova para a Amostra 2GTM1 para alta potência.	142

Lista de Tabelas

Tabela III.1: Raios de Bohr do éxciton para semicondutores “bulk”.	40
Tabela III.2: Enumeração de Simplificações e Aproximações consideradas no modelo de Éfros e Éfros.	47
Tabela IV.1: Constantes de Tempo da Simulação da Relaxação Intrabanda.	105
Tabela VIII.1: Resumo dos processos observados e as constantes de tempos envolvidas neles.	147

Lista de Notações

1G: Primeira Geração (de Amostras fabricadas no GFURCO).

2G: Segunda Geração (de Amostras fabricadas no GFURCO).

2GTM: Segunda Geração com tratamentos Múltiplos (de Amostras fabricadas no GFURCO).

A_0, A_1, A_2 . Constantes associadas a função de fitting do $DTS(\tau)$.

a_{Bohr} : Raio de Bohr do Éxciton no semicondutor “bulk”.

AFEM. Aproximação da Função Envelope Multibanda.

$C_{i \rightarrow f}$: Constante de Proporcionalidade; indica a contribuição da transição do estado i para a f na Absorção.

CPM: Colliding Pulse Mode-Locking.

CVL: Copper Vapor Laser.

DTS: Differential Transmission Signal.

e : carga do elétron.

E_c : Energia de um Estado na Banda de Condução.

EDTRT: Espectroscopia Diferencial de Transmissão Resolvida no Tempo.

e_f : População do estado de elétrons f .

E_g : Energia do “gap” do semiconductor.

$E_{i \rightarrow f}$: Transição de Energia entre o estado inicial i e o estado final f .

$E_{n,f}^c$: Energia de um Estado Confinado na Banda de Condução (Model Éfros e Éfros).

$E_{n,f}^v$: Energia de um Estado Confinado na Banda de Valência (Model Éfros e Éfros).

E_p : Energia de Kane.

erf : Função erro.

E_v : Energia de um Estado na Banda de Valência.

$\vec{F}$: Momento Angular Total $(\vec{L} + \vec{J})$.

f : Parâmetro f de Não-Parabolicidade da Estrutura de Bandas.

FWHM: Full Width Half Maximum.

GFURCO: Grupo de Fenômenos Ultra-rápidos e Comunicações Ópticas.

g_i : Degenerescência do estado i .

h_i : População do estado de buracos i .

$h\nu$: Energia dos fótons.

$h\nu_{abx}$: Energia dos fótons absorvidos.

$h\nu_{em}$: Energia dos fótons emitidos.

$\hbar\omega_{LO}$: Energia do Fônon Óptico.

I_E : Intensidade do Feixe Laser de Excitação.

$\vec{J}$: Momento Angular Total do Elétron de Bloch ($\vec{L}_B + \vec{S}$).

$j_l(x)$: Função de Esférica Bessel de ordem l .

$\mathbf{k}$: Vector de onda do elétron.

l, m : números quânticos angulares.

l : também usado para a largura da amostra.

$\vec{L}$: Momento Angular do Elétron de Éfros.

$\vec{L}_B$: Momento Angular do Elétron de Bloch.

L_z : Componente na direção z do Momento Angular $\vec{L}_B$.

m_e : massa efetiva do elétron.

m_h : massa efetiva do buraco.

n : número quântico radial.

n : também usado para o número de pares elétron-buracos excitados num PQ.

$N(R/R_0)$: Distribuição de Tamanhos dos PQs.

OMA: Optical Multichannel Analyzer.

OSA: Optical Spectrum Analyzer.

p : fator de preenchimento.

P : Elemento de matriz de Kane.

PQ: Ponto Quântico.

PQs: Pontos Quânticos.

Q : Coordenada Configuracional.

Q_0 : Coordenada Configuracional do Estado Vibracional Base para um elétron em estado excitado.

QD: Quantum Dot.

QDs: Quantum Dots.

$\vec{r}$: vetor posição.

r : Coordenada Radial.

r, θ, φ : Coordenadas esféricas.

R : Raio dos PQs, supostos esferas perfeitas.

R_0 (ou $\bar{R}$): Raio médio dos PQs.

S : Parâmetro de Huang-Rhys.

$\vec{S}$: Spin do Életron.

$SFF_{i \rightarrow f}$: *State Filling Factor*.

t : Também usado como atraso temporal entre excitação e prova (vide τ).

t_1, t_2 : Tempos de início dos decaimentos no $DTS(\tau)$.

T : Transmissão do pulso de prova a través da amostra na presença da excitação.

t_0 : Atraso zero.

T_0 : Transmissão do pulso de prova a través da amostra na ausência da excitação.

T_2 : Tempo de Relaxação Transversal ou Tempo de Coerência.

μ_E : Densidade Espectral de Intensidade Óptica.

V_{Conf} : Potencial de Confinamento.

VDS: Vidros Dopados com Semicondutores.

V_{QD} : Volume do PQ.

V_{semic} : Volume total do semicondutor.

$V_{\text{total}} = V_{\text{semic}} + V_{\text{vidro}}$: Volume total da amostra.

$w_R(t)$: Taxa de fótons absorvidos por um PQ de raio R .

WZ: Wurtzite.

y_0 : Sinal $DTS(\tau)$ para tempos muito negativos.

$Y_l^m(\theta, \varphi)$: harmônicos esféricos de ordem l, m .

ZB: Zinblende.

α : Coeficiente de absorção linear.

α_0 : Coeficiente de absorção linear em repouso para uma amostra.

α_{0R} : Coeficiente de absorção linear em repouso para um PQ de raio R .

α_{exp} : Coeficiente de absorção linear medido experimentalmente.

α_R : Coeficiente de absorção de um PQ de raio R (não necessariamente em repouso).

χ_n : n simo zero da função de Bessel $J_l(x)$.

$\chi_{\text{max}}^{(3)}$: Máximo da Susceptibilidade de Terceira Ordem.

δ_0 : Parâmetro associado à força de oscilador no estudo do Confinamento Dielétrico.

δE_b : Deslocamento Biexcitônico ou Interação Biexcitônica.

$\delta_h[E]$: Forma de Linha Homogênea de uma determinada transição óptica.

Δ : Desdobramento Spin-Órbita.

$\Delta\alpha$: Mudanças na Absorção.

$\Delta E_{n,l}$: Transição de Energia no modelo de Éfros e Éfros.

Δ_{Stokes} : Deslocamento Stokes.

Γ : Largura de Linha Homogênea (FWHM = 2Γ).

ϵ_1 : constante dielétrica do semiconductor num VDS:

ϵ_2 : constante dielétrica do vidro num VDS:

ϵ_b : constante dielétrica do fundo do semiconductor.

$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$: Parâmetros de Luttinger.

μ : massa reduzida do éxciton no material “bulk”.

$\theta(t)$: Função Degrau de Heaviside.

σ_R : Desvio Padrão da Distribuição de Tamanhos.

τ : Tempo de resposta.

τ : Também usado para atraso entre os pulsos.

τ_1, τ_2 : Constantes de Tempo.

$\tau_{\text{Armadilhas}}$: Constante de tempo para captura por Armadilhas.

τ_{Auger} : Inverso da constante de proporcionalidade na taxa do Processo Auger.

$\tau_{f \rightarrow i}$: Constante de Tempo para Relaxação entre os estados f para o i .

τ_f : Falling Time.

τ_r : Rise Time.

ξ : Dispersão Estándard σ_R relativa ao Raio médio $\bar{R}$.

$\psi_{n,l,m}^c$: função de onda para o elétron.

$\psi_{n,l,m}^v$: função de onda para o buraco.

$\mathfrak{Z}_M$: Figura de Mérito.

Capítulo I:

Introdução.

1.1 - Vidros Dopados com Semicondutores.

Os vidros dopados com nanocristais de semicondutores, que são esquematicamente descritos na Figura 1.1, já eram conhecidos desde há muito tempo, e produzidos comercialmente desde a primeira metade deste século por companhias como a Corning Glass Industries, Schott Optical Glass, Hoya e Toshiba, para serem utilizados como filtros ópticos *passa-baixos*. Isto quer dizer que eles deixam *passar* a luz com comprimentos de onda na região do infravermelho e até o visível (vermelho e inclusive o amarelo, dependendo do vidro em particular), filtrando aquela que tenha comprimento de onda menor que um determinado valor de corte λ_c .¹ A transmissão destes materiais é muito grande (são transparentes) para $\lambda > \lambda_c$, porém absorvem muito a luz para $\lambda < \lambda_c$. Neste caso a transmissão será quase zero, se a espessura do vidro é suficiente grande.

¹ - O nome filtro *passa - baixo*, vem de associar este conceito às frequências $\nu = c/\lambda$, ou energias dos fótons da luz: $E = h \nu$.

Este fato pode ser entendido muito facilmente, se responsabilizamos os nanocristais semicondutores pelas propriedades ópticas destes filtros, e assumindo que o vidro é perfeitamente transparente ou opticamente inativo (ao menos na região do visível).. Efetivamente, os semicondutores que geralmente formam os nanocristais nos vidros comerciais são ligas ternárias dos grupos II - VI da tabela periódica dos elementos. A liga mais freqüentemente encontrada é o $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. Na Figura 1.2 apresenta-se um esquema muito simplificado da Estrutura de Bandas deste material na sua forma “bulk”; ou seja, quando temos um bloco de material de “grandes dimensões”². Tratam-se de materiais semicondutores diretos com os máximos das Bandas de Valência e o mínimo da Banda de Condução, no centro da Zona de Brillouin.

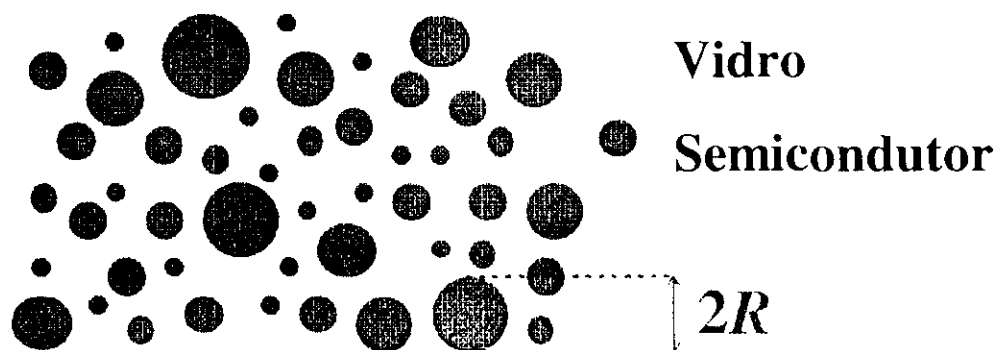


Figura 1.1 - Esquema da estrutura interna dos vidros dopados com semicondutores (VDS). Neles, o vidro opticamente transparente, é a matriz hospedeira para os pequenos cristais semicondutores de dimensões nanométricas, principais responsáveis pelas propriedades ópticas do material “composto”. Os mesmos são esferas (ou quase-esferas), nas que o semicondutor mantém a sua estrutura cristalina do seu estado “bulk”. Os raios R de ditas esferas vão desde alguns nanômetros até dezenas deles, e por isso a sua denominação como *nanocristais*. Como se verá depois, suas propriedades são muito dependentes destes tamanhos. O nosso interesse será principalmente pelos menores, se bem será interessante comparar os resultados obtidos com os de maior tamanho.³

Assim então, sem nos preocuparmos em absoluto de como as dimensões dos nanocristais modificam as propriedades ópticas dos semicondutores teremos, em forma aproximada, que o comprimento de onda de corte λ_c , é dado por aquele correspondente à

² - Posteriormente ficará claro que entendemos por “grandes dimensões”, mas por enquanto basta dizer que alguns micrômetros já o são para nós.

³ - Fazemos notar que a concentração e a dispersão de tamanhos estão exageradas. Esta última corresponderia ao caso dos VDS produzidos comercialmente. Nas amostras que estudamos neste trabalho, estas distribuições são muito menores (até 5 %) e não seriam representáveis tão claramente num diagrama como o da figura. Porém, estas dispersões ainda tem influência nas propriedades ópticas dos PQs.

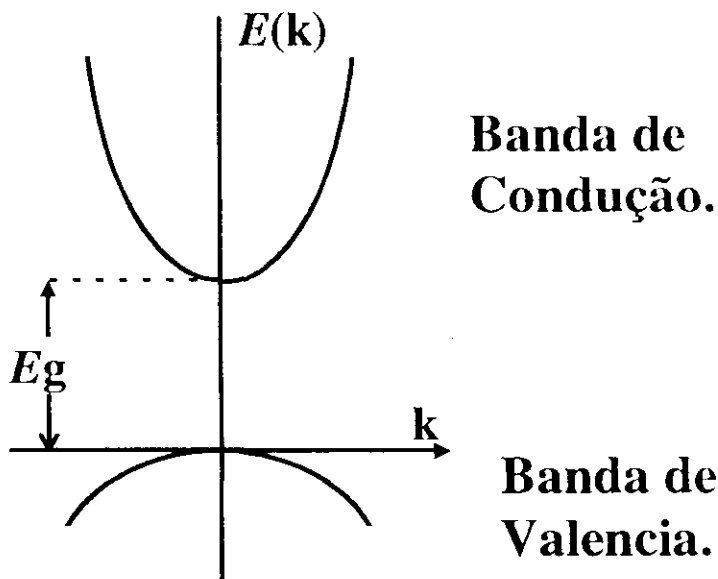


Figura 1.2 - Estrutura eletrônica esquemática de um semicondutor direto, como no caso das ligas dos grupos II - VI.

energia do gap do semicondutor E_g , que dependerá da estequiometria da liga ternária. No caso teremos que $E_g(x=0) = 1.75 \text{ eV}$ ($\lambda_{\text{c.cds}} \cong 710 \text{ nm}$) e $E_g(x=1) = 2.5 \text{ eV}$ ($\lambda_{\text{c.cds}} \cong 500 \text{ nm}$).

O importante até aqui, é que as propriedades do material opticamente composto⁴ vidro-semicondutor, podem ser entendidas simplesmente pelas propriedades ópticas do semicondutor, sendo o vidro opticamente inerte.

1.2 - Interesse Atual nos VDS.

Durante os últimos quinze anos, pesquisadores de diversas áreas da ciência, têm mostrado um grande interesse nos vidros dopados com nanocristais de semicondutores. Isto é devido, principalmente, às propriedades ópticas destes materiais, além das propriedades lineares simples antes descritas:

- de como elas se modificam drasticamente com o tamanho (raio R);

⁴ - Chama-se *material opticamente composto*, a aquele material que é basicamente formado por várias fases de materiais bem diferentes (no nosso caso trata-se de dois materiais, o vidro por uma parte e o semicondutor por outra) e cujas propriedades ópticas estão determinadas pelas propriedades ópticas de cada um deles por separado, ou por uma combinação delas.

- das propriedades ópticas não lineares;
- e da dinâmica (evolução temporal) das mesmas.

Foi observado, experimentalmente, no começo deste período, que eles apresentam grandes não-linearidades ópticas [1]; e também, as *constantes de tempo* associadas com a evolução temporal das mesmas, são muito pequenas. Ou seja, as não-linearidades ópticas dos VDS são muito rápidas.

Efetivamente, sendo estas constantes de tempo, que também chamaremos *tempos de resposta*⁵, o objetivo de estudo nesta tese, elas encontram-se na ordem de picossegundos e sub-picossegundos, como veremos mais adiante. Isto faz com que os processos físicos responsáveis por elas, estejam dentro do domínio dos denominados fenômenos ultra-rápidos.

I.2.a - Potenciais Aplicações dos VDS.

Descrevemos a seguir, ilustrativa e muito brevemente, algumas aplicações nas quais os VDS poderiam ter um impacto tecnológico importante no futuro. As aplicações sugeridas para eles são muitas mais das aqui apresentadas. É na área de dispositivos ópticos que se fizeram algumas demonstrações experimentais.

Chaves Ópticas Ultra-rápidas.

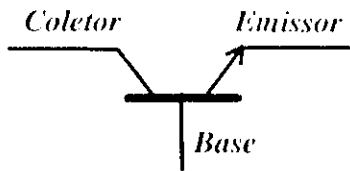
Necessidades para Chaves Totalmente Ópticas.

As propriedades antes mencionadas (não-linearidades grandes com respostas ultrarápidas) são as duas características mais importantes que deve apresentar um material para poder ser usado com êxito em aplicações fotônicas. Ou seja, a potencial utilização do mesmo no desenvolvimento de uma tecnologia de dispositivos totalmente óptica: controle da luz com luz, sem etapas “eletrônicas” intermediárias. Isto é importante para poder aumentar a velocidade do processamento e transmissão da informação dos sistemas atuais.

⁵ - Tomaremos este nome emprestado da análise de circuitos e dispositivos eletrônicos, no que a velocidade de cada dispositivo, vem determinada pelo tempo que demora em se recuperar ante uma determinada excitação. Estes tempos são denominados em forma genérica como *Tempos de Resposta*.

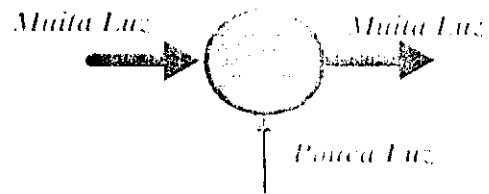
(a)

*Transistor: Chave
Totalmente Eletrônica:*



$$I_c = f(I_b)$$

*Chave Totalmente
Óptica (Fotônica):*



(b)

Chave Óptica

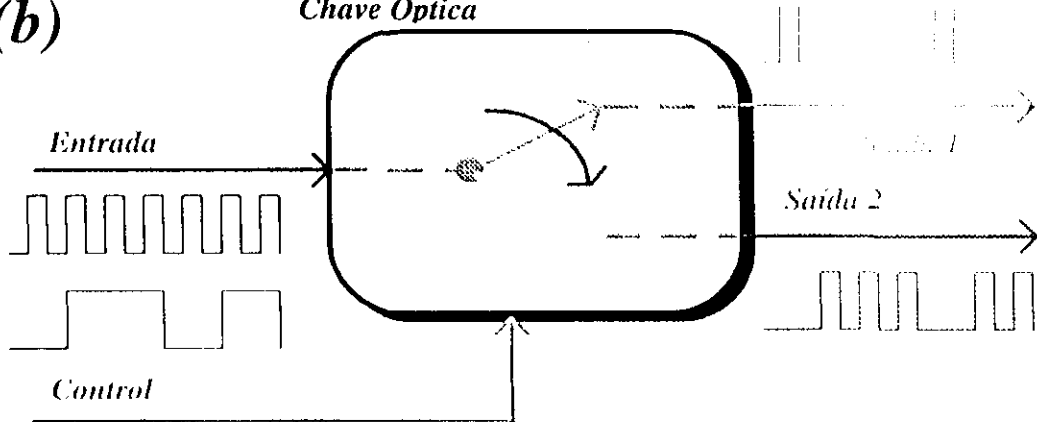


Figura I.3 - Representação Esquemática de Chaves Totalmente Ópticas: a) Conceito de Chave Totalmente Óptica como elemento fundamental para uma tecnologia fotônica, em comparação com o Transistor, Chave Totalmente Eletrônica e unidade na que se baseia a tecnologia eletrônica do final do século XX. b) Roteador; Chave Totalmente Óptica com aplicações imediatas nas tecnologias de Transmissão de Informação. Esta configuração, na que as entradas e saídas são feixes de luz laser, é perfeitamente realizável por meio de um material que apresente uma não-linearidade óptica de terceira ordem, dada por alguma susceptibilidade não-linear $\chi_{\text{max}}^{(3)}$.

Em concreto, nos sistemas de telecomunicações atuais, a transmissão de informação se faz por meio de fibras ópticas, sendo a largura de banda das mesmas suficiente para a transmissão de muito mais canais de informação dos que na prática se transmitem. A limitação de velocidade está nos sistemas eletrônicos que fazem a codificação e decodificação do sinal (conversão de um sinal eletrônico para um óptico ou fotônico). Eliminando os processos eletrônicos, e fazendo dispositivos totalmente ópticos, capazes de processar informação, talvez eles poderiam ser mais rápidos que os anteriores. É claro que para tal objetivo precisa-se de um equivalente fotônico de um transistor: o que denominamos *Chave Totalmente Óptica* (Ver Figura I.3.a).

Mais diretamente para o interesse das aplicações em transmissão de dados e endereçamento de informação, seria uma chave óptica como a da Figura 1.3.b ou roteador (*router*). Neste caso, uma *entrada* óptica ou *sinale de controle* decide o que acontece com uma *segunda entrada* óptica, ou *sinale de transmissão* dentro do dispositivo, para que esta última seja copiada ou não em uma ou mais *saídas* ópticas do dispositivo). Se não quisermos, nenhuma mediação eletrônica neste processo, e estando mais de um feixe óptico envolvido nele, são as não-linearidades ópticas que nos devem levar até isto [2]. Já foram feitas algumas tentativas de realização experimental deste tipo de *chaves* ópticas com VDS [3 - 5].

Por outro lado, um dispositivo prático deverá funcionar com potências ópticas razoáveis, e facilmente atingíveis por lasers baratos, por exemplo de semicondutores, e não com sistemas multi-terawatts dos laboratórios de pesquisa mais sofisticados do mundo. Então, para poder reduzir as intensidades ópticas dos feixes envolvidas, o material que formará a *chave óptica* antes descrita, deverá ter não-linearidades grandes, para que estes fenômenos aconteçam e sejam observados facilmente.

O requerimento das respostas ultra-rápidas (tempos de resposta pequenos) é para que os sinais que forem transmitidos e comandados pelas chaves, possam ter uma velocidade suficientemente grande como para competir com os dispositivos eletrônicos utilizados atualmente. Já que entre um pulso e outro (ou bit e bit) transmitido por esta chave, a mesma deve-se recuperar para ficar no mesmo estado inicial, sem ir acumulando algum sinal mais lento que modifique as transmissões posteriores. Ou seja, o resultado na saída depende das entradas num determinado instante e não dos sinais passadas anteriormente por ela.

Figura de Mérito.

Discutindo brevemente o ponto anterior, foi proposto o seguinte parâmetro como *Figura de Mérito* para quantificar quão bom o material é numa possível aplicação como chave óptica: [6]

$$\mathfrak{J}_M = \frac{\chi_{\max}^{(3)}}{\alpha \tau} \quad (1.1)$$

em que:

- $\chi_{\max}^{(3)}$ é o máximo da susceptibilidade de terceira ordem (primeiro coeficiente não linear não nulo em materiais que apresentam simetria de inversão).
- α é o coeficiente de absorção linear. Ele aparece nesta equação por razões práticas: Quanto menor seja α menos luz o dispositivo vai absorver e portanto menos vai-se aquecer por entrar em funcionamento.⁶
- τ é o tempo de resposta do fenômeno não linear responsável pela não-linearidade óptica.

É preciso ter o cuidado para que todas as quantidades no cálculo de $\mathfrak{I}_M$ sejam nas condições que o dispositivo será usado. Por exemplo, existem duas filosofias diferentes sobre qual será o modo de usar a não-linearidade do material: se através de efeitos *ressonantes* (comprimento de onda da luz perto de uma transição óptica permitida no material) ou *não-ressonantes*. Neste caso, sendo que não se tem nenhuma transição envolvida, e a interação radiação-matéria dá-se por intermédio de *estados virtuais* o material responde quase que instantaneamente à excitação óptica.⁷

As ressonâncias ópticas aumentam grandemente o $\chi_{\max}^{(3)}$ das não-linearidades, mas, como agora os processos físicos envolvem transições ópticas reais, e mudanças nos estados dos portadores, os tempos de resposta serão mais lentos; já que os portadores devem retornar até o estado inicial para que a *chave* ou o material que a compõe, voltem ao estado original e fiquem prontos para o seguinte processo repetitivo. É por isso, então que o que importa é o fator $\frac{\chi_{\max}^{(3)}}{\tau}$ e não só um deles.

Neste sentido, os VDS encontram-se entre os materiais que têm uma das melhores $\mathfrak{I}_M$ como foi antes definida [6]. Mas ainda não é muito clara qual é a dependência da mesma com o tamanho dos nanocristais R , já que os resultados experimentais estão em

⁶ - Outras Figuras de Méritos mais complexas utilizadas neste sentido incluem também outros parâmetros como a capacidade térmica, para levar em conta que tão rápido o material pode dissipar o calor gerado pela interação com o feixe de luz.

⁷ - Estimativas a respeito dizem que os tempos de resposta das mesmas deveriam ser da ordem de femtossegundos, devido a que estas interações são dadas basicamente por perturbações nas nuvens

desacordo as previsões teóricas, não ficando claro se a discrepância é devida a problemas na fabricação dos materiais, ou efeitos inerentes destes que não são considerados pelas teorias.

Influência das Larguras de Linhas.

Voltando um pouco ao caso do tratamento das não-linearidades ópticas aumentadas devido as ressonâncias (*resonant enhancement*), temos que perto da ressonância as não-linearidades serão aumentadas devido as formas de linha, principalmente Lorentzianas, que mostra a Figura 1.4. Aqui esquematicamente se apresenta como as mesmas serão mais importantes quanto menor a largura da linha homogênea Γ . Mas esta largura de linha está usualmente, associada ao tempo de resposta do material: $\Gamma \propto \frac{1}{\tau}$, quando τ é o tempo de vida da transição. Pelo que formas de linhas bem finas estarão associadas a tempos de resposta maiores, enquanto que aqueles tempos mais rápidos darão um acréscimo menor das não-linearidades. De forma geral leva a manter a Figura de Mérito $\mathfrak{F}_M$ ⁸, dependendo isto exatamente do tipo de não linearidade envolvida.

eletrônicas dos átomos que formam o material [7]. Isto é, na ordem dos pulsos ópticos mais curtos medidos ate hoje, ou ainda menores.

⁸ - É interessante aqui fazer uma nova comparação com dispositivos eletrônicos. Em um amplificador linear (ou também denominado operacional) o fator que vai determinar a sua *região de aplicabilidade* (ou, falando esquematicamente, quão bom o amplificador é) será o produto $\mathfrak{F} = A f_B$, sendo A o ganho do amplificador em baixas frequências, e f_B a largura de banda (frequência na que o ganho cai para 3 dB, com respeito àquele de baixa frequência). Em aplicações desse amplificador $\mathfrak{F}$ vai-se manter constante, e poderemos melhorar a resposta em frequência do amplificador diminuindo o ganho dele, ou vice-versa.

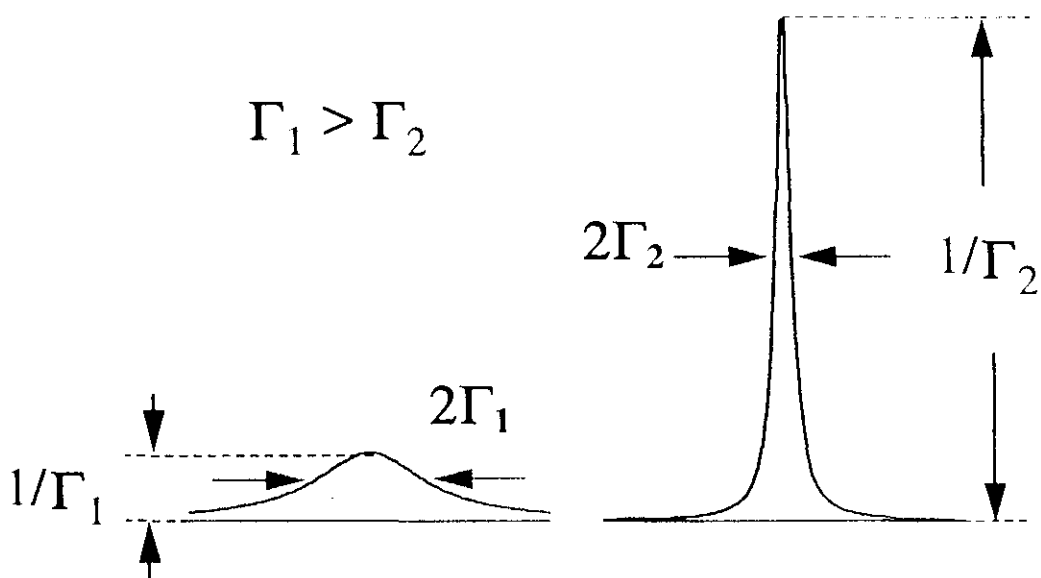


Figura 1.4 - Representação dos fatores lorentzianos que levam ao incremento das não-linearidades perto das ressonâncias.

Por enquanto, fazemos este comentário de forma geral, por exemplo supondo como desejamos que o decaimento é devido a emissão radiativa, sem pretender entrar muito em detalhe. Mas devemos trazer à memória esta argumentação quando pretendemos estudar a importância dos parâmetros deste tipo medidos para as amostras com as que trabalhamos nesta tese.

Memórias Ópticas de Alta Densidade.

Curiosamente, os VDS apresentam um fenômeno muito inconveniente para as potenciais aplicações antes mencionadas, em dispositivos de chaveamento totalmente ópticos. Este fenômeno é o denominado *efeito de photodarkening* (ou fotoenegrecimento), em que as propriedades ópticas do material mudam com o tempo que eles são expostos à luz. Como veremos nesta tese, também a dinâmica dos portadores é muito dependente deste fenômeno.

Estudamos este fenômeno com mais detalhe nos capítulos seguintes, mas foi sugerido que é este efeito que dificulta a potencial aplicação destes materiais em dispositivos; e esforços para fabricar um material semelhante sem a presença deste efeito estão sendo realizados. Por outro lado, tem sido propostas aplicações práticas para estes

materiais considerando o mesmo. A idéia seria aproveitar as mudanças que o material sofre com a luz, para usar o mesmo como dispositivo de armazenagem de dados ou memórias ópticas [8].

Não entraremos em detalhes sobre este efeito agora, mas foi sugerido que o mesmo não seria muito bom para memórias nas quais cada bit de informação seja guardado em um comprimento de onda diferente [9], porém, ainda é promissor como dispositivo de armazenagem super-compacto. O primeiro método foi proposto baseado no grande alargamento inhomogêneo que estes materiais apresentam, como será visto mais adiante.

Mas o segundo método, no qual poucos nanocristais (ou um deles, no último limite) sejam as celas básicas de armazenagem da informação, reduzindo assim o volume do dispositivo óptico de armazenagem, parece mais interessante e adequado para os VDS. Isto é a tendência geral de todos os dispositivos atuais, a da miniaturização extrema, que seria obtida quando as funções básicas dos sistemas de processamento de dados atuais pudessem fazer que a função básica de um dispositivo (no caso falamos de armazenagem de um bit de informação), fosse feito por um elétron elementar. Nos VDS isto seria dado caso o elétron excitado em um determinado nanocristal individual, pudesse-nos dizer se ele já tinha sido exposto à luz ou não, ou seja, se os efeitos de fotoenegrecimento estão presentes ou não.

I.2.b - Interesse Acadêmico ou de Pesquisa Básica dos VDS.

Confinamento Quântico.

Paralelamente e de forma que suplementar a todo o interesse despertado pelas potenciais aplicações anteriormente descritas, estes materiais também criaram o interesse por ser uma realização experimental dos denominados *Pontos Quânticos* (PQs), o último limite do Confinamento Quântico [10].

As técnicas de fabricação dos mesmos, que serão descritas no Capítulo seguinte, são relativamente simples, se as compararmos com os processos mais complexos utilizados no crescimento de monocristais semicondutores, e.g., MBE (Molecular Beam

Epitaxy), MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition), etc. Por isso, apesar de que atualmente já é possível fabricar PQs por técnicas litográficas, os VDS foram os primeiros nos quais foi possível pesquisar o Confinamento Quântico zero dimensional (0-D) de portadores. Este é brevemente descrito da seguinte forma:

Se o tamanho (raio R) da nanoestrutura semicondutora (imersa no vidro) é da ordem ou menor que o *Raio de Bohr do Éxciton* no semicondutor “bulk” ($a_{\text{Bohr}} \sim 75 \text{ \AA}$ para o CdTe), os portadores (elétrons e buracos) ficam *confinados* dentro da nanoestrutura *nas três dimensões espaciais*.

Daqui vem a denominação *Confinamento Quântico*, e por isso eles são chamados *Pontos Quânticos* (PQs), em comparação com os muito mais conhecidos Poços Quânticos [11].

É importante anotar neste ponto, que nem todos os VDS apresentam Confinamento Quântico, como se pensou no começo. Foi mostrado que em geral nos VDS comerciais o efeito não está presente [12], e as propriedades não lineares tão peculiares dos mesmos foram explicadas em termos de teoria de plasma para os portadores livres opticamente gerados [13, 14]. Mas para os VDS apropriadamente fabricados, nos quais os tamanhos dos nanocristais são pequenos o suficiente, apresentam, nas suas propriedades ópticas lineares, algumas características próprias dos PQs.

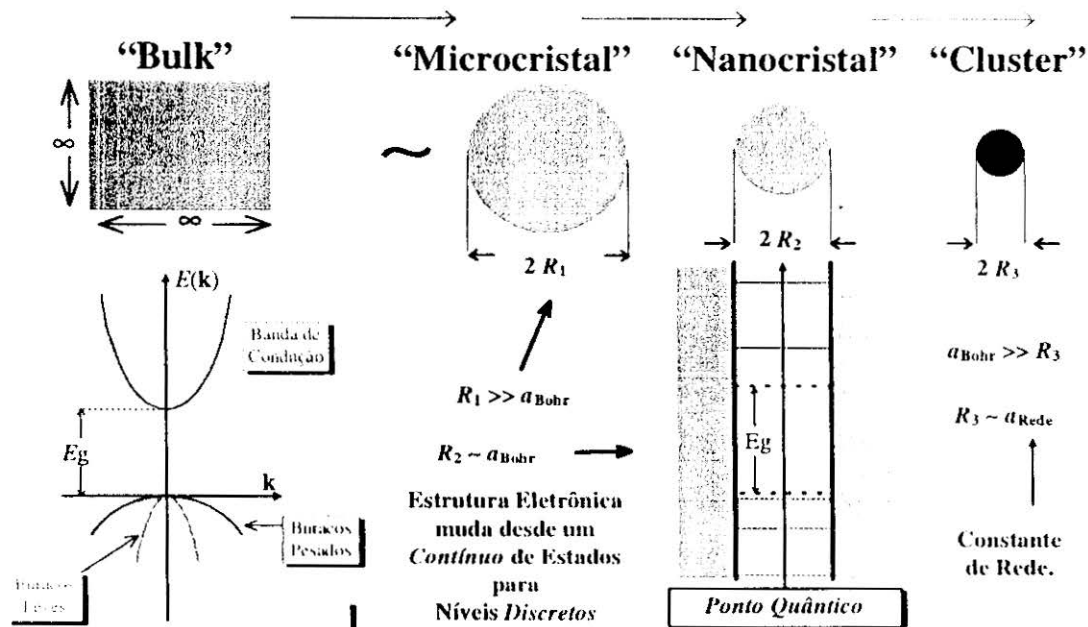


Figura I.5 - Transição do Semicondutor desde o limite de grandes dimensões do material “Bulk” para a região Molecular, passando pela região intermédia do Confinamento Quântico.

A primeira consequência do Confinamento Quântico é que, devido aos portadores terem que ficar numa região reduzida e seu movimento estar limitado somente ao interior da mesma (isto é, estarem *confinados*), pelo princípio de incerteza de Heisenberg, a energia cinética deles aumentará. Isto faz que os estados permitidos de energia sofram deslocamentos, o que determina o aumento do “gap” da absorção⁹ e o deslocamento da “borda” da absorção para o azul (energias maiores).

Mais importante ainda, e é na verdade o que determina o anterior, a estrutura de bandas contínuas do semicondutor “bulk”, transforma-se numa serie de transições discretas (ver Figura I.5). Do mesmo modo que um sistema de partículas livres tem quânticamente um espectro de energias permitido contínuo, quando elas são confinadas numa caixa, os estados tornam-se discretos. É assim que acontece com os estados de partícula livre do semicondutor (modelo de quase-partícula do semicondutor “bulk”), quando um potencial de confinamento atua sobre eles, os mesmos passam a estar confinados como numa caixa, e portanto em estados permitidos discretos.

⁹ - Se bem, como se verá em breve, a estrutura eletrônica muda drasticamente, devemos ter cuidado na utilização deste conceito, sendo apropriado manter o termo *Energia do Gap* para aquele do semicondutor “bulk”, não associado ao “gap” da absorção do material, o que vem determinado pelo anterior além das energias de confinamento dos portadores.

Unificando estes conceitos teóricos com os elementos práticos mencionados para as aplicações dos mesmos, é de se esperar que ambas características, propriedades ópticas não lineares e as taxas de recombinação de portadores (inverso dos tempos de vida dos estados) aumentassem para estes nanocristais de menor tamanho:

- As primeiras, basicamente pela chamada *condensação da força de oscilador*, já que as forças de oscilador do contínuo de um semiconductor “bulk” devem-se manter para as transições discretas entre os estados de um Ponto Quântico. Dado que se terá menos estados, a força de oscilador correspondente para cada um deles será maior que a que eles têm no “bulk”.
- As segundas é devido à proximidade do elétron e do buraco opticamente excitado no PQ, se bem que existem ainda muitas dúvidas à respeito, e se isto tem sido observado diretamente ou não. Na discussão deste ponto se centrará muito do trabalho apresentado nesta tese.

Mas, como se explicará seguidamente, com o estudo destas propriedades básicas descobriu novos fenômenos na escala mesoscópica intermediária entre o “bulk” e as propriedades atômicas (ou moleculares). O resultado foi que hoje em dia a pesquisa esta mais guiada pelo interesse físico que eles motivaram, do que o seu potencial uso na fabricação de dispositivos, ou como o Confinamento Quântico pode melhorar as características desejadas nos dispositivos a ser construídos com eles.

VDS como PQs reais.

Os estados de energias discretas dos PQs, como sistemas ideais anteriormente explicados são complicadas por uma serie de outros fenômenos nos VDS. Os mesmos são muito diversos e comentaremos os mais importantes em breve. Mas foi por todos eles que os VDS também estimularam a curiosidade dos cientistas de diversas áreas de pesquisa, por ser um material barato e de simples fabricação, nos quais muitos fenômenos estão

presentes; alguns deles novos, outros simples manifestações de efeitos já conhecidos mas com a assinatura própria dos nanocristais.

Com os VDS é possível estudar a passagem desde a Física do Estado Sólido “bulk” até a Física Atômica e Molecular, como se representa na Figura 1.5. Efetivamente, isto é obtido já que variando o radio R dos nanocristais é possível passar desde pequenos aglomerados ou *clusters* (nuvens) de átomos, até esferas semicondutoras que não apresentam nenhuma diferença em relação ao material “bulk”, fazendo esta passagem em forma contínua.

Neste sentido, os nanocristais semicondutores dos VDS são um meio muito mais rico que a simples representação de um conceito teórico puro, como é o de Ponto Quântico, porque neles aparecem muitos fenômenos da Física não modeláveis teoricamente de forma simples, e que ainda esperam justificativas teóricas.

Mas, como nos VDS que nós estudaremos, geralmente estamos no regime em que o Confinamento Quântico é importante, nos referiremos a eles como PQs em forma geral, sabendo distinguir quando estamos falando de efeitos do conceito ideal e teórico dos mesmos, e quando da realização prática deles nos VDS.

II.3 - Identificação do Problema.

Resumindo os conceitos fundamentais antes expressados para poder apontar aonde é que entra a pesquisa realizada como parte desta tese, dizemos que os fenômenos físicos de interesse que aparecem nos VDS podem ser descritos brevemente em três pontos:

- i) O Confinamento Quântico tem consequências muito importantes para as propriedades ópticas destes materiais: A perda da simetria de translação do “bulk”, leva-nos a ter uma estrutura eletrônica que consiste em estados discretos, mais parecidos com os de átomos e moléculas, e diferentes dos “quase-contínuos” de energia, que se tem em semicondutores tipo “bulk” [15].

ii) Como consequência do anterior, é de se esperar que as não-linearidades ópticas ressonantes sejam aumentadas por um fator $\left(\frac{a_{\text{Bohr}}}{R}\right)^3$ [7, 16]. Apesar de que para aplicações em dispositivos seria bom ter grandes não-linearidades fora das ressonâncias, aparecem na literatura discrepâncias sobre qual será a dependência das mesmas com o tamanho dos pontos [17-19]. Mas para estas aplicações, em ambos casos, o que determina a aplicabilidade dos materiais será o tempo de relaxação das transições excitadas (para o caso ressonante [7]), ou de perda da coerência (para o caso não-ressonante [17]). Isto nós leva ao:

iii) No PQ, ambos os portadores estão confinados dentro da nanopartícula, o que vai fazer que as suas funções de ondas fiquem superpostas no espaço, pelo que se supõe que as interações entre eles são mais fortes, o que terá uma importância definitiva nos tempos de relaxação envolvidos [17, 20 - 22].

Este último ponto, é na verdade, um caso particular de uma afirmação mais geral. Estando ambos os portadores confinados, eles são forçados a interagirem muito fortemente, não só entre eles, mas qualquer interação que os encontre localizados devido ao confinamento será mais forte¹⁰. Por exemplo, a interação com fônons também aumenta, ao contrário das primeiras previsões teóricas neste sentido [23], sendo esta diferente em comparação com o “bulk” [24]¹¹. Isto tem consequências fundamentais nos tempos de coerência e nas larguras de linhas do material [26 - 28].

Mas também, desconhecemos muitas destas interações. Efetivamente, os processos aos quais se vêm submetidos o elétron e o buraco, após serem excitados para

¹⁰ - Outro esclarecimento importante que faremos sobre a nomenclatura neste ponto, é a seguinte: Diremos que os portadores encontram-se *confinados* ou *localizados pelo confinamento*, quando eles estão nos estados discretos (ou como também são chamados, estados *volumétricos*) do PQ. Estes são aqueles que estão definidos pela estrutura eletrônica do mesmo, como extensão do conceito desde o bulk, no que atua o confinamento. Quando discutirmos sobre a Estrutura Eletrônica no Capítulo III este ponto ficará mais claro. Por outro lado utilizaremos o termo que os portadores encontram-se *localizados*, quando eles estão em *estados de armadilha* ou outro tipo de estados nos que as funções de onda correspondentes têm uma extensão menor que a do PQ.

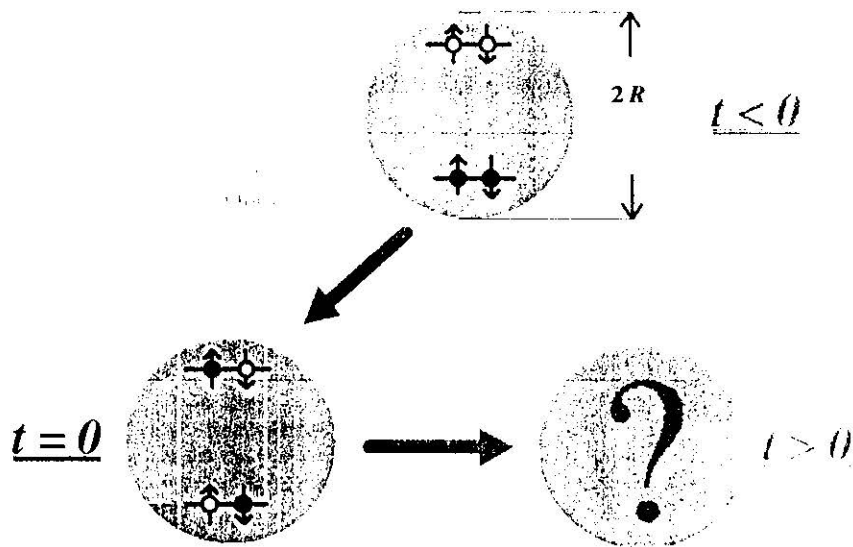


Figura I.6 - Representação esquemática do objetivo de pesquisa do presente trabalho. Partindo do estado de repouso do PQ (instante $t < 0$), excitamos os portadores opticamente entre os estados discretos dos mesmos, gerando um par elétron-buraco confinado ($t = 0$). Queremos conhecer que é que acontece, e quais os possíveis processos ao que acontecem em instantes posteriores ($t > 0$).

os estados discretos, não são ainda muito bem entendidos. Eles estão complicados por: a influência da “superfície” na estrutura eletrônica [29, 30]; efeitos de interação coulombiana entre portadores [31, 32] e interação de troca elétron-buraco [33 - 36], diferentes do caso do “bulk”; o aparecimento de estados de armadilhas, originados por defeitos ou impurezas (no cristal ou na superfície) e até no material hospedeiro (vidro) do PQ (Ver Capítulo IV); assim como, a dificuldade de conhecer precisamente qual é o campo eletromagnético (devido a excitação óptica) presente no interior do PQ, não só pelo desconhecimento que podemos ter da constante dielétrica efetiva do material [37 - 39], senão também pelo efeito do *Confinamento Dielétrico* [23, 32, 40] proposto como possível mecanismo de chaveamento através de biestabilidade intrínseca do PQ [41 - 43].

Estes são os efeitos que nos interessam para estudar e determinar quais deles são mais relevantes para as nossas amostras de vidros dopados com PQs de CdTe. Neste contexto, a resposta óptica ¹² dos vidros dopados com semicondutores, é um tema de grande controvérsia [44 - 47], não só por depender de tantos fatores e fenômenos, muito difíceis de serem medidos, senão porque eles *mudam* no tempo. Isto quer dizer que a

¹¹ - Tem-se também que os fônons sofrem os efeitos do confinamento. Por exemplo, novos tipos de fônons chamados *de superfície* aparecem nos PQs que nós estudamos [25].

¹² - No sentido de resposta temporal semelhante à eletrônica, como foi mencionado previamente.

medida que os VDS são expostos à luz, eles vão sofrendo mudanças permanentes, ou quase-permanentes, que não desaparecem instantaneamente quando a excitação é eliminada [6, 8, 9, 46]. Este fenômeno é denominado *photodarkening* ou fotoenegrecimento¹³, e conduz à diminuição da intensidade da luminescência do material [48], alterando o espectro das mesmas em alguns casos [6, 46]. Além disso, como será o objetivo do nosso estudo (Ver Capítulo VII), o fotoenegrecimento *altera fundamentalmente* a dinâmica do PQ.

Tempos muito rápidos estão envolvidos nos processos mencionados anteriormente, e não é fácil ter a resolução temporal requerida para o estudo da dinâmica dos mesmos. Nós faremos isso medindo a resposta óptica ultra-rápida das mudanças induzidas na absorção quando os portadores dos PQs forem excitados opticamente, e tentaremos obter algum conhecimento sobre a evolução destes portadores no processo seguinte à excitação.

Resumindo:

É o objetivo principal desta tese poder determinar qual é o comportamento dos nanocristais de CdTe imersos em Vidros Borosilicatos, quais os processos envolvidos na dinâmica dos portadores de carga na interação do mesmo com os feixes lasers. Em outras palavras, qual é a evolução dos mesmos após serem opticamente excitados para os estados discretos dos PQs.

II.4 - Organização da Tese.

Este trabalho está organizado da seguinte forma:

- No Capítulo I, fizemos uma introdução geral de todos os temas que motivam o interesse nos sistemas que estudamos, e das suas potenciais aplicações.
- No Capítulo II descrevemos brevemente as amostras que são usadas em nosso estudo, desenvolvidas no Laboratório de Materiais Vítreos do Grupo de Fenômenos Ultra-rápidos e Telecomunicações Ópticas, do Departamento de

¹³ - Uma das causas deste nome é porque às vezes a região da amostra que foi alterada pela luz pode ser vista como uma mancha escura (mudança da cor da região em comparação com regiões das cercanias).

Eletrônica Quântica da UNICAMP. Muito do trabalho prévio de pesquisa e caracterização, que foi realizado por todo o grupo nestas amostras, permitiu-nos checar algumas conclusões nesta tese.

- No Capítulo III passamos à descrição detalhada da Estrutura Eletrônica destes materiais, confirmada experimentalmente por alguns resultados prévios das caracterizações antes mencionadas. Este tema foi muito estudado já que é fundamental ter o maior conhecimento da Estrutura Eletrônica para poder tirar outras conclusões de medidas sobre esse material. Nós contribuimos neste assunto com os estudos realizados sobre as amostras particulares que estudamos.
- No Capítulo IV discutiremos quais são os mecanismos de relaxação normalmente propostos na literatura. É objetivo desta tese contribuir principalmente com resultados sobre a dinâmica dos portadores nestes materiais. Por isso discutiremos previamente quais são, se não todos, os possíveis mecanismos que geram a evolução das propriedades ópticas pela relaxação dos portadores no material.
- Descreveremos seguidamente no Capítulo V, a montagem experimental que permite fazer as medidas da dinâmica do sistema. A mesma, com leves mudanças já foi usada no passado para o estudo de VDS (principalmente comerciais)¹⁴, por tanto apresentaremos aqui apenas uma rápida descrição da mesma.
- No Capítulo VI, passamos a descrever alguns resultados de Espectroscopia Diferencial de Transmissão, os que não são simples de ser interpretados, e os modelos e estudos teóricos realizados para a sua correta interpretação. É aqui que começamos a aproveitar as dissertações teóricas dos Capítulos anteriores e a tirar conclusões sobre os mesmos.
- No Capítulo VII descreveremos outras medidas obtidas dos experimentos de excitação e prova mais simples, destinados a obter valores mais precisos para

¹⁴ - Veja descrição em detalhe na Ref. 49.

algumas das constantes de tempo envolvidas nos processos a serem estudados, além das conclusões que poderemos tirar deles. Aqui discutiremos os vários fenômenos que poderão acontecer segundo os diferentes resultados obtidos.

- No Capítulo VIII avaliaremos as conclusões à luz dos resultados, e se discutirá, como é usual nos trabalhos destas características, as perspectivas futuras que ainda têm interesse de ser pesquisadas nesta área.

Finalmente damos as Referências, as que, num campo tão ativo como este estão longe de ser completas, mas têm vários artigos de Revisão capazes de ilustrar os detalhes gerais dos fenômenos associados e que não vamos discutir aqui.

Capítulo II:

Vidros Dopados com

Pontos Quânticos de CdTe.

II.1 - Introdução das Amostras.

Neste Capítulo descrevemos em detalhe as amostras de PQs em vidros borosilicatos que usaremos para estudar a dinâmica dos portadores nos mesmos. Estas foram fabricadas no Laboratório de Materiais Vítreos do Grupo de Fenômenos Ultra-rápidos e Telecomunicações Ópticas [50 - 56].

Primeiramente descreveremos de forma geral os processos de fabricação das mesmas e posteriormente nos centraremos na descrição das amostras que foram usadas na obtenção dos nossos dados experimentais. Nesta parte, descreveremos principalmente quais são as diferenças entre cada tipo de amostra por nós utilizada, diferenças dadas basicamente no processo de fabricação.

Para saber diferenciar as amostras particulares, chamaremos cada tipo como: 1G, 2G, e 2GTM¹⁵. O significado desta nomenclatura ficará claro após a descrição que segue.

II.2 - Processos de Fabricação.

Apesar de que a fabricação destes tipos de vidros já era conhecida no momento que se despertou o interesse no estudo das suas propriedades ópticas não-lineares, é necessário fazer uma revisão neste processo para ter claro quais são as condições em que eles se desenvolvem. Ainda que o método seja fundamentalmente o mesmo, algumas mudanças nele permitem-nos ter amostras de características muito melhores das que se tinha no começo desses estudos, as que tem sido melhoradas também desde que o GFURCO fez as primeiras.

Dessa maneira, o que esquematicamente se descreve no fluxograma da Figura II.1, a obtenção dos vidros consiste na escolha adequada dos componentes que vão formar-lo (fase amorfa hospedeira) e o PQ (semicondutor). Eles são submetidos a um processo de fusão (chamaremos *Tratamento Térmico Primário*) não só para formar o vidro, como também, dissolver o semicondutor nele. Após isso o vidro é resfriado rapidamente (num processo denominado "*quenching*") e submetido a novos processos de tratamento térmico (que chamaremos *Tratamentos Térmicos Secundários*), e que podem ser realizados em mais de um passo. É nestes últimos que se forma a fase semicondutora.

II.2.a - Escolha dos Materiais.

A matriz vítrea é em geral um vidro borossilicato, fazendo que as temperaturas de fusão sejam muito altas (até 1200 - 1400 °C). Por isso geralmente são acrescentados outros componentes que ficam dissolvidos no vidro básico, com diferentes finalidades, algumas das quais são:

- Diminuir a temperatura de fusão do banho.¹⁶

¹⁵ - O que significa Primeira Geração, Segunda Geração e Segunda Geração com Tratamentos Múltiplos, respectivamente.

¹⁶ - E portanto, a evaporação de alguns dos outros componentes.

- Determinar a basicidade da atmosfera de fusão, o que é importante para a formação dos nanocristais.¹⁷
- Evitar a formação de bolhas.

Apesar da variedade das composições que geralmente aparecem na literatura [12, 48, 50 - 53, 57 - 61] a sua otimização é importante já que disso depende a facilidade da formação da fase semicondutora, e também a habilidade do controle do tamanho da nanoestrutura, tanto assim, que esta até pode não se formar nanoestruturas no caso em que as composições estesejam erradas. Também devemos cuidar da pureza que devem ter as matérias primas e as possíveis contaminações das mesmas, não só para que o vidro seja de ótima qualidade óptica, como também, para que essas contaminações não se introduzam como impurezas no semicondutor. Se isso acontecesse, poderia ter uma influência muito importante na dinâmica dos portadores, como veremos nesta tese.

Os elementos que formam o semicondutor são agregados em forma de Te metálico e CdO (óxido de Cádmio). Muitas vezes estes são adicionados em proporções maiores que as que se deseja na composição final, porque eles (principalmente o Te) são muito voláteis e também têm tendência a ficar dissolvidos na matriz e não formar a fase cristalina.

Foi descoberto recentemente que:

- A quantidade destes componentes, que ficam dissolvidos na matriz vítrea sem ser incorporados nos nanocristais, podem ter influência nas propriedades ópticas dos mesmos [52].
- A concentração final dos PQs deve ser muito pequena, se quisermos otimizar a dispersão de tamanho dos mesmos [54], o que é também importante nas suas características ópticas, como será estudado posteriormente.

Portanto, tendo em consideração que este último ponto é muito desejável, e que não queremos que fiquem componentes em forma iônica na matriz, a concentração inicial dos mesmos deve ser muito pequena, e adequadamente selecionada.

¹⁷ - Basicamente, para evitar a oxidação dos elementos que formaram o semicondutor.

Processos de Fabricação dos VDS



Figura II.1 - Esquema do Processo de Fabricação dos VDS.

II.2.b - Crescimento do Semicondutor.

Os componentes básicos antes descritos são todos misturados e aquecidos para fundi-los. Depois da fusão do vidro é feito o "quenching" ou esfriamento. A velocidade deste processo também é importante porque um esfriamento muito rápido não produz a fase cristalina¹⁸; o que se reflete na cor do vidro após o "quenching". O objetivo fundamental do processo de fabricação dos VDS é ter o controle sobre o crescimento dos nanocristais no interior da matriz vítreia. Por isso este resfriamento deve ser feito rapidamente para não permitir a dita cristalização e só chegar a ela pelos Tratamentos Térmicos Secundários, nos quais ditos controles sem são possíveis de ser feitos. Eles são

¹⁸ - Não é nesta parte do procedimento que queremos formar a fase cristalina do semicondutor senão em processos posteriores baixo condições bem mais controladas.

os destinados à cristalização e crescimento do semicondutor, e o controle dos mesmos. Também servem para eliminar as tensões internas que possam ficar no vidro após o rápido processo de esfriamento.

Estes Tratamentos Térmicos Secundários podem ser feitos com diferentes durações ou temperaturas, mas sempre com temperaturas mais elevadas das usuais quando quer-se somente livrar o vidro de tensões internas. As que são utilizadas no nosso caso estão na ordem de 500 C, as que permitem a diminuição da viscosidade do vidro, o suficiente para que os íons de Cd^{2+} e Te^{2-} dissolvidos na matriz vítrea com o estado de oxidação correto, possam migrar internamente e unir-se para formar os nanocristais.

As dimensões e a distribuição de tamanhos dos nanocristais depende dessa temperatura e o tempo de duração do processo na qual ela é aplicada, sendo que em regras gerais, o tamanho médio aumenta com o o aumento de quaisquer uma dessas duas variáveis. Além disso, em geral, o processo em baixas temperaturas e maiores tempos, conduz a vidros de comportamentos previsíveis. O conhecimento da cinética dos processos de crescimento dos nanocristais é de fundamental importância do ponto de vista experimental, para o controle das dimensões dessas estruturas; e também na obtenção e no estudo de um sistema com características típicas de confinamento.

Estes processos cinéticos de crescimento são separados em geral em diferentes etapas [57, 62]:

- 1) Nucleação: É a primeira etapa de cristalização que se desenvolve nos primeiros instantes do processo térmico; e também no “quenching” se ele for feito lentamente. Fisicamente, pode ser entendido o processo como resultado de flutuações estatísticas, que criam regiões instáveis termodinamicamente no material. Algumas delas podem vencer a barreira na Energia Livre de Gibbs, onde a estabilidade de um “embrião” conduz ao crescimento da fase semicondutora. Esta etapa é caracterizada por uma distribuição de tamanhos gaussiana.
- 2) Crescimento Normal: Depois dos primeiros instantes do tratamento térmico um número muito grande de núcleos deveriam estar formados. Mas logo que um

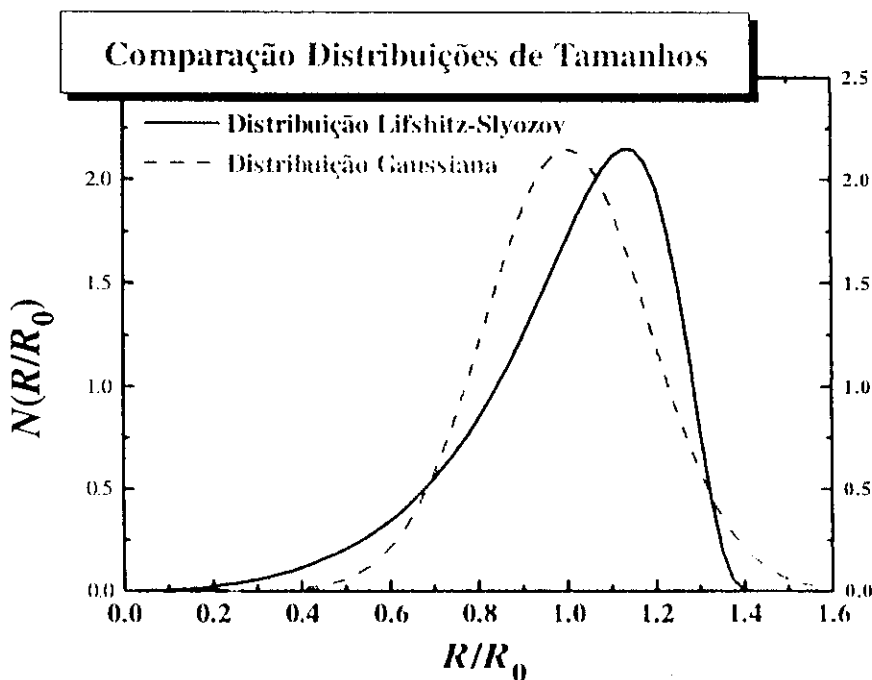


Figura II.2 - Comparação da Distribuição Assimétrica de Lifshitz-Slyozov (correspondente à teoria da Coalescência), com uma Distribuição Gaussiana (correspondente a uma etapa de Crescimento Normal). Aqui $N(R/R_0)$ é proporcional ao número de nanocristais com um determinado raio R , sendo R_0 o raio médio.

deles se forma, continua o processo normal de crescimento. Nas descrições teóricas dos mesmos assume-se que a matriz vítrea é uma solução *supersaturada* dos elementos que vão constituir o semiconductor (Cd^{2+} e Te^{2-} , no nosso caso), e eles se difundem ao interior do nanocristal através da superfície do mesmo.

- 1) Coalescência: Na medida que aumenta o número de núcleos e se desenvolve o processo de precipitação anterior, a concentração do semiconductor na matriz vítrea diminui. Esta deixa de estar supersaturada e se inicia a etapa denominada *Coalescência* ou “*coarsening*” (e também “*Ostwald ripening*” ou *Crescimento Competitivo*). Nele os nanocristais, tanto os maiores como menores, são instáveis, sendo que os maiores crescerão por precipitação do soluto da matriz, e os menores serão redissolvidos nela. Dá-se uma competição em que os nanocristais de tamanhos maiores crescem a partir dos menores. O estudo deste

¹⁹ - Estes são os estados de oxidação desejados para a formação do nanocristal [56].

processo é conhecido como *Teoria de Coarsening de Lifshitz-Slyozov*, e leva a uma distribuição de tamanhos do mesmo nome [10]. Esta tem a particularidade 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 (Ver Figura II.2).

Eventualmente, se o processo térmico continuasse e a temperatura fosse suficientemente elevada, acabaríamos na Cristalização do Vidro mesmo²⁰.

Na realidade o processo cinético é mais complexo, e nunca se tem alguma das etapas anteriores separadas das outras [56]. Elas são simplificações teóricas modeladas para descrever certos limites práticos de algumas das variáveis envolvidas no processo completo. Mas foi o estudo e conhecimento destes elementos que permitiu desenvolver um método de crescimento no que os Tratamentos Térmicos Secundários foram separados em duas partes (é o que chamaremos *Tratamentos Múltiplos*):

- *De Nucleação*: Um primeiro tratamento feito em *baixas* temperaturas (~ 450 C) e tempos longos (ate centenas de horas).
- *De Crescimento*: Um segundo tratamento feito em temperaturas um pouco mais altas (~ 550 C) e tempos muito mais curtos (minutos ou algumas horas).

Desta forma foi possível separar os dois processos (Nucleação e Crescimento) da fase semicondutora no vidro, o que permite um melhor controle da distribuição de tamanhos (tamanho médio e dispersão) dos nanocristais na amostra final [53].

II.3 - Descrição das Amostras.

Passamos agora à descrição detalhada de algumas das amostras usadas para o estudo da dinâmica de portadores em PQs de CdTe²¹. As mesmas foram selecionadas

²⁰ - Outros materiais que formam a composição do vidro (matriz hospedeira) começam formar outros cristais (nem necessariamente semicondutores), no interior do vidro, da mesma forma que o fazem o Cd o Te na aparição dos nanocristais de CdTe.

²¹ - Nos limitaremos a descrever só aquelas nas que se obtiveram resultados experimentais de interesse no estudo da dinâmica de portadores nos PQs.

entre uma grande variedade que tinham diversas características [51, 55]. Devido às limitações do nosso sistema de medida (ver Capítulo V), temos que selecioná-las com a restrição de que apresentem alguma característica de interesse perto do comprimento de onda que temos disponível para a excitação, que é de 620 nm. Isto se traduzirá em que o pico de menor energia fique perto de tal valor.

II.3.a - Amostras de Primeira Geração.

As amostras que chamaremos de *primeira geração* (1G), foram preparadas fundindo (temperatura de 1400 C) os componentes para preparar o vidro borossilicato (39 % SiO₂, 13,5 % B₂O₃, 43,5 % Na₂CO₃, 4 % ZnO²²) onde se encontram misturados Te metálico e CdO. Foi feito, no caso, um primeiro Tratamento Térmico Secundário não com o objetivo do crescimento dos nanocristais, mas para eliminar as tensões internas que pudessem ficar no vidro devido ao “quenching”. A temperatura deste processo, denominado “*annealing*”, é bem mais baixa (400 C), e foi aplicada durante ~ 3 horas²¹. Finalmente o Tratamento Térmico Secundário de Crescimento foi feito numa temperatura de 580 C [50, 51].

Na Figura II.3 apresentam-se os espectros de absorção e luminescência para uma destas amostras. O primeiro apresenta um deslocamento para o azul da borda da absorção com respeito ao valor do “gap” do CdTe “bulk” à temperatura ambiente (~ 1.53 eV, ou seja 810 nm), o que é típico do Confinamento Quântico; assim como também o são os picos e estruturas associadas às transições ópticas discretas deste material.

Como foi visto, o processo de fabricação depende de muitos parâmetros e fatores que podem se refletir na qualidade final das amostras. O que mais se reflete nas propriedades ópticas é que a natureza estatística dos processos térmicos de formação dos PQs, leva a acabarmos sempre com uma dispersão dos seus tamanhos em uma determinada amostra; ou seja, uma distribuição dos raios dos PQs em um determinado volume do vidro. Como se verá no próximo Capítulo, os valores das energias para as transições ópticas, dependem deste raio. Isto gera um alargamento inhomogêneo dos picos

²² - As porcentagens aqui indicadas referem-se à composições em peso.

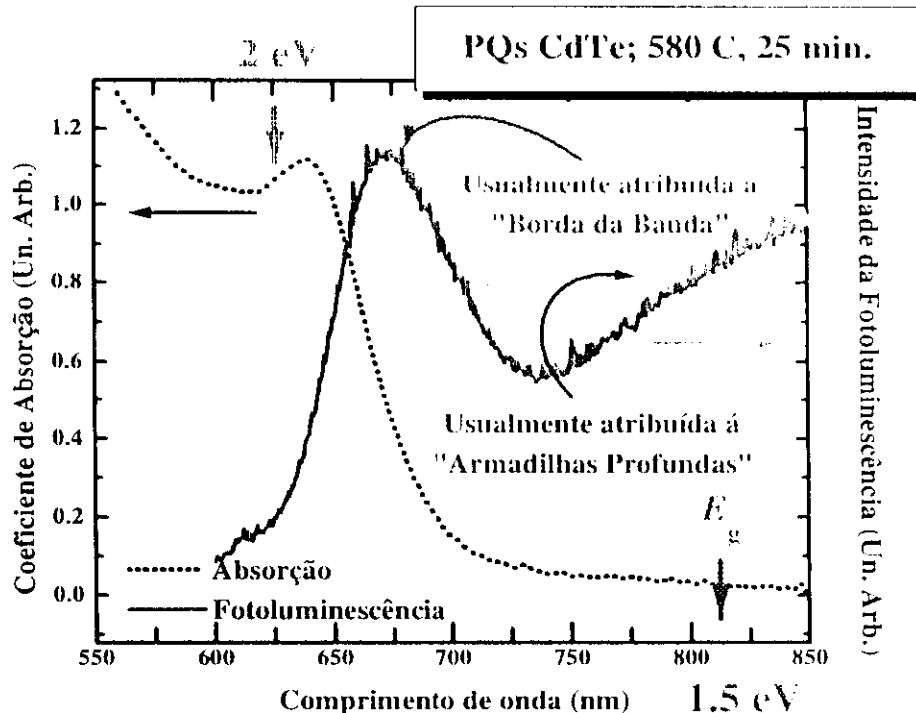


Figura II.3 - Espectros de absorção (pontilhado) e fotoluminescência (contínuo) de uma amostra de primeira geração (tipo 1G). Estes espectros assim como todos os aqui apresentados foram medidos a temperatura ambiente (300 K). O primeiro apresenta as características usuais da estrutura eletrônica dos PQs. O segundo tem duas bandas: uma perto da borda da absorção e outra banda larga no infravermelho, associado a estados de armadilhas profundas.

de absorção [46]. Por isso não temos linhas discretas (picos bem definidos, associados às transições discretas entre os estados dos PQs), no espectro de absorção, senão “bandas” correspondentes a cada uma das transições.

O espectro de luminescência apresenta duas bandas:

- Uma próxima da borda de absorção (“*Band-Edge*”), e deslocada só alguns meV desta, tipicamente associada à recombinação “direta” dos portadores. Este deslocamento é usualmente conhecido como de “Stokes” (“*Stokes-shift*”). O processo pelo qual os picos estão deslocados é ainda um dos temas sobre os que não se tem uma resposta definitiva [12, 63 - 71]. Como discutiremos mais adiante, várias causas

²³ - Esta temperatura é menor e a duração do processo muito mais curto que as correspondentes às amostras de Tratamentos Múltiplos de Nucleação e Crescimento. Por isso, dificilmente este “annealing” tenha algum efeito no crescimento das amostras, além de só uniformizar o vidro hospedeiro.

foram propostas como responsáveis. É provável que se tenha contribuição de todas elas na luminescência total observada.

- A outra banda encontra-se na região do infravermelho, e estende-se até a região proibida (“gap”) do semicondutor “bulk”. Esta luminescência é usualmente atribuída à recombinação através de estados de armadilhas profundos. Voltaremos neste ponto posteriormente.

II.3.b - Amostras de Segunda Geração.

Do ponto de vista das possíveis aplicações, o alargamento inhomogêneo não é conveniente [23]. Por isso a ciência de fabricação destes materiais dedicou muito esforço em ter um maior controle sobre a distribuição final destes tamanhos, assim como a qualidade final das amostras. A experiência acumulada neste sentido levou à fabricação de amostras, que chamaremos de *Segunda Geração* (2G) [52, 55]. Passamos agora a descrever algumas delas.

Amostras livres de Armadilhas (Tratamento Secundário Simples).

Nestas amostras tomam-se muito cuidado com as condições de formação do vidro e as composições dos constituintes (48 % SiO_2 , 30.5 % Na_2O , 16.5 % B_2O_3 , 5 % ZnO) e dos dopantes²⁴. Na Figura II.4 aparecem alguns espectros de absorção (para diferentes tempos dos tratamentos de Crescimento). Mostram-se dois espectros similares para amostras em que o Tratamento Térmico Secundário foi feito em 570 C durante 130 min. (para a amostra 2G1) e 150 min (para a amostra 2G2).

Os espectros de absorção para essas duas amostras são muito similares. Pois como o raio médio é quase o mesmo, apesar do tempo de duração do processo ser maior na 2G2, nela já deve ter sido alcançada a etapa de crescimento por Coalescência. Como confirmado na análise do pico da absorção, aumenta assim a dispersão de tamanhos obtida das nossas estimativas²⁵ é também das medidas de luminescência em amostras

²⁴ - Um ponto importante já comentado entre estas melhoras, é que os dopantes que dão lugar ao semicondutor devem se encontrar em concentrações baixas [54], o que dificulta nossos processos de medida, como se verá mais para a frente.

²⁵ - Através dos ajustes a serem explicados no final do Capítulo III.

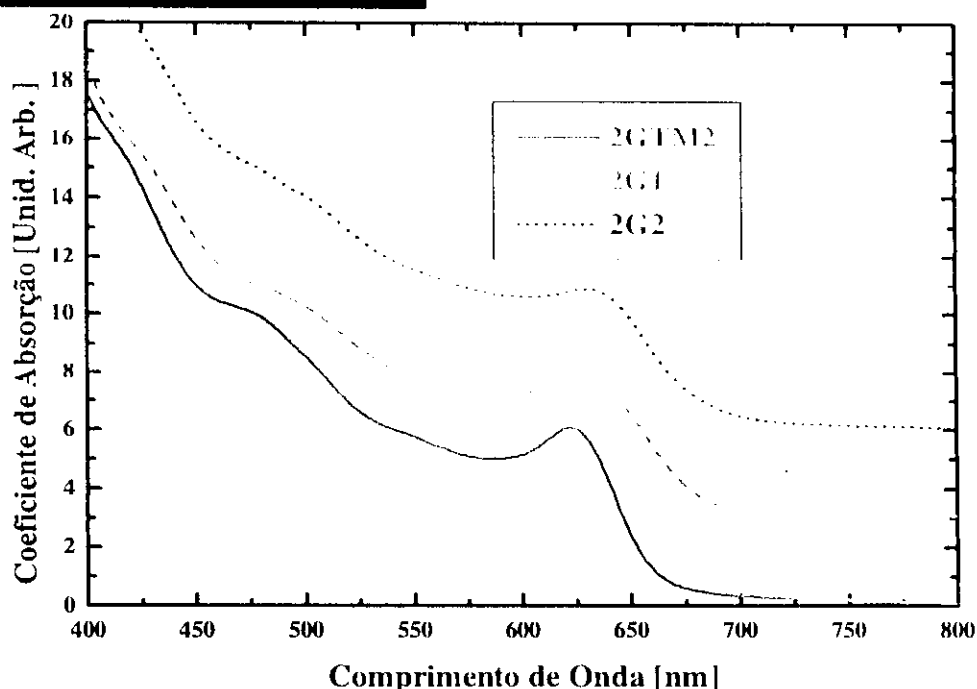


Figura II.4 - Absorção Linear de algumas das amostras que denominamos de Segunda Geração, também medidos a 300 K. As condições de crescimento foram: 2G1 - 570 C, 130 min, 2G2 - 570 C, 150 min, 2GTM2: Nucleação: 460 C, 270 hrs.; Crescimento: 540 C, 420 min (Ver também Figura II.5). Todas elas apresentam o pico de menor energia na região entre 620 e 630 nm, porque são as únicas que têm interesse de ser estudadas com o nosso sistema experimental, pelas limitações deste. Note-se a diferença no alargamento dos picos entre a amostra com tratamento duplo e as outras.

similares [73]. Esta dispersão é ainda relativamente grande nos dois casos: 10 % para a 2G1, e 12 % para a 2G2.

A diferença no alargamento inhomogêneo não é muito importante por si só, mas como é um indicativo do estado final de crescimento competitivo na amostra 2G2, poderia ter importância na dinâmica de portadores. Como foi sugerido por Gaponenko [74], se as condições de crescimento das amostras não são as mesmas, a terminação da superfície pode ser totalmente diferente. Como se verá, a superfície e o que se encontrar perto dela, é fundamental no estudo da evolução dos portadores nos PQs.

Mas o importante destas amostras, é que o processo de fabricação das mesmas foi tal que elas *não apresentam a banda de luminescência* no infravermelho [52], o que foi interpretado como que elas estão livres de estados de armadilhas profundas. Voltaremos

sobre este ponto mais para adiante, mas deixamos claro que a ausência desta luminescência não é, em princípio, indicativo da ausência dos estados de armadilha, mas sim do seu processo de recombinação.

Amostras com Dispersão de Tamanhos Otimizada (Tratamento Secundário Múltiplo).

O estudo experimental das distribuições de tamanhos dos PQs nos VDS [75] e o estudo detalhado da cinética da formação dos PQs [56] permitiu entender que para diminuir a dispersão de tamanhos, era preciso começar o crescimento das nanoestruturas com uma configuração o mais homogênea possível. Demonstrou-se que o alargamento inhomogêneo diminuía, fazendo que a Nucleação e o Crescimento não acontecessem simultaneamente. Isto foi implementado com dois Tratamentos Térmicos Secundários separados. Estendeu-se então o tempo do “annealing” para varias horas, fazendo-o a uma temperatura um pouco superior, na qual é de se supor que ocorra cristalização (Nucleação) mas não Crescimento dos nanocristais. No final deste processo se tem uma grande quantidade de núcleos (“embriões”) na matriz. No segundo Tratamento Térmico Secundário, estes PQs só crescem a partir dos constituintes dissolvidos na matriz [53].

Chamaremos às amostras crescidas por este processo como 2GTM (referindo-nos com isto a que são amostras de Segunda Geração com Tratamento Secundário Múltiplo). A Figura II.4 apresenta um espectro de absorção de uma destas amostras (2GTM2), na que vemos claramente que o pico perto da borda de absorção é muito mais fino que os das amostras do tipo 2G. Isto deve-se à dispersão de tamanhos que neste caso é $\sim 8\%$. Este valor não está muito longe do último limite que se pode esperar para esta dispersão: se pensamos que as amostras seleccionadas têm um raio médio de uns $35 \text{ \AA}$, uma porcentagem da ordem de 5% corresponde às flutuações no diâmetro das amostras da ordem da constante de rede para o CdTe “bulk” ($a_{\text{rede}} \cong 6.481 \text{ \AA}$ para $T = 300 \text{ K}$)²⁶.

Na Figura II.5 apresenta-se novamente o espectro de absorção da amostra 2GTM2 junto com outra similar que chamaremos 2GTM1. A única diferença existente no processo de fabricação das mesmas é a duração do Segundo Tratamento Térmico Secundário (Crescimento). A amostra 2GTM1, na que a duração deste tratamento é

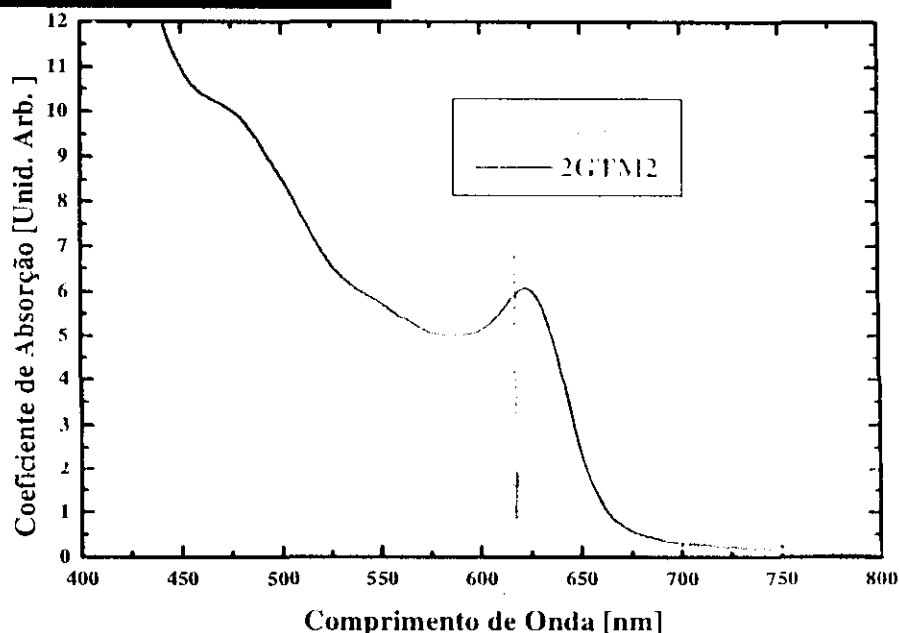


Figura II.5 - Absorção Linear de amostras com Tratamentos Térmicos Secundários Múltiplos, medidos a 300 K. Ambas correspondem ao mesmo processo de Nucleação de 460 C, 270 horas; com temperatura para o tratamento de Crescimento de 540 C. A diferença está no tempo de duração deste último que foi de 300 min para a amostra 2GTM1, e de 420 min para a 2GTM2. Note-se o deslocamento do pico e da borda da absorção. Isto é devido a que o raio médio da amostra 2GTM1 é menor que o da 2GTM2, e as transições se deslocam de acordo com as teorias do Confinamento Quântico a serem estudadas no próximo Capítulo. A flecha indica a posição aproximada do comprimento de onda de excitação da montagem experimental. Para a amostra 2GTM2 o mesmo fica próximo do pico, mas para a 2GTM1 está para comprimentos de onda maiores (energias menores).

menor que o da 2GTM2 (300 min e 420 min respectivamente), tem uma distribuição de nanocristais com raio médio menor. Vemos nessa Figura, que o deslocamento da borda da absorção para o azul (em relação ao valor do “bulk” ~ 810 nm) é maior quanto menor o tamanho médio dos PQs. Isto está de acordo com as teorias de Confinamento Quântico a serem estudadas no Próximo Capítulo.

²⁶ - Este valor *não* tem por que ser o mesmo para os nanocristais, mas é uma suposição básica nos desenvolvimentos teóricos que podemos fazer, que o mesmo não muda muito.

Capítulo III:

Estrutura Eletrônica dos

Pontos Quânticos de CdTe.

III.1 - Propriedades Ópticas e Estrutura Eletrônica.

As propriedades ópticas dos PQs semicondutores binários dos grupos II-VI, como o CdTe, CdSe e CdS, na região do visível, estão basicamente determinadas pela Estrutura Eletrônica dos mesmos perto do “gap” de energia do semicondutor “bulk” correspondente. A mesma é modificada substancialmente pelo Confinamento Quântico, devido às dimensões reduzidas destes materiais, e a conseqüente perda da invariância de translação, uma das hipóteses fundamentais no estabelecimento das Estruturas Eletrônicas de Bandas no “bulk”. Tal perda faz os quase-contínuos de energia converterem-se em estados discretos similares ao caso de átomos e moléculas. Mas estes

estados discretos, ainda guardam muitas das propriedades que se encontram no semicondutor “bulk”.

São as transições que os portadores de carga (elétrons e buracos) fazem entre esses estados eletrônicos modificados, que determinam as propriedades de absorção da luz, e eventualmente sua emissão. As mesmas são influenciadas pelas interações a que tais portadores estão submetidos no processo de excitação óptica²⁷, e no caminho que seguem até o retorno à configuração inicial²⁸.

Como se comentou no Capítulo I, a importância relativa de muitas das interações que participam destes processos, não estão ainda bem entendidas. Mas na procura da informação que permita esclarecê-las, um conhecimento preciso da estrutura eletrônica é necessário para poder concentrar-nos na dinâmica dos processos eletrônicos, e de quais são as interações as quais os portadores ficam submetidos.

²⁷ - Transições entre os estados eletrônicos, quais pela absorção de um fóton de luz “óptico”, iduzem a passagem de um elétron da Banda de Valência para a de Condução, ambas modificadas, deixando um buraco na primeira delas.

²⁸ - Assumindo que a mesma seja de equilíbrio, e que o PQ retoma sempre ao estado “fundamental” do que partiu. Isto não é necessariamente assim, já que modificações quase permanentes podem também ter lugar.

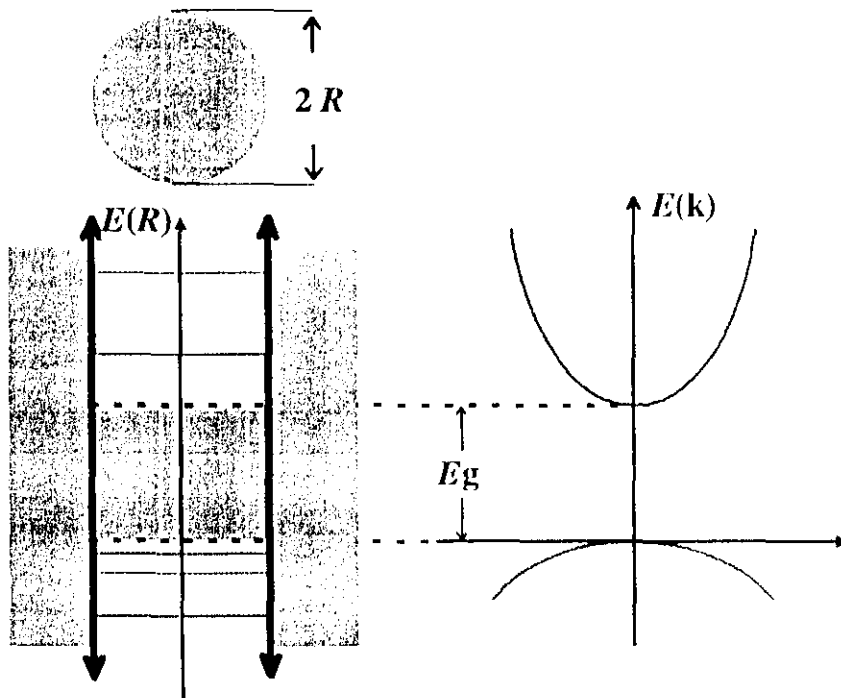


Figura III.1 - Representação esquemática da influência do Confinamento Quântico na Estrutura Eletrônica, e como ela se modifica em comparação com a Estrutura de Bandas do material “bulk”. No caso de PQs em vidro, o mesmo atua como uma barreira de potencial quase-infinita para os elétrons movendo-se na estrutura cristalina do semiconductor e é assim que aparece o confinamento.

Sendo o conhecimento da Estrutura Eletrônica tão fundamental, um trabalho intenso foi dedicado ao estudo destas propriedades, desde que surgiu o interesse nos PQs. Hoje em dia já se tem uma visão bastante clara da mesma e dos elementos que a influencia primeiramente. A maior vantagem destas descrições, é tentar compreender a física do problema com os conceitos mais difundidos da Física do Estado Sólido, aproveitando a estrutura periódica do PQ, em vez de tentar entendê-lo como se fosse simplesmente uma grande molécula.

III.2 - Os Estados Discretos de Energia em PQs.

Já no começo da década passada, Éfros e Éfros [15] fizeram um modelo simples para o confinamento quântico em três dimensões. Eles assumiram o PQ como uma esfera semicondutora de raio R , na que o movimento dos portadores pode ser descrito

unicamente por duas bandas (uma de elétrons e outra de buracos) parabólicas, com massas efetivas m_e e m_h , respetivamente. Basicamente como na Figura III.1 com:

$$E_C = E_g + \frac{(\hbar k)^2}{2m_e} \quad (\text{III.1})$$

$$E_v = -\frac{(\hbar k)^2}{2m_h} \quad (\text{III.2})$$

O confinamento é dado por um potencial infinito:

$$V_{\text{conf}} = \begin{cases} 0 & r < R \\ \infty & r > R \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

em que r é a coordenada radial e R é o raio do PQ. Basicamente este potencial de confinamento nos diz que os portadores movem-se livremente dentro da rede cristalina do semiconductor, no interior do PQ, mas não podem ser encontrados fora dele; ou seja, a função de onda dos mesmos deverá ser zero na borda do PQ, $r = R$.

Este modelo demonstra que para os PQs menores ($R \ll a_{\text{Bohr}}$, o que é conhecido como *Regime de Confinamento Forte*), é válido desprezar a interação coulombiana entre os portadores de carga, porque é menor que as energias cinéticas de confinamento²⁹. Efetivamente, segundo cálculos de teorias de perturbações, estes termos são da ordem

$\left(\frac{a_{\text{Bohr}}}{R}\right)^2$, enquanto que a interação de Coulomb é do tipo $\frac{a_{\text{Bohr}}}{R}$ [76]. Na Tabela III.1

apresentamos o valor de a_{Bohr} para diferentes materiais com os que se fabricam PQs. O CdTe encontra-se entre aqueles que este parâmetro tem o maior valor para as ligas binárias dos grupos II-VI³⁰. Por isso esperamos que esta aproximação seja mais fácil de ser verificada no mesmo.

²⁹ - Isto é, a contribuição do término da energia dos portadores movimentando-se no cristal semiconductor, o que é dado pelas Equações III.1 e III.2, ante o efeito do Confinamento Quântico, que ficam como foi expressado nas Equações III.5 e III.6. Esta energia é denominada usualmente *Energia de Confinamento*. Ver também a Equação III.7.

³⁰ - Por outro lado existem outras ligas binárias onde este parâmetro é bem maior, como o PbTe.

Material.	GaAs	CdTe	CdSe	CdS	CuCl
Raio de Bohr	100 Å	75 Å	50 Å	25 Å	7 Å

Tabela III.1 - Raios de Bohr do éxciton a_{Bohr} no material “bulk” para várias ligas binárias semicondutoras. Este parâmetro está definido como $a_{\text{Bohr}} = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2}$, onde μ é a massa reduzida do éxciton no material “bulk”, e é a carga do elétron e ϵ_0 é a constante dielétrica do fundo do semicondutor.

Além disso, a alta simetria assumida para o PQ, faz que as funções de onda, que descrevem o movimento dos portadores, sejam muito simples, já que elas são autofunções do operador momento angular $\vec{L}$:

$$\psi_{n,l,m}^{v,c}(\vec{r}) \propto Y_l^m(0, \varphi) j_l\left(\chi_{n,l} \frac{r}{R}\right) \quad (\text{III.4})$$

em que:

- $\psi_{n,l,m}^{v,c}(\vec{r})$ é a função de onda para o buraco (super-índice v) ou o elétron (super-índice c), em função da posição $\vec{r}$ de cada um deles; n , l , m são os números quânticos dos estados a ser descritos em breve.
- r , θ , φ são as coordenadas esféricas adequadas para descrever o movimento na simetria em questão.
- $Y_l^m(0, \varphi)$ são os harmônicos esféricos de ordem l , m .
- $j_l(x)$ é a Função de Esférica Bessel de ordem l .
- $\chi_{n,l}$ é o n -simo zero da função de Bessel anterior; ou seja: $j_l(\chi_{n,l}) = 0$ sendo $\chi_{n,l} < \chi_{n+1,l}$. Exemplo: $\chi_{1,1} = l\pi$, $\chi_{1,1} = 4.49$, $\chi_{1,2} = 5.76$.

Estas funções de onda estão representadas na Figura III.2. Os números quânticos l, m estão associados ao movimento angular dos portadores, ou seja, são aqueles que dão os valores esperados para o momento angular $L^2 = l(l+1)\hbar^2$ e $L_z = m\hbar$, sendo $\hbar$ a constante de Planck. O número quântico n está associado ao movimento radial. Estes são os mesmos que se usam em Física Atômica e portanto estende-se a notação para a denominação dos estados (Ver Figura III.2).

Os autovalores de energia neste modelo são:

$$E_{n,l}^c = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2 m_c R^2} \quad (\text{III.5})$$

$$E_{n,l}^v = - \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2 m_h R^2} \quad (\text{III.6})$$

para elétrons da Banda de Condução e buracos da Banda de Valência. Vemos a forte dependência com o raio do PQ, como foi mencionado no Capítulo anterior.

As Regras de Seleção para transições dipolares neste caso levam a que os números quânticos n, l devem se manter numa transição óptica (m deve mudar de sinal). Assim, as transições ópticas *discretas* deveriam se dar para:

(III.7)

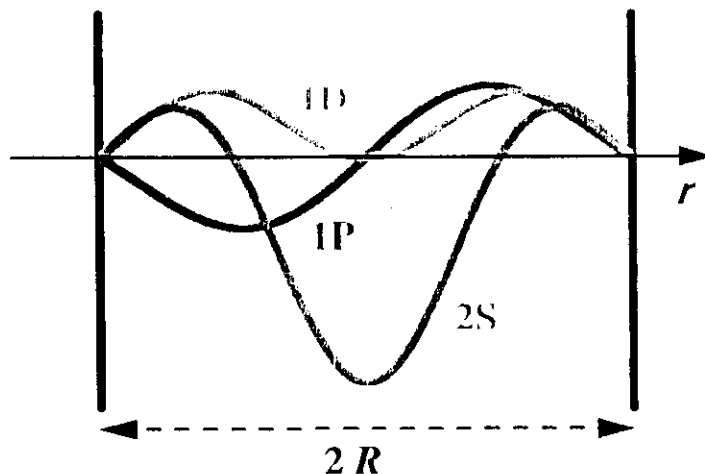


Figura III.2 - Dependência Radial das Funções de Onda do modelo de éfros e éfros, usando a notação de Física Atômica: S, $l = 0$; P, $l = 1$; D, $l = 2$, etc.

$$h\nu = \Delta E_{n,l} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2 \mu R^2}$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton incidente e $\mu = \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)^{-1}$ é a massa reduzida do éxciton. Assim, inclusive para a transição de menor energia:

$$\Delta E_{1,0} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 \mu R^2} > E_g \quad (III.8)$$

Isto é o que causa o deslocamento da borda da absorção para o azul, característica do confinamento quântico. A mesma é devida ao segundo termo $\propto \frac{1}{R^2}$ que é denominado usualmente *Energia de Confinamento* e está originada no aumento da energia cinética dos portadores por estarem confinados.

A expressão anterior é suficientemente exata, dentro da incerteza dos parâmetros do semiconductor, para ser usada como um método rápido de determinação do raio médio da distribuição de PQs [77]. Assume-se para isto que a posição do pico que se apresenta nas curvas de absorção, como as representadas no Capítulo II, corresponde com esta transição menos energética e tira-se o raio médio dela. Se chamamos $(h\nu)_{\text{pico}}$ a energia desta transição assim determinada, o raio médio $\bar{R}$ será:

$$R = \hbar \pi \sqrt{\frac{1}{2\mu \left((h\nu)_{\text{pico}} - E_g \right)}} \quad (III.9)$$

Este é um método aproximado muito utilizado quando não se tem nenhum outro disponível mais preciso para a determinação do mesmo. Mas, este modelo é muito aproximado quando se quer informação sobre as transições ópticas mais energéticas e as forças de oscilador delas.

III.3 - Implementação de Modelos mais Completos.

O modelo anterior, a pesar de servir para ter uma idéia geral de quais são os efeitos do Confinamento Quântico, é muito simplificado. Na prática, verificamos que não é muito útil ao quisermos ter resultados quantitativos sobre a posição dos estados discretos de energia e as transições ópticas entre eles. As aproximações que um bom modelo deve ser capaz de levantar (ou não, dependendo do caso) são as que enumeramos e discutimos a seguir (Ver Tabela III.2 para um resumo das mesmas)

III.3.a - Inclusão de Não Parabolicidades.

O modelo de Éfros e Éfros considera as Bandas do semiconductor “bulk” descritas somente pelas suas massas efetivas, supondo que elas são perfeitamente parabólicas, aproximação que só é válida bem na borda das bandas. Na região de tamanhos dos PQs com os que nós trabalhamos, os deslocamentos da borda da absorção em relação ao gap do semiconductor “bulk”, indicam-nos que temos Energias de Confinamento na região de centenas de meV. Nestas condições, descrever as Bandas de Energia do material “bulk” pelo único parâmetro da massa efetiva é muito simplificado. Precisamos de mais informação sobre a forma exata da Estrutura Eletrônica do material “bulk”.

Isto é realizável tendo em consideração modelos mais completos para a Estrutura de Bandas do CdTe. O que nós usaremos será o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane [78 - 81], a ser descrito na próxima Seção.

III.3.b - Mistura das Bandas de Valência.

Os semicondutores formados por ligas binárias dos grupos II-VI, na estrutura zincblende, apresentam duas bandas de valência perto do máximo desta banda (denominadas *buracos leves* e *buracos pesados*) e outra deslocada das anteriores devido à interação *spin-órbita* (denominada *split-off*). A aplicação do modelo anterior neste caso, não pode ser feita simplesmente dizendo que se tem várias bandas independentes, cada uma com a massa efetiva correspondente, e considerando estados diferentes para os vários tipos de buracos. O que acontece na realidade, é que os estados de uma e outra

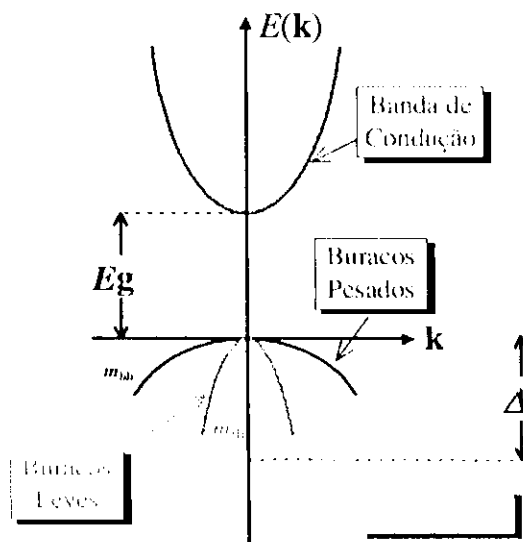


Figura III.3 - Representação esquemática da Estrutura de Bandas perto do “gap” para um material com estrutura cúbica (zincblende) como é o caso do CdTe “bulk”. Esta região pode-se descrever satisfatoriamente usando, a mais dos parâmetros representados, a Energia de Kane, E_p . O mesmo dá o acoplamento entre as bandas de buracos e a de condução introduzindo não-parabolicidade³¹.

bandas se *misturam* dando lugar a estados quânticos que são superposições dos diferentes estados das bandas individuais. A situação final é muito mais complexa, mas ainda tratável analiticamente.

III.3.c - Potencial de Confinamento Infinito.

A aproximação de que o Potencial de Confinamento (ou *Barreira de Potencial*) seja infinito, o que poderíamos chamar como *Poço Infinito* ou de *Potencial de Confinamento Infinito* não é na prática totalmente correta. Em PQs ou Poços Quânticos crescidos por técnicas epitaxiais, a barreira de potencial total, pode-se estimar das energias dos gaps dos semicondutores que formam o poço e a barreira³². Se levássemos a mesma idéia para o Vidro, se bem que a energia do “gap” dele não está tão bem definido como no caso de um semiconductor, ele seria bem maior, aproximadamente 4.0 eV. Sendo

³¹ - Também é usado o parâmetro f para descrever o acoplamento da Banda de Condução para bandas superiores não representadas no diagrama [79, 80].

³² - Ainda assim não é simples estimar como a mesma se reparte entre os buracos e os elétrons.

o E_g do CdTe ~ 1.5 eV, assumindo que a diferença reparte-se igualmente entre buracos e elétrons, vamos ter uma barreira de potencial para cada um dos portadores de ~ 1 eV. Isto quer dizer, na Figura III.1, cada uma das barreiras laterais, para elétrons e buracos, não são infinitas, senão que têm uma altura desse valor.

A pesar de que os deslocamentos observados estão na ordem de várias centenas de meV, esta barreira de potencial é muito maior das que se tem muitas vezes em heteroestruturas semicondutoras nas quais algumas deduções teóricas são feitas assumindo barreiras de potencial infinitas.

Mas a aproximação do Potencial de Confinamento infinito, é na prática usada como se a função de onda fosse identicamente nula fora do semiconductor, e portanto usamos a condição de fronteira de que também seja nula na superfície do PQ ($r = R$). Tem-se estabelecido que o vidro que forma o material hospedeiro no nosso caso, faz com que esta condição de fronteira ainda seja válida quando o Potencial de Confinamento não é infinito. Isto é porque sendo o vidro amorfo, ele quebraria a coerência da função de onda em poucas distâncias atômicas, tornando-a identicamente nula. Isto da origem a uma barreira de potencial infinita efetiva [82].

Se bem que já existem na literatura estudos teóricos de quais poderiam ser os efeitos de potenciais de confinamento finitos [21, 83], o argumento anterior faz que no nosso caso não devamos nos preocupar muito como a barreira de potencial finita muda a Estrutura Eletrônica do PQ. Porém a estimativa da amplitude da mesma, de ~ 1 eV, feita no exemplo anterior, pode ter conseqüências importantes na dinâmica dos portadores no PQ, já que essa é a energia que um portador precisa para poder vencer o potencial de confinamento e mover-se livremente pelo vidro (até cair em alguma armadilha dentro dele) deixando o PQ ionizado. É de esperar, que a dinâmica de um PQ ionizado seja totalmente diferente da de um neutro e discutiremos isto nos próximos Capítulos.

III.3.d - PQ de Alta Simetria.

Tanto no modelo de Éfros e Éfros, como no modelo mais completos a ser discutido em breve, a forma assumida para o PQ como esférica é de grande ajuda porque

ela tem alta simetria. Isto reduz muito o cálculo matemático pela introdução de simplificações adequadas baseadas na mesma. A não esfericidade do PQ, que modificaria quantitativamente a posição dos níveis de energia, seria ainda mais problemática devido a que as transições permitidas entre estes estados se modificariam. Efetivamente, são as propriedades de simetria as que determinam que transições vão ser proibidas. Perdas de simetria vão nos levar à Relaxação das Regras de Seleção, aparecendo então novas transições que nos PQs perfeitamente esféricos seriam proibidas.

Já existem estudos teóricos de qual poderia ser a influência da não-esfericidade dos PQs [84], mas novamente, sendo a simetria esférica a que tem a maior relação volume para superfície do PQ, esta é mais estável, desde o ponto de vista das tensões superficiais que apareceriam. Medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão confirmam que é a tendência dos PQs a ficarem numa forma o mais parecido possível com uma esfera [85, 86]. Os pequenos afastamentos de uma forma esférica³³ não teriam uma influência muito grande no cálculo da Estrutura Eletrônica, e não se refletiriam muito na influência sobre uma determinada transição. Certamente, lembremos que os PQs aparecem numa determinada amostra com uma distribuição de tamanhos que induz um alargamento inomogêneo. Tais afastamentos poderiam ser incluídos dentro deste tipo de alargamento, e o efeito da Relaxação das Regras de Seleção no deveria ser tão importante se a forma não estivesse tão distante da esférica.

III.3.e - Interação coulombiana entre o elétron e o buraco.

Deve-se também, ter presente, a *interação elétron-buraco*. Como eles estão confinados dentro do PQ, estarão interagindo fortemente. Se bem a interação não é importante na hora do estudo dos fenômenos lineares [76], pode ser importante para qualquer efeito no que mais de um portador esteja presente, já que efeitos semelhantes aos de *renormalização do gap* em semicondutores “bulk” podem se manifestar com muito poucos portadores excitados [87]. Mesmo que eles não sejam fundamentais na hora

³³ - Os que já começariam a dever-se, mais que a forma em si, a que as dimensões do PQ e a constante de rede são comparáveis, pelo que a esfera não é continua, senão formada a partir das celas unitárias do semicondutor.

<i>Éfros e Éfros</i>	<i>Modelo Exato</i>
⇒Aproximação Massa Efetiva.	✓ Não parabolicidade.
⇒Banda única de buracos.	✓ Buracos <i>Leves</i>, <i>Pesados</i> e “<i>Split-Off</i>” e mistura das mesmas.
⇒Poço Potencial Infinito.	✗ Penetração das funções de onda no vidro.
⇒Poço de Alta Simetria.	✗ Relaxação das Regras de Seleção.
⇒Interação Elétron-Buraco Desprezível.	✓ Efeitos biexcitônicos.

Tabela III.2 - Enumeração das simplificações e aproximações consideradas no modelo de Éfros e Éfros (à esquerda) e a importância que elas têm na prática. Aquelas marcadas com ✓ devem ser levantadas ou tidas em consideração quando se analisa quantitativamente a Estrutura Eletrônica dos PQs. Pelo contrário, as marcadas com ✗ não seriam tão importantes e podem ser desprezadas para os PQs de CdTe nos vidros aqui estudados.

de estudar as propriedades gerais dos PQs, devemos saber qual é a sua importância relativa.

É interessante comentar aqui qual é a influência da interação coulombiana nestes PQs. Usualmente na Estrutura de Bandas dos Semicondutores “bulk” esta interação é desprezada ou incluída no potencial periódico efetiva do cristal. Mas a interação coulombiana de um elétron e um buraco produz a aparição de um *éxciton*: enquanto o elétron orbita em torno do buraco, os dois trasladam-se na estrutura cristalina da rede semicondutora, formando assim um átomo hidrogenoide. A interação coulombiana entre eles está blindada pelo resto das cargas presentes no semicondutor, usualmente os elétrons do “core” (ou fundo do semicondutor). Daqui vem a definição do Raio de Bohr do éxciton a_{Bohr} (Ver Tabela III.1), similarmente ao Raio de Bohr do átomo de Hidrogênio: com um núcleo leve (o buraco), mas como se não fosse no vácuo, mas sim com o fundo do semicondutor diminuindo a interação coulombiana entre eles (a denominada blindagem). Este a_{Bohr} é a distância média na qual os dois portadores se encontrarão em seu movimento na rede cristalina do semicondutor.

Este efeito, em semicondutores “bulk” só é observável em baixas temperaturas, e conduz a linhas bem definidas de absorção e emissão, alguns meV abaixo do gap. Isto acontece porque a interação entre o elétron e o buraco é uma força de atração que tende a diminuir sua energia total. Trabalhando em temperatura ambiente a energia térmica *ioniza* este éxciton, fazendo que o elétron e o buraco sigam seu caminho afastando-se um do outro, diminuindo a interação entre eles.

Os efeitos excitônicos são altamente incrementados em heteroestruturas semicondutoras, basicamente, porque a diminuição das dimensões nas que os portadores devem-se mover fazem que eles sejam forçados a interagir (em média sempre estão mais perto um do outro). O último limite desta idéia é o PQ semiconductor. Mas este caso apresenta uma grande diferença: aqui, como as dimensões são menores que as do a_{Bohr} eles *sempre* estão forçados a interagir um com o outro. Neste sentido, no PQ, o elétron e o buraco *sempre* formam um éxciton⁴¹. Mas ele tem características totalmente diferentes que as do “bulk”, já que este seria um éxciton *permanente*, no que os dois portadores interagiriam naturalmente cada vez que estivessem nos estados quânticos discretos do PQ. Eles não podem-se afastar até a interação coulombiana ser desprezível já que estão forçados ficar no interior do PQ.

A interação coulombiana deveria então, ser incluída no próprio cálculo dos níveis de energia. Para PQs muito pequenos, de acordo com as estimativas da teoria de perturbações [76] o deslocamento dos níveis de energia dos PQs, considerando os portadores como *independentes*, é muito pequeno, como sai da aproximação de Éfros e Éfros: a energia cinética de confinamento é muito maior que a energia de interação. A incerteza no conhecimento dos próprios parâmetros que determinam estes níveis de energia (energia do gap, massas efetivas, raio do PQ, etc.) fazem que não tenha sentido sua inclusão nos termos de excitação de um par elétron-buraco (um éxciton). Mas tem sido observado que pode ser muito importante no caso de que mais de um éxciton esteja envolvido. Neste caso aparecem mais interações (entre quatro partículas) que formam um

⁴¹ - Ou pelo menos ao encontrar-se ambos nos estados *volumétricos*, como usualmente denominam-se os estados do Confinamento Quântico estudados neste Capítulo. Não seria necessariamente o caso se o PQ estivesse ionizado ou se um dos portadores caísse num estado de armadilha dos que se descreverão no próximo Capítulo.

biéxciton. O mesmo pode-se formar no PQ quando ele interage com mais de um fóton, que é precisamente o caso da nossa montagem experimental.

III.4 - Aproximação da Função Envelope Modificada.

A teoria geral (denominada Aproximação de Função Envelope Multibanda, AFEM) para incluir corretamente a mistura das Bandas de Valência e a não parabolicidade das mesmas no cálculo dos níveis discretos de energia de um PQ, foi muito bem apresentada por Serceel e Vahala [88], porém já outros grupos estavam trabalhando em casos particulares desta teoria [77, 89-92]. Ela também permite incluir os efeitos de barreiras de potencial finitas, mas como foi discutido anteriormente, não é este um problema no nosso caso.

Passamos agora a descrever os detalhes desta teoria porque a partir dela obtemos as posições corretas dos níveis discretos de energia para os PQs de CdTe em vidros, como foi confirmado por medidas de Fotoluminescência de Excitação [82, 93].

III.4.a - A Estrutura Eletrônica do material “bulk”.

Na mesma, parte-se do modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane [81] para a descrição das bandas, perto do denominado vale Γ da zona de Brillouin, no qual se dão ambos: o máximo da Banda de Valência e o mínimo da Banda de Condução (o semiconductor é direto), aproximação altamente aceita para o “bulk” em estruturas cristalinas tipo zineblende, como é o caso do CdTe.

O modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane [81].

Neste modelo expande-se o hamiltoniano perto do ponto $\vec{k} = 0$ (Vale Γ , nomenclatura associada à simetria do ponto e representado esquematicamente na Figura III.3) na base das funções de onda neste ponto. Como o mesmo é de alta simetria, estas funções de onda resultam ser autofunções dos momentos angulares do elétron na rede cristalina ($\vec{L}_B$) e o spin ($\vec{S}$). O sub-índice ‘B’ em $\vec{L}_B$ é porque o chamaremos *elétron de Bloch*. Este momento angular, está associado à simetria das funções de onda nesse ponto

da zona de Brillouin: tipo s para a Banda de Condução, tipo p para a Banda de Valência. Quando a interação spin-órbita é levada em conta o bom número quântico é o momento angular total $\vec{J} = \vec{L}_R + \vec{S}$.

Após simplificar termos de menor ordem, isto é equivalente a considerar as Bandas de Valência descritas pelo Hamiltoniano de Luttinger [94] acopladas com a Banda de Condução, e também incluem-se influências das bandas que estão mais longe. O modelo permite calcular razoavelmente a Estrutura Eletrônica como é representada esquematicamente na Figura III.3 perto do ponto $\vec{k} = 0$. Um conjunto de parâmetros razoáveis para esta descrição está dado por:

- E_g , a energia do “gap”;
- Δ , o denominado “*Spin-Orbit Splitting*”, separação entre os máximos das bandas de buracos “leves” e “pesados” ($J = 3/2$) e a banda de “*Split-Off*” ($J = 1/2, L_R = 1$);
- $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$, os parâmetros de Luttinger, que descrevem a interação interna entre as Bandas de Valência;
- P , um elemento de matriz do operador momentum, denominado de Kane, que descreve o acoplamento entre as Bandas de Valência e de Condução;
- e o parâmetro f , que descreve o acoplamento com bandas que estão mais distantes, para a correta inclusão da não-parabolicidade de todas as bandas [79, 80].

Em lugar do parâmetro P também é usada a Energia de Kane $E_p = \frac{2m_0 P^2}{\hbar^2}$, onde m_0 é a massa do elétron em repouso. Também deve-se distinguir se os parâmetros de Luttinger incluem esta interação ou não. No caso usamos aqueles que só têm a interação *interna* das Bandas de Valência.

III.4.b - A Estrutura Cristalina dos PQs de CdTe.

Para a correta aplicação do modelo de Kane temos que ter certeza de que ele descreve a Estrutura Eletrônica correta dos PQs. Isto quer dizer, que a simetria interna (das celas unitárias) do semicondutor é a mesma que a do semicondutor “bulk”, ou pelo menos aplicável. Este não é um problema de fácil resposta e discutiremos esta questão em detalhe.

A determinação da Estrutura Cristalina.

O CdTe é o único, do grupo dos materiais do CdE (onde E é qualquer elemento dos “calcogenetos”: S, Se ou Te), que sempre se apresenta na sua forma “bulk” com estrutura cúbica (zincblende) [95 - 97]. Os outros, cujos PQs são muito mais estudados na literatura, apresentam usualmente dois tipos de estrutura na sua forma “bulk”: cúbica ou hexagonal (wurtzite) [12, 57, 66, 98 - 100]. Também foram reportados resultados em que se aplicando pressão sobre amostras com PQs de CdSe, depois de ser retirada a mesma, a estrutura cristalina dos PQs muda de wurtzite para zincblende [101], o que resulta razoável após pensar que a densidade de empacotamento do zincblende é maior que a do wurtzite. Neste caso, curiosamente, mesmo sendo CdSe, os espectros de absorção ficam mais parecidos com os das amostras de CdTe aqui estudadas, quando trata-se de estruturas tipo zincblende.

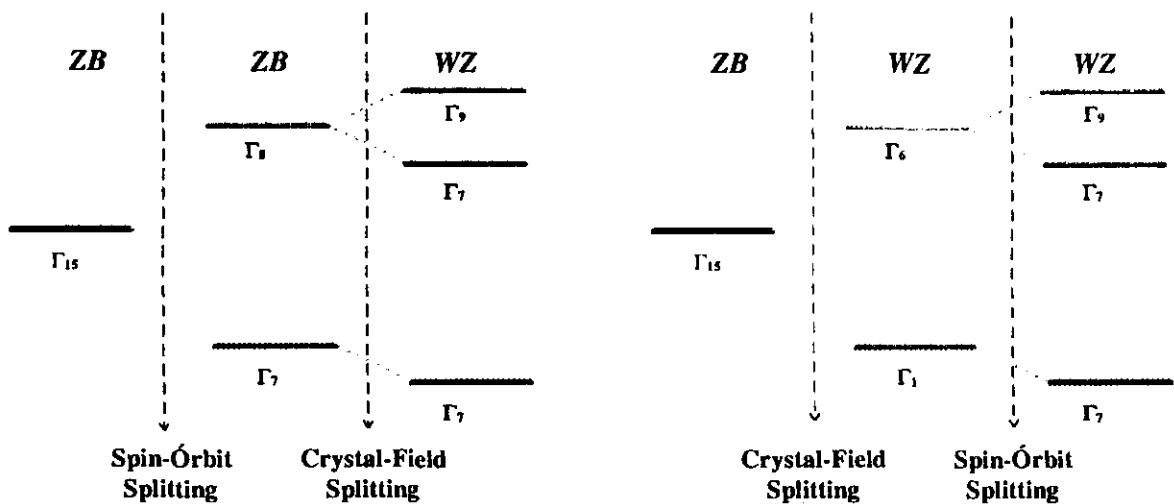


Figura III.4 - Representação de como a passagem da estrutura zinblende simples (sem a inclusão do spin) para o wurtzite muda o topo da Banda de Valência. A passagem pode-se considerar como através do zinblende com inclusão do desdobramento devido à interação spin-órbita, e posteriormente a perturbação do Campo do Cristal. Na ordem inversa: a primeira passagem é feita pela introdução deste último e posteriormente incluir a simetria do spin [107]. Apresentam-se a nomenclatura dos diferentes tipos de simetria das bandas resultantes para $\vec{k} = 0$. A mudança mais apreciável da estrutura de banda, é o desdobramento final das três bandas de buracos que convergem neste ponto. Particularmente é nosso interesse a separação das bandas de buracos “leves” e “pesados” Γ_7 e Γ_9 . Aqui as abreviações ZB e WZ são usadas respectivamente para o zinblende (cúbica) e o wurtzite (hexagonal).

No CdTe pode até acontecer o contrário, e tem-se casos já verificados de que diminuindo as dimensões do cristal, uma ou outra estrutura pode-se apresentar. A estrutura hexagonal existe no caso similar de filmes finos deste mesmo material, como já é sabido desde faz muito tempo [95]. Não temos evidência clara de qual é a estrutura presente nos PQs de CdTe aqui estudados, e inclusive seria possível que houvesse um raio crítico por embaixo do qual a estrutura wurtzite fosse mais favorecida que a zinblende (o caso recíproco apresenta-se para os PQs de CdS e o CdSe [97, 102]). Também foi demonstrado que os filmes finos de CdTe antes mencionados mudam para a estrutura cúbica com o envelhecimento [95]. O que faz a diferença é obviamente a vizinhança no que a estrutura se encontra e as condições na que foi crescida.

Não é simples resolver este problema, já que os métodos usuais de estudar estrutura cristalina a través de Raios X, não são aplicáveis aos PQs menores [100]. O ruído das fontes convencionais não faz possível a resolução dos picos característicos de

cada estrutura³⁵. Para fazer um análise definitivo nesta matéria precisa-se de fontes de Raios X de alta intensidade, como as fontes de luz síncroton. Mesmo assim, muitas vezes a largura das linhas características (devido ao tamanho finito dos nanocristais) é suficientemente grande como para não permitir detectar diferença nenhuma [100]. Estudos realizados sobre as amostras de vidros com PQs de CdTe não foram definitivos neste sentido, já que os resultados, se bem indicariam que estamos em presença de estruturas tipo wurtzite, são muito parecidos com aqueles que dão os vidros sem PQs [55].

Comparação entre os PQs Zinblende e Wurtzite.

A possibilidade que os PQs fossem de estrutura tipo wurtzite, e não zinblende, nos traz o problema de que não existe na literatura, até onde nós sabemos, informação experimental sobre os parâmetros necessários para descrever a estrutura wurtzite. Isto se deve a que, como mencionamos anteriormente, só existe o CdTe “bulk” na fase cúbica, e a informação sobre ele é abundante [96, 104 - 106]. Se os mesmos estivessem disponíveis poderíamos tentar a extensão de uma teoria similar à de Sercel e Vahala, partindo de um modelo similar ao de Kane para a Estrutura de bandas do “bulk” e fazendo as modificações adequadas. Este modelo já existe na literatura e é denominado de Rashba-Sheka-Pikus [107]. Mas como a AFEM baseia-se na simetria esférica, e aproxima a estrutura zinblende para tal, o método conduziria basicamente ao mesmo, partindo de parâmetros diferentes.

É bom comentar neste ponto, que existem alguns estudos teóricos para tentar deduzir como variaria a estrutura do CdTe “bulk” do zinblende para o wurtzite. As diferenças mais importantes que se têm entre uma estrutura e outra é o denominado “*Crystal Field Splitting*” [108]. O mesmo se traduz na estrutura final como um deslocamento dos níveis, e principalmente o quebramento da degenerescência entre os máximos da Banda de Buracos “Leves” e “Pesados”, que existe no zinblende no ponto de simetria Γ ($\vec{k} = 0$). Aparece, como o “*Spin-Orbit Splitting*”, um desdobramento nas

³⁵ - Em particular, os espectros de difração de Raios X das estruturas zinblende e wurtzite são muito parecidas [103].

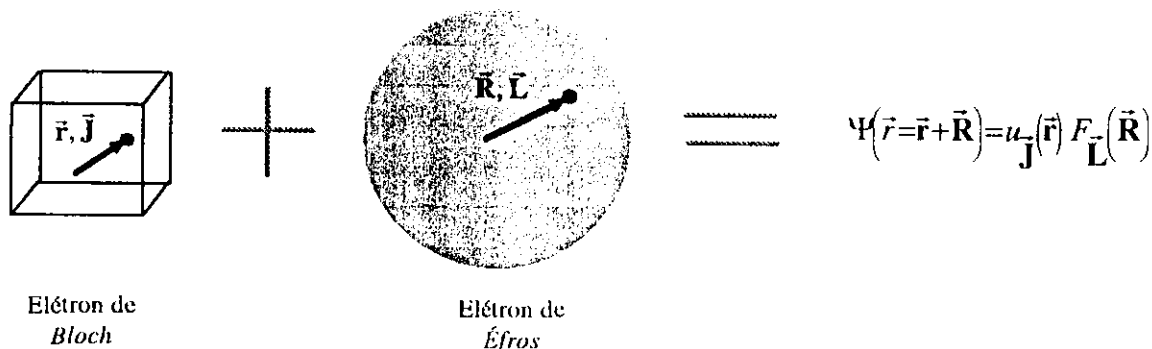


Figura III.5 - A grande contribuição conceptual do modelo de Sorel e Vahala é assumir o movimento do elétron no PQ como a composição de duas pseudo-partículas: o Elétron de *Bloch* na cela unitária da rede cristalina, e o Elétron de *Éfros* no PQ contínuo. Este modelo é basicamente o mesmo que a separação do spin do elétron orbitando num átomo, só que introduzindo variáveis internas assimiláveis ao “spin” $\vec{J}$, como já foi usado no estudo de impurezas em semicondutores “bulk”.

bandas. No nosso caso, importaria que isto causasse o rompimento da degenerescência entre os níveis dos buracos leves e pesados (Ver Figura III.4).

Estimativas teóricas recentes de quais seriam estes desdobramentos para o CdTe podem ser encontradas na literatura [109 - 111]. Delas podemos estimar que o “Crystal-Field Splitting” entre a banda de buracos leves e pesados seria de 29 meV [109], para o CdTe. Assumindo que as massas efetivas de um caso e outro não mudam significativamente³⁶, se bem não saibamos como este valor afetaria a mistura dos estados, podemos estima-lo como a incerteza nos cálculos dos valores de energia pelo método de Kane para a estrutura wurtzite. Este valor é comparável com os alargamentos homogêneos que encontramos nas transições discretas dos PQs à temperatura ambiente, portanto, salvo por curiosidade teórica podemos confiar nos resultados dos cálculos, como descritos seguidamente.

Para terminar nesta discussão sobre a importância da estrutura do material, comentemos que os resultados teóricos anteriores são também confirmados por estudos experimentais. Comentamos que, desde o ponto de vista cristalográfico para os PQs, as estruturas não apresentam diferenças fundamentais, pelo que as mesmas poderiam também não ser muito importante em outros aspectos [98, 112]. Em alguns PQs, sendo tão pequenos, não existe o número suficiente de átomos como para que a diferença entre

³⁶ - Não temos encontrado valores, nem estimativas ao respeito, mas salvo pela mudança das simetrias elas não deveriam estar muito longe dos valores para o zinblende.

uma e outra estrutura seja importante [100], já que essa diferença entre um e outro está só nos átomos segundos vizinhos [113 - 115]. Outros trabalhos da área usam indiferentemente cálculos de zincblende (incluindo efeitos de misturas das banda, e não só o modelo de massa efetiva como faz Éfros e Éfros) com os parâmetros do “bulk” correspondente ao wurtzite [116].

III.4.c - O elétron de Bloch e o elétron de Éfros.

No estudo de heteroestruturas e sistemas mesoscópicos é muito difundido o método da função envelope [11]. Este consiste em construir um pacote de onda “localizado”³⁷ na estrutura, a partir dos autoestados de onda delocalizados do Hamiltoniano do Modelo de Kane $H(\vec{k})$ do material “bulk”. A AFEM o realiza aproveitando a simetria esférica do PQ, na que as funções envelope adequadas são as do modelo de Éfros e Éfros.

Mas para isso deve-se supor que o $H(\vec{k})$ também tem simetria esférica, o que se consegue impondo $\gamma_2 = \gamma_3$ [117] e desprezando os termos proporcionais a $\gamma_3 - \gamma_2$ (eles podem ser incluídos posteriormente como pequenas perturbações [118], mas ninguém fez isto para PQs até o dia de hoje). Nesta aproximação, o hamiltoniano comuta com o *momento angular total* $\vec{F} = \vec{L} + \vec{J}$ [119], soma do momento angular da função envelope, $\vec{L}$, mais o momento angular total dos elétrons de Bloch $\vec{J} = \vec{L}_B + \vec{S}$. Este último, pela semelhança que o problema tem com respeito ao acoplamento spin órbita em física atômica, é chamado *spin de Bloch*. Mas, a diferença com o spin do elétron é que ele tem mais de um autovalor possível ($J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$); ou seja, tem associadas variáveis internas. Por isso que Sercel e Vahala interpretam-no como o acoplamento de duas partículas: um *elétron de Bloch*, com momento angular $\vec{L}_B$ e spin $\vec{S}$, que tem toda a informação da estrutura cristalina; e um *elétron envelope* (ou de Éfros), que não depende das anteriores, mas sim de variáveis no volume do PQ.

³⁷ - Chamam-se “localizados” porque estarão “confinados” no PQ, e portanto serão de menor extensão que os do “bulk”. Mas eles são “delocalizados” em comparação com outros estados que podem aparecer no PQ (por exemplo, estados de armadilhas ou superficiais). Para evitar esta confusão usualmente chamam-se estados *volumétricos*.

III.4.d - A determinação dos níveis de energia.

Como o momento $\vec{F}$ comuta com o $H(\vec{k})$ simplificado (da aproximação esférica), os números quânticos F, F_z são bons números quânticos. Por isso, escrevendo este hamiltoniano na base de autovalores de $\vec{F}$ (aqui começa a aparecer a mistura das bandas de valência), este fica diagonal por blocos. Para achar os autoestados e autovalores de energia do sistema, devemos diagonalizar dentro de cada um destes blocos.

Até aqui todo o procedimento depende de um parâmetro K (pode-se ter mais de um quando as bandas se misturam), que basicamente é o vetor da onda *esférica* associada à parte radial da função de onda. Seria o equivalente do $|\vec{k}|$ para as ondas planas usuais da estrutura de bandas do “bulk”; porém, dado que esta descrição está feita em base a ondas esféricas de momento angular definido, K é o número de onda associado as mesmas. Ele vem determinado pelas condições de contorno do problema. No nosso caso temos duas condições de contorno:

- 1) Uma definida no interior do PQ: não singularidade das função de onda no centro do PQ. Isto limita o tipo de funções de onda possíveis do problema àquelas em que a dependência na coordenada radial da partícula de Éfros é uma função de Bessel esférica.
- 2) Uma na fronteira: no caso do potencial de confinamento infinito, a função deve ser nula no valor dessa coordenada radial igual ao raio R .

Isto proporciona condições adicionais para determinar por completo as funções de onda e os valores de K permitidos; os que serão discretos, pela natureza das condições de contorno, dando lugar aos estados discretos do PQ.

O modelo anterior também prediz que agora, as regras de seleção para transições interbandas, já não são tão simples¹⁸. Ainda assim, como $H(\vec{k})$ comuta com o operador paridade, para cada subespaço F, F_z o hamiltoniano terá dois blocos, um de funções

¹⁸ - No modelo de Éfros estavam simplesmente dadas pela conservação do número quântico L , o que era um bom número quântico do problema. Agora as regras de seleção também se darão entre estados de elétrons e de buracos que tiverem contribuições do mesmo momento angular de Éfros. Mas como a mistura dos estados de buracos gera mistura dos autoestados, o número de transições permitidas aumenta. Dependendo

pares, e outro de funções ímpares. Como o operador dipolar para transições interbandas é ímpar, só estarão permitidas transições entre estados que acoplam funções de onda de paridade *total* diferente. ”

III.5 - Aplicação no caso do CdTe.

Se bem que o artigo de Sereel e Vahala dá a descrição geral da teoria, nas aplicações da mesma, eles a simplificam considerando simplesmente o acoplamento entre buracos leves e pesados; desprezando portanto o acoplamento com a banda de “Split-off” [120] (e também com a de condução). Isto é supor Δ grande, aproximação que *a-priori* deveria ser válida em CdTe ($\Delta \sim 1$ eV).

Na Figura III.6, apresentamos o resultado deste cálculo [82, 93]. Esta estrutura eletrônica foi verificada por medidas de Fotoluminescência de Excitação (PLE por “*Photoluminescence Excitation*”) [82], e também já foram feitas medidas similares em PQs de CdSe [121, 122]. A tendência geral dos estados é muito similar com a lei $\frac{1}{R^2}$ da teoria de Éfros e Éfros (Equações III.5 e III.6). Mas as posições exatas que dão um e outro modelo são bem diferentes [93], sendo este último o que coincide com os dados experimentais, confirmando a influência das misturas da bandas e a não parabolicidade.

da contribuição que cada estado (inicial e final) tenha de um determinado L , será a importância relativa desta transição.

³⁹ - Lembre-se que neste modelo a função de onda tem uma contribuição devida à partícula de Bloch, e outra devida à partícula de Éfros. Quando falamos de paridade do estado, estamos falando da paridade do estado total, produto de ambas. A parte da função de onda devido à partícula de Bloch, para transições interbandas, já acoplará funções de paridade diferente, portanto, as funções de onda da partícula de Éfros deve ter a *mesma* paridade para o estado de elétrons e de buraco. Ou seja, compatível com a regra de seleção do modelo de Éfros e Éfros, só que complicada pela mistura de todos os estados.

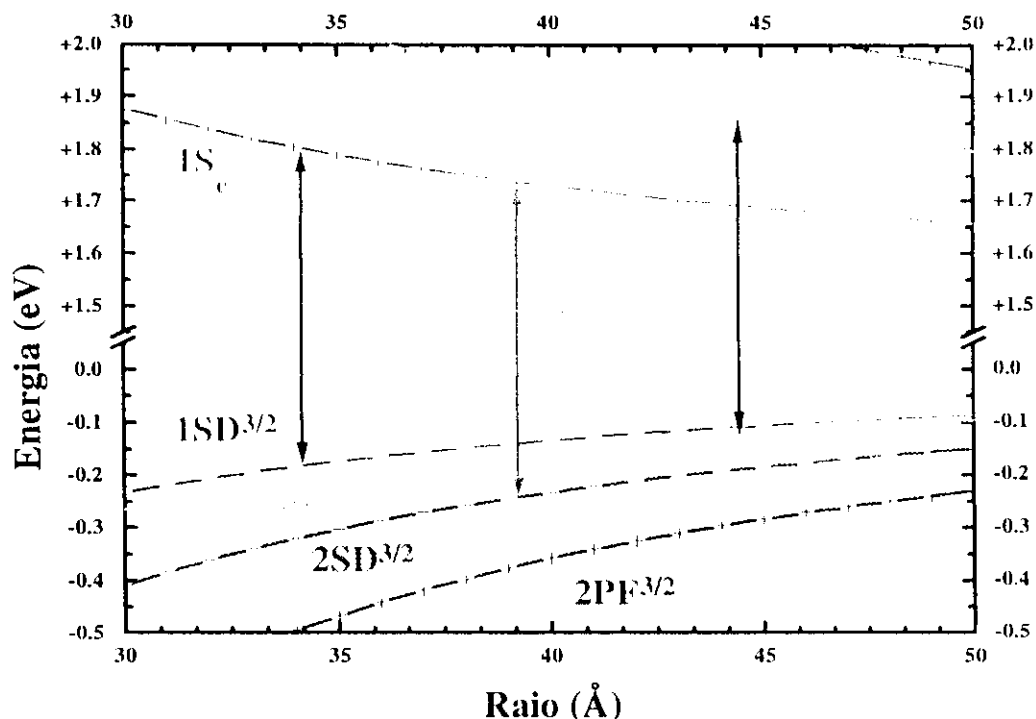


Figura III.6 - Estrutura eletrônica dependente do tamanho para PQs de CdTe segundo o modelo de Sercel e Vahala considerando somente a mistura de buracos leves e pesados. O corte no eixo de energias corresponde ao gap do CdTe "bulk" (~ 1.5 eV). A notação dos estados é similar à de Física Atômica: para os estados de elétrons usamos nX_e , no qual n está associado com a dependência radial da função de onda, e X é uma letra associada com o momento angular do elétron (S, P, etc.); para buracos é similar: nXY^F , em que, X e Y dão as contribuições (misturas) de diferentes momentos angulares de Éfros e F é o número quântico do momento angular total. Os símbolos nas curvas dão a paridade das funções de ondas (+ para par, - para ímpar). Esta paridade depende tanto do momento angular da partícula de Bloch como da de Éfros. As flechas verticais indicam transições interbandas permitidas.

Dessa Figura observa-se como os dois estados superiores de buracos, $1SD^{3/2}$ e $1PF^{3/2}$, de paridades diferentes, encontram-se muito próximos um do outro (menos do que 20 meV). O modelo de mistura de buracos leves e pesados sempre prediz essa posição relativa entre estes estados. Se o fim é interpretar algumas propriedades ópticas (tais como a absorção, as medidas de PLE antes mencionadas ou outras), que não resolvem com tanto detalhe a estrutura eletrônica, isto não é muito importante. Deste tipo de medidas esta posição relativa não pode ser inferida facilmente.

Uma inversão destes níveis poderia ter consequências muito importantes nas propriedades dinâmicas dos PQs, já que os estados mais próximos da Banda de Condução e de Valência teriam a mesma paridade e portanto seriam uma transição não permitida.

Isto começou a chamar-se na literatura como *éxciton escuro* [35, 36], porque não poderia ser excitado opticamente em forma direta, e apenas existiria depois que os portadores se relaxassem. Este mecanismo está sendo proposto como possível justificativa do deslocamento Stokes antes comentado⁴⁰.

Mais recentemente, ainda, Richard et al. [123] tem estendido o cálculo simplificado de Sercel e Vahala, considerando simultaneamente, a mistura das três bandas de valência (buracos leves, pesados e split-off). Apesar do previsto pelo modelo simplificado, quanto a ordem relativa dos estados, eles apresentam evidência teórica de que dependendo dos parâmetros do semiconductor “bulk”, os mesmos podem estar invertidos, e afirmam que esse é o caso para o CdTe. Este tipo de afirmação não se pode sustentar com a precisão que nós podemos acessar à informação da Estrutura de Banda (incertezas dos parâmetros), além do discutido anteriormente sobre a precisão que podemos esperar destes modelos. Portanto concluímos que a separação entre esses níveis não é o suficientemente grande para poder diferenciar se é um ou outro o que estará como estado fundamental para os buracos da “Banda de Valência”.

III.6 - Absorção Linear.

III.6.a - Expressão teórica para a Absorção.

Conhecendo a Estrutura Eletrônica dos PQs, tentaremos estudar quantitativamente os espectros de absorção do Capítulo II. As teorias do confinamento anterior dizem-nos, em qualquer caso, que a absorção linear está constituída por uma serie de linhas discretas:

$$\alpha_{0R}(E) = \frac{1}{R^3} \sum_{i \rightarrow f} C_{i \rightarrow f} \delta_h[E - E_{i \rightarrow f}(R)] \quad (\text{III.10})$$

em que:

⁴⁰ - Se bem o processo de emissão também estaria proibido, como o de absorção, os grupos partidários destas interpretações procuram saber se é possível ter interações que relaxem as regras de seleção, ou acoplem os dois estados de alguma forma.

- $\alpha_{0R}(E)$ é o coeficiente de absorção linear em repouso (partindo do estado em que não tem nenhum par elétron-buraco excitado) para um PQ de raio R para uma energia de um fóton $E = h \nu$.
- $C_{i \rightarrow f}$ é proporcional a força de oscilador da transição interbanda entre um estado inicial da banda de buracos i , e um estado final da banda de elétrons f . Se a transição é proibida (estados da mesma paridade total), o coeficiente será 0.
- $\delta_h[E]$ é a forma de linha da transição (centrada em $E = 0$). No caso ideal, estudado anteriormente, corresponderia com uma função δ de Dirac. Mas sempre temos alguma interação que alarga homogeneamente esta transição. A forma de linha não é simples, e tratou-se de obter informação sobre ela por diferentes métodos [99, 124 - 127], estando entendido que o processo que mais contribuiria com ela é a interação elétron-fônon. Nós assumiremos que a mesma tem em geral uma forma Lorentziana com largura de linha 2Γ (Ver Figura I.4).
- $E_{i \rightarrow f}(R)$ são as relações de dispersão para as diferentes transições ópticas que se deduzem da Estrutura Eletrônica da Figura III.6.

E devemos somar em todas as transições ópticas permitidas.

Além disso temos que incluir o alargamento inhomogêneo devido a dispersão de tamanhos numa determinada amostra:

$$\alpha_0(E) = \int dR N(R) \alpha_{0R}(E) \quad (III.11)$$

sendo $\alpha_0(E)$ o espectro de absorção linear da amostra em repouso, e $N(R)$ a distribuição dos tamanhos nas mesmas, segundo aparecem na Figura II.2 [72]. Nós usaremos em geral uma distribuição de tamanhos gaussiana centrada num raio médio $\bar{R}$ e com uma dispersão estándar σ_R . Geralmente daremos esta dispersão em forma percentual definindo $\xi = \frac{\sigma_R}{\bar{R}}$.

III.6.b - Determinação experimental dos parâmetros.

Assumindo que conhecemos perfeitamente a estrutura eletrônica dos PQs, para poder prever as propriedades ópticas do material, além disso precisamos dos valores das forças de oscilador correspondentes a cada transição óptica. Elas podem ser obtidas do modelo anterior, calculando os elementos de matriz correspondentes, para o que se necessita das funções de onda de cada estado eletrônico discreto.

Uma das vantagens do modelo simplificado, é que permite obter equações simples e analíticas para os autovalores de energia (Estrutura Eletrônica), sem preocupar-se pela forma exata das funções de onda. As mesmas não são óbvias, nem tão simples de serem conseguidas como os níveis de energia e por isso não é frequente achá-las na literatura [128]. Aliás, quando se trabalha com o modelo completo da AFEM, as soluções analíticas já não podem ser escritas em forma tão simples e usam-se procedimentos de diagonalização numéricos. Neste caso, com a diagonalização das matrizes e a obtenção dos níveis de energia também teríamos as funções de onda, e portanto poderíamos calcular várias quantidades de interesse para os nossos estudos da dinâmica do sistema. Em primeiro lugar, conseguiríamos as forças de oscilador antes mencionados, as quais são fundamentais para o estudo minucioso de todas as propriedades ópticas lineares e não-lineares.

Um bom conhecimento das mesmas também pode ser obtido através da realização de ajustes dos resultados experimentais. Neste sentido desenvolvemos algoritmos que otimizam o valor das mesmas minimizando o erro:

$$s^2 = \sum_j \left| \alpha_{th}(E_j) - \alpha_{exp}(E_j) \right|^2 \quad (III.12)$$

em que α_{exp} é o coeficiente de absorção medido experimentalmente para determinados valores de energia discretos E_j . Minimizando este erro é possível obter expressões diretas das forças de oscilador, em função dos outros parâmetros envolvidos, e estudar a sua dependência com eles. Desta forma podem-se encontrar os parâmetros para os que este erro apresente um mínimo absoluto.

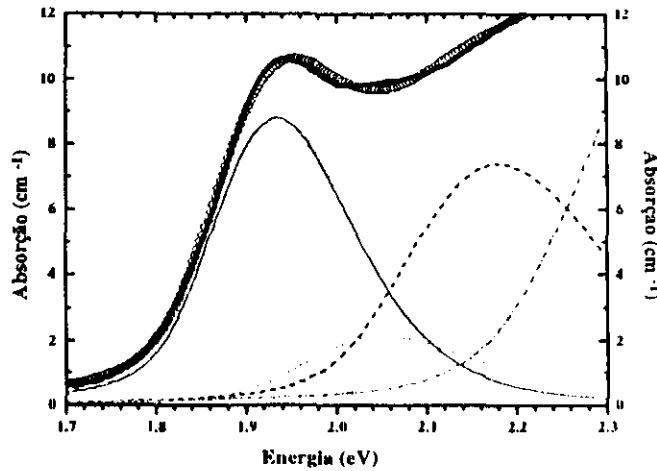


Figura III.7 - Primeiros resultados dos ajustes da absorção linear, obtidos como foi explicado no texto. A curva dos círculos é a medida experimental, a linha preta a estimativa a partir dos nossos dados, e as linhas coloridas, a contribuição de cada transição. A curva cinza cheia é o espectro do pulso de excitação. Para as três transições menos energéticas, usamos a convenção de manter as cores com respeito às transições indicadas na Figura III.6.

Na Figura III.7 e III.8, se apresentam dois ajustes diferentes deste tipo. O da Figura III.7 é o melhor obtido pelo procedimento anterior, em uma ampla região do espectro (1.7 eV até 2.3 eV). Porém, na região espectral de 1.9 eV até 2.1 eV, que é de nosso interesse para a correta interpretação dos resultados do Capítulo VI, temos as maiores diferenças entre o ajuste e o dado experimental.

O resultado da Figura III.8 foi obtido tentando otimizar o ajuste principalmente nesta região. As relações entre as forças de oscilador que obtemos deste último, então mais de acordo com as que precisamos para a interpretação de algumas das medidas que serão estudadas no Capítulo VI. O cálculo dessas forças de oscilador nos darão informação definitiva neste sentido e se obtem concordâncias interessantes entre estes ajustes experimentais e as previsões teóricas para PQs de CdTe [123].

III.7 - Resumo e Alcance da Teoria.

Para o estudo das propriedades dinâmicas dos PQs é muito importante conhecer, o mais exatamente possível, qual é a posição relativa entre os diferentes níveis energéticos dos PQs. Para isso nós temos os cálculos da Estrutura Eletrônica dos mesmos, que já

foram conferidos experimentalmente, obtidos pelo modelo da AFEM, considerando também as não parabolicidades das bandas do semiconductor “bulk”. A verificação experimental dos mesmos [82, 93] é um dos resultados prévios mais importantes porque ganhamos confiabilidade no modelo, além das incertezas que temos nos parâmetros que determinam a estrutura cristalina do CdTe.

Como consequência deste cálculo, e da compatibilidade com outros resultados teóricos [123], esclarecemos outros pontos que o modelo simplificado de Sercel e Vahala não estuda e poucas pessoas usam na literatura, como, por exemplo, a determinação das forças de oscilador das transições ópticas, e a dependência delas com os parâmetros do sistema.

O trabalho necessário para o cálculo teórico das forças de oscilador, nos deixaria também com muita informação e possibilidades de obter outros parâmetros, já que temos as funções de onda do sistema, e portanto, a descrição teórica mais completa que este modelo permite ter. Assim, por exemplo, quando se trata de efeitos que foram desprezados nos cálculos da própria estrutura de banda (exemplo: interação coulombiana), podemos tentar um tratamento perturbativo das mesmas, se bem que

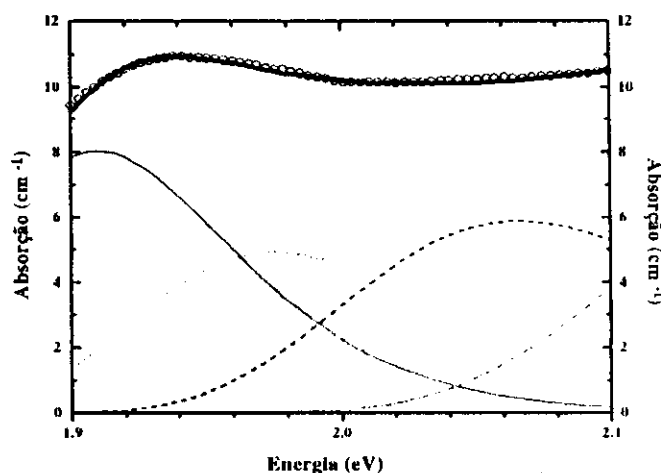


Figura III.8 - Resultados otimizados dos ajustes da absorção linear. Mantem-se as convenções da Figura anterior para cada curva. Este resultado tem a segunda linha com uma força de oscilador mais importante, como requeremos para ajudar na interpretação dos dados de Espectroscopia Diferencial de Transmissão do Capítulo VI. Notar a diferença na escala de energias para um caso e outro; já que este resultado melhora o ajuste na região que aqui é representada.

outros autores mostraram-se contrários em relação a precisão das mesmas [10].

Nesta linha de pensamento, podem-se estimar, entre outras coisas, os valores destas energias quando os portadores se encontram num determinado estado, para ver se os efeitos biexcitônicos [33, 34] são importantes ou não no CdTe. Os mesmos já foram reportados em outros materiais [129, 130], mas não esperamos que sejam facilmente observáveis em CdTe. Dos cálculos teóricos de Hu et al. [32] nós estimamos, dado que para o CdTe a energia de ligação do éxciton (~ 10 meV) é muito menor que para CdSe e CdS, as máximas energias de biéxciton que podemos esperar estariam (para os PQs de tamanhos mais pequenos) na ordem de ~ 20 meV. Isto é comparável com as larguras homogêneas calculadas para algumas amostras até em baixas temperaturas. O alargamento homogêneo esconderia qualquer efeito biexcitônico que o sistema possa ter.

Dependendo do interesse que se tenha, pode-se estimar outras quantidades importantes, como os termos de intercâmbio elétron-buraco, os tempos de recombinação (se bem, na prática, estes estejam dominados por outros parâmetros experimentais não disponíveis), e também, discernir qual é o próximo termo de interesse nas aproximações feitas (termos cúbicos desprezados no hamiltoniano, ou os correspondentes da estrutura wurtzite, se fosse o caso).

Independentemente destas possibilidades para o futuro, uma vez conhecida a Estrutura Eletrônica dos PQs de CdTe, passamos no Capítulo seguinte, a discutir quais são os processos dinâmicos que podem acontecer entre esses níveis e descrevê-los minuciosamente.

Capítulo III:

Estrutura Eletrônica dos

Pontos Quânticos de CdTe.

III.1 - Propriedades Ópticas e Estrutura Eletrônica.

As propriedades ópticas dos PQs semicondutores binários dos grupos II-VI, como o CdTe, CdSe e CdS, na região do visível, estão basicamente determinadas pela Estrutura Eletrônica dos mesmos perto do “gap” de energia do semicondutor “bulk” correspondente. A mesma é modificada substancialmente pelo Confinamento Quântico, devido às dimensões reduzidas destes materiais, e a conseqüente perda da invariância de translação, uma das hipóteses fundamentais no estabelecimento das Estruturas Eletrônicas de Bandas no “bulk”. Tal perda faz os quase-contínuos de energia converterem-se em estados discretos similares ao caso de átomos e moléculas. Mas estes

estados discretos, ainda guardam muitas das propriedades que se encontram no semicondutor “bulk”.

São as transições que os portadores de carga (elétrons e buracos) fazem entre esses estados eletrônicos modificados, que determinam as propriedades de absorção da luz, e eventualmente sua emissão. As mesmas são influenciadas pelas interações a que tais portadores estão submetidos no processo de excitação óptica⁴¹, e no caminho que seguem até o retorno à configuração inicial⁴².

Como se comentou no Capítulo I, a importância relativa de muitas das interações que participam destes processos, não estão ainda bem entendidas. Mas na procura da informação que permita esclarecê-las, um conhecimento preciso da estrutura eletrônica é necessário para poder concentrar-nos na dinâmica dos processos eletrônicos, e de quais são as interações as quais os portadores ficam submetidos.

⁴¹ - Transições entre os estados eletrônicos, quais pela absorção de um fóton de luz “óptico”, iduzem a passagem de um elétron da Banda de Valência para a de Condução, ambas modificadas, deixando um buraco na primeira delas.

⁴² - Assumindo que a mesma seja de equilíbrio, e que o PQ retorna sempre ao estado “fundamental” do que partiu. Isto não é necessariamente assim, já que modificações quase permanentes podem também ter lugar.

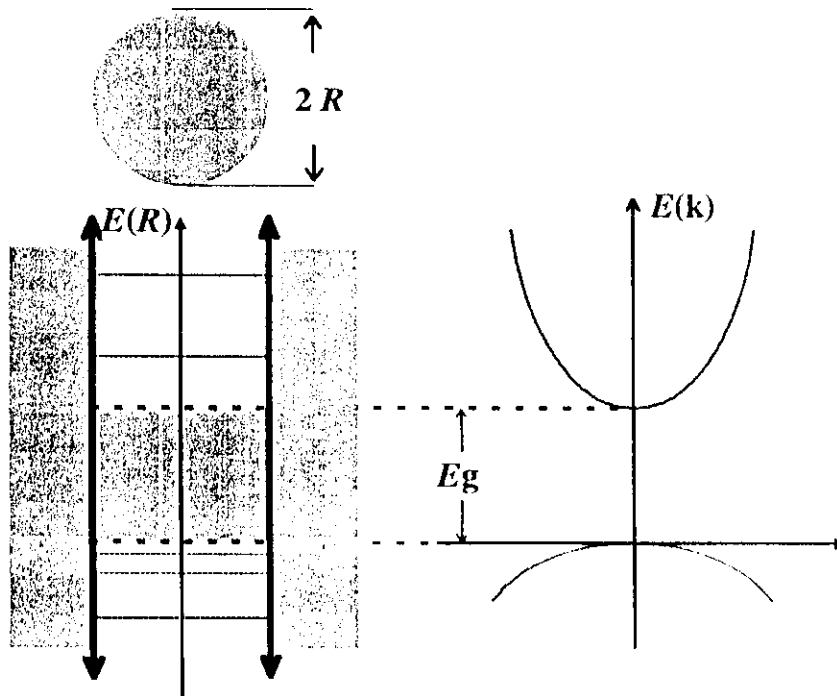


Figura III.1 - Representação esquemática da influência do Confinamento Quântico na Estrutura Eletrônica, e como ela se modifica em comparação com a Estrutura de Bandas do material “bulk”. No caso de PQs em vidro, o mesmo atua como uma barreira de potencial quase-infinita para os elétrons movendo-se na estrutura cristalina do semiconductor e é assim que aparece o confinamento.

Sendo o conhecimento da Estrutura Eletrônica tão fundamental, um trabalho intenso foi dedicado ao estudo destas propriedades, desde que surgiu o interesse nos PQs. Hoje em dia já se tem uma visão bastante clara da mesma e dos elementos que a influencia primeiramente. A maior vantagem destas descrições, é tentar compreender a física do problema com os conceitos mais difundidos da Física do Estado Sólido, aproveitando a estrutura periódica do PQ, em vez de tentar entendê-lo como se fosse simplesmente uma grande molécula.

III.2 - Os Estados Discretos de Energia em PQs.

Já no começo da década passada, Éfros e Éfros [15] fizeram um modelo simples para o confinamento quântico em três dimensões. Eles assumiram o PQ como uma esfera semicondutora de raio R , na que o movimento dos portadores pode ser descrito

unicamente por duas bandas (uma de elétrons e outra de buracos) parabólicas, com massas efetivas m_e e m_h , respetivamente. Basicamente como na Figura III.1 com:

$$E_c = E_g + \frac{(\hbar k)^2}{2m_e} \quad (\text{III.13})$$

$$E_v = -\frac{(\hbar k)^2}{2m_h} \quad (\text{III.14})$$

O confinamento é dado por um potencial infinito:

$$V_{\text{conf}} = \begin{cases} 0 & r < R \\ \infty & r > R \end{cases} \quad (\text{III.15})$$

em que r é a coordenada radial e R é o raio do PQ. Basicamente este potencial de confinamento nos diz que os portadores movem-se livremente dentro da rede cristalina do semiconductor, no interior do PQ, mas não podem ser encontrados fora dele; ou seja, a função de onda dos mesmos deverá ser zero na borda do PQ, $r = R$.

Este modelo demonstra que para os PQs menores ($R \ll a_{\text{Bohr}}$, o que é conhecido como *Regime de Confinamento Forte*), é válido desprezar a interação coulombiana entre os portadores de carga, porque é menor que as energias cinéticas de confinamento⁴³. Efetivamente, segundo cálculos de teorias de perturbações, estes termos são da ordem

$\left(\frac{a_{\text{Bohr}}}{R}\right)^2$, enquanto que a interação de Coulomb é do tipo $\frac{a_{\text{Bohr}}}{R}$ [76]. Na Tabela III.1

apresentamos o valor de a_{Bohr} para diferentes materiais com os que se fabricam PQs. O CdTe encontra-se entre aqueles que este parâmetro tem o maior valor para as ligas binárias dos grupos II-VI⁴⁴. Por isso esperamos que esta aproximação seja mais fácil de ser verificada no mesmo.

⁴³ - Isto é, a contribuição do término da energia dos portadores movimentando-se no cristal semiconductor, o que é dado pelas Equações III.1 e III.2, ante o efeito do Confinamento Quântico, que ficam como foi expressado nas Equações III.5 e III.6. Esta energia é denominada usualmente *Energia de Confinamento*. Ver também a Equação III.7.

⁴⁴ - Por outro lado existem outras ligas binárias onde este parâmetro é bem maior, como o PbTe.

Material.	GaAs	CdTe	CdSe	CdS	CuCl
Raio de Bohr	100 Å	75 Å	50 Å	25 Å	7 Å

Tabela III.1 - Raios de Bohr do éxciton a_{Bohr} no material “bulk” para várias ligas binárias semicondutoras. Este parâmetro está definido como $a_{\text{Bohr}} = \frac{\epsilon_b \hbar^2}{\mu e^2}$, onde μ é a massa reduzida do éxciton no material “bulk”, e é a carga do elétron e ϵ_b é a constante dielétrica do fundo do semicondutor.

Além disso, a alta simetria assumida para o PQ, faz que as funções de onda, que descrevem o movimento dos portadores, sejam muito simples, já que elas são autofunções do operador momento angular $\vec{L}$:

$$\psi_{n,l,m}^{v,c}(\vec{r}) \propto Y_l^m(\theta, \varphi) j_l\left(\chi_{n,l} \frac{r}{R}\right) \quad (\text{III.16})$$

em que:

- $\psi_{n,l,m}^{v,c}(\vec{r})$ é a função de onda para o buraco (super-índice v) ou o elétron (super-índice c), em função da posição $\vec{r}$ de cada um deles; n , l , m são os números quânticos dos estados a ser descritos em breve.
- r , θ , φ são as coordenadas esféricas adequadas para descrever o movimento na simetria em questão.
- $Y_l^m(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos de ordem l , m .
- $j_l(x)$ é a Função de Esférica Bessel de ordem l .
- $\chi_{n,l}$ é o n -simo zero da função de Bessel anterior; ou seja: $j_l(\chi_{n,l}) = 0$ sendo $\chi_{n,l} < \chi_{n+1,l}$. Exemplo: $\chi_{1,1} = l\pi$, $\chi_{1,1} = 4.49$, $\chi_{1,2} = 5.76$.

Estas funções de onda estão representadas na Figura III.2. Os números quânticos l, m estão associados ao movimento angular dos portadores, ou seja, são aqueles que dão os valores esperados para o momento angular $L^2 = l(l+1)\hbar^2$ e $L_z = m\hbar$, sendo $\hbar$ a constante de Planck. O número quântico n está associado ao movimento radial. Estes são os mesmos que se usam em Física Atômica e portanto estende-se a notação para a denominação dos estados (Ver Figura III.2).

Os autovalores de energia neste modelo são:

$$E_{n,l}^e = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2 m_c R^2} \quad (\text{III.17})$$

$$E_{n,l}^v = - \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2 m_h R^2} \quad (\text{III.18})$$

para elétrons da Banda de Condução e buracos da Banda de Valência. Vemos a forte dependência com o raio do PQ, como foi mencionado no Capítulo anterior.

As Regras de Seleção para transições dipolares neste caso levam a que os números quânticos n, l devem se manter numa transição óptica (m deve mudar de sinal). Assim, as transições ópticas *discretas* deveriam se dar para:

$$(\text{III.19})$$

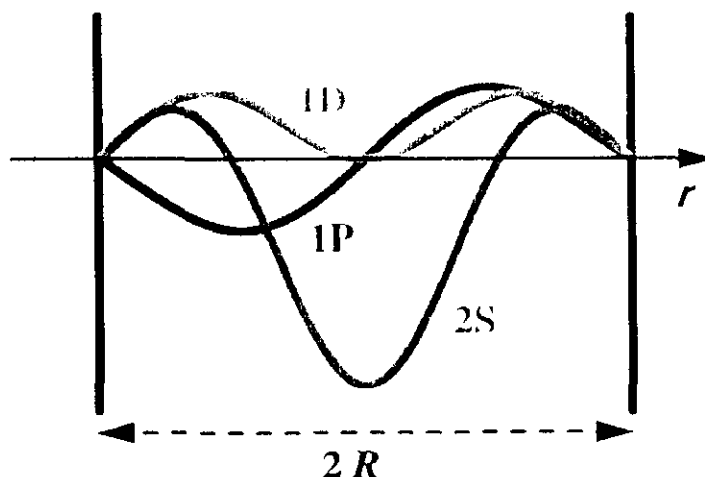


Figura III.2 - Dependência Radial das Funções de Onda do modelo de Éfros e Éfros, usando a notação de Física Atômica: S, $l = 0$; P, $l = 1$; D, $l = 2$, etc.

$$h\nu = \Delta E_{n,l} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2 \mu R^2}$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton incidente e $\mu = \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)^{-1}$ é a massa reduzida do éxciton. Assim, inclusive para a transição de menor energia:

$$\Delta E_{1,0} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 \mu R^2} > E_g \quad (\text{III.20})$$

Isto é o que causa o deslocamento da borda da absorção para o azul, característica do confinamento quântico. A mesma é devida ao segundo termo $\propto \frac{1}{R^2}$, que é denominado usualmente *Energia de Confinamento* e está originada no aumento da energia cinética dos portadores por estarem confinados.

A expressão anterior é suficientemente exata, dentro da incerteza dos parâmetros do semiconductor, para ser usada como um método rápido de determinação do raio médio da distribuição de PQs [77]. Assume-se para isto que a posição do pico que se apresenta nas curvas de absorção, como as representadas no Capítulo II, corresponde com esta transição menos energética e tira-se o raio médio dela. Se chamamos $(h\nu)_{\text{pico}}$ a energia desta transição assim determinada, o raio médio R será:

$$\bar{R} = \hbar \pi \sqrt{\frac{1}{2\mu((h\nu)_{\text{pico}} - E_g)}} \quad (\text{III.21})$$

Este é um método aproximado muito utilizado quando não se tem nenhum outro disponível mais preciso para a determinação do mesmo. Mas, este modelo é muito aproximado quando se quer informação sobre as transições ópticas mais energéticas e as forças de oscilador delas.

III.3 - Implementação de Modelos mais Completos.

O modelo anterior, a pesar de servir para ter uma idéia geral de quais são os efeitos do Confinamento Quântico, é muito simplificado. Na prática, verificamos que não é muito útil ao querermos ter resultados quantitativos sobre a posição dos estados discretos de energia e as transições ópticas entre eles. As aproximações que um bom modelo deve ser capaz de levantar (ou não, dependendo do caso) são as que enumeramos e discutimos a seguir (Ver Tabela III.2 para um resumo das mesmas)

III.3.a - Inclusão de Não Parabolicidades.

O modelo de Éfros e Éfros considera as Bandas do semiconductor “bulk” descritas somente pelas suas massas efetivas, supondo que elas são perfeitamente parabólicas, aproximação que só é válida bem na borda das bandas. Na região de tamanhos dos PQs com os que nós trabalhamos, os deslocamentos da borda da absorção em relação ao gap do semiconductor “bulk”, indicam-nos que temos Energias de Confinamento na região de centenas de meV. Nestas condições, descrever as Bandas de Energia do material “bulk” pelo único parâmetro da massa efetiva é muito simplificado. Precisamos de mais informação sobre a forma exata da Estrutura Eletrônica do material “bulk”.

Isto é realizável tendo em consideração modelos mais completos para a Estrutura de Bandas do CdTe. O que nós usaremos será o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane [78 - 81], a ser descrito na próxima Seção.

III.3.b - Mistura das Bandas de Valência.

Os semicondutores formados por ligas binárias dos grupos II-VI, na estrutura zincblende, apresentam duas bandas de valência perto do máximo desta banda (denominadas *buracos leves* e *buracos pesados*) e outra deslocada das anteriores devido à interação *spin-órbita* (denominada *split-off*). A aplicação do modelo anterior neste caso, não pode ser feita simplesmente dizendo que se tem várias bandas independentes, cada uma com a massa efetiva correspondente, e considerando estados diferentes para os vários tipos de buracos. O que acontece na realidade, é que os estados de uma e outra

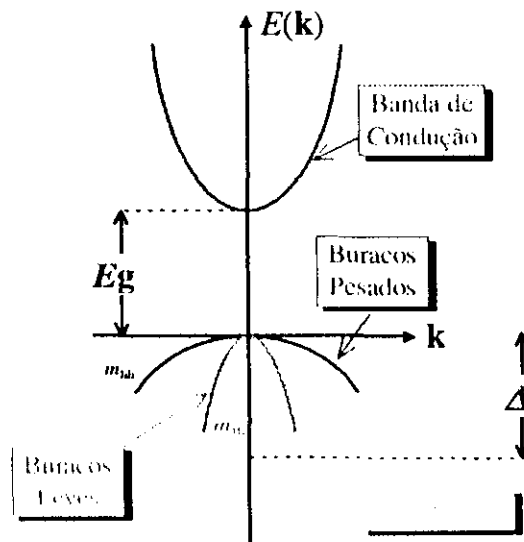


Figura III.3 - Representação esquemática da Estrutura de Bandas perto do “gap” para um material com estrutura cúbica (zincblende) como é o caso do CdTe “bulk”. Esta região pode-se descrever satisfatoriamente usando, a mais dos parâmetros representados, a Energia de Kane, E_p . O mesmo dá o acoplamento entre as bandas de buracos e a de condução introduzindo não-parabolicidade⁴⁵.

bandas se *misturam* dando lugar a estados quânticos que são superposições dos diferentes estados das bandas individuais. A situação final é muito mais complexa, mas ainda tratável analiticamente.

III.3.c - Potencial de Confinamento Infinito.

A aproximação de que o Potencial de Confinamento (ou *Barreira de Potencial*) seja infinito, o que poderíamos chamar como *Poço Infinito* ou de *Potencial de Confinamento Infinito* não é na prática totalmente correta. Em PQs ou Poços Quânticos crescidos por técnicas epitaxiais, a barreira de potencial total, pode-se estimar das energias dos gaps dos semicondutores que formam o poço e a barreira⁴⁶. Se levássemos a mesma idéia para o Vidro, se bem que a eneria do “gap” dele não está tão bem definido como no caso de um semiconductor, ele seria bem maior, aproximadamente 4.0 eV. Sendo

⁴⁵ - Também é usado o parâmetro f para descrever o acoplamento da Banda de Condução para bandas superiores não representadas no diagrama [79, 80].

⁴⁶ - Ainda assim não é simples estimar como a mesma se reparte entre os buracos e os elétrons.

o E_g do CdTe ~ 1.5 eV, assumindo que a diferença reparte-se igualmente entre buracos e elétrons, vamos ter uma barreira de potencial para cada um dos portadores de ~ 1 eV. Isto quer dizer, na Figura III.1, cada uma das barreiras laterais, para elétrons e buracos, não são infinitas, senão que têm uma altura desse valor.

A pesar de que os deslocamentos observados estão na ordem de várias centenas de meV, esta barreira de potencial é muito maior das que se tem muitas vezes em heteroestruturas semicondutoras nas quais algumas deduções teóricas são feitas assumindo barreiras de potencial infinitas.

Mas a aproximação do Potencial de Confinamento infinito, é na prática usada como se a função de onda fosse identicamente nula fora do semicondutor, e portanto usamos a condição de fronteira de que também seja nula na superfície do PQ ($r = R$). Tem-se estabelecido que o vidro que forma o material hospedeiro no nosso caso, faz com que esta condição de fronteira ainda seja válida quando o Potencial de Confinamento não é infinito. Isto é porque sendo o vidro amorfo, ele quebraria a coerência da função de onda em poucas distâncias atômicas, tornando-a identicamente nula. Isto da origem a uma barreira de potencial infinita efetiva [82].

Se bem que já existem na literatura estudos teóricos de quais poderiam ser os efeitos de potenciais de confinamento finitos [21, 83], o argumento anterior faz que no nosso caso não devamos nos preocupar muito como a barreira de potencial finita muda a Estrutura Eletrônica do PQ. Porém a estimativa da amplitude da mesma, de ~ 1 eV, feita no exemplo anterior, pode ter conseqüências importantes na dinâmica dos portadores no PQ, já que essa é a energia que um portador precisa para poder vencer o potencial de confinamento e mover-se livremente pelo vidro (até cair em alguma armadilha dentro dele) deixando o PQ ionizado. É de esperar, que a dinâmica de um PQ ionizado seja totalmente diferente da de um neutro e discutiremos isto nos próximos Capítulos.

III.3.d - PQ de Alta Simetria.

Tanto no modelo de Éfros e Éfros, como no modelo mais completos a ser discutido em breve, a forma assumida para o PQ como esférica é de grande ajuda porque

ela tem alta simetria. Isto reduz muito o cálculo matemático pela introdução de simplificações adequadas baseadas na mesma. A não esfericidade do PQ, que modificaria quantitativamente a posição dos níveis de energia, seria ainda mais problemática devido a que as transições permitidas entre estes estados se modificariam. Efetivamente, são as propriedades de simetria as que determinam que transições vão ser proibidas. Perdas de simetria vão nos levar à Relaxação das Regras de Seleção, aparecendo então novas transições que nos PQs perfeitamente esféricos seriam proibidas.

Já existem estudos teóricos de qual poderia ser a influência da não-esfericidade dos PQs [84], mas novamente, sendo a simetria esférica a que tem a maior relação volume para superfície do PQ, esta é mais estável, desde o ponto de vista das tensões superficiais que apareceriam. Medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão confirmam que é a tendência dos PQs a ficarem numa forma o mais parecido possível com uma esfera [85, 86]. Os pequenos afastamentos de uma forma esférica⁴⁷ não teriam uma influência muito grande no cálculo da Estrutura Eletrônica, e não se refletiriam muito na influência sobre uma determinada transição. Certamente, lembremos que os PQs aparecem numa determinada amostra com uma distribuição de tamanhos que induz um alargamento inomogêneo. Tais afastamentos poderiam ser incluídos dentro deste tipo de alargamento, e o efeito da Relaxação das Regras de Seleção no deveria ser tão importante se a forma não estivesse tão distante da esférica.

III.3.e - Interação coulombiana entre o elétron e o buraco.

Deve-se também, ter presente, a *interação elétron-buraco*. Como eles estão confinados dentro do PQ, estarão interagindo fortemente. Se bem a interação não é importante na hora do estudo dos fenômenos lineares [76], pode ser importante para qualquer efeito no que mais de um portador esteja presente, já que efeitos semelhantes aos de *renormalização do gap* em semicondutores “bulk” podem se manifestar com muito poucos portadores excitados [87]. Mesmo que eles não sejam fundamentais na hora

⁴⁷ - Os que já começariam a dever-se, mais que a forma em si, a que as dimensões do PQ e a constante de rede são comparáveis, pelo que a esfera não é contínua, senão formada a partir das celas unitárias do semicondutor.

<i>Éfros e Éfros</i>	<i>Modelo Exato</i>
⇒Aproximação Massa Efetiva.	✓ Não parabolicidade.
⇒Banda única de buracos.	✓ Buracos <i>Leves, Pesados e “Split-Off”</i> e mistura das mesmas.
⇒Poço Potencial Infinito.	✗ Penetração das funções de onda no vidro.
⇒Poço de Alta Simetria.	✗ Relaxação das Regras de Seleção.
⇒Interação Elétron-Buraco Desprezível.	✓ Efeitos biexcitônicos.

Tabela III.2 - Enumeração das simplificações e aproximações consideradas no modelo de Éfros e Éfros (à esquerda) e a importância que elas têm na prática. Aquelas marcadas com ✓ devem ser levantadas ou tidas em consideração quando se analisa quantitativamente a Estrutura Eletrônica dos PQs. Pelo contrário, as marcadas com ✗ não seriam tão importantes e podem ser desprezadas para os PQs de CdTe nos vidros aqui estudados.

de estudar as propriedades gerais dos PQs, devemos saber qual é a sua importância relativa.

É interessante comentar aqui qual é a influência da interação coulombiana nestes PQs. Usualmente na Estrutura de Bandas dos Semicondutores “bulk” esta interação é desprezada ou incluída no potencial periódico efetiva do cristal. Mas a interação coulombiana de um elétron e um buraco produz a aparição de um *éxciton*: enquanto o elétron orbita em torno do buraco, os dois trasladam-se na estrutura cristalina da rede semicondutora, formando assim um átomo hidrogenoide. A interação coulombiana entre eles está blindada pelo resto das cargas presentes no semicondutor, usualmente os elétrons do “core” (ou fundo do semicondutor). Daqui vem a definição do Raio de Bohr do éxciton a_{Bohr} (Ver Tabela III.1), similarmente ao Raio de Bohr do átomo de Hidrogênio: com um núcleo leve (o buraco), mas como se não fosse no vácuo, mas sim com o fundo do semicondutor diminuindo a interação coulombiana entre eles (a denominada blindagem). Este a_{Bohr} é a distância média na qual os dois portadores se encontrarão em seu movimento na rede cristalina do semicondutor.

Este efeito, em semicondutores “bulk” só é observável em baixas temperaturas, e conduz a linhas bem definidas de absorção e emissão, alguns meV abaixo do gap. Isto acontece porque a interação entre o elétron e o buraco é uma força de atração que tende a diminuir sua energia total. Trabalhando em temperatura ambiente a energia térmica *ioniza* este éxciton, fazendo que o elétron e o buraco sigam seu caminho afastando-se um do outro, diminuindo a interação entre eles.

Os efeitos excitônicos são altamente incrementados em heteroestruturas semicondutoras, basicamente, porque a diminuição das dimensões nas que os portadores devem-se mover fazem que eles sejam forçados a interagir (em média sempre estão mais perto um do outro). O último limite desta idéia é o PQ semiconductor. Mas este caso apresenta uma grande diferença: aqui, como as dimensões são menores que as do a_{Bohr} eles *sempre* estão forçados a interagir um com o outro. Neste sentido, no PQ, o elétron e o buraco *sempre* formam um éxciton⁴⁸. Mas ele tem características totalmente diferentes que as do “bulk”, já que este seria um éxciton *permanente*, no que os dois portadores interagiriam naturalmente cada vez que estivessem nos estados quânticos discretos do PQ. Eles não podem-se afastar até a interação coulombiana ser desprezível já que estão forçados ficar no interior do PQ.

A interação coulombiana deveria então, ser incluída no próprio cálculo dos níveis de energia. Para PQs muito pequenos, de acordo com as estimativas da teoria de perturbações [76] o deslocamento dos níveis de energia dos PQs, considerando os portadores como *independentes*, é muito pequeno, como sai da aproximação de Éfros e Éfros: a energia cinética de confinamento é muito maior que a energia de interação. A incerteza no conhecimento dos próprios parâmetros que determinam estes níveis de energia (energia do gap, massas efetivas, raio do PQ, etc.) fazem que não tenha sentido sua inclusão nos termos de excitação de um par elétron-buraco (um éxciton). Mas tem sido observado que pode ser muito importante no caso de que mais de um éxciton esteja envolvido. Neste caso aparecem mais interações (entre quatro partículas) que formam um

⁴⁸ - Ou pelo menos ao encontrar-se ambos nos estados *volumétricos*, como usualmente denominam-se os estados do Confinamento Quântico estudados neste Capítulo. Não seria necessariamente o caso se o PQ estivesse ionizado ou se um dos portadores caísse num estado de armadilha dos que se descreverão no próximo Capítulo.

biéxciton. O mesmo pode-se formar no PQ quando ele interage com mais de um fóton, que é precisamente o caso da nossa montagem experimental.

III.4 - Aproximação da Função Envelope Modificada.

A teoria geral (denominada Aproximação de Função Envelope Multibanda, AFEM) para incluir corretamente a mistura das Bandas de Valência e a não parabolicidade das mesmas no cálculo dos níveis discretos de energia de um PQ, foi muito bem apresentada por Sercel e Vahala [88], porém já outros grupos estavam trabalhando em casos particulares desta teoria [77, 89-92]. Ela também permite incluir os efeitos de barreiras de potencial finitas, mas como foi discutido anteriormente, não é este um problema no nosso caso.

Passamos agora a descrever os detalhes desta teoria porque a partir dela obtemos as posições corretas dos níveis discretos de energia para os PQs de CdTe em vidros, como foi confirmado por medidas de Fotoluminescência de Excitação [82, 93].

III.4.a - A Estrutura Eletrônica do material “bulk”.

Na mesma, parte-se do modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane [81] para a descrição das bandas, perto do denominado ponto Γ da zona de Brillouin, no qual se dão ambos: o máximo da Banda de Valência e o mínimo da Banda de Condução (o semiconductor é direto), aproximação altamente aceita para o “bulk” em estruturas cristalinas tipo zincblende, como é o caso do CdTe.

O modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane [81].

Neste modelo expande-se o hamiltoniano perto do ponto $\vec{k} = 0$ (Ponto Γ , nomenclatura associada à simetria do ponto e representado esquematicamente na Figura III.3) na base das funções de onda neste ponto. Como o mesmo é de alta simetria, estas funções de onda resultam ser autofunções dos momentos angulares do elétron na rede cristalina ($\vec{L}_B$) e o spin ($\vec{S}$). O sub-índice ‘B’ em $\vec{L}_B$ é porque o chamaremos *elétron de Bloch*. Este momento angular, está associado à simetria das funções de onda nesse ponto

da zona de Brillouin: tipo s para a Banda de Condução, tipo p para a Banda de Valência. Quando a interação spin-órbita é levada em conta o bom número quântico é o momento angular total $\vec{J} = \vec{L}_B + \vec{S}$.

Após simplificar termos de menor ordem, isto é equivalente a considerar as Bandas de Valência descritas pelo Hamiltoniano de Luttinger [94] acopladas com a Banda de Condução, e também incluem-se influências das bandas que estão mais longe. O modelo permite calcular razoavelmente a Estrutura Eletrônica como é representada esquematicamente na Figura III.3 perto do ponto $\vec{k} = 0$. Um conjunto de parâmetros razoáveis para esta descrição está dado por:

- E_g , a energia do “gap”;
- Λ , o denominado “*Spin-Orbit Splitting*”, separação entre os máximos das bandas de buracos “leves” e “pesados” ($J = \frac{1}{2}$) e a banda de “*Split-Off*” ($J = \frac{1}{2}, L_B = 1$);
- $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$, os parâmetros de Luttinger, que descrevem a interação interna entre as Bandas de Valência;
- P , um elemento de matriz do operador momentum, denominado de Kane, que descreve o acoplamento entre as Bandas de Valência e de Condução;
- e o parâmetro f , que descreve o acoplamento com bandas que estão mais distantes, para a correta inclusão da não-parabolicidade de todas as bandas [79, 80].

Em lugar do parâmetro P também é usada a Energia de Kane $E_p = \frac{2m_0 P^2}{\hbar^2}$, onde

m_0 é a massa do elétron em repouso. Também deve-se distinguir se os parâmetros de Luttinger incluem esta interação ou não¹⁹. No caso usamos aqueles que só têm a interação *interna* das Bandas de Valência.

¹⁹ - Isto é só porque na literatura aparecem duas formas diferentes de definir os parâmetros de Luttinger, por um termo que depende do parâmetro E_p .

III.4.b - A Estrutura Cristalina dos PQs de CdTe.

Para a correta aplicação do modelo de Kane temos que ter certeza de que ele descreve a Estrutura Eletrônica correta dos PQs. Isto quer dizer, que a simetria interna (das celas unitárias) do semiconductor é a mesma que a do semiconductor “bulk”, ou pelo menos aplicável. Este não é um problema de fácil resposta e discutiremos esta questão em detalhe.

A determinação da Estrutura Cristalina.

O CdTe é o único, do grupo dos materiais do CdE (onde E é qualquer elemento dos “calcogenetos”: S, Se ou Te), que sempre se apresenta na sua forma “bulk” com estrutura cúbica (zincblende) [95 - 97]. Os outros, cujos PQs são muito mais estudados na literatura, apresentam usualmente dois tipos de estrutura na sua forma “bulk”: cúbica ou hexagonal (wurtzite) [12, 57, 66, 98 - 100]. Também foram reportados resultados em que se aplicando pressão sobre amostras com PQs de CdSe, depois de ser retirada a mesma, a estrutura cristalina dos PQs muda de wurtzite para zincblende [101], o que é razoável após pensar que a densidade de empacotamento do zincblende é maior que a do wurtzite. Neste caso, curiosamente, mesmo sendo CdSe, os espectros de absorção ficam mais parecidos com os das amostras de CdTe aqui estudadas, quando trata-se de estruturas tipo zincblende.

No CdTe pode até acontecer o contrário, e tem-se casos já verificados de que diminuindo as dimensões do cristal, uma ou outra estrutura pode-se apresentar. A estrutura hexagonal existe no caso similar de filmes finos deste mesmo material, como já é sabido desde faz muito tempo [95]. Não temos evidência clara de qual é a estrutura presente nos PQs de CdTe aqui estudados, e inclusive seria possível que houvesse um raio crítico abaixo do qual a estrutura wurtzite fosse mais favorecida que a zincblende (o caso recíproco apresenta-se para os PQs de CdS e o CdSe [97, 102]). Também foi demonstrado que os filmes finos de CdTe antes mencionados mudam para a estrutura cúbica com o envelhecimento [95]. O que faz a diferença é obviamente a vizinhança na que a estrutura se encontra e as condições na que foi criada.

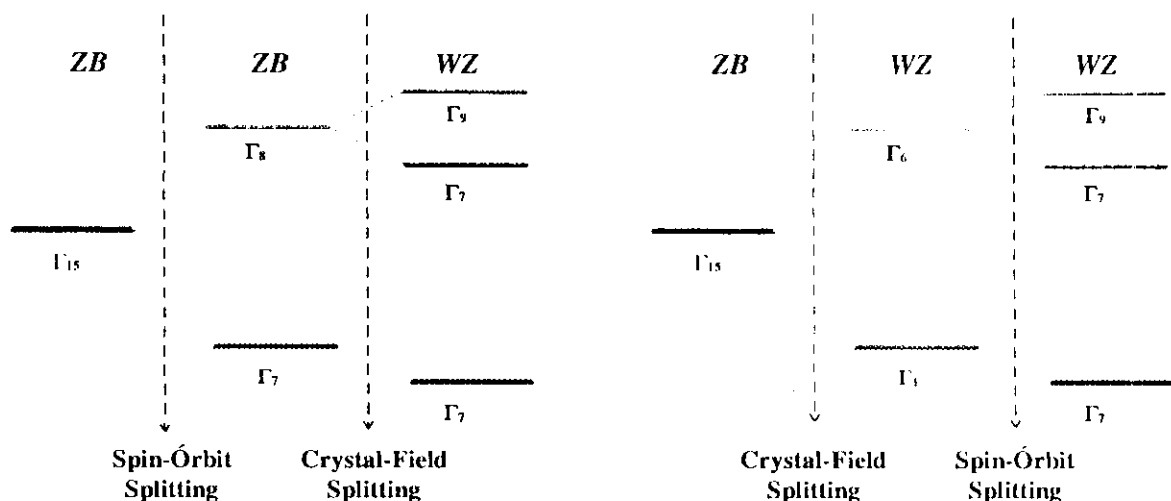


Figura III.4 - Representação de como a passagem da estrutura zinblende simples (sem a inclusão do spin) para o wurtzite muda o topo da Banda de Valência. A passagem pode-se considerar como através do zinblende com inclusão do desdobramento devido à interação spin-órbita, e posteriormente a perturbação do Campo do Cristal. Na ordem inversa: a primeira passagem é feita pela introdução deste último e posteriormente incluir a simetria do spin [107]. Apresentam-se a nomenclatura dos diferentes tipos de simetria das bandas resultantes para $\vec{k} = 0$. A mudança mais apreciável da estrutura de banda, é o desdobramento final das três bandas de buracos que convergem neste ponto. Particularmente é nosso interesse a separação das bandas de buracos “leves” e “pesados” Γ_7 e Γ_9 . Aqui as abreviações ZB e WZ são usadas respectivamente para o zinblende (cúbica) e o wurtzite (hexagonal).

Não é simples resolver este problema, já que os métodos usuais de estudar estrutura cristalina através de Raios X, não são aplicáveis aos PQs menores [100]. O ruído das fontes convencionais não faz possível a resolução dos picos característicos de cada estrutura⁵⁰. Para fazer um análise definitivo nesta matéria precisa-se de fontes de Raios X de alta intensidade, como as fontes de luz síncrotron. Mesmo assim, muitas vezes a largura das linhas características (devido ao tamanho finito dos nanocristais) é suficientemente grande como para não permitir detectar diferença nenhuma [100]. Estudos realizados sobre as amostras de vidros com PQs de CdTe não foram definitivos neste sentido, já que os resultados, a pesar de indicarem que estamos em presença de estruturas tipo wurtzite, são muito parecidos com aqueles que dão os vidros sem PQs [55].

Comparação entre os PQs Zinblende e Wurtzite.

⁵⁰ - Em particular, os espectros de difração de Raios X das estruturas zinblende e wurtzite são muito parecidas [103].

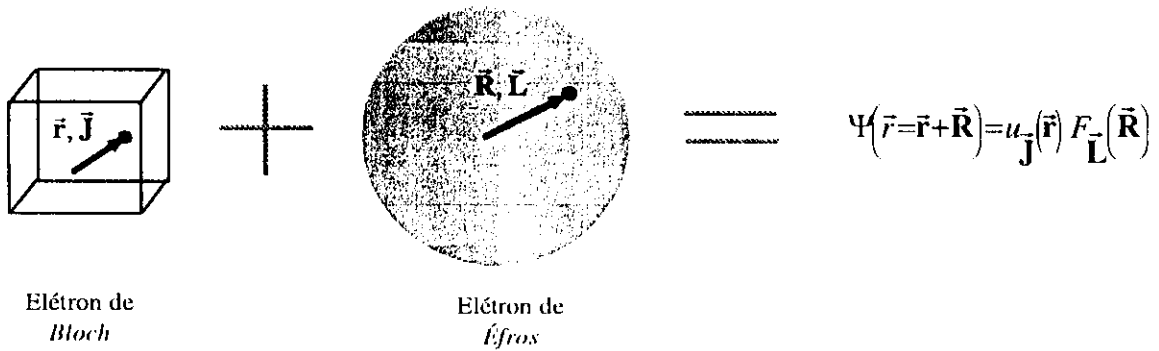


Figura III.5 - A grande contribuição conceptual do modelo de Sercel e Vahala é assumir o movimento do elétron no PQ como a composição de duas pseudo-partículas: o Elétron de *Bloch* na cela unitária da rede cristalina, e o Elétron de *Éfros* no PQ contínuo. Este modelo é basicamente o mesmo que a separação do spin do elétron orbitando num átomo, só que introduzindo variáveis internas assimiláveis ao “spin” $\vec{J}$, como já foi usado no estudo de impurezas em semicondutores “bulk”.

A possibilidade que os PQs fossem de estrutura tipo wurtzite, e não zincblende, nos traz o problema de que não existe na literatura, até onde nós sabemos, informação experimental sobre os parâmetros necessários para descrever a estrutura wurtzite do CdTe “bulk”. Isto se deve a que, como mencionamos anteriormente, só existe o CdTe “bulk” na fase cúbica (zincblende), e a informação sobre ele é abundante [96, 104 - 106]. Se os mesmos estivessem disponíveis poderíamos tentar a extensão de uma teoria similar à de Sercel e Vahala, partindo de um modelo similar ao de Kane para a Estrutura de bandas do “bulk” e fazendo as modificações adequadas. Este modelo já existe na literatura e é denominado de Rashba-Sheka-Pikus [107]. Mas como a AEM baseia-se na simetria esférica, e aproxima a estrutura zincblende para tal, o método conduziria basicamente ao mesmo, partindo de parâmetros diferentes.

É bom comentar neste ponto, que existem alguns estudos teóricos para tentar deduzir como variaria a estrutura do CdTe “bulk” do zincblende para o wurtzite. As diferenças mais importantes que se têm entre uma estrutura e outra é o denominado “*Crystal Field Splitting*” [108]. O mesmo se traduz na estrutura final como um deslocamento dos níveis, e principalmente o quebramento da degenerescência entre os máximos da Banda de Buracos “Leves” e “Pesados”, que existe no zincblende no ponto de simetria Γ ($\vec{k} = 0$). Aparece, como o “*Spin-Orbit Splitting*”, um desdobramento nas bandas. No nosso caso, importaria que isto causasse o rompimento da degenerescência entre os níveis dos buracos leves e pesados (Ver Figura III.4).

Estimativas teóricas recentes de quais seriam estes desdobramentos para o CdTe podem ser encontradas na literatura [109 - 111]. Delas podemos estimar que o “Crystal-Field Splitting” entre a banda de buracos leves e pesados seria de 29 meV [109], para o CdTe. Assumindo que as massas efetivas de um caso e outro não mudam significativamente⁵¹, se bem que não saibamos como este valor afetaria a mistura dos estados, podemos estima-lo como a incerteza nos cálculos dos valores de energia pelo método de Kane para a estrutura wurtzite. Este valor é comparável com os alargamentos homogêneos que encontramos nas transições discretas dos PQs à temperatura ambiente, portanto, salvo por curiosidade teórica podemos confiar nos resultados dos cálculos, como descritos a seguir.

Para terminar nesta discussão sobre a importância da estrutura do material, comentemos que os resultados teóricos anteriores são também confirmados por estudos experimentais. Comentamos que, desde o ponto de vista cristalográfico para os PQs, as estruturas não apresentam diferenças fundamentais, pelo que as mesmas poderiam também não ser muito importante em outros aspectos [98, 112]. Em alguns PQs, sendo tão pequenos, não existe o número suficiente de átomos como para que a diferença entre uma e outra estrutura seja importante [100], já que essa diferença entre um e outro está só nos átomos segundos vizinhos [113 - 115]. Outros trabalhos da área usam indiferentemente cálculos de zincblende (incluindo efeitos de misturas das banda, e não só o modelo de massa efetiva como faz Éfros e Éfros) com os parâmetros do “bulk” correspondente ao wurtzite [116].

III.4.c - O elétron de Bloch e o elétron de Éfros.

No estudo de heteroestruturas e sistemas mesoscópicos é muito difundido o método da função envelope [11]. Este consiste em construir um pacote de onda “localizado”⁵² na estrutura, a partir dos autoestados de onda delocalizados do

⁵¹ - Não temos encontrado valores, nem estimativas ao respeito, mas salvo pela mudança das simetrias elas não deveriam estar muito longe dos valores para o zincblende.

⁵² - Chamam-se “localizados” porque estarão “confinados” no PQ, e portanto serao de menor extensão que os do “bulk”. Mas eles são “delocalizados” em comparação com outros estados que podem aparecer no PQ (por exemplo, estados de armadilhas ou superficiais). Para evitar esta confusão usualmente chamam-se estados *volumétricos*.

Hamiltoniano do Modelo de Kane $H(\vec{k})$ do material “bulk”. A AFEM o realiza aproveitando a simetria esférica do PQ, na qual as funções envelope adequadas são as do modelo de Éfros e Éfros.

Mas para isso deve-se supor que o $H(\vec{k})$ também tem simetria esférica, o que se consegue impondo $\gamma_2 = \gamma_3$ [117] e desprezando os termos proporcionais a $\gamma_3 - \gamma_2$ (eles podem ser incluídos posteriormente como pequenas perturbações [118], mas ninguém fez isto para PQs até o dia de hoje). Nesta aproximação, o hamiltoniano comuta com o *momento angular total* $\vec{F} = \vec{L} + \vec{J}$ [119], soma do momento angular da função envelope, $\vec{L}$, mais o momento angular total dos elétrons de Bloch $\vec{J} = \vec{L}_B + \vec{S}$. Este último, pela semelhança que o problema tem com respeito ao acoplamento spin-órbita em física atômica, é chamado *spin de Bloch*. Mas, a diferença com o spin do elétron é que ele tem mais de um autovalor possível ($J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$); ou seja, tem associadas variáveis internas. Por isso que Serceel e Vahala interpretam-no como o acoplamento de duas partículas: um *elétron de Bloch*, com momento angular $\vec{L}_B$ e spin $\vec{S}$, que tem toda a informação da estrutura cristalina; e um *elétron envelope* (ou de *Éfros*), que não depende das anteriores, mas sim de variáveis no volume do PQ.

III.4.d - A determinação dos níveis de energia.

Como o momento $\vec{F}$ comuta com o $H(\vec{k})$ simplificado (da aproximação esférica), os números quânticos F, F_z são bons números quânticos. Por isso, escrevendo este hamiltoniano na base de autovalores de $\vec{F}$ (aqui começa a aparecer a mistura das bandas de valência), este fica diagonal por blocos. Para achar os autoestados e autovalores de energia do sistema, devemos diagonalizar dentro de cada um destes blocos.

Até aqui todo o procedimento depende de um parâmetro K (pode-se ter mais de um quando as bandas se misturam), que basicamente é o vetor da onda *esférica* associada à parte radial da função de onda. Seria o equivalente do $|\vec{k}|$ para as ondas planas usuais da estrutura de bandas do “bulk”; porém, dado que esta descrição está feita em base a ondas esféricas de momento angular definido, K é o número de onda associado as mesmas. Ele

vem determinado pelas condições de contorno do problema. No nosso caso temos duas condições de contorno:

- 1) Uma definida no interior do PQ: não singularidade das função de onda no centro do PQ. Isto limita o tipo de funções de onda possíveis do problema àquelas em que a dependência na coordenada radial da partícula de Éfros é uma função de Bessel esférica.
- 2) Uma na fronteira: no caso do potencial de confinamento infinito, a função deve ser nula no valor dessa coordenada radial igual ao raio R .

Isto proporciona condições adicionais para determinar por completo as funções de onda e os valores de K permitidos; os que serão discretos, pela natureza das condições de contorno, dando lugar aos estados discretos do PQ.

O modelo anterior também prediz que agora, as regras de seleção para transições interbandas, já não são tão simples⁵³. Ainda assim, como $H(\vec{k})$ comuta com o operador paridade, para cada subespaço F , F_z o hamiltoniano terá dois blocos, um de funções pares, e outro de funções ímpares. Como o operador dipolar para transições interbandas é ímpar, só estarão permitidas transições entre estados que acoplem funções de onda de paridade *total* diferente.⁵⁴

III.5 - Aplicação no caso do CdTe.

A pesar de o artigo de Sercel e Vahala dar a descrição geral da teoria, nas aplicações da mesma, eles a simplificam considerando simplesmente o acoplamento entre buracos leves e pesados; desprezando portanto o acoplamento com a banda de “Split-off”

⁵³ - No modelo de Éfros estavam simplesmente dadas pela conservação do número quântico L , o que era um bom número quântico do problema. Agora as regras de seleção também se darão entre estados de elétrons e de buracos que tiverem contribuições do mesmo momento angular de Éfros. Mas como a mistura dos estados de buracos gera mistura dos autoestados, o número de transições permitidas aumenta. Dependendo da contribuição que cada estado (inicial e final) tenha de um determinado L , será a importância relativa desta transição.

⁵⁴ - Lembre-se que neste modelo a função de onda tem uma contribuição devida à partícula de Bloch, e outra devida à partícula de Éfros. Quando falamos de paridade do estado, estamos falando da paridade do estado total, produto de ambas. A parte da função de onda devido à partícula de Bloch, para transições interbandas, já acoplará funções de paridade diferente, portanto, as funções de onda da partícula de Éfros

[120] (e também com a de condução). Isto é supor Δ grande, aproximação que *a-priori* deveria ser válida em CdTe ($\Delta \sim 1$ eV).

Na Figura III.6, apresentamos o resultado deste cálculo [82, 93]. Esta estrutura eletrônica foi verificada por medidas de Fotoluminescência de Excitação (PLE por “*Photoluminescence Excitation*”) [82], e também já foram feitas medidas similares em PQs de CdSe [121, 122]. A tendência geral dos estados é muito similar com a lei $\frac{1}{R^2}$ da teoria de Éfros e Éfros (Equações III.5 e III.6). Mas as posições exatas que dão um e outro modelo são bem diferentes [93], sendo este último o que coincide com os dados experimentais, confirmando a influência das misturas da bandas e a não parabolicidade.

deve ter a *mesma* paridade para o estado de elétrons e de buraco. Ou seja, compatível com a regra de seleção do modelo de Éfros e Éfros, só que complicada pela mistura de todos os estados.

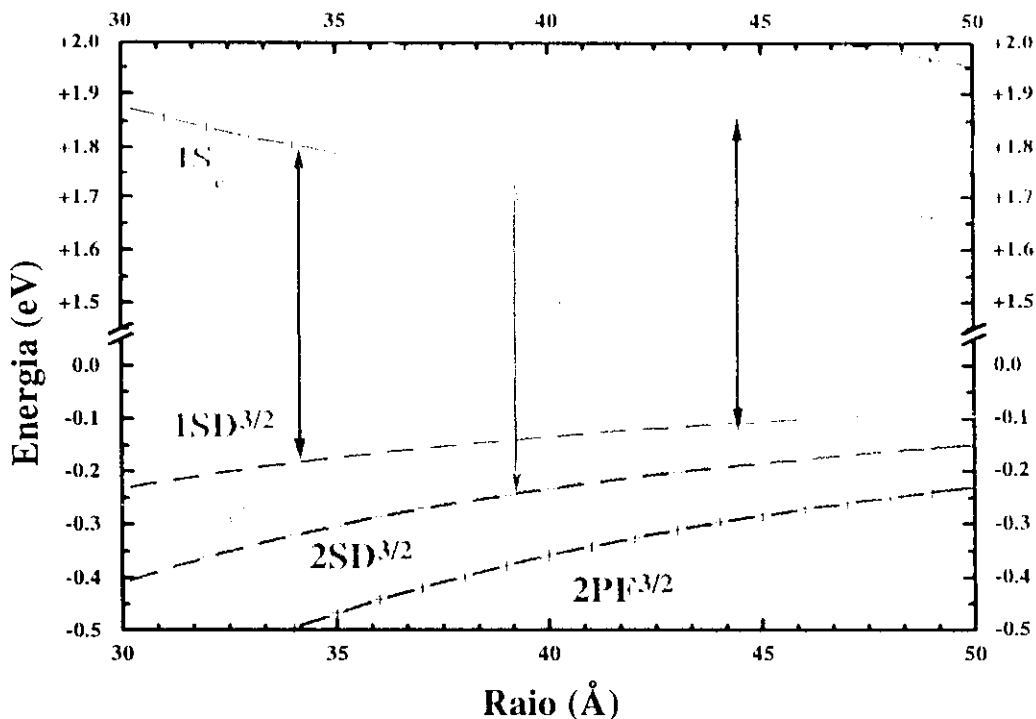


Figura III.6 - Estrutura eletrônica dependente do tamanho para PQs de CdTe segundo o modelo de Sercel e Vahala considerando somente a mistura de buracos leves e pesados. O corte no eixo de energias corresponde ao gap do CdTe "bulk" (~ 1.5 eV). A notação dos estados é similar à de Física Atômica: para os estados de elétrons usamos nX_e , no qual n está associado com a dependência radial da função de onda, e X é uma letra associada com o momento angular do elétron (S, P, etc.); para buracos é similar: nXY^F , em que, X e Y dão as contribuições (misturas) de diferentes momentos angulares de Éfros e F é o número quântico do momento angular total. Os símbolos nas curvas dão a paridade das funções de ondas (+ para par, - para ímpar). Esta paridade depende tanto do momento angular da partícula de Bloch como da de Éfros. As flechas verticais indicam transições interbandas permitidas.

Dessa Figura observa-se como os dois estados superiores de buracos, $1SD^{3/2}$ e $1PF^{3/2}$, de paridades diferentes, encontram-se muito próximos um do outro (menos do que 20 meV). O modelo de mistura de buracos leves e pesados sempre prediz essa posição relativa entre estes estados. Se o fim é interpretar algumas propriedades ópticas (tais como a absorção, as medidas de PLE antes mencionadas ou outras), que não resolvem com tanto detalhe a estrutura eletrônica, isto não é muito importante. Deste tipo de medidas esta posição relativa não pode ser inferida facilmente.

Uma inversão destes níveis poderia ter consequências muito importantes nas propriedades dinâmicas dos PQs, já que os estados mais próximos da Banda de Condução e de Valência teriam a mesma paridade e portanto seriam uma transição não permitida.

Isto começou a chamar-se na literatura como *éxciton escuro* [35, 36], porque não poderia ser excitado opticamente em forma direta, e apenas existiria depois que os portadores se relaxassem. Este mecanismo está sendo proposto como possível justificativa do deslocamento Stokes antes comentado⁵⁵.

Mais recentemente, ainda, Richard et al. [123] tem estendido o cálculo simplificado de Sercel e Vahala, considerando simultaneamente, a mistura das três bandas de valência (buracos leves, pesados e split-off). Apesar do previsto pelo modelo simplificado, quanto a ordem relativa dos estados, eles apresentam evidência teórica de que dependendo dos parâmetros do semiconductor “bulk”, os mesmos podem estar invertidos, e afirmam que esse é o caso para o CdTe. Este tipo de afirmação não se pode sustentar com a precisão com a que nós temos a informação da Estrutura de Banda (incertezas dos parâmetros), além do discutido anteriormente sobre a precisão que podemos esperar destes modelos. Portanto concluímos que a separação entre esses níveis não é o suficientemente grande para poder diferenciar se é um ou outro o que estará como estado fundamental para os buracos da “Banda de Valência”.

III.6 - Absorção Linear.

III.6.a - Expressão teórica para a Absorção.

Conhecendo a Estrutura Eletrônica dos PQs, tentaremos estudar quantitativamente os espectros de absorção do Capítulo II. As teorias do confinamento anterior dizem-nos, em qualquer caso, que a absorção linear está constituída por uma serie de linhas discretas:

$$\alpha_{0R}(E) = \frac{1}{R^3} \sum_{i \rightarrow j} C_{i \rightarrow j} \delta_h[E - E_{i \rightarrow j}(R)] \quad (\text{III.22})$$

em que:

⁵⁵ - Se bem que o processo de emissão também estaria proibido, como o de absorção, os grupos partidários destas interpretações procuram saber se é possível ter interações que relaxem as regras de seleção, ou acoplem os dois estados de alguma forma.

- $\alpha_{0R}(E)$ é o coeficiente de absorção linear em repouso (partindo do estado em que não tem nenhum par elétron-buraco excitado) para um PQ de raio R para uma energia de um fóton $E = h \nu$.
- $C_{i \rightarrow f}$ é proporcional a força de oscilador da transição interbanda entre um estado inicial da banda de buracos i , e um estado final da banda de elétrons f . Se a transição é proibida (estados da mesma paridade total), o coeficiente será 0.
- $\delta_h[E]$ é a forma de linha da transição (centrada em $E = 0$). No caso ideal, estudado anteriormente, corresponderia com uma função δ de Dirac. Mas sempre temos alguma interação que alarga homogeneamente esta transição. A forma de linha não é simples, e tratou-se de obter informação sobre ela por diferentes métodos [99, 124 - 127], estando entendido que o processo que mais contribuiria com ela é a interação elétron-fônon. Nós assumiremos que a mesma tem em geral uma forma Lorentziana com largura de linha 2Γ (Ver Figura I.4).
- $E_{i \rightarrow f}(R)$ são as relações de dispersão para as diferentes transições ópticas que se deduzem da Estrutura Eletrônica da Figura III.6.

E devemos somar em todas as transições ópticas permitidas.

Além disso temos que incluir o alargamento inhomogêneo devido a dispersão de tamanhos numa determinada amostra:

$$\alpha_0(E) = \int dR N(R) \alpha_{0R}(E) \quad (\text{III.23})$$

sendo $\alpha_0(E)$ o espectro de absorção linear da amostra em repouso, e $N(R)$ a distribuição dos tamanhos nas mesmas, segundo aparecem na Figura II.2 [72]. Nós usaremos em geral uma distribuição de tamanhos gaussiana centrada num raio médio $\bar{R}$ e com uma desvio padrão σ_R . Geralmente daremos esta dispersão em forma percentual definindo

$$\xi = \frac{\sigma_R}{\bar{R}} .$$

III.6.b - Determinação experimental dos parâmetros.

Assumindo que conhecemos perfeitamente a estrutura eletrônica dos PQs, para poder prever as propriedades ópticas do material, além disso precisamos dos valores das forças de oscilador correspondentes a cada transição óptica. Elas podem ser obtidas do modelo anterior, calculando os elementos de matriz correspondentes, para o que se necessita das funções de onda de cada estado eletrônico discreto.

Uma das vantagens do modelo simplificado, é que permite obter equações simples e analíticas para os autovalores de energia (Estrutura Eletrônica), sem preocupar-se pela forma exata das funções de onda. As mesmas não são óbvias, nem tão simples de serem conseguidas como os níveis de energia e por isso não é frequente achá-las na literatura [128]. Aliás, quando se trabalha com o modelo completo da AITEM, as soluções analíticas já não podem ser escritas em forma tão simples e usam-se procedimentos de diagonalização numéricos. Neste caso, com a diagonalização das matrizes e a obtenção dos níveis de energia também teríamos as funções de onda, e portanto poderíamos calcular várias quantidades de interesse para os nossos estudos da dinâmica do sistema. Em primeiro lugar, conseguiríamos as forças de oscilador antes mencionados, as quais são fundamentais para o estudo minucioso de todas as propriedades ópticas lineares e não-lineares.

Um bom conhecimento das mesmas também pode ser obtido através da realização de ajustes dos resultados experimentais. Neste sentido desenvolvemos algoritmos que otimizam o valor das mesmas minimizando o erro:

$$s^2 = \sum_j \left| \alpha_{\text{th}}(E_j) - \alpha_{\text{exp}}(E_j) \right|^2 \quad (\text{III.24})$$

em que α_{exp} é o coeficiente de absorção medido experimentalmente para determinados valores de energia discretos E_j . Minimizando este erro é possível obter expressões diretas das forças de oscilador, em função dos outros parâmetros envolvidos, e estudar a sua dependência com eles. Desta forma podem-se encontrar os parâmetros para os que este erro apresente um mínimo absoluto.

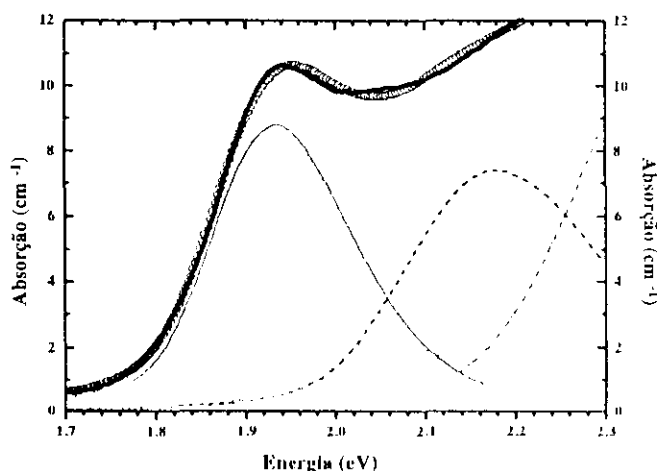


Figura III.7 - Primeiros resultados dos ajustes da absorção linear, obtidos como foi explicado no texto. A curva dos círculos é a medida experimental, a linha preta a estimativa a partir dos nossos dados, e as linhas coloridas, a contribuição de cada transição. A curva cinza cheia é o espectro do pulso de excitação. Para as três transições menos energéticas, usamos a convenção de manter as cores com respeito às transições indicadas na Figura III.6.

Na Figura III.7 e III.8, se apresentam dois ajustes diferentes deste tipo. O da Figura III.7 é o melhor obtido pelo procedimento anterior, em uma ampla região do espectro (1.7 eV até 2.3 eV). Porém, na região espectral de 1.9 eV até 2.1 eV, que é de nosso interesse para a correta interpretação dos resultados do Capítulo VI, temos as maiores diferenças entre o ajuste e o dado experimental.

O resultado da Figura III.8 foi obtido tentando otimizar o ajuste principalmente nesta região. As relações entre as forças de oscilador que obtemos deste último, então mais de acordo com as que precisamos para a interpretação de algumas das medidas que serão estudadas no Capítulo VI. O cálculo dessas forças de oscilador nos darão informação definitiva neste sentido e se obtêm concordâncias interessantes entre estes ajustes experimentais e as previsões teóricas para PQs de CdTe [123].

III.7 - Resumo e Validade da Teoria.

Para o estudo das propriedades dinâmicas dos PQs é muito importante conhecer, o mais exatamente possível, qual é a posição relativa entre os diferentes níveis energéticos dos PQs. Para isso nós temos os cálculos da Estrutura Eletrônica dos mesmos, que já

foram conferidos experimentalmente, obtidos pelo modelo da AFEM, considerando também as não parabolicidades das bandas do semiconductor “bulk”. A verificação experimental dos mesmos [82, 93] é um dos resultados prévios mais importantes porque ganhamos confiabilidade no modelo, além das incertezas que temos nos parâmetros que determinam a estrutura cristalina do CdTe.

Como consequência deste cálculo, e da compatibilidade com outros resultados teóricos [123], esclarecemos outros pontos que o modelo simplificado de Sercel e Vahala não estuda e poucas pessoas usam na literatura, como, por exemplo, a determinação das forças de oscilador das transições ópticas, e a dependência delas com os parâmetros do sistema.

O trabalho necessário para o cálculo teórico das forças de oscilador, nos deixaria também com muita informação e possibilidades de obter outros parâmetros, já que temos as funções de onda do sistema, e portanto, a descrição teórica mais completa que este modelo permite ter. Assim, por exemplo, quando se trata de efeitos que foram desprezados nos cálculos da própria estrutura de banda (exemplo: interação coulombiana), podemos tentar um tratamento perturbativo das mesmas, se bem que

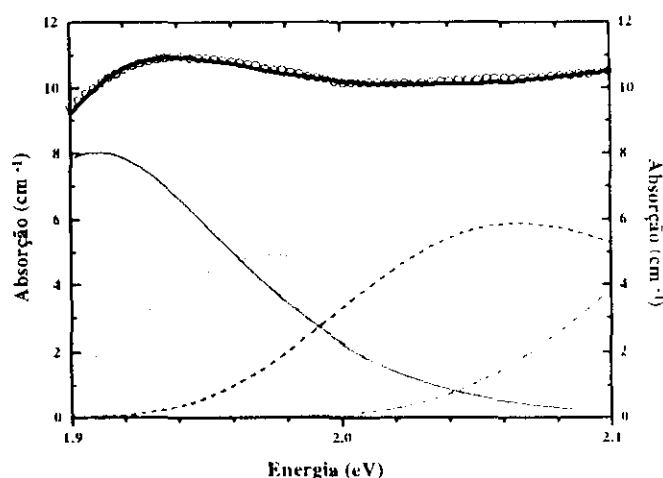


Figura III.8 - Resultados otimizados dos ajustes da absorção linear. Mantem-se as convenções da Figura anterior para cada curva. Este resultado tem a segunda linha com uma força de oscilador mais importante, como requeremos para ajudar na interpretação dos dados de Espectroscopia Diferencial de Transmissão do Capítulo VI. Notar a diferença na escala de energias para um caso e outro; já que este resultado melhora o ajuste na região que aqui é representada.

outros autores mostraram-se contrários em relação a precisão das mesmas [10].

Nesta linha de pensamento, podem-se estimar, entre outras coisas, os valores destas energias quando os portadores se encontram num determinado estado, para ver se os efeitos biexcitônicos [33, 34] são importantes ou não no CdTe. Os mesmos já foram reportados em outros materiais [129, 130], mas não esperamos que sejam facilmente observáveis em CdTe. Dos cálculos teóricos de Hu et al. [32] nós estimamos, dado que para o CdTe a energia de ligação do éxciton (~ 10 meV) é muito menor que para CdSe e CdS, as máximas energias de biéxciton que podemos esperar estariam (para os PQs de tamanhos mais pequenos) na ordem de ~ 20 meV. Isto é comparável com as larguras homogêneas calculadas para algumas amostras até em baixas temperaturas. O alargamento homogêneo esconderia qualquer efeito biexcitônico que o sistema possa ter.

Dependendo do interesse que se tenha, pode-se estimar outras quantidades importantes, como os termos de intercâmbio elétron-buraco, os tempos de recombinação (se bem, na prática, estes estejam dominados por outros parâmetros experimentais não disponíveis), e também, discernir qual é o próximo termo de interesse nas aproximações feitas (termos cúbicos desprezados no hamiltoniano, ou os correspondentes da estrutura wurtzite, se fosse o caso).

Independentemente destas possibilidades para o futuro, uma vez conhecida a Estrutura Eletrônica dos PQs de CdTe, passamos no Capítulo seguinte, a discutir quais são os processos dinâmicos que podem acontecer entre esses níveis e descrevê-los minuciosamente.

Capítulo IV:

Dinâmica dos Portadores em

Vidros com Pontos Quânticos.

IV.1 - A Evolução dos Portadores no PQ.

Como foi comentado no começo do Capítulo III, as propriedades de absorção na região óptica do espectro, estão determinadas pela transição que um elétron faz desde um estado discreto da “Banda de Valência” para outro da “Banda de Condução” do PQ. Eventualmente eles também determinariam as propriedades de emissão da transição. As mesmas são influenciadas pelas interações a que ditos portadores estão submetidos no processo de excitação óptica e na evolução posterior que os portadores tenham. Provavelmente eles seguirão um caminho ou farão transições entre diferentes estados até retornar à configuração inicial. O processo que os conduz até esse ponto não é obvio.

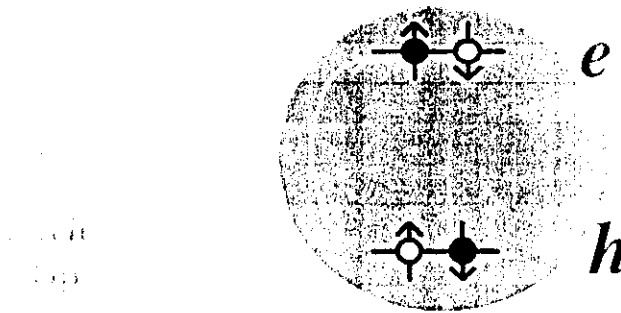


Figura IV.1 - O processo de excitação óptica em PQs.

Neste caminho o elétron deve entregar o excesso de energia que ele tem, sendo uma forma possível, a emissão de outro fóton. A energia $h\nu_{em}$ deste fóton não é necessariamente a mesma que a do fóton absorvido $h\nu_{abs}$. Efetivamente da Figura 11.3 vemos que, ao menos nesse caso, o espectro de emissão (fotoluminescência) está em uma grande parte em comprimentos de onda não coincidentes ao de absorção. E mesmo no caso de amostras que não apresentem as bandas largas do infravermelho, o pico da absorção e o da luminescência não coincidem. É usual que o pico da luminescência da Borda da Banda tenha um deslocamento de “Stokes” com respeito ao pico menos energético da absorção, como foi mencionado anteriormente [10, 12, 29, 63 - 71, 73]. Isto sugere, que o elétron sofre alguma interação importante na qual perde, senão toda, pelo menos parte de sua energia. É o objetivo desta tese encontrar alguma informação que nos ajude a entender quais são esses processos. Descrevemos neste Capítulo os diferentes mecanismos aos que os portadores de carga podem estar submetidos nos vidros com PQs. Alguns deles não são próprios dos PQs em si, mas tem influência do entorno no que o PQ se encontra, isto é, a matriz vítrea.

Para os diferentes processos que descreveremos daremos, quando for possível, uma descrição matemática de qual será seu efeito. Ou seja, como eles são modelados nos ajustes e simulações feitas para a interpretação dos dados experimentais.

IV.2 - A Excitação Óptica e o Preenchimento de Estado.

IV.2.a - Excitação Óptica.

Quando um PQ absorve um fóton óptico (isto é, na região de luz visível) a excitação de um elétron desde um dos estados discretos da Banda de Valência para um da Banda de Condução é produzida, deixando um buraco no correspondente estado da Banda de Valência. A probabilidade de que uma excitação seja produzida, isto é, que um par elétron-buraco seja gerado, é:

$$w_R(t) = \frac{V_{QD}}{p} \frac{\alpha_R(E)}{E} I_E(t) \quad (\text{IV.25})$$

em que:

- $w_R(t)$ é a taxa de fótons absorvidos por um PQ de raio R . Se cada fóton absorvido gera um par elétron-buraco, produz o número de pares gerados por unidade de tempo.
- $V_{QD} = \frac{4\pi}{3} R^3$ é o volume do PQ.
- p é a *fator de preenchimento*: $p = \frac{V_{semc}}{V_{total}}$ sendo V_{semc} o volume total do semiconductor, e $V_{total} = V_{semc} + V_{vidro}$ é o volume total da amostra, vidro mais o semiconductor.
- $\alpha_R(E)$ é o coeficiente de absorção de um PQ de raio R ⁵⁶ para uma energia $E = h\nu$.
- $I_E(t)$ é a intensidade do feixe laser de excitação, que no nosso caso, no que usamos pulsos, dependerá do tempo t .

No caso que estejamos excitando com um feixe que tem mais do que um comprimento de onda⁵⁷, o alargamento homogêneo faz que uma mesma transição possa ser excitada por todos os comprimentos de onda presentes na banda do mesmo, e o número de pares excitados num determinado PQ de raio R , será:

⁵⁶ - Este não tem por que ser o mesmo que foi definido no Capítulo anterior, já que podemos partir de um estado previamente excitado, e a absorção deles não é a mesma que a do estado de repouso ou fundamental, como se discutirá em breve.

⁵⁷ - Como é o caso dos pulsos curtos que nós usaremos, os quais têm um espectro largo.

$$w_k(t) = \int dE \frac{V_{QD}}{p} \frac{\alpha_k(E)}{E} u_E(t) \quad (IV.26)$$

em que $u_E(t)$ é a densidade espectral de intensidade óptica.

IV.2.b - Preenchimento de Estado.

Devido ao princípio de exclusão de Pauli, o número de estados disponíveis em cada nível de energia é finito. Na Figura IV.2 apresentam-se os estados de elétrons e buracos mais perto do “gap” do semicondutor, como foram preditos pela AFEM. As degenerescências que aparecem aí são as correspondentes com essa teoria.⁵⁸ Um segundo fóton (ou pulso óptico, como no caso de nossa montagem experimental vai ser o pulso de prova) que chegue na amostra excitada (Figura IV.2b) achará as populações modificadas, e portanto as probabilidades para excitar uma determinada transição serão menores; em comparação com o caso da amostra não excitada.

Por conseguinte, uma vez que um par elétron buraco é excitado se terão mudanças no coeficiente de absorção α . Assim, a absorção diminuiria (aumenta a transmissão do pulso através da amostra, efeito conhecido como de “bleaching” da absorção). O fenômeno antes descrito (que se manifesta, nas propriedades ópticas da amostra, através do “bleaching”) é chamado *Preenchimento de Estado* (“State Filling”).

As mudanças na absorção podem ser escritas como:

$$\alpha_k(E) = \frac{1}{R^3} \sum_{i \rightarrow f} C_{i \rightarrow f} \delta_k[E - E_{i \rightarrow f}(R)] SFF_{i \rightarrow f} \quad (IV.27)$$

no qual o fator $SFF_{i \rightarrow f}$ é o que denominaremos “*State Filling Factor*” (ou fator de preenchimento de estado). Depende das populações instantâneas dos estados i e f envolvidos na transição em questão e as degenerescências dos mesmos:

$$SFF_{i \rightarrow f} = 1 - \frac{c_f}{g_f} - \frac{h_i}{g_i} \quad (IV.28)$$

⁵⁸ - Eles deduzem-se de considerar todos os números quânticos possíveis que geram os momentos angulares correspondentes com cada um deles.

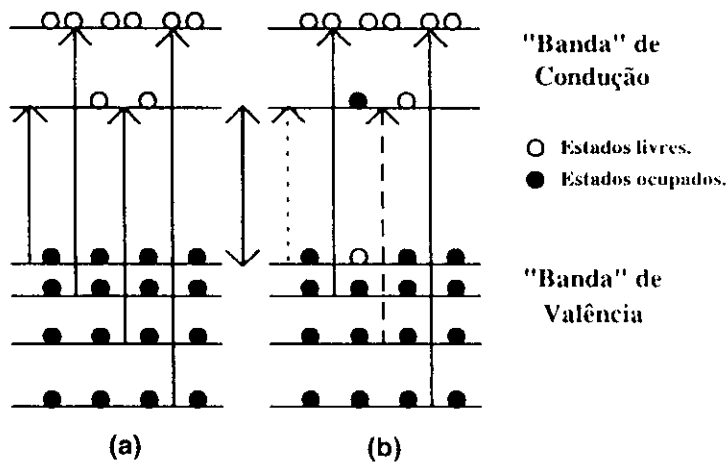


Figura IV.2 - Descrição do efeito de "State-Filling" (Preenchimento de Estado). (a) Níveis de energia do PQ, assumindo a Estrutura Eletrônica da Figura III.6. As degenerescências aqui apresentadas são as correspondentes à AFEM e as flechas indicam as transições permitidas. (b) Assumindo que uma transição é excitada no nível de menor energia, as novas populações destes estados fariam diminuir a absorção em todas aquelas transições que têm estados iniciais ou finais em comum. No caso, a transição excitada (pontilhada) diminuirá por ter um elétron e um buraco excitados, e também diminuirá a transição a traços, se bem ela não foi excitada. Isto faz aparecer uma *réplica* na energia correspondente, por ter esta um estado em comum com a transição excitada.

em que e_j e h_i são as populações do estado de elétrons e buracos, respectivamente; e g_i e g_j são as degenerescências dos mesmos. O *SFF* será:

- 1 no caso do PQ estar no estado de repouso,
- 0 no caso de que os dois níveis inicial e final tenham a metade dos estados ocupados;
- negativo, no caso que a transição tenha as populações invertidas, o que nos daria ganho em lugar de absorção ($\alpha < 0$).

A absorção no estado excitado, dada pela Equação IV.27, também é válida para PQs de um determinado raio R . Assim, no caso de uma amostra real também devemos considerar o alargamento inhomogêneo dado pela distribuição de tamanhos, do mesmo modo que foi feito para α_0 na Equação III.11.

IV.3 - A Interação Elétron-Fônon.

Voltando agora aos processos dinâmicos que acontecem depois que o par elétron-buraco foi excitado, comentaremos brevemente alguma justificativa dada para o deslocamento “Stokes”. Este tipo de deslocamentos é típico de estados vibracionais de energia superpostos aos eletrônicos, e surge usualmente em grandes moléculas (por exemplo, corantes orgânicos). A simetria aparente dos espectros de absorção e luminescência na Figura II.3 (especialmente das suas bordas, com respeito a um comprimento de onda de ~ 650 nm) é uma característica deste tipo de interação, e por isso o deslocamento de Stokes foi atribuído somente a esse fenômeno no início das investigações [12]⁵⁹.

A idéia básica é geralmente representada pelo diagrama configuracional da Figura IV.3 [10, 131] na que o estado fundamental do que se parte é de repouso, mas não é assim para o estado eletrônico excitado (vibracionalmente também está num estado excitado). Este relaxará posteriormente, levando ao elétron ao novo estado estável vibrônico fundamental. Na emissão ocorre algo similar. Comparando a diferença de energia entre um e outro teríamos que basicamente o deslocamento “Stokes” entre a energia do fóton incidente e o emitido é:

$$\Delta_{\text{Stokes}} = h\nu_{\text{abs}} - h\nu_{\text{em}} = \hbar \omega_{\text{LO}} Q_0^2 \quad (\text{IV.29})$$

Este resultado tem-se também quânticamente onde:

$$\Delta_{\text{Stokes}} = h\nu_{\text{abs}} - h\nu_{\text{em}} = 2 S \hbar \omega_{\text{LO}} \quad (\text{IV.30})$$

onde S é o *parâmetro de Huang-Rhys*. Está associado com a intensidade da interação elétron-fônon na molécula em questão: $S \hbar \omega_{\text{LO}} = \frac{1}{2} \hbar \omega_{\text{LO}} Q_0^2$ é a mudança de energia da rede cristalina com respeito ao estado sem fônons (repouso) que gera a carga do elétron. No caso de CdTe a energia do fônon $\hbar \omega_{\text{LO}} = 21$ meV [96]. Para poder explicar deslocamentos de centenas de meV precisa-se de um parâmetro S grande, o que quer dizer, interação elétron-fônon forte.

⁵⁹ - Na verdade é por isso que leva esse nome.

Nas ligas binárias dos materiais dos grupos II-VI a interação elétron-fônon-LO é usualmente muito grande porque eles são materiais polares (a distribuição de carga dos átomos do core não é simétrica para uma liga Cd - Te [95]). Mas no começo pensou-se que isto não teria influência para os PQs, já que segundo o modelo de Éfros e Éfros as funções de onda para elétrons e buracos em estados acoplados opticamente, têm a mesma forma, concluindo que a distribuição de carga total dos portadores excitados no PQ seria nula [23]. A mistura das bandas de buracos faz que não seja assim e exista uma distribuição de carga total no PQ, mesmo em estados opticamente excitados.

Na literatura aparecem diferentes comunicações sobre qual é a força desta interação para PQs deste tipo de materiais. Alguns trabalhos dão valores grandes para a mesma [124, 132], enquanto que outros têm reportado que ela não é tão forte [99]. Também apareceram estudos contraditórios de qual é a dependência da mesma com o tamanho [24], se bem é usualmente aceito que aumenta a medida que o tamanho do PQ diminui [26 - 28, 132]. Porém a aparição de fônons ópticos de superfície (fônons-SO) que foram observados nos PQs de CdTe [25], poderiam aumentar a contribuição deste efeito, já que desde um ponto de vista quântico deve-se somar a interação como os diferentes modos que contribuem à interação elétron-fônon. A contribuição dos fônons-SO é muito dependente da influência de deformações no PQ (pequenos afastamentos de uma forma totalmente esférica) ou defeitos e estados de armadilhas no PQ [24].

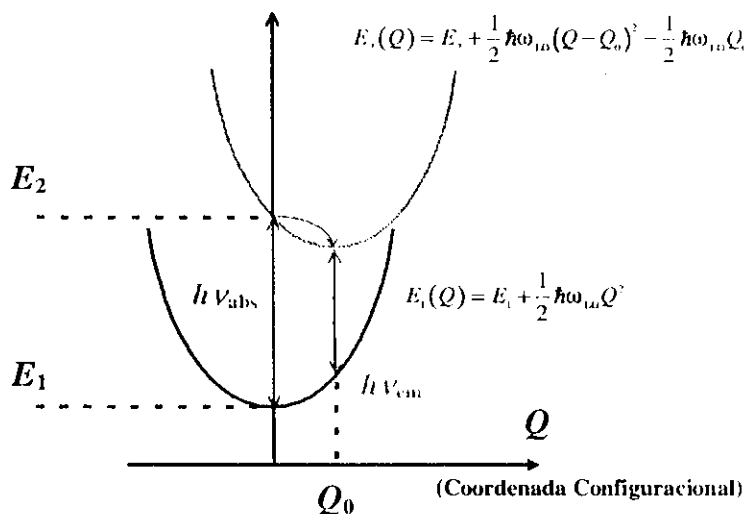


Figura IV.3 - Diagrama Configuracional no que se representa a energia do sistema total eletrônico em presença de uma rede cristalina, para dois estados eletrônicos diferentes: o estado fundamental E_1 , e um estado excitado E_2 . O estado da rede cristalina é representado por uma coordenada configuracional Q contínua (modelo clássico) associada aos deslocamentos da mesma, e a dependência da energia com ela se assume harmônica⁶⁰. A excitação óptica de um elétron leva a reorganização da rede que terá seu novo estado de equilíbrio (menor energia) numa determinada configuração Q_0 . O sistema excitado relaxará fazendo que a emissão seja numa energia $h\nu_{em}$ diferente da energia de absorção $h\nu_{abs}$. Ambos processos realizam-se para Q constante porque a rede cristalina reage muito mais devagar que os processos eletrônicos.

Estas interpretações então, encontraram-se com algumas dificuldades. É usualmente assumido, que mesmo sendo estes efeitos importantes, não são os únicos que contribuem a gerar o deslocamento “Stokes”. Outras interações ou estados de emissão de natureza diferente podem contribuir, ainda que seja em parte, ao deslocamento do pico da banda de luminescência respeito ao de absorção.

Destaquemos igualmente, que a interação elétron-fônon, é o suficientemente forte como para ser a maior responsável para alargar as transições discretas dos PQs [28, 99, 125], introduzindo a forma de linha homogênea na Equação III.10. Não só os fônons ópticos seriam os responsáveis do alargamento, mas também, os acústicos porque o acoplamento com eles também seria acrescentado [23]. Em ambos casos os efeitos do confinamento podem ser importantes. Eles são muito dependentes do acoplamento para a matriz hospedeira do PQ e se está trabalhando muito para entender como eles se acoplam para o exterior do PQ [133 – 135].

⁶⁰ - A energia do fóton longitudinal óptico $\hbar\omega_{LO}$ aparece aqui somente como um parâmetro dimensional.

IV.4 - Processos de Relaxação em Vidros com PQs.

Voltando à Figura II.3, nela apresentam-se o espectro de absorção e luminescência da amostra 1G. O espectro de absorção, como foi analisado no Capítulo anterior, é muito útil para estudar os efeitos do confinamento. A luminescência, pelo contrário, não permite estudá-lo tão facilmente, porque em princípio não conhecemos os estados desde que a mesma é gerada, porém permite-nos ter informação acerca dos mesmos, e portanto conhecer os estados desde os quais os portadores estão recombinação-se para gerar a emissão. A existência de bandas de luminescência, se bem podem estar originadas em defeitos ou impurezas do semiconductor, são indicação de que as amostras são suficientemente como para que estes processos ganhem de outros processos não-radiativos que levariam os portadores da Banda de Condução à de Valência sem emissão de luz.

Enumeramos agora os processos que podem estar presentes em PQs. Para isso nos ajudaremos com a Representação da Figura IV.4. Nela tentamos incluir em forma geral todas as possibilidades usualmente consideradas que podem atuar sobre os portadores. Salvo a diferença de nome ou de posição este é o esquema mais generalizado que podemos ter dos que aparecem na literatura [52, 64, 67, 97, 136 - 138].

Nela representamos com linhas mais largas os estados “*delocalizados*” (ou também denominados *internos* ou *volumétricos*) do PQ. Eles são os estados eletrônicos das Bandas do semiconductor condensados em transições discretas, segundo foi estudado no Capítulo III. Quando um elétron ou buraco permanece em qualquer um deles deveria aparecer, pelo menos em princípio, a diminuição na absorção segundo foi descrito pela Equação IV.27 devido ao preenchimento de estado. Mas além deles, no PQ podem existir outros tipos de estados para os quais os portadores possam evoluir. Descrevemos a continuação a relaxação entre estes diferentes estados e a natureza de alguns deles.

IV.4.a - Recombinação Radiativa Direta.

A Recombinação Radiativa Direta seria o processo inverso à absorção, na que o elétron e o buraco aniquilam-se emitindo um novo fóton. Entendemos nesta seção que ela acontece entre os estados discretos da Estrutura Eletrônica do PQ, segundo foi estudado

no Capítulo III. Também pode existir Recombinação Radiativa entre estados de armadilha ou outros a ser descritos seguidamente, mas não nos ocupamos dela neste momento.

Este processo seria aquele que estaria submetido ao deslocamento de “Stokes” pela interação com estados vibracionais discutido na seção IV.3. A dinâmica do mesmo estaria governada por uma equação de taxa do tipo seguinte:

$$\left. \frac{de_f}{dt} \right|_{\text{Rad Rec}} = \frac{1}{\tau_{f \rightarrow i}} e_f h_i \quad (\text{IV.31})$$

na qual novamente e_f e h_i são os estados de elétrons e buracos envolvidos na transição, $\left. \frac{de_f}{dt} \right|_{\text{Rad Rec}}$ é a rapidez com que os portadores vão sair do estado e_f somente pela recombinação com o buraco de h_i ⁶¹, e $\tau_{f \rightarrow i}$ é a constante de tempo de recombinação⁶². A expressão assume que mesmo que se tenha um elétron no estado e_f (o caso extremo em que o nível estivesse totalmente preenchido seria $e_f = 1$) mas se não tiver buraco disponível ($h_i = 0$) a transição não poderá acontecer.

Analogamente teríamos:

$$\left. \frac{dh_i}{dt} \right|_{\text{Rad Rec}} = -\frac{1}{\tau_{f \rightarrow i}} e_f h_i \quad (\text{IV.32})$$

para o estado de buraco envolvido na transição. Ambas populações de elétrons e buracos diminuiriam, pelo que se fala de aniquilação dos mesmos.

As estimativas teóricas para os tempos de recombinação direta estão na ordem das centenas dos picossegundos [17, 20 – 22, 66, 139], mas superiram-se tempos ainda menores [136, 137]. Mas geralmente, estes processos não são muito importantes comparados a outros processos de relaxação, pelo que são desprezados frente a estes últimos, o que também causa que sejam difíceis de ser observados.

⁶¹ - Se temos mais de uma transição de interesse, temos que somar em todos os estados finais de buracos que se podem recombinar com o mesmo elétron.

⁶² - Mas desde o ponto de vista do elétron, os estados final e inicial agora mudaram, porém mantemos a notação anterior.

IV.4.b - Relaxação Intrabanda.

A historia anterior dos portadores, no processo antes descrito, não é importante, já que eles podem ter sido excitados opticamente em outros estados diferentes desde os quais vai-se dar a recombinação radiativa interbanda. Podem ter chegado neles por relaxação desde outros estados mais energéticos. Efetivamente, no Capítulo VI se estudará a relaxação intrabanda, na que os portadores decaem de um estado para outro, sempre da mesma banda. Este outro tipo de relaxação seguiria pelo geral uma lei similar à anterior, já que também devem existir estados livres que os portadores possam ocupar.

Assim, no caso de uma relaxação interna entre estados de buracos, desde o h_2 para o h_1 , ficando este último mais perto da borda da banda que o anterior:

$$\left. \frac{dh_2}{dt} \right|_{\text{Intrabanda}} = - \frac{1}{\tau_{2 \rightarrow 1}} h_2 (1 - h_1) \quad (\text{IV.33})$$

já que agora se o estado final h_1 estivesse cheio ($h_1 = 1$) não poderíamos ter relaxação para ele. Também será:

$$\left. \frac{dh_1}{dt} \right|_{\text{Intrabanda}} = \frac{1}{\tau_{2 \rightarrow 1}} h_2 (1 - h_1) \quad (\text{IV.34})$$

O tempo $\tau_{2 \rightarrow 1}$ dependerá do processo em particular.

Normalmente, queremos estudar isto para baixas excitações nas que quaisquer uma das populações são pequenas ($\ll 1$) portanto nesse caso:

$$\left. \frac{dh_2}{dt} \right|_{\text{Intrabanda}} = - \left. \frac{dh_1}{dt} \right|_{\text{Intrabanda}} \cong - \frac{1}{\tau_{2 \rightarrow 1}} h_2 \quad (\text{IV.35})$$

IV.4.c - Relaxação para Estados “Rasos”.

Apesar de que ainda não se tem uma demonstração clara, é usualmente assumido que o buraco deixa primeiro o seu estado delocalizado e passa a um estado “raso”. Com este nome queremos representar diferentes tipos de estados que foram propostos na literatura como uma alternativa para o deslocamento “Stokes” entre os picos de absorção e luminescência [12, 64, 66 - 68].

A idéia geral é que existe um estado diferente, além daqueles que dão a transição menos energética do PQ. Usualmente o mesmo considera-se que fica acima do estado da Borda da Banda de Valência. O buraco relaxa-se rapidamente para esse estado e posteriormente se recombina com o elétron, que ficou no mesmo estado, o menos energético da Banda de Condução, assumindo que essa era a transição excitada.

Esta explicação é alternativa e devida aos efeitos vibracionais como discutido na Seção IV.3 e admite a existência deste tipo de estados, os quais não teriam o seu nível de energia distante do estado discreto da banda correspondente (Condução ou Valência, segundo onde ele aparecesse). O deslocamento seria simplesmente a distância entre os níveis “raso” e “delocalizado” entre os que se produz a relaxação.

A natureza deste estado poderia estar originada em algumas das seguintes propostas. A dinâmica dependerá do tipo de estado a tratar.

Estados de Armadilhas Rasas.

Um estado de armadilha raso originado por uma impureza ou defeito, por

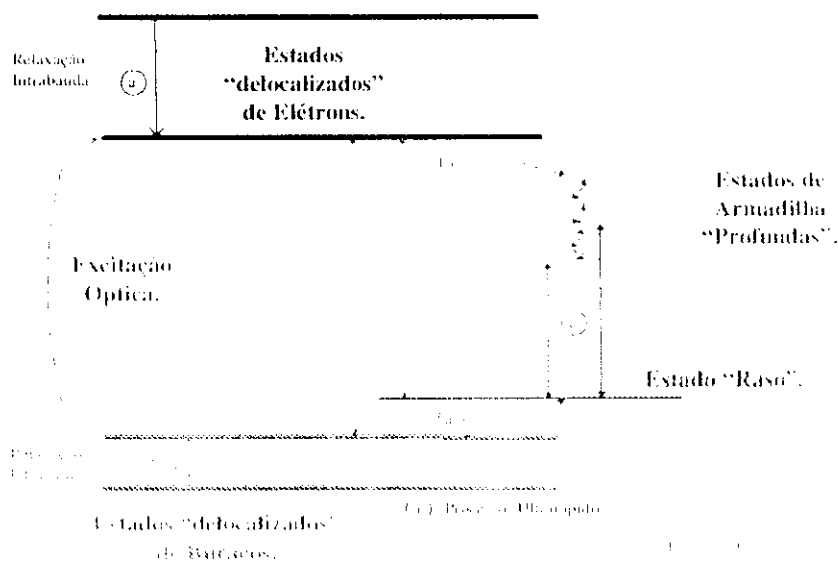


Figura IV.4 - Estados de Armadilha Rasas e Profundas.

Figura IV.4 - Representação esquemática das transições e estados usualmente aceitos na literatura, que podem ter lugar após a excitação óptica de portadores, e devem ser considerados ao estudar os processos dinâmicos em PQs. O esquema representa dita excitação como uma transição entre os estados de mais baixa energia de cada banda, mas poderia não ser necessariamente essa.

exemplo, uma vacância de Cd na rede cristalina [138]. Estes seriam basicamente o mesmo tipo de estados que apareceriam no “bulk”. Para o CdTe em particular existem um amplo número de trabalhos e estudos teóricos sobre como os mesmos surgiriam [140 - 145].

Estados de Superfície.

Um estado associado com a superfície (e como tal denominado *estado de superfície*), devido a natureza finita do PQ.

Se bem esta idéia foi proposta várias vezes, o estudo mais concreto de como este estado apareceria centra-se na diferença entre as constantes dielétricas do PQ e a matriz vítrea [30]. Desta forma, pela interação coulombiana dos portadores com a polarização de superfície gerada pela diferença anterior, aparece um poço de potencial na parte externa do PQ. Dependendo basicamente da altura da barreira de potencial, os portadores tenderam a ficar mais na superfície, na região exterior do PQ, do que na interior.

Isto junta-se com o efeito de como a excitação eletrônica modifica a configuração da rede cristalina, segundo o estudado na Seção IV.3. A constante dielétrica do fundo do semiconductor está influenciada pela configuração da rede, portanto quando os portadores são excitados ela poderia se modificar, causando que este estado de superfície só aparecesse *depois* da excitação óptica. Ou seja, aqui, os efeitos de superfície e de interação elétron-fônon juntam-se para explicar o deslocamento de “Stokes”. Quantitativamente não se tem nenhuma estimativa definitiva sobre este ponto, que é de complexa resolução, já que o conhecimento das permitividades dielétricas nestes materiais não é simples, e se discute sobre se o conceito é aplicável num PQ ou não [37 - 39].

Estados de Paridade Diferente e o Éxciton Escuro.

O estado “raso” poderia ser também outro estado “delocalizado” do PQ, mas numa energia inferior à que corresponderia a excitação menos energética do PQ. Efetivamente, como foi discutido no Capítulo III, dependendo dos parâmetros da Banda

de Valência, e como se misturem as diferentes bandas, os dois estados das bordas da Banda de Valência e Condução podem ser da mesma paridade ou de paridade diferente.

Se a paridade total é a mesma, a transição não será permitida, e a transição menos energética envolverá um estado da Banda de Valência (porque o deslocamento introduzido pelo confinamento é menor para estes) que não é aquele que está mais perto da borda da mesma. Então, como foi estudado anteriormente, um procedimento de relaxação intrabanda levaria os portadores para esses estados. Mas assim como a absorção de um fóton é proibida entre este estado e o mais baixo da Banda de Condução, a emissão também (por isso quando se diz que se tem um par elétron-buraco nestas condições, se fala de *éxciton escuro*). Neste caso o processo de emissão de fótons não é dipolar senão que envolve interação com outros estados superiores [35, 36].

IV.4.d - Relaxação para Estados de Armadilhas “Profundas”.

Por outro lado, o elétron usualmente é assumido para ir, tanto para estados de armadilhas rasas como para estados de armadilhas “profundas”. Estes são estados altamente localizados: a função de onda correspondente tem uma extensão muito menor que a do PQ. Os níveis energéticos dos mesmos podem-se encontrar em toda a região não permitida do “gap”; ou seja, desde o nível confinado menos energético de elétrons até o mais energético de buracos. A banda larga da luminescência no infravermelho usualmente está associada à recombinação a partir destes estados [52, 67, 68].

Esta não é só uma característica exclusiva dos PQs, usualmente aparecem estas armadilhas no CdTe “bulk” [140, 146 - 149]. Neste caso a natureza delas é habitualmente determinada pelas impurezas ou defeitos, se bem não está perfeitamente entendido qual é sua origem. No caso de PQs elas, além das anteriores, podem aparecer devido às imperfeições na superfície ou “*dangling-bonds*” (ligações atômicas não estabilizadas ou “passivadas”, nas que o elétron preenche ou estabiliza as mesmas).

Um elétron capturado numa dessas armadilhas pode perder parte da sua energia, decair não-radiativamente dela para outras mais profundas; isto é, estados menos energéticos (mais no interior do “gap” do semiconductor) [63, 67]. Desta forma, quando finalmente se fizer a recombinação com o buraco, aparecerão as bandas largas da

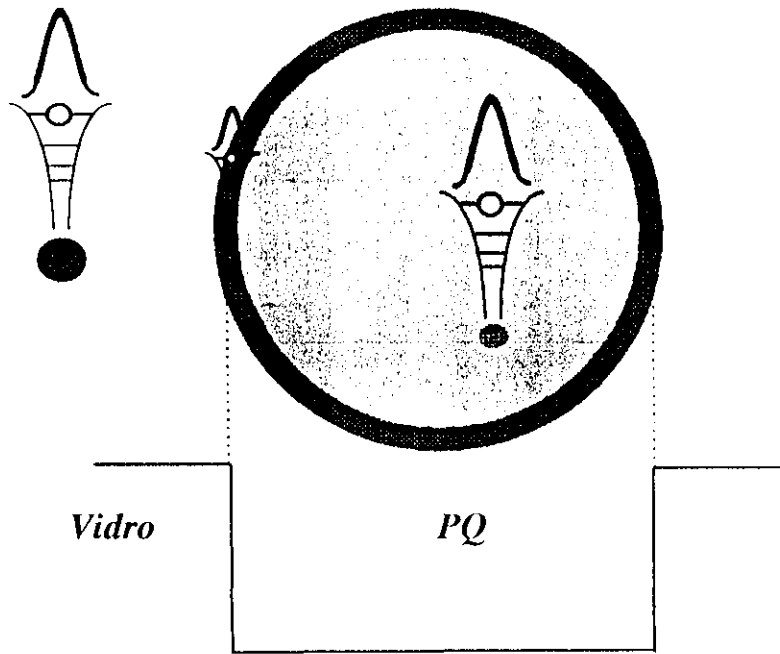


Figura IV.5 - As armadilhas profundas, podem ser estados localizados gerados por defeitos ou impurezas no interior, na superfície ou inclusive no vidro mesmo.

luminescência no infravermelho (ou, como também denominadas luminescência de “*embaixo do gap*”) como as da Figura II.3. A não aparição destas bandas permite-nos dizer que as amostras não apresentam estes estados de armadilhas profundas, ou que o número delas é muito pequeno; a pesar de que em amostras onde não foram cuidados os processos de fabricação, muitos processos de relaxação não radiativos ainda poderiam estar presentes.

O vidro semiconductor é também um lugar no que se pode encontrar varios destes estados. Efetivamente, impurezas ou estados não passivados do mesmo podem precisar de elétrons para assim obter uma configuração mais estável. A forma em que o elétron passaria para as mesmas, poderia ser devido às caudas da função de onda dos estados internos do PQ, pelo fato da barreira do potencial de confinamento não ser infinita. De ai teremos uma pequena probabilidade de encontrar o PQ no vidro fora do PQ. Outra possibilidade proposta é também, por tunelamento [150]. Também a ionização do PQ

(escape de um elétron por cima de dita barreira) é um possível método [9]. Isto poderia acontecer pela excitação óptica de um elétron previamente excitado, absorção de dois fótons, ou recombinação Auger, como será descrita em breve. Todos estes são processos que permitem ao elétron vencer a barreira de ~ 1 eV dos nossos PQs em vidros. A probabilidade de que muitos deles ocorram pode ser muito pequena, mas as armadilhas caracterizam-se pelos efeitos de saturação a ser descritos seguidamente.

A dinâmica deste tipo de armadilhas está dada por uma equação de taxas do tipo Shockley-Read, como foi usado para explicar a resistividade de um semicondutor “bulk”:

$$\left. \frac{de_f}{dt} \right|_{\text{Armadilhas}} = -\frac{1}{\tau_{\text{Armadilhas}}} e_f \quad (\text{IV.36})$$

Esta equação assume que sempre se teriam armadilhas sem ocupar, para as que o elétron poderia ir. A constante de tempo $\tau_{\text{Armadilhas}}$ será a que determine a seção de captura das mesmas. A mesma seria muito pequena caso que existissem muitas delas e portanto as probabilidades de captura seriam grandes e reciprocamente.

Os tempos de recombinação de portadores a partir destes estados é muito grande, e variável. Ele pode ir desde os microssegundos até os milissegundos. Às vezes mais ainda. Efetivamente, os efeitos de fotoenegrecimento, nos que as propriedades dos vidros mudam com a excitação óptica, foram associados a este tipo de armadilhas, quando o elétron fica nelas por tempos de horas ou dias. Isto quer dizer, que uma vez que um portador foi capturado por uma armadilha, esse estado deixa de estar livre para os seguintes portadores excitados. Assim o número de armadilhas diminuiria e o tempo total de captura $\tau_{\text{Armadilhas}}$ mudaria. Isto faz que este efeito seja muito dependente da potência óptica de excitação, e até da história passada da amostra. Isto é confirmado muitas vezes pela dependência que as bandas de luminescência do infravermelho apresentam em função da intensidade óptica de excitação [67].

O problema que nos apresentam os estados de armadilhas, é que não sabemos claramente como os mesmos mudam a Estrutura Eletrônica dos PQs, e, como eles afetaram as propriedades ópticas das amostras. Geralmente é considerado que as armadilhas profundas do interior do PQ (aquelas que aparecem também no semicondutor

“bulk” devidas a defeitos ou impurezas, e até mesmo aquelas que aparecem na superfície do mesmo) não alterariam a estrutura interna deles. Mas que as armadilhas rasas de superfície, assim como as armadilhas profundas do vidro, gerariam campos estáticos que modificariam o potencial de coulomb no PQ criando corrimentos “Stark” dos níveis de energia nos PQs [66, 126, 150, 152, 154 - 156].

IV.4.e - Recombinação do Tipo Auger.

Nos VDS comerciais reportaou-se que um dos processos de relaxação que se realiza quando se têm vários portadores excitados pelo PQ é a Recombinação Auger [151, 152], no que três portadores interagem simultaneamente. O processo está representado esquematicamente na Figura IV.6. Supondo que nela temos dois pares elétron-buraco excitados, um desses pares pode-se recombinar dando o excesso de energia (a diferença entre a dos estados que estavam ocupando) a um terceiro portador. Este poderia ser tanto o elétron como o buraco. Isto só seria possível se existisse um estado de energia permitida para onde ele pudesse ir.

Éfros et al. [153] estudaram um processo similar mas que envolvia só dois portadores, e em lugar de ter a recombinação de um par elétron-buraco, eles estudavam a relaxação intrabanda de um elétron. Nesse caso, inclusive com potencial de confinamento infinito, concluíram que os estados confinados excitados aos que um buraco iria, já estão na região de quase-contínuo, na que a densidade dos estados é suficientemente grande como para poder encontrar um estado com a paridade correta para que o processo seja permitido. Neste caso de recombinação interbanda, estaríamos num caso muito mais exagerado. A energia que o portador recebe é suficiente até para que ele vença a barreira do potencial de confinamento, de ~ 1 eV no nosso caso, e portanto passe para o vidro, onde eventualmente cairia numa armadilha como as discutidas na seção anterior.

A dinâmica deste processo então, no caso em que o portador que recebe a energia seja um segundo buraco no mesmo estado que o que participa da recombinação, apresenta as seguintes equações de taxa para as populações das espécies que participam

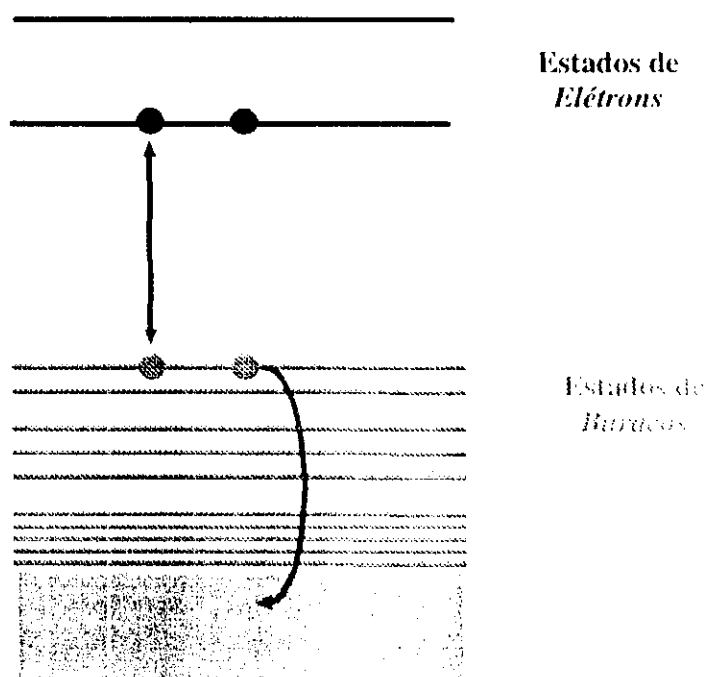


Figura IV.6 - Descrição do Processo de Recombinação de Tipo Auger no que três portadores tomam parte. Um par elétron-buraco é aniquilado, entregando o excesso de energia para um terceiro portador. No caso que este seja um buraco, considera-se que o nível de estados é um quase contínuo, como está representado na Figura, e que ele relaxará rápida e novamente para o estado de partida. Mas o terceiro portador poderia ser também um elétron que venceria a barreira do potencial de confinamento deixando o PQ ionizado, passando para a matriz hospedeira circundante.

do processo:

$$\left. \frac{de_f}{dt} \right|_{\text{Auger}} = -\frac{1}{\tau_{\text{Auger}}} e_f h_i^2 \quad (\text{IV.37})$$

$$\left. \frac{dh_i}{dt} \right|_{\text{Auger}} = -\frac{2}{\tau_{\text{Auger}}} e_f h_i^2 \quad (\text{IV.38})$$

Em um caso geral deveríamos incluir também termos do tipo $e_f^2 h_i$, com fatores 2 e 1 invertidos, com respeito a como aparecem nas equações anteriores. Recordar que aqui estamos supondo que aquele portador que recebe a energia sempre é capaz de encontrar um estado livre final aonde ir.

IV.5 - Dinâmica Simplificada de Portadores.

A modo de exemplo da utilização das equações de taxas apresentadas neste Capítulo discutimos agora alguns casos simples que se podem resolver analiticamente. Para isso estudaremos o PQ assumindo que ele é um sistema simples de dois níveis, um nível de buraco e outro de elétrons (além daqueles que tiram os portadores desses). Desta forma, se os processos que levam os portadores para estados de armadilhas, assim como o de recombinação Auger são considerados em forma simétrica para elétrons e buracos, teremos que $e_f = h_i = n$ onde n será basicamente o número de pares elétrons-buracos excitados, poderemos escrever uma equação geral para a dinâmica que será:

$$\frac{dn(t)}{dt} = w(t) - \frac{n(t)}{\tau_{\text{Armadilhas}}} - \frac{n'(t)}{\tau_{\text{Recomb}}} - \frac{3n'(t)}{\tau_{\text{Auger}}} \quad (\text{IV.39})$$

em que as constantes são basicamente as definidas anteriormente e:

$$w(t) = w_0(t) \left(1 - \frac{2n(t)}{g} \right) \quad (\text{IV.40})$$

na qual $w_0(t)$ é proporcional à intensidade óptica e g é a degenerescência de qualquer um dos estados de elétrons e buracos (considerados iguais).

A Equação IV.39 é uma equação não-linear em $n(t)$ pelo que não seria possível estudar os termos individualmente e somar as diferentes contribuições para a dependência total. Mas estudando cada termo por separado em alguns casos especiais podemos ter idéia de como influiria cada processo, presumindo que a excitação óptica é pulsada, como será efetivamente na nossa montagem experimental. Para simplificar ainda mais a discussão neste ponto, vamos supor que ela é o suficientemente rápida como para poder desprezar os processos de relaxação quando a excitação está presente. Isto também acontecerá assim na prática porque trabalhamos com pulsos de femtossegundos. Seguidamente, então, o pulso desaparece e a amostra ou PQ fica excitado num determinado valor inicial $n(0)$. Ao não ter mais presente a excitação, permitirá somente aos diferentes processos de relaxação atuar.

Em casos gerais mais exatos, como os modelos do Capítulo VI, estas equações são muito simples e é necessário devemos estudar sistemas mais completos que se devem resolver numericamente. Mas os fenômenos presentes naqueles casos serão basicamente os mesmos que os aqui apresentados.

IV.5.a - Dinâmica da excitação.

Assumindo que todos os processos de relaxação são suficientemente lentos como para desprezá-los eles na excitação inicial (todas as constantes de tempo grandes) teremos:

$$\frac{dn}{dt} = w_0(t) \left(1 - \frac{2n(t)}{g} \right) \quad (IV.41)$$

e a excitação segue a equação do sistema de dois níveis com inclusão da saturação. E se partimos do estado inicial $n(0) = 0$, as populações variariam como:

$$n(t) = \frac{g}{2} \left(1 - e^{-\frac{2}{g} \int_0^t w_0(t) dt} \right) \quad (IV.42)$$

Por ser um sistema de dois níveis, por mais potência óptica que entreguemos nunca vamos conseguir excitar mais que a metade $\frac{g}{2}$ dos estados totais disponíveis. E as

populações excitadas apresentam saturação, ou seja, não linearidade do número de portadores excitados com a intensidade óptica. Só no limite de baixas excitações $\int_0^t dt w_0(t) \ll 1$ podemos aproximar por:

$$n(t) \cong \int_0^t dt w_0(t) \quad (\text{IV.43})$$

A partir deste momento assumiremos que a amostra já foi excitada opticamente para um valor inicial $n(0)$, seguindo qualquer uma destas leis e que ela era um pulso óptico

IV.5.b - Dinâmica das Armadilhas.

Considerando que o único processo de relaxação presente é o dos estados de armadilhas, a equação que governa a dinâmica do sistema será:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\frac{n(t)}{\tau_{\text{Armadilhas}}} \quad (\text{IV.44})$$

o que nos deixa com o processo dinâmico mais simples de estudar que é o decaimento exponencial desde o nível de excitação inicial:

$$n(t) = n(0) e^{-\frac{t}{\tau_{\text{Armadilhas}}}} \quad (\text{IV.45})$$

Isto só acontecerá quando o tempo de captura das armadilhas for o suficientemente pequeno como para que este processo seja mais rápido que todos os demais e portanto tirar os portadores dos estados de elétrons e buracos, sem dar tempo para atuarem aos outros processos.

IV.5.c - Dinâmica da Recombinação Direta.

Se agora consideramos que não temos outro processo além do de recombinação direta, teremos:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\frac{n^2(t)}{\tau_{\text{Recomb}}} \quad (\text{IV.46})$$

o que conduz a uma evolução das populações do tipo:

$$\frac{1}{n(t)} = \frac{1}{n(0)} + \frac{t}{\tau_{\text{Recomb}}} \quad (\text{IV.47})$$

ou:

$$n(t) = \frac{n(0)}{1 + n(0) \frac{t}{\tau_{\text{Recomb}}}} \quad (\text{IV.48})$$

Não entraremos em detalhe porque, como foi falado, este processo não é usualmente visto nos VDS, provavelmente porque a dinâmica de armadilhas é muito mais importante, ou seja:

$$\tau_{\text{Armadilhas}} \ll \tau_{\text{Recomb}} \quad (\text{IV.49})$$

IV.5.d - Dinâmica da Recombinação Auger.

No caso hipotético que só o processo de Recombinação Auger seja importante, na Equação IV.39 só ficaria o último término da esquerda:

$$\frac{dn(t)}{dt} = - \frac{3 n^3(t)}{\tau_{\text{Auger}}} \quad (\text{IV.50})$$

isto leva para:

$$\frac{1}{n^2(t)} = \frac{1}{n^2(0)} + \frac{6t}{\tau_{\text{Auger}}} \quad (\text{IV.51})$$

ou:

$$n(t) = \frac{n(0)}{\sqrt{1 + n^2(0) \frac{6t}{\tau_{\text{Auger}}}}} \quad (\text{IV.52})$$

Estudando a Equação IV.39 podemos ver que este processo será importante só se n for grande (e mais do que τ_{Auger} também pequeno)⁶³. Isto quer dizer que a excitação deverá ser também grande. Observando na Equação Figura V.5, vemos que isto é mais fácil quando se têm os nanocristais de maior tamanho. Ou seja, para raios maiores e assumindo

⁶³ - Lembrar que como estamos considerando o caso de degenerescências, n poderia ser tão grande como $g/2$, em princípio excitando na mesma transição e sem chegar a ter inversão de população.

os demais parâmetros iguais, teremos que $w(t)$ aumentaria porque o volume do PQ seria maior. Isto não é assim porque se a expressão da condensação das forças de oscilador da Equação III.8 é válida, a absorção seria maior para nanocristais menores. Mas aquela expressão é só válida para PQ, e por exemplo, não seria válida para VDS comerciais, que não apresentam efeitos de confinamento quântico. Na prática, para o mesmo número de portadores excitados numa amostra, e a mesma relação de preenchimento, o número médio de portadores excitados por PQ será maior quanto maior for o nanocristal. Por isso que este fenômeno, até onde nós sabemos só foi visto em PQs de grandes dimensões ($R > a_{\text{Bohr}}$) [151, 152].

Lembremos que no nosso caso, as amostras são fabricadas com relação de preenchimento muito pequena (o volume do semiconductor numa determinada amostra é pequeno), como se discutiu no Capítulo II, o que ajudava a controlar a dispersão de tamanhos nelas. Pelo que a alta excitação óptica por PQ também poderia ser atingível, e tentar observar este tipo de interações entre três portadores.

IV.5.e - Dinâmica Mista.

Pode ser interessante para nós estudar o caso no que os dois processos, de relaxação para estados de armadilhas e a recombinação Auger sejam importantes. Ou seja, não teremos presente só aquele de Recombinação Direta. Este regime pode ser importante quando a aproximação da Equação IV.49 for válida e trabalhemos com excitação óptica importante. A dinâmica do sistema estará governada pela seguinte Equação:

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{n(t)}{\tau_{\text{Armadilhas}}} - \frac{3n^3(t)}{\tau_{\text{Auger}}} \quad (\text{IV.53})$$

a que afortunadamente também tem solução analítica simples:

$$n(t) = \frac{f(0) e^{-\frac{t}{\tau_{\text{Armadilhas}}}}}{\sqrt{1 - \frac{\tau_{\text{Auger}}}{3\tau_{\text{Armadilhas}}} f(0) e^{-\frac{2t}{\tau_{\text{Armadilhas}}}}} \quad (\text{IV.54})$$

em que $f(0)$ é um parâmetro auxiliar definido como:

$$f(0) = \frac{n^2(0)}{1 + \frac{\tau_{\text{Auger}}}{3\tau_{\text{Armadilhas}}} n^2(0)} \quad (\text{IV.55})$$

Observemos neste caso, que no limite de baixas excitações $n(0) \ll 1$, recuperamos o mesmo decaimento exponencial da Equação IV.45 do caso no que se tenha somente relaxação para estados de armadilhas.

IV.6 - Resumo.

Neste Capítulo estudamos muitos dos processos que podem acontecer após o par elétron-buraco é excitado num PQ semiconductor. Primeiramente descrevemos eles fisicamente e descrevemos as condições no que cada um poderia aparecer. Seguidamente estudamos os efeitos na dinâmica do sistema, numa maneira muito simplificada, para nos centrar na física do sistema e não na complexidade matemática. Finalmente vemos os tipos de respostas temporais que podemos esperar em cada um dos diferentes casos de interesse que poderíamos esperar na prática.

A continuação, depois de ter estudado tanto a Estrutura Eletrônica dos PQs (Capítulo III) como a Dinâmica dos Portadores nesses estados, em forma teórica, passamos a estudar a parte Experimental do nosso trabalho. Para isso descrevemos no seguinte Capítulo a montagem experimental e, nos dois Capítulos posteriores, os resultados experimentais e as interpretações como consequência de todos estes estudos preliminares.

Capítulo V:

Montagem Experimental.

V.1 - Sistema de Geração de Pulsos Curtos.

Para a parte experimental do trabalho no estudo da dinâmica dos portadores nos PQs em vidros borossilicatos, é utilizado o sistema de geração e acondicionamento de pulsos curtos que está montado no Laboratório de Fenômenos Ultra-rápidos do GFURCO do Departamento de Eletrônica Quântica do Instituto de Física da UNICAMP. O mesmo está descrito com detalhe em trabalhos anteriores de dito grupo (ver, por exemplo, Refs. 157 e 158). É um sistema muito complexo, difícil de ser estabilizado e colocado a ponto para trabalhar, pelo que se precisa de vários anos homem para entender os detalhes do funcionamento do mesmo. A pesar disso, ele pode ser descrito brevemente, com a ajuda do diagrama de blocos da Figura V.1.

A idéia básica é ter um experimento de Excitação e Prova (“Pump and Probe”) como aparece na Figura V.2 e que descreveremos com detalhe posteriormente. Mas

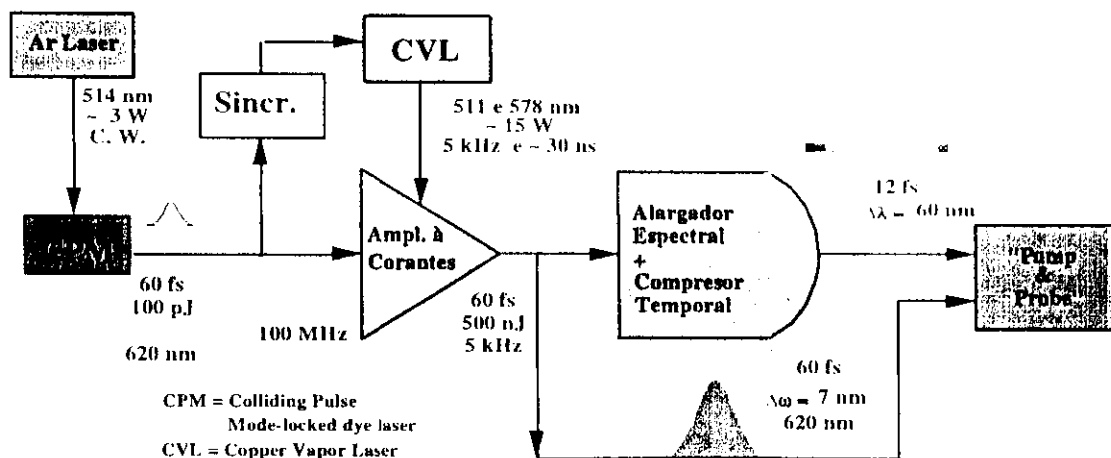


Figura V.1 - Sistema de Geração de Pulsos Ultra-curtos. Os valores indicados são valores típicos, exceto pelas larguras temporais dos pulsos que são os mínimos obtidos na prática.

basicamente o que acontece nele é que um pulso intenso excita uma amostra. Depois vem um segundo pulso de prova (bem mais débil, para tentar não alterar a amostra) que é usado para observar as mudanças na transmissão (ou de alguma outra característica da amostra) causada pelo pulso de excitação.

Os pulsos ultra-curtos utilizados no mesmo são gerados (com uma repetição de ~ 100 MHz) por um laser de corantes do tipo CPM ("Colliding Pulse Mode-Locking") bombeado por um laser de Argônio. Neste laser o meio de ganho é uma solução de Rhodamina 6G; e para o mode-locking usamos DODCI como absorvedor saturável. A saída dele é amplificada para ter mais energia por pulso disponível na excitação, e também para poder obter um pulso "branco" de prova. Isto não só é bom porque permite ter resolução espectral, senão que permite também, gerar pulsos mais curtos (até 8 fs seriam as previsões, entre 12 e 20 fs são os melhores tempos obtidos na prática).

O amplificador é de seis passadas pelo médio com inversão de população, que é também uma solução de outro corante (Sulforhodamina); bombeada por um Laser de Vapor de Cobre (CVL: Copper Vapor Laser), pulsado a uma taxa de ~ 5.5 kHz. O amplificador também usa uma solução de Verde de malakita para eliminar a Emissão Espontânea Amplificada nas diversas passadas do feixe pelo meio de ganho. Um sistema de sincronismo entre a saída do CPM e o CVL permite otimizar a amplificação (tentando ter um só pulso amplificado nos 30 ns de duração do CVL).

Dos problemas típicos de estabilização que este tipo de sistemas têm, podemos mencionar como exemplo que as soluções dos corantes são otimizadas. A mais complexa é a do amplificador, já que a mesma deve ter em consideração os problemas de esquentamento gerados nela pelo CVL. Para isso o dissolvente deve ser água, que tem capacidade térmica bem alta. Mas a característica polar da molécula de água gera a dimerização do corante Sulforhodamina. Os dímeros absorvem a luz do CVL mas não emitem, pelo que são muito prejudiciais para o ganho efetivo do sistema. Afortunadamente este processo é reversível, e a formação de dímeros, que é um problema de atração eletrostática entre as moléculas dos corantes, pode-se evitar usando um detergente que isola uma molécula da outra. O detergente usado é o Amonyx-1.0, detergente sintético de tipo industrial. Mas o mesmo deve-se usar em concentrações muito altas, o que gera a aparição de borbulhas no jato do médio de panho. Usamos álcool (etílico) para diminuir este efeito. Como se vê, as concentrações de todos estes componentes devem ser ajustadas, já que afastamentos do ponto ideal, geram instabilidades principalmente das intensidades do feixe laser na saída do amplificador.

Depois de ser amplificado, o trem de pulsos, é passado por um par de prismas para compensar qualquer alargamento temporal que o pulso tenha sofrido no amplificador, e é dividido em duas partes: a primeira é usada diretamente como pulso de excitação, e a outra é enviada num compressor temporal. Este primeiro alarga espectralmente o pulso, usando o efeito de automodulação de fase num π Ybra óptica. Posteriormente ele é comprimido temporalmente num par de grades de difração, para poder obter o pulso ultra-curto de espectro largo (e “branco”: uns 200 meV de largura espectral).

V.2 - Experimentos de Excitação e Prova.

A Figura V.2 apresenta a configuração esquemática usada no experimento de excitação e prova. O pulso de excitação (“pump”) tem um comprimento de onda fixo (~ 620 nm, fracamente sintonizável dependendo do alinhamento do sistema). Este pulso é absorvido pela amostra provocando transições entre os estados discretos do PQ (no caso das amostras que nós utilizamos) como se descreveu na Figura IV.2. Como sabemos da

discussão do Capítulo IV, o preenchimento de estado faz que a absorção diminua, encontrando-se o pulso de prova com uma transmissão através da amostra levemente diferente ao que se acharia se o pulso de excitação não estivesse.

O que medimos no experimento de excitação e prova, é o chamado Sinal de Transmissão Diferencial (DTS: Differential Transmission Signal):

$$DTS = \frac{T - T_0}{T_0} \cong -\Delta\alpha l \quad (V.56)$$

em que: T (T_0) é a transmissão do pulso de prova a través da amostra, com (sem) a presença da excitação; l é a largura da amostra; $\Delta\alpha = \alpha - \alpha_0$ são as mudanças na absorção induzidas pelo pulso de excitação; α (α_0) é o coeficiente de absorção com (sem) a presença da excitação.

As medidas das transmissões sem (ou com) a excitação se fazem bloqueando (ou não) este pulso, mecanicamente, por meio do “shutter” indicado na Figura V.2. Uma diminuição da absorção é manifestada como um aumento da DTS. Variando o tempo de atraso ou “delay” entre os pulsos (tempo τ de separação entre eles, como aparece na Figura V.2), por meio de uma linha de atraso, podemos resolver no tempo (com uma resolução dada pela largura dos pulsos, que no caso é de algumas dezenas de femtossegundos) estas mudanças.

Nós usamos a convenção geral de que atrasos positivos (negativos) querem dizer

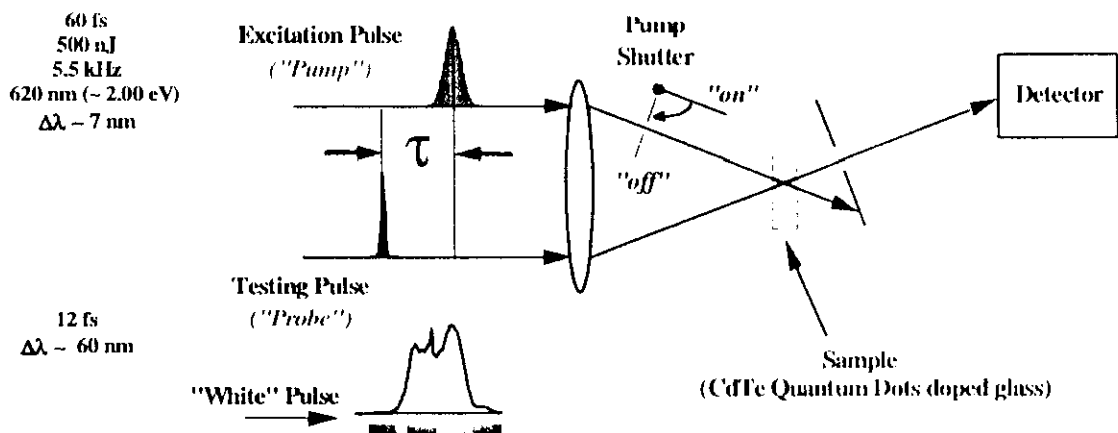


Figura V.2 - Configuração de Excitação e Prova utilizada.

que o pulso de prova atinge a amostra depois (antes) que o pulso de excitação, estando a origem dos tempos, em princípio, dada pela superposição dos dois pulsos na amostra. Ou seja, pelo menos nominalmente, o tempo “zero” é quando os pulsos atingem a amostra simultaneamente. Na prática sempre podemos ter um leve afastamento deste ponto.

V.3 - Espectroscopia Diferencial de Transmissão.

Como se falou anteriormente, este pulso de prova, nos permite ter resolução temporal, mas também, pelo fato de que um pulso ultra-curto deve ser largo espectralmente, nos permite ter resolução espectral. Pelo que, dependendo do nosso detector, podemos estudar a evolução de todas as componentes da absorção, perto do comprimento de onda do pulso de excitação. Para isso basta usar um espectrografo como detector, e tirar espectros para atrasos fixos..

No caso usamos um monocromador acoplado a um OMA (“Optical Multichannel Analyzer”) e também um OSA (“Optical Spectrum Analyzer”). A diferença entre um e outro, é que o primeiro tem uma linha de detectores, os que tiram a intensidade correspondente para cada comprimento de onda simultaneamente. Quanto ao segundo, tem um único detector e faz uma varredura do espectro com a grade de difração. Devido às instabilidades do sistema, as que se traduzem como mudanças instantâneas na intensidade dos lasers, é mais conveniente trabalhar com o primeiro. Mas também é possível fazer o mesmo com o segundo, integrando durante mais tempo, para o que se precisa de mais estabilidade total no sistema.

Assim podem-se estudar as mudanças no espectro de transmissão da amostra para diferentes atrasos relativos entre os pulsos, ou seja, para diferentes tempos após o material ter sido excitado. Esta técnica é denominada como *Espectroscopia Diferencial de Transmissão Resolvida em Tempos de Femtossegundos* (EDTRT). É uma técnica de medida muito útil, porque permite-nos simultaneamente resolução temporal e espectral. Desta forma podemos estudar a evolução das mudanças na absorção, devido a mudanças nas populações dos níveis (como descrito na Figura IV.2), ou efeitos mais complicados de deslocamentos na própria energia dos estados, como se descreve na Figura V.3.

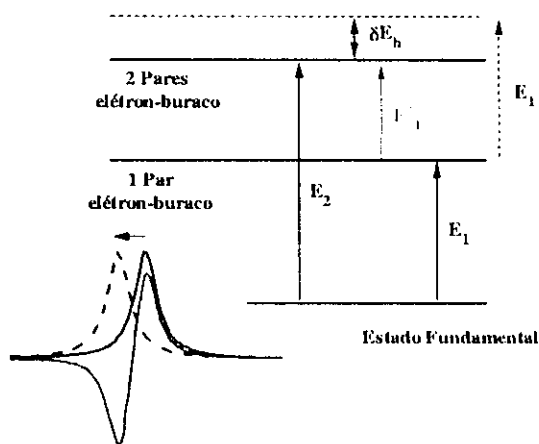


Figura V.3 - Descrição da absorção induzida ($DTS < 0$) que se presume quando se têm deslocamentos nas posições energéticas do PQs.

Descreveremos este efeitos exemplificando para os efeitos biexcitônicos mencionados anteriormente [32, 32, 129, 130].

A idéia neste caso é: seja E_1 a energia de excitação de um par elétron-buraco ou éxciton, e E_2 a energia correspondente à excitação de um biéxciton (dois pares elétron-buraco no mesmo PQ) pela absorção sequencial de dois fótons (um ressonante com cada uma das excitações). Esta última energia não é igual à correspondente de excitar dois éxcitons (que seria $2E_1$) senão que existe uma diferença $\delta E_b > 0$, como indicado na Figura V.3. Esta diferença de energias é devido à interação coulombiana entre as quatro partículas, em comparação com a interação das partículas de a pares simplesmente. Assim então, a interação do segundo éxciton num PQ, quando já existe o primeiro não será E_1 senão $E_1^* = E_2 - E_1 = E_1 - \delta E_b$.

Nas medidas de excitação e prova isto sempre aconteceria, porque a medida de DTS, que responde às mudanças no PQ produzidas pela excitação, são testadas pelo prova. Este só achará diferenças quando o PQ já tenha um par elétron-buraco excitado, e o prova estará excitando o segundo. Assim as mudanças na absorção seriam dadas por um deslocamento na posição energética da ressonância, desde a posição E_1 para a posição E_1^* . Isto se apresenta esquematicamente na parte inferior esquerda da Figura V.3 exemplificando com duas lorentzianas. O sinal de DTS correspondente apresentará uma

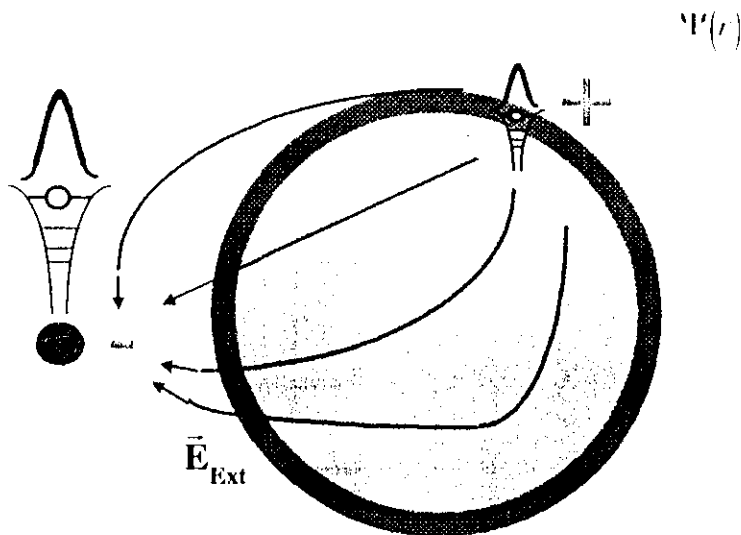


Figura V.4 - Representação das alterações que produziria a presença de portadores em estados de armadilhas sem compensação da carga dos mesmos. Um Campo Elétrico estático modificaria o potencial coulombiano interno do PQ alterando a função de onda e produzindo deslocamentos e rompimento das regras de seleção. A posição e natureza dos estados de armadilha se refletiriam nas formas das linhas do campo as que influiriam nas mudanças das propriedades ópticas dos PQs, introduzindo grandes alargamentos inhomogêneos nas estruturas que surjam.

parte positiva perto da transição E_1 (aumento da transmissão, diminuição da absorção) e uma negativa perto da transição E_1^* (diminuição da transmissão, aumento da absorção) que se chama *absorção induzida*. Nesta descrição simples do efeito não estamos incluindo o “bleaching” que aparece devido às mudanças das populações das linhas envolvidas, o que faz diminuir a transmissão em toda a região [130]. Se a interação biexcitônica δE_b fosse importante (em comparação com o alargamento homogêneo da linha) dita absorção induzida deveria ser detectada em experimentos de Espectroscopia Diferencial de Transmissão.

Podem surgir outros efeitos e deslocamentos similares. Os anteriormente descritos são sempre assumindo o PQ como ideal. Mas suas amostras reais em Vidros apresentam características que podem modificar substancialmente as expectativas em torno deles. Como foi comentado no Capítulo IV da dinâmica de portadores nos PQs, quando eles se encontram numa matriz vítrea, aparecem vários estados diferentes, atribuíveis à superfície, ou a defeitos e impurezas no próprio PQ, na sua superfície ou na matriz vítrea também. Não sabemos como cada um deles vai modificar as propriedades espectrais da

amostra total, mas como é descrito na literatura [66, 126, 150, 152, 154 - 156], em alguns casos os espectros que aparecem são muito similares ao de espectroscopia Stark, no que se coloca um campo externo contínuo (DC) na amostra para ver como se modificam suas propriedades ópticas. Por isso supõe-se que muitas destas armadilhas geram campos elétricos estáticos como representa a Figura V.4. Isto desloca os níveis de energia do PQ. Mas como a natureza das armadilhas, e a posição relativa das mesmas no PQ, não é a mesma, estes efeitos estarão alargados inhomogêaneamente por diversos parâmetros (basicamente a amplitude do campo elétrico no entorno do PQ).

V.4 - Medida Direta de Tempos de Relaxação.

As medidas de EDTRT são muito úteis para determinar os processos físicos envolvidos na dinâmica deste tipo de sistemas. Mas o estudo da evolução do espectro faz imprática a medida exata das constantes de tempo envolvidas nos mesmos; mais precisamente dos decaimentos dos sinais à medida que a amostra retorna ao estado de equilíbrio inicial (ou eventualmente vai para um novo). Para isto, o melhor é concentrar-se numa parte do espectro e mudar em forma contínua (ou passo a passo, com um motor de passo na linha de atraso) o atraso entre os pulsos e ir tomando medidas para cada um deles.

Pode ser de interesse seleccionar a região do prova que queremos detectar, o que podemos fazer, por exemplo, colocando um filtro de interferência no caminho. Neste caso é fundamental colocar dito filtro *após* o pulso ter passado pela amostra. Se o colocássemos antes, a dispersão de velocidade de grupo introduzida pelo filtro espectral aumentaria a duração do pulso e estragaria por completo a nossa resolução temporal.

A diferença, envolvida no cálculo do DTS (ver Equação V.56) é feita agora pela inclusão de um chopper (50 % aberto, 50 % fechado) no caminho da excitação e detectando com um fotodetector de silício (lento) a transmissão do prova através da amostra, e um Amplificador Lock-In, quem já nos dá um sinal proporcional à DTS. Assim podemos armazenar este sinal em função da posição do motor de passo, que está associado ao atraso τ (no caso, temos 0.1 μm per passo, considerando que a linha de retardo é de ida e volta, isto dá ~ 0.67 fs. per passo).

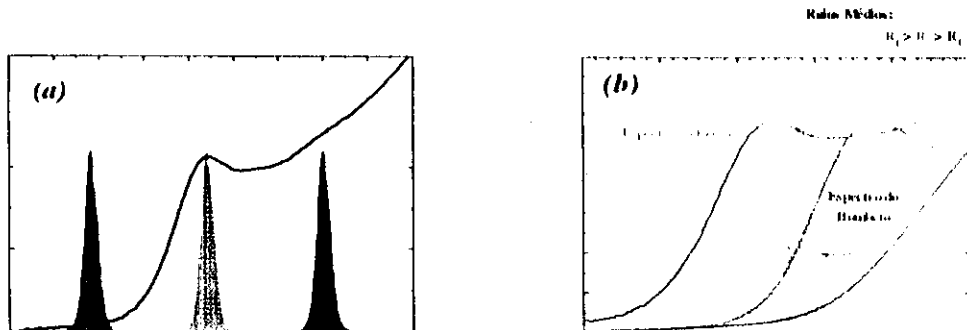


Figura V.5 - Aplicação dos pulsos curtos ao estudo de fenômenos ultra-rápidos nos vidros dopados com PQs. (a) Dada uma amostra de vidros com PQs seria desejável poder excitá-la em diferentes comprimentos de onda: embaixo do “gap”, na borda da absorção e por cima dela. (b) Realização prática da idéia anterior, na que o espectro do bombeio é fixo mas mudando as amostras e trabalhando com diferentes raios meios podemos ter as diferentes condições de excitação.

V.5 - Aplicação aos PQs.

No Capítulo seguinte apresentamos resultados de EDTRT em PQs de CdTe, e posteriormente medidas dos tempos envolvidos no decaimento da absorção, pelo método descrito anteriormente.

Seria interessante poder excitar uma mesma amostra em diferentes condições. Por exemplo, como se apresenta na Figura V.5. Em princípio poderíamos esperar a observação de diferentes processos em cada um deles. Mas dado que o nosso pulso de excitação tem comprimento de onda fixo esta idéia não é diretamente aplicável. O que podemos tentar é mudar de amostras, por aquelas que tenham raios médios diferentes, o que deslocará o nosso espectro. Diferentes tamanhos poderiam ser estudados nestas condições, mas é uma solução alternativa que faz os PQs muito adequados para ser estudados por meio deste sistema.

Capítulo VI:

“Spectral Hole-Burning”

em Pontos Quânticos de CdTe.

VI.1 - Resultados Experimentais.

Neste Capítulo descrevemos e estudamos resultados de EDTRT em PQs de CdTe [157, 159]. Quando são excitadas opticamente as amostras de vidros dopados com PQs de CdTe, apresentam mudanças significativas na absorção. Estas ocupam uma ampla região do espectro visível e se recuperam por completo em tempos menores de que 500 fs.. Mas durante o processo de excitação e decaimento do sinal destacam-se “deslocamentos” nestes espectros em tempos comparáveis à resolução do sistema (~ 20 fs).

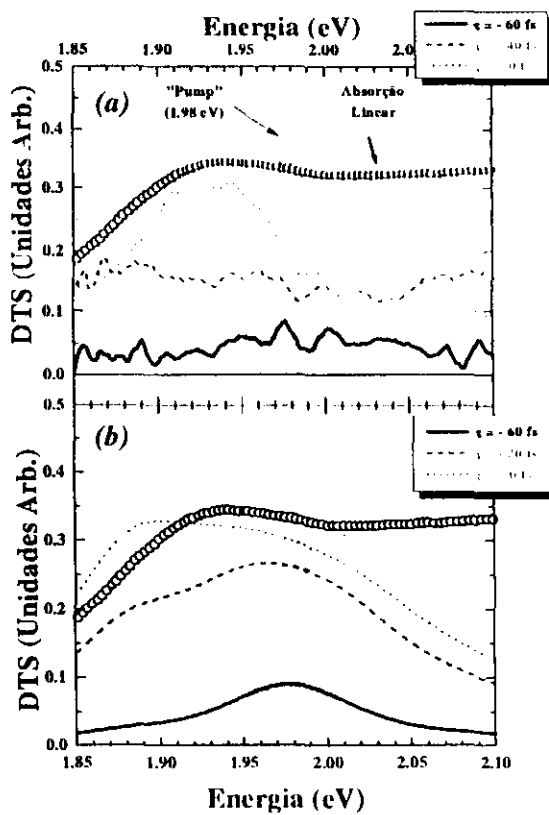


Figura VI.1 - Medidas de EDTRT em tempos de femtossegundos (para atrasos em que o prova atinge a amostra “antes” que a excitação): (a) Resultados experimentais para vidros com PQs de CdTe. Cada curva corresponde às alterações do espectro de absorção (DTS) da amostra na posição de atraso relativo entre os pulsos (prova respeito da excitação) anotada no quadro. (b) Simulação teórica dos mesmos (ver texto). Como referência aparecem, nos dois casos, os espectros de absorção linear e do pulso de excitação.

Usaremos o termo “deslocamentos” no estudo destas medidas de EDTRT, em referência a que o bleaching aumenta em uma determinada região e diminui em outra. Como as estruturas que os espectros apresentam misturam-se umas em cima das outras, isto dá a idéia de um deslocamento do “*buraco espectral*” da absorção. Mas da estrutura eletrônica dos PQs, sabemos que o que acontece é que: bleachings criados pelas transições discretas em uma região, passam a ser mais importantes que os criados por outras transições em outras regiões espectrais. Este efeito dá a imagem de um deslocamento devido ao grande alargamento homogêneo das linhas. Não devemos confundir esta imagem com a de verdadeiros deslocamentos dos níveis energéticos na Estrutura Eletrônica que foram comentados no Capítulo V.

Assumindo que estas mudanças são devidas às variações nas populações dos estados eletrônicos nos PQs, acreditamos que as mesmas refletem um fenômeno de relaxação ultra-rápida intrabanda ou termalização dos portadores fotoexcitados. A interpretação deste tipo de medidas não é óbvia porque existem muitos fatores que devem ser considerados. Para justificar esta afirmação desenvolvemos um modelo fenomenológico simples que descreve este processo, o que reproduz razoavelmente bem ditos dados, considerando as incertezas próprias destes materiais. Descreveremos neste Capítulo suas principais características, mas não entraremos no detalhe matemático. Ele está baseado nos argumentos teóricos descritos no Capítulo III, para o cálculo dos espectros, e nos do Capítulo IV para o estudo da dinâmica (evolução das populações dos estados envolvidos nos processos de excitação e relaxação).

Nas Figura VI.1, VI.2 e VI.3 mostram-se estes resultados. Para cada uma delas apresentam-se nas Figuras (a) os dados experimentais, e nas (b) os resultados das simulações. As distintas curvas experimentais são as mudanças no espectro de absorção (DTS) para diferentes atrasos do prova com respeito ao bombeio. Mantemos a convenção de que o sinal positivo quer dizer que aumenta a transmissão da amostra. Também aparecem, como referência para a interpretação de resultados e comparação entre todos eles, os espectros do pulso de excitação e da absorção linear da amostra.

Separamos os resultados nas diferentes Figuras para assim poder ver cada uma das etapas do processo de excitação e relaxação. Na Figura VI.1 aparecem as curvas em que o sinal aumenta à medida que aumenta o atraso (pulso de prova fica mais perto do de excitação). Na Figura VI.2 já se apresentam os espectros depois da amostra ter sido excitada na qual aparece notoriamente o “deslocamento” ao que se fez referência anteriormente. Finalmente, na Figura VI.3 apresentamos a etapa final do processo de relaxação, em que a forma dos espectros não parece ter já nenhuma mudança significativa, é só diminui a amplitude do sinal.

Resumindo o comportamento geral destes dados (nas diferentes Figuras), temos que para grandes valores de atrasos negativos (prova antes do bombeio não representados nestas Figuras), o espectro de absorção não sofre nenhuma alteração. Para tempos negativos comparáveis à largura do pulso de bombeio, como os que se apresentam na

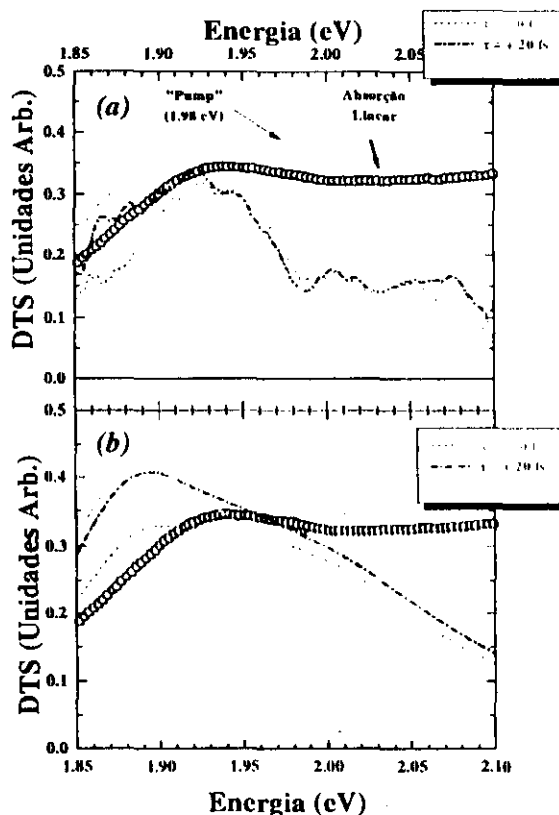


Figura VI.2 - Igual que na Figura VI.1 só que no caso em que o prova chega na amostra poucas dezenas de femtossegundos após a excitação. Repetem-se as curvas de atraso nominal igual 0 fs, como referência. É notório um “deslocamento” do bleaching para o lado das energias menores (o infravermelho).

Figura VI.1a, começa a aparecer um aumento na transmissão. Este bleaching da absorção está primeiramente centrado na região da excitação (- 60 fs) e, logo em - 40 fs, em quase toda a região coberta pelo espectro do pulso de prova. Não o representamos nestas Figuras, mas cobre quase totalmente a região que é ocupada nela (Ver Figura V.5b).

Para atraso nulo (0 fs) observa-se um aumento localizado na transmissão que se vai deslocando para energias menores à medida que aumenta o atraso relativo. Para os tempos nos que o prova atinge a amostra depois da passagem da excitação, a forma das linhas já não muda grandemente, só vai decaindo em amplitude até desaparecer por completo em 500 fs.

VI.2 - Condições de Excitação.

Na Figuras III.7 e III.8 mostramos o espectro de absorção linear do material e dois ajustes tentativos. Como foi descrito, basicamente consiste em transições ópticas discretas devido ao confinamento dos portadores nos PQs. Nestes ajustes elas se encontram alargadas inhomogeneamente pela dispersão de tamanhos presente em cada amostra ($\xi \sim 10\%$). Também se consideram alargamentos homogêneos na forma de linha de cada PQ individual. O alargamento homogêneo que nos dá o melhor fitting é para $\Gamma = \frac{1}{2} \text{FWHM}_\alpha = 30 \text{ meV}$, onde FWHM_α é o alargamento total a meia altura da lorentziana considerada.

O ajuste da Figura III.8 reproduz muito melhor o espectro de absorção linear na região de interesse. Também, as relações entre as forças de oscilador, e as posições relativas (basicamente, tamanho médio do PQ) deste ajuste (Figura III.8) dão melhores resultados para a simulação dos dados experimentais, que descrevemos em detalhe seguidamente.

A pesar do método direto de determinação das forças de oscilador a partir dos dados experimentais, descrito no Capítulo III, as incertezas deste tipo de ajustes são muitas, pelo que é possível fazê-lo de diversas formas. Isto dificulta grandemente a interpretação dos dados experimentais da dinâmica do sistema. É esta incerteza, nos valores relativos das forças de oscilador das transições, que justifica em parte, os nossos esforços teóricos em entender corretamente a Estrutura Eletrônica dos PQs. Assim podemos, além dos níveis de energia, entender corretamente a mistura e simetrias das funções de onda. Os resultados recentes do trabalho de Richard et al. [123], estão mais em concordância com as da Figura III.8, que as do outro caso, apoiando os resultados que justificam o estudo da dinâmica aqui apresentado.

Qualquer seja o ajuste mais correto, das Figuras III.7 e III.8 obtêm-se a seguinte conclusão: se bem a largura espectral do pulso de excitação é seletiva no tamanho dos PQs⁶⁴, ele está (basicamente) excitando em forma ressonante tres *tipos* ou *grupos* diferentes de PQs (para uma mesma amostra). Um primeiro grupo é excitado na transição

⁶⁴ - Isto quer dizer, ele não excita em principio todos os PQs da distribuição de tamanhos na amostra, senão só alguns que têm o centro das ressonâncias discretas na região espectral do pulso de excitação.

menos energética A: $1S_e-1SD^{3/2}$ (os pontos quânticos de menor tamanho: $R_A \sim 34 \text{ \AA}$), um segundo grupo que é excitado na segunda transição B: $1S_e-2SD^{3/2}$ (tamanho médio: $R_B \sim 39 \text{ \AA}$), e um terceiro grupo dos PQs, de maior tamanho, que são excitados na última, C: $1P_e-1PF^{3/2}$, das três transições usadas no modelo ($R_C \sim 44 \text{ \AA}$). As transições correspondentes a cada caso são aquelas indicadas na Figura VI.4, das quais se obtiveram os raios correspondentes a cada tamanho.

É interessante apontar que estes tamanhos dependem só do comprimento de onda da excitação, e não do raio médio da distribuição de tamanhos na amostra. Desta, só dependerá o número de PQs excitado dentro de cada grupo, que aos efeitos é equivalente, em parte, à incerteza nas forças de oscilador.

Em estas condições de excitação, no resultado final encontram-se adicionados todos os *hole-burning* (“bleachings espectrais”) que geram a excitação seletiva do pulso de “pump” para os três diferentes grupos de tamanhos, pelo que devemos esperar a aparição de um número grande de linhas nos dados experimentais da EDTRT.

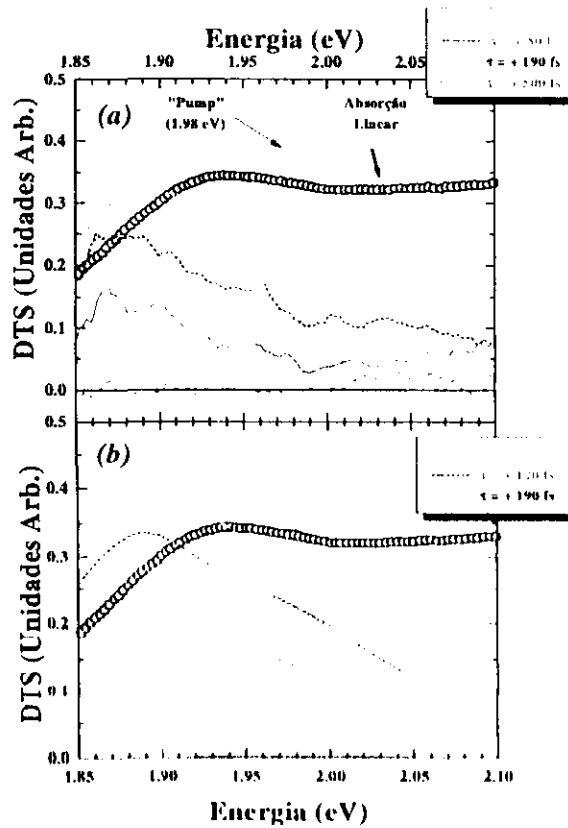


Figura VI.3 - Igual que na Figura VI.2 no caso em que o prova chegue na amostra após a excitação. Estão repetidas as curvas dos maiores atrasos nominais da Figura VI.2, como referência. Trata-se basicamente do mesmo sinal que simplesmente está diminuindo em intensidade. Em (a) se apresenta também uma medida para 500 fs, na que o sinal medido experimentalmente é nulo nesse instante, ou seja, a absorção “recupera-se” por completo em menos do que 500 fs.

Além disso, num experimento de excitação e prova, como o que estamos estudando, temos *duas* interações radiação-matéria envolvidas: a primeira é quando os portadores são excitados pelo pulso de excitação; e a segunda quando testamos que aconteceu com eles mediante o prova. As incertezas na posição das transições ressonantes, pela perda da coerência devido a processos de desfasagem (associados ao alargamento homogêneo Γ) aparecem duas vezes [160], pelo que o alargamento a média altura do buraco espectral (FWHM_{DTS}) será aproximadamente duas vezes o correspondente a absorção linear. Ou seja $\text{FWHM}_{\text{DTS}} \sim 2 \text{ FWHM}_a = 4\Gamma$ [74, 99].

Os resultados dos modelos teóricos das Figuras VI.1b, VI.2b e VI.3b (que explicaremos em breve), foram obtidos com um $\Gamma = 20 \text{ meV}$ ($4\Gamma = 80 \text{ meV}$), e o buraco

para $\tau = -60$ fs que gera o nosso modelo é ~ 100 meV⁶⁵. Esta diferença é muito razoável porque, além da aparição dos buracos correspondentes a todos os grupos, temos outra complicação: a *saturação replicada*.

Como foi explicado na Figura IV.2, algumas das transições têm os mesmos estados eletrônicos finais (na banda de condução) os quais ao serem preenchidos conseguiram uma diminuição da absorção em posições energéticas diferentes à que é excitada [129]. Isto é suficiente para justificar o buraco espectral inicial ($\tau = -60$ fs) e o “bleaching” em toda a região espectral em tempos posteriores ($\tau = -40$ fs e -20 fs). Neste caso aparecem algumas diferenças, basicamente na própria região de energia da excitação, onde o modelo prediz em geral maior “bleaching” do que o resultado experimental tem. Discutiremos este ponto posteriormente.

VI.3 - Simulações Teóricas da Relaxação Intrabanda.

O “deslocamento” que ocorre no espectro, depois da excitação, deve-se entender da seguinte forma: para alguns PQs (aqueles excitados nas transições B e C) estamos excitando estados que não correspondem aos de menor energia, pelo que o “deslocamento” para o vermelho no espectro diferencial de transmissão, deve-se a relaxação destes portadores dentro de uma mesma “banda”.

Para justificar esta afirmação modelamos a dinâmica desta relaxação assumindo a estrutura eletrônica dada pela AFM (Figura VI.4). As potências ópticas da excitação que usamos neste experimento são sempre tal que temos menos do que um par elétron-buraco gerado por PQ. Então, podemos assumir que temos só um par elétron-buraco, e estudamos a dinâmica destes portadores escrevendo e resolvendo as equações de taxas deste sistema.

Dependendo do tamanho do PQ, o pulso de prova excitará ressonantemente uma ou outra transição (A, B ou C). Assumimos que, salvo no caso de excitação ressonante no nível inferior, o portador pode-se relaxar para aqueles níveis de menor energia: os buracos, de $2SD^{3/2}$ para a $1SD^{3/2}$ e a $1PF^{3/2}$, e da $1PF^{3/2}$ para a $1SD^{3/2}$; os elétrons: de $1P_e$

⁶⁵ - Um ajuste do espectro medido para $\tau = -60$ fs da uma largura total de ~ 80 meV.

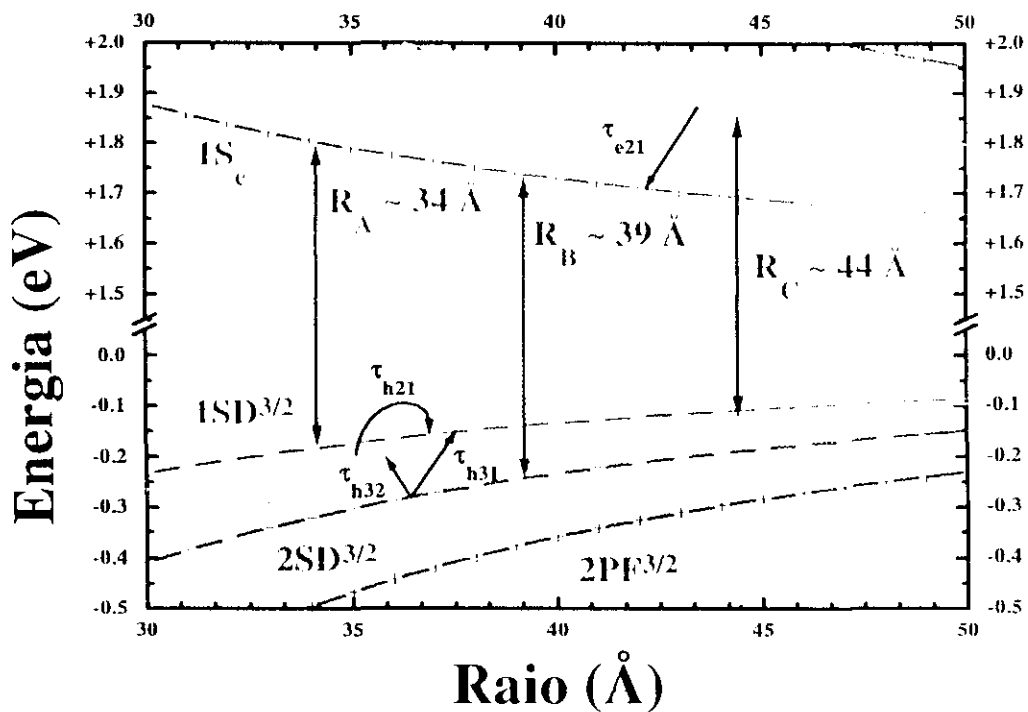


Figura VI.4 - Estrutura Eletrônica da Figura III.6 com a adição dos processos de relaxação intrabanda (setas pretas). Também estão indicados os diferentes tamanhos que têm transições ressonantes com a excitação e entre quais estados são essas transições.

para $1S_c$. Damos diferentes taxas de transição $(\tau_{ij})^{-1}$ entre níveis. Também incluímos taxas de relaxação para estados de armadilha ("traps") que tiram os portadores dos níveis discretos do PQ ⁶⁶. Os valores usados para as simulações das Figuras VI.1, VI.2 e VI.3 aparecem na Tabela VI.1.

Estudamos esta relaxação a través de equações de taxa para cada uma das populações envolvidas, usando os critérios descritos no Capítulo V. Basicamente ficam Equações do tipo da IV.15 (sem o termo de Recombinação tipo Auger) que envolvem dois, três e quatro níveis. Devem ser incluídos também termos do tipo da Equação IV.10, para os níveis em que os portadores se relaxam.

Ditas equações seriam independentes para elétrons e buracos, na parte temporal, que corresponde só à relaxação, mas acopladas na excitação (dada pelas Equações IV.1 ou IV.2) se substituísimos nelas as expressões da Equação IV.3 e da IV.4.

	τ_{h21}	τ_{h31}	τ_{h32}	τ_{e21}	$\tau_{Armadilhas}$
Relaxação	$1PF^{3/2} \rightarrow 1SD^{3/2}$	$2SD^{3/2} \rightarrow 1SD^{3/2}$	$2SD^{3/2} \rightarrow 1PF^{3/2}$	$1P_e \rightarrow 1S_e$	para Armadilhas
Constante de Tempo.	10 fs	50 fs	20 fs	100 fs	300 fs
Tabla VI.1 - Constantes de tempo utilizadas na Simulação da Relaxação Interbanda das Figuras VI.1, VI.2 y VI.3.					

Resolvemos todas estas equações numericamente para diferentes raios, assim podemos incluir o alargamento inomogêneo (Equação III.11) e o efeito conjunto do alargamento homogêneo junto a largura do espectro do pulso de excitação (Equação IV.2). Desta forma podem-se deduzir as mudanças nas populações de cada nível para os diferentes tipos de excitações. Com elas, novamente pelo uso das Equações IV.3, IV.4 obtemos a evolução do espectro de absorção; e o do DTS se comparamos (fazemos a diferença) adequadamente com a Equação III.10.

Os resultados do cálculo aparecem nas Figuras VI.1b, VI.2b e VI.3b. Eles correspondem ao ajuste da Figura III.8 e um alargamento homogêneo $\Gamma = 20$ meV ($\Gamma = 30$ meV é o que deduzimos da Figura III.7, porém isto dá alargamentos muito grandes na simulação da EDTRT, e portanto os “deslocamentos” são menos notórios). A Figura VI.2b apresenta “deslocamentos” similares aos dados experimentais. Também o decaimento posterior da absorção e inclusive a forma do buraco para atrasos $\tau > 100$ fs é bem similar. Isto nos confirma que o “deslocamento” para o infravermelho no espectro pode ser interpretado como relaxação intrabanda dos portadores (principalmente buracos, já que são os que mais influem no sinal que ditas Figuras apresentam).

VI.4 - Discussão de Resultados.

Certamente da comparação das medidas experimentais da Figura VI.2a com os resultados da simulação da Figura VI.2b, permite-nos concluir que podemos estar em presença de algum processo de relaxação intrabanda. Ele seria responsável pelo

⁶⁶ - Como discutiremos no próximo Capítulo, achamos estas como responsáveis pela recuperação completa da absorção em tempos de centenas de femtossegundos.

comportamento dos espectros correspondentes aos atrasos nos que o prova chega poucas dezenas de femtossegundos após da excitação. Mas para testar esta conclusão, devemos contrapor a mesma ante outros processos que poderiam também ser os responsáveis por aquele comportamento. Discutiremo-los seguidamente.

O principal problema, como já foi comentado, são as intensidades relativas (forças de oscilador) das transições ópticas envolvidas. Basicamente, o que deve acontecer é que a força de oscilador da transição B, seja comparável com a da primeira transição A, para que o efeito de relaxação se manifeste acima do buraco espectral gerado pela absorção de dois níveis desta última, e como se falou, é o que acontece se consideramos devidamente a mistura de todas as bandas de buracos [123].

Isto também está associado a que, nos resultados da simulação dão “bleachings” mais importantes na região espectral da excitação, em relação aos que aparecem nos dados experimentais. Isto é assim, fundamentalmente para os primeiros instantes após a excitação, quando aparecem os “deslocamentos” e se fazem notórios. A contribuição principal ao mesmo é o buraco gerado pela excitação da transição A. Esta é a maior discrepância que se tem entre a teoria e o experimento. As possibilidades que sugerimos para explicá-las são a aparição de absorções saturadas que contravertam este buraco. Se quiséssemos atribuí-las à interação biexcitônicas, precisaríamos valores de δE_b maiores que 50 meV, quando as nossas estimativas nos dizem que ele não pode ser maior do que 20 meV (o que seria muito pouco importante a temperatura ambiente, com $\Gamma = 20$ meV). Mas também podem existir outros processos de relaxação de regras de seleção pela excitação de portadores, que contribuiriam a diminuir o bleaching nessa região.

VI.5 - Processos Físicos de Relaxação.

Outro problema é saber qual é o mecanismo responsável desta relaxação intrabanda. A nossa idéia original foi atribuí-las a uma relaxação por fônons ópticos longitudinais entre as transições $1PF^{3/2}$ para a $1SD^{3/2}$, já que elas estão separadas por um valor muito próximo à energia deste fônon em CdTe “bulk”. Mas fazer que, na simulação numérica, a contribuição dessa relaxação fosse a dominante, não foi possível para os jogos de parâmetros aceitáveis que tínhamos disponíveis (compatibilidade com os ajustes

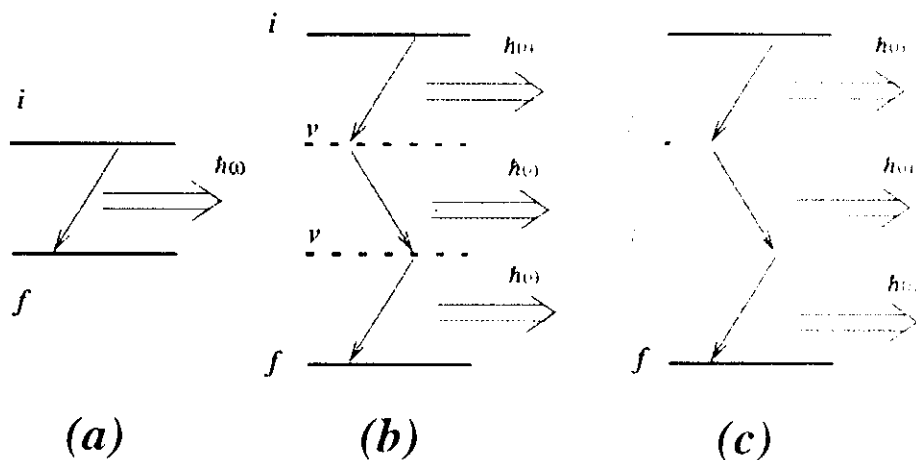


Figura VI.5 - Relaxação por fônons ópticos entre estados discretos. (a) Para que um portador relaxe desde um estado inicial i para um estado final f , emitindo um fônon óptico, precisa que a diferença de energias esteja próxima da energia do fônon óptico: $\hbar\omega$ (a diferença pode ser compensada por fônons acústicos). (b) Para estados mais distantes precisa-se de um processo multifônon. Mas a diferença de energias deve estar próxima a um múltiplo inteiro de $\hbar\omega$. A probabilidade de emissão é muito menor, e o processo pode-se ver como a interação com fônons e estados intermediários virtuais v . (c) No caso que nas posições intermédias existam estados reais l , a probabilidade de emissão aumentará consideravelmente. Este é o caso em PQs nos têm muitos estados localizados de armadilhas.

de absorção linear). Além disso, como foi discutido no Capítulo III, a separação entre eles dependeria da inclusão da mistura de estados de buracos com a banda de split-off, o que não está incluído no cálculo da Figura VI.4.

No cálculo da dinâmica do sistema, quem leva um papel preponderante nesta relaxação, são aqueles mecanismos intrabanda originados na excitação na transição B, ou seja, do estado $2SD^{V2}$ para o $1PI^{V2}$ e o $1SD^{V2}$. Mas também os tempos destas relaxações devem ser importantes: $\tau_{ij} \sim 20$ fs. Estes tempos são surpreendentemente pequenos. Indicar os mesmos como responsabilidade da relaxação por fônons, sejam eles acústicos ou ópticos, exigiria um processo multifônon, pela separação energética entre os níveis. Usualmente supõe-se que estes processos que envolvem várias partículas, não poderiam dar lugar a tempos de relaxação tão curtos, e isso é denominado “phonon bottleneck” [153], mas vários autores acreditam que estes processos podem ainda ser importantes [74]. Além disso, muito pouco é conhecido sobre fônons em PQs pelo que ainda não temos uma resposta clara para isto. Este tema, e o confinamento dos mesmos em PQ, é

uma área na que se está pesquisando muito [132 - 135] e na que se têm resultados contraditórios [24, 26, 27]. Na Seção IV.3 discutimos o ponto.

As amostras que estudamos aqui têm apresentado fortes efeitos de confinamento nos espectros de fônons [25], pelo que os mesmos, conjuntamente com os resultados de relaxação intrabanda aqui apresentados, podem ser uma prova conclusiva em quanto a importância que os processos que envolvem fônons têm nestes materiais. Aliás, a observação de fônons ópticos de superfície neste PQs sugere que o PQ não é perfeitamente esférico ou que estados localizados estão interagindo muito fortemente com estes fônons [24]. Este segundo ponto é altamente provável nesta amostra 1G, já que, como se mencionou no Capítulo II e estudamos melhor no Capítulo próximo, eles têm muitos estados de armadilhas. A dinâmica dos portadores está fortemente influenciada por estas armadilhas. A existência de estes estados, em grande quantidade, pode permitir um processo de relaxação multi-fônon entre os estados $1PF^{3/2}$ e $1SD^{3/2}$, por exemplo, no que os portadores vão decaindo sequencialmente por emissão de fônons, perdendo a energia em excesso (não por emissão de vários fônons simultaneamente, senão em forma sequencial). Este é outro processo de relaxação altamente provável, se existissem as armadilhas nas posições energéticas corretas (Ver Figura VI.5).

Outro possível mecanismo de relaxação proposto, é a emissão de radiação infravermelho. Não temos estimativas de quais poderiam ser os tempos devidos a ele nestes processos, porém observamos que temos estados com as duas paridades ($2SD^{3/2}$ e $1PF^{3/2}$) necessárias para as regras de seleção para transições intrabanda [10].

VI.6 - Comparação com outros efeitos.

Apesar de que nós achamos que a relaxação intrabanda é o mecanismo responsável por estes “deslocamentos” [159], tentamos interpretar os dados através de outros modelos, mas nenhum deu melhores resultados que o modelo anterior. Por falta de espaço não entraremos em detalhes, mas, mencionaremos brevemente alguns deles.

Por exemplo, em espectros de transmissão diferencial em amostras de PQs de CdSe em vidros, Peyghambarian et al. [129] observam “deslocamentos” similares. Se

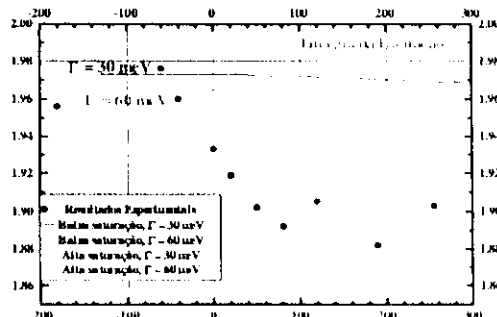
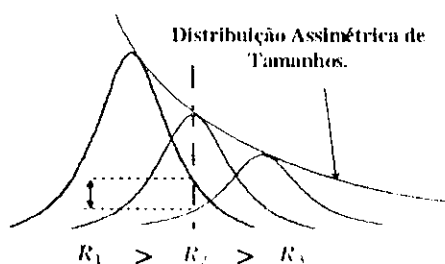


Figura VI.6 - Distribuição assimétrica de tamanhos e influência na posição do pico do buraco espectral. No diagrama representa-se como buracos similares, mas assimetricamente distribuídos, podem contribuir a gerar um deslocamento no "Spectral Hole Burning". Supondo que a mesma fração de uma e outra espécie é excitada, por ter mais daquele com maior raio, o buraco total teria o pico deslocado para o lado em que se tem um maior número de PQs. Na prática, os deslocamentos observados experimentalmente para os dados das Figuras VI.1a, VI.2a e VI.3a são muito maiores que os que se obtém mesmo para altas potências de excitação, nas que o fenômeno está mais acentuado.

bem eles não estudam a dependência temporal dos mesmos, assumem que estão devido à saturação do "bleaching". Explicamos este efeito seguidamente, com a ajuda da Figura VI.6.

À medida que as transições ressonantes vão ficando saturadas, as que são excitadas nas caudas da forma de linha homogênea, vão ficando mais importantes. Se a excitação não está centrada na distribuição de tamanhos, existiria uma assimetria na mesma. Por exemplo, a excitação pega ressonantemente um raio $R_1 > R$, onde R é o raio médio da distribuição. O fato de ter mais nanocristais de tamanho, por exemplo, $R_1 > R_2$ que vão ser excitados em energias por em cima do centro da ressonância dos que são excitados por embaixo ($R_3 < R_2$) poderia gerar este tipo de "deslocamentos".

Esta saturação, se dá quando a potência da excitação é maior que a do experimento. Se bem ajuda a diminuir a importância da excitação no tamanho A, no nosso caso não conseguimos justificar quantitativamente "deslocamentos" tão grandes, e as dependências temporais, não são como as desejadas. Efetivamente, na Figura VI.6 comparam-se a posição do pico dos buracos espectrais dos resultados experimentais (assumindo que eles formam um só buraco espectral, a largura e posição deste pico é

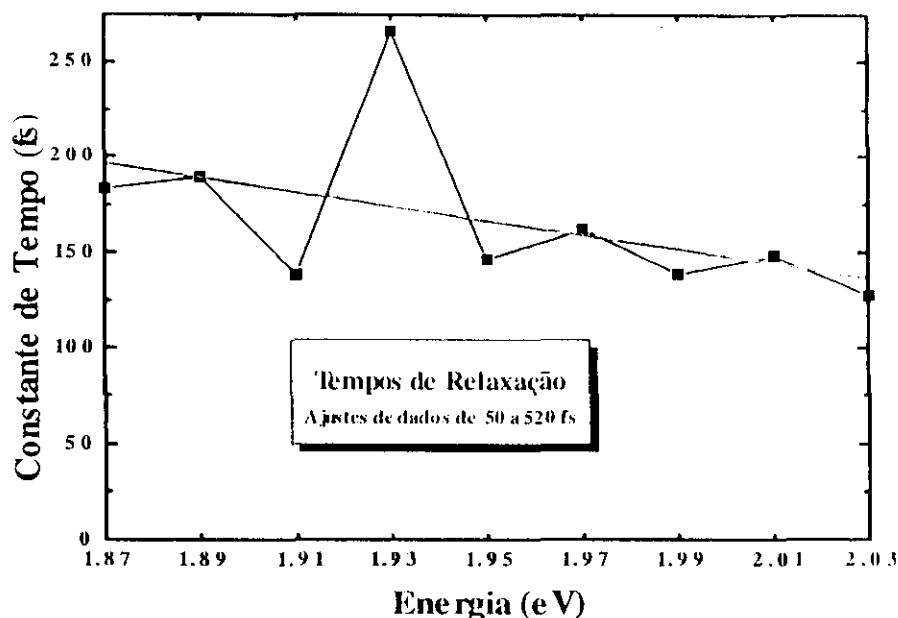


Figura VI.7 - Constantes de Tempo de Relaxação (Captura por Estados de Armadilhas), ajustando decaimentos exponenciais para diferentes regiões energéticas dos dados das Figuras VI.1a, VI.2a e VI.3a.

determinado através de ajustes simples dos mesmos) com simulações deste efeito. Estas são feitas mediante o uso da Equação III.11, para dois alargamentos homogêneos e duas potências de excitação, incluindo só excitação numa transição (Λ), e processos de captura por armadilhas. Se bem, se tem deslocamentos, mesmo para alargamentos homogêneos muito maiores que os correspondentes a nossas amostras, estes são muito menores que o deslocamento em questão. Porém este tipo de efeitos só pode observar-se experimentalmente no caso que se excite uma única transição, como se verá em breve.

Por outro lado Puls et al. [161], em medidas de Fotoluminescência resolvida no tempo (eles trabalham em escalas de tempos bem diferentes às nossas) justificam “deslocamentos” similares como o que chamaríamos de *relaxações diferenciais* dos PQs. Isto é dependência dos tempos de relaxação com o tamanho dos PQs (raio R ou energia de ressonância, que é o mesmo). No nosso caso, os tempos que poderiam gerar “deslocamentos” similares, seriam os tempos de transições para estados de armadilhas,

incluídos no modelo, que originam, o decaimento da absorção, como se mostra na Figura VI.3.

Para estudar esta possibilidade ajustamos exponenciais dos decaimentos em diferentes regiões de energia dos dados experimentais das Figuras VI.1a, VI.2a e VI.3a. Lembremos que as medidas da EDTRT não são boas para extrair tempos porque os poucos pontos (um por espectro) nos dão dados com muitos erros, e precisaríamos de muitos espectros, o que faz a medida lenta e incompatível com o nível de ruído do sistema (ver Capítulo V). Mas, assumindo que isso não é assim, e despreziando o erro do método, aparece uma dependência na constante de tempo. A mesma aumenta ligeiramente para menores energias (que corresponde a PQ maiores). Esta dependência não é compatível com as medidas mais exatas de constantes de tempos, como se descrevem no próximo Capítulo, mas poderiam justificar os “deslocamentos”. Porém, com essas dependências precisam-se de alargamentos de até $\Gamma = 240$ meV para dar “deslocamentos” que sejam apenas a metade dos experimentais, e ainda assim o comportamento geral dos espectros é bem diferente. Para um comportamento similar precisam-se dependências muito fortes: os tempos devem mudar com os tamanhos em até três ordens de magnitude em poucos amstrongs (de ~ 1 ps até 1 fs).

VI.7 - “Dinâmica” do Confinamento Dielétrico.

Outro efeito estudado, mais interessante que os anteriores, e por isso descrevemo-lo com mais detalhe, é incluir efeitos do Confinamento Dielétrico, para ver se ele pode ser importante no estudo da dinâmica da excitação óptica dos PQs.

O Confinamento Dielétrico aparece em sistemas denominados *opticamente compostos*, os que estão formados por misturas de diferentes meios com propriedades ópticas diferentes (por exemplo diferente índice de refração), como é o caso dos VDS. No caso de Poços Quânticos em heteroestruturas, o Confinamento Dielétrico pode aparecer simplesmente gerando uma guia de onda para os campos ópticos da luz, que se propagam ao longo do Poço Quântico.

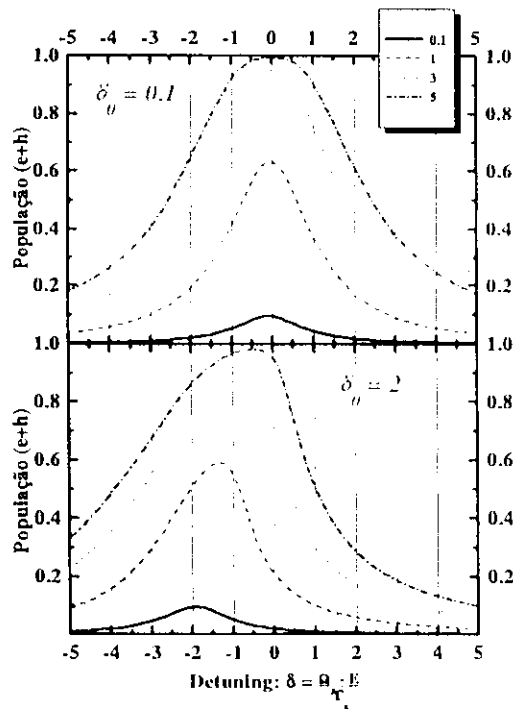


Figura VI.8 - Estudo da “Dinâmica” do Confinamento Dielétrico. As curvas apresentam as populações (buracos espectrais) em função do *detuning* (afastamento desde a ressonância) da excitação para dois casos com diferentes parâmetros δ_0 e para diferentes energias ou atrasos (ver texto).

Para a geometria e dimensões correspondentes aos VDS, o efeito é totalmente diferente. Está baseado no *fator de forma* que dá o campo no interior de um PQ de constante dielétrica ϵ_1 em função do campo que existiria na matriz, de diferente constante dielétrica ϵ_2 . A definição de uma constante efetiva do material composto não é de simples solução e têm trabalhos recentes na área [162 - 165]. No caso que a relação de preenchimento p de um dos materiais no outro seja pequena, como é o caso dos vidros com PQs, pode-se escrever uma equação linear em p , mas não linear nas constante dielétricas. Se os PQs apresentam não linearidades ópticas, o Confinamento Dielétrico introduz uma não linearidade mais [10].

Chemla e Miller [23, 41] propuseram-no como possível mecanismo de biestabilidade óptica, a pesar de que Ricard et al. [40], fazendo algumas correções nos fatores e parâmetros, não acharam tal biestabilidade. Porém, o Confinamento Dielétrico

pode alterar a forma de linha de absorção de um PQ [23, 33, 40, 41], por isso nós estudamos a “dinâmica” deste processo ⁶⁷.

Assumimos um sistema de dois níveis como é usual nestes trabalhos, não consideramos nenhum processo de relaxação, já que só queremos estudar o processo de excitação do PQ. Na Figura VI.8 se apresentam alguns resultados, que serão descritos qualitativamente, em função de quantidades adimensionadas. Mostra-se a forma do buraco espectral: populações dos níveis em função do “detuning” (medido a partir da energia da excitação) normalizado com respeito ao alargamento homogêneo. Não está considerado o alargamento adicional que introduziria o prova nestas curvas, pelo que a mesma não seria exatamente a forma do “bleaching” que se veria num experimento de excitação e prova. O parâmetro δ_0 está associado com a força da ressonância (ou seja, elemento de matriz da transição). O que muda de uma curva para outra é a energia de excitação total absorvida pela transição. Isto pode ser interpretado como intensidade crescentes deste pulso, ou maiores atrasos entre excitação e prova.

As curvas mais elevadas, nas que a ressonância não é muito forte, e portanto o efeito é fraco, aparecem similares à absorção lorentziana usual. Fica em evidência a saturação da linha à medida que as populações de elétrons e buracos vão se fazendo iguais. As curvas de embaixo, para uma ressonância excessivamente forte, mostram que é possível ter um “deslocamento” dos buracos devido às diferentes curvas, e como ele evoluiria no tempo. O buraco estaria deslocado para o infravermelho, mas a sua evolução posterior iria em direção à ressonância (no sentido contrario do efeito que aparece nos dados experimentais para o nosso caso da Figuras VI.1a, VI.2a e VI.3a).

Apesar de que o comportamento não é parecido com aquele ⁶⁸, se ele é aplicável ou não, dependeria muito da força da ressonância. Temos novamente um problema similar ao antes discutido, só que agora o que importa é o valor absoluto da mesma, e não

⁶⁷ - Neste contexto, entendemos pela “dinâmica” do Confinamento Dielétrico, como o mesmo se reflete na dinâmica do processo de absorção da luz, na presença de pulsos laser. O efeito do estabelecimento do valor do campo eletromagnético no interior do PQ, não é necessariamente instantâneo. Mas a dinâmica do mesmo é um processo complicado de muitos corpos no que não discutiremos aqui. Os resultados que apresentamos estão sujeitos aos mesmos, mas, como não há uma resposta clara sobre isto é um tema aberto que faz os resultados mais interessantes ainda. Não discutiremos aqui sobre essa temática.

⁶⁸ - Resultado que dependeria da verdadeira dinâmica do estabelecimento do campo, que não estudamos aqui.

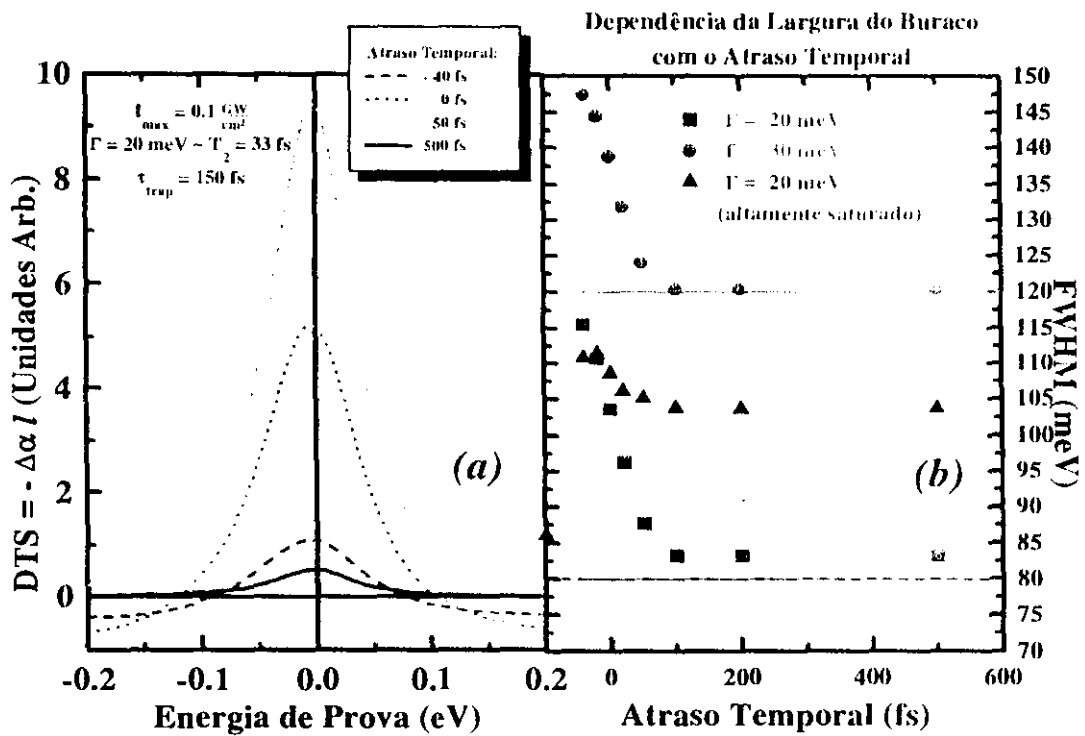


Figura VI.9 - (a) Evolução da forma de linha de um buraco na Espectroscopia Diferencial de Transmissão para diferentes valores do atraso entre os pulsos de excitação e prova. (b) Evolução do alargamento do buraco espectral ($FWHM_{DTS}$). $\Gamma = (T_2)^{-1}$ no qual T_2 é o tempo transversal. As linhas horizontais correspondem a 4Γ (para $\Gamma = 20 \text{ meV}$ e 30 meV), que é aproximadamente a predição do modelo de equações de taxas para estas larguras.

os valores relativos entre diferentes transições. Nós temos incertezas neste valor (ver próximo Capítulo), as quais basicamente se originam no desconhecimento que temos do volume total do material semiconductor no vidro. Nossas estimativas fazem que o caso de $\delta_0 = 0.1$, seja mais adequado para nós, se bem um ordem de magnitude da incerteza nele (dentro do que pode ser esperável) faria o efeito importante. Não tendo mais informação sobre o tema não entraremos em maior detalhe.

VI.8 - Inclusão de Efeitos Coerentes.

E finalmente, ao estudar a dinâmica do sistema com as equações de taxa, desprezamos efeitos de coerência em razão de não ter presentes os elementos não diagonais do operador matriz densidade. Esta aproximação é válida (pelo menos para um sistema de dois níveis) quando os tempos de coerência de cada nível são muito menores

do que a largura temporal dos pulsos envolvidos na interação [7]. Nós estamos no limite desta aproximação, e para a sua validade, precisaríamos de grandes alargamentos homogêneos.

Os efeitos de coerência podem ser muito importantes para saber o que acontece durante os tempos em que a excitação e o prova atingem simultaneamente a amostra; ou, quando este último chega antes que a excitação [166]. É nesses momentos (Figura VI.1) que temos as maiores discrepâncias entre o experimento e a simulação em base às equações de taxa. Na procura de efeitos que justifiquem essas diferenças começamos o estudo dos efeitos de coerência.

Fazendo uma extensão do tratamento de um sistema de dois níveis [166] aplicamos o mesmo ao estudo das formas de linhas da absorção dos pontos quânticos. Em geral se verificam os mesmos comportamentos que o tratamento simples das equações de taxas anteriores verificava. Mas achamos pequenas diferenças que comentaremos brevemente.

Na Figura VI.9a representa-se a evolução da forma de linha incluindo-se os alargamentos homogêneos (o qual aparece como o tempo de relaxação das componentes não diagonais da matriz densidade) e inhomogêneo, pela distribuição de tamanhos dos PQs. Se bem para atrasos positivos (pulso de prova atinge a amostra após a excitação) o comportamento e os alargamentos totais dos buracos aproximam-se aos preditos pelos modelos anteriores, incluindo a coerência obtemos dependência destes alargamentos com o atraso, *o que não tínhamos obtido com o nosso modelo de equações de taxa.*

Naquele caso, se bem não foi comentado anteriormente, chamou a nossa atenção, como os resultados ficavam mais parecidos com os experimentais quando os alargamentos homogêneos usados para a excitação e para o prova eram diferentes, o que não tem muito sentido físico, naquela aproximação; ou se considerávamos uma dependência do alargamento com o atraso entre os pulsos. Assumimos que poderia se tratar de algum efeito coerente que aqui aparece claramente.

Mas também encontramos, para atrasos negativos, regiões espectrais do sinal de DTS, onde o mesmo é negativo. Isto quer dizer que, apesar de que a configuração experimental use polarizações cruzadas da excitação e do prova (para minimizar os

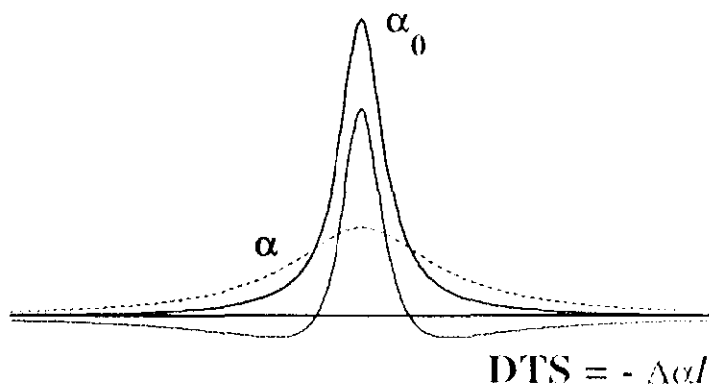


Figura VI.10 - Descrição da Absorção Induzida que produz o aumento do alargamento homogêneo em uma lorentziana.

artefatos coerentes [166]) podemos ter uma influência importante da coerência quando os pulsos de excitação e prova coincidem (e principalmente quando o pulso de prova chega na amostra antes que o pulso de excitação). Lembremos novamente que é para estes tempos que as nossas predições teóricas anteriores apresentam as maiores discrepâncias com respeito às medidas experimentais.

É interessante aqui observar que estas absorções induzidas estão originadas no aumento dos alargamentos homogêneos anteriores, como descrito qualitativamente na Figura VI.10. Como no caso dos deslocamentos estudados na Seção V.3, o aumento do alargamento homogêneo da transição também produz absorções induzidas. Aqui, apareceram duas regiões do sinal de DTS negativo, uma para maiores energias e outra para menores do centro da transição.

Finalmente compararemos estes resultados com medidas de Espectroscopia Diferencial de Transmissão realizadas em amostras de Segunda Geração. Neste caso, com diferença do caso anterior, estamos excitando na cauda da absorção, pelo que temos certeza que estamos excitando uma transição só. Alguns destes resultados se apresentam na Figura VI.11. Consistem de Bandas Largas de Absorção Induzida, que permanecem durante mais tempo que os “bleachings” estudados anteriormente.

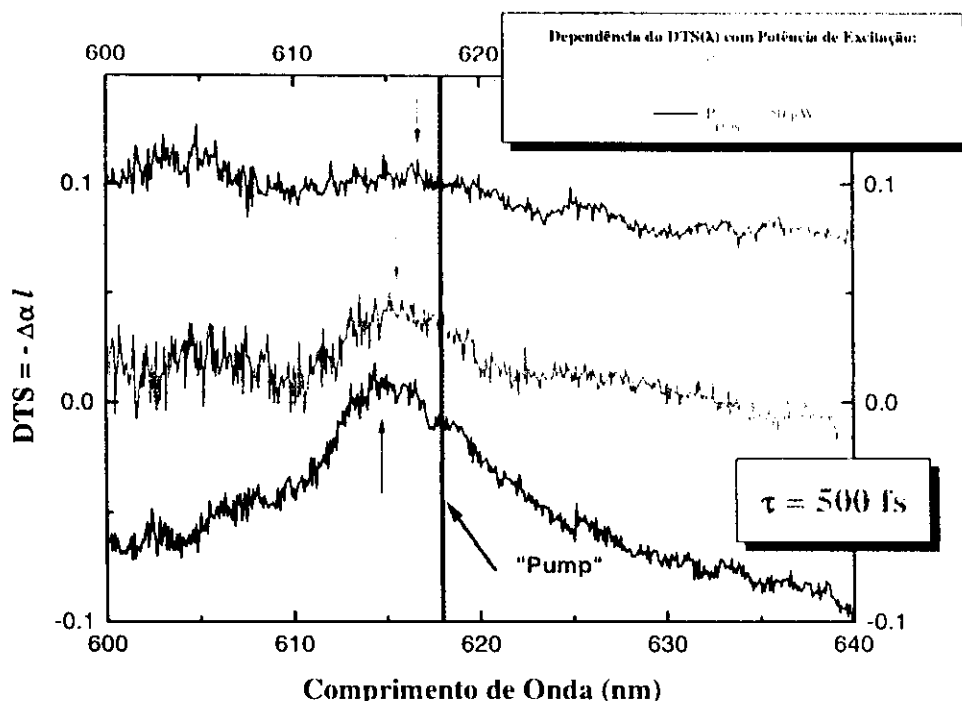


Figura VI.11 - Medidas de Espectroscopia Diferencial de Transmissão para amostras de Segunda Geração. Mostram-se espectros para um atraso entre excitação e prova de 500 fs para várias potências de excitação. Neste caso, a diferença com o sinal para a amostra 1G, as mudanças na absorção ainda são notórias. Elas consistem basicamente de Bandas largas de Absorção Induzida nas que aparecem algumas estruturas, as que não duram tanto como as absorções induzidas.

A discussão em detalhe da origem destas Bandas se faz no próximo Capítulo, mas elas poderiam estar geradas tanto em deslocamentos como os mencionados no Capítulo V, ou alargamentos como os aqui descritos (ou ambos simultaneamente). As diferenças importantes são que aqui as absorções induzidas aparecem como bandas largas e importantes no sinal total. Também aparecem durante tempos bem maiores às anteriores (a Figura é para um atraso do prova com respeito da excitação de 500 fs, mas estudaremos no Capítulo próximo estes tempos com detalhe), pelo que as mudanças que as produzem tem estas durações e não tem relação com os efeitos coerentes de presença simultânea de excitação e prova na amostra. De qualquer forma a origem pode estar associada também a aumento de alargamento homogêneos, agora verdadeiros produzidos na amostra quando ela é excitada.

Nessa Figura, também podemos ver que em cima destas bandas aparecem estruturas, basicamente um buraco, perto da Energia de Excitação. Não é simples

entender a forma deste buraco em razão de não conhecer qual é o seu patamar. Com isto queremos dizer, qual é a contribuição do buraco (“bleaching”) e qual da Absorção Induzida. Mas pode-se ver que o pico do mesmo, neste caso desloca-se para altas energias. Como estamos excitando na borda da absorção por embaixo do primeiro pico, o deslocamento dá-se na direção do mesmo. Estes deslocamentos, agora sim, podem-se entender em base à saturação assimétrica da Figura VI.6, já que quantitativamente estão próximos daqueles. O mesmo efeito pode-se obter dos cálculos coerentes, estudando a posição do pico da Figura VI.9a. A largura deste buraco também tem uma dependência com a potência de excitação, em concordância com o resultado da Figura VI.9b.

VI.9 - Resumo.

Em conclusão, os resultados de EDTRT para amostras de primeira Geração (1G) apresentam um “deslocamento” para o infravermelho que nós interpretamos como uma relaxação ultra-rápida intrabanda, basicamente de buracos, entre os níveis discretos no PQ. Modelamos esta interpretação escrevendo e resolvendo as equações de taxa do sistema, e comparamos o mesmo com outras possíveis interpretações. Em geral, dito modelo é o que melhor descreve os resultados experimentais se bem existem algumas diferenças e incertezas nos parâmetros. Para isso usamos estimativas teóricas da Estrutura Eletrônica e dados obtidos de ajustes dos espectros de absorção linear. As diferenças, que ficam quase no nível de ruído das medidas experimentais, podem dever-se a efeitos coerentes, pelo que estudamos detalhadamente os mesmos. Com ele recuperamos alguns resultados que o próprio modelo de equações de taxa já tinha sugerido. E inclusive as tendências descritas pelo mesmo são verificadas por medidas em amostras de Segunda Geração (2G). Estas medidas tem um comportamento totalmente diferente que serão estudadas no Capítulo seguinte.

Além disso, estudamos a “Dinâmica” do Confinamento Dielétrico, porém mais uma vez, as nossas estimativas dos parâmetros envolvidos no mesmo, dariam que estes “deslocamentos” seriam muito pequenos, e também que não poderiam ser só eles os responsáveis dos resultados experimentais.

Em conclusão a relaxação ultra-rápida entre os estados discretos dos PQs, gerados dentro de uma mesma banda, o que denominamos relaxação intrabanda ⁶⁹, é a melhor interpretação para estes deslocamentos. Em quanto ao processo físico que permite esta perda de energia tão rápida (constantes de tempo da ordem de 20 fs), não temos uma resposta definitiva, mas a relaxação por fônons ópticos (tanto longitudinais como de superfície) assistida por estados localizados ou de armadilhas, é a explicação mais admissível. Certamente o fato das armadilhas dominar a dinâmica desta amostra 1G, como se estuda no Capítulo seguinte, é mais um argumento para suportar esta afirmação.

⁶⁹ - Apesar que em PQ não temos bandas de energia senão estados discretos gerados a partir das mesmas.

Capítulo VII:

Medida Direta dos Tempos de Decaimento da Absorção.

VII.1 - Motivação.

Como se comentou no Capítulo V, a EDTRT é muito adequada para darmos uma idéia de quais são os processos envolvidos na dinâmica do sistema. Como fica claro do Capítulo anterior, não é sempre fácil interpretar os dados. Ainda mais, como método de medida, se queremos ter um melhor conhecimento dos tempos envolvidos nos processos, a dificuldade de ter que tirar muitos espectros fariam o método inviável. Para isso, é melhor utilizar a configuração de um experimento mais simples de excitação e prova. Apresentamos então aqui, resultados do uso desta configuração com melhor resolução temporal. Neste caso, em lugar de usar o pulso de prova como fonte de luz “branca”,

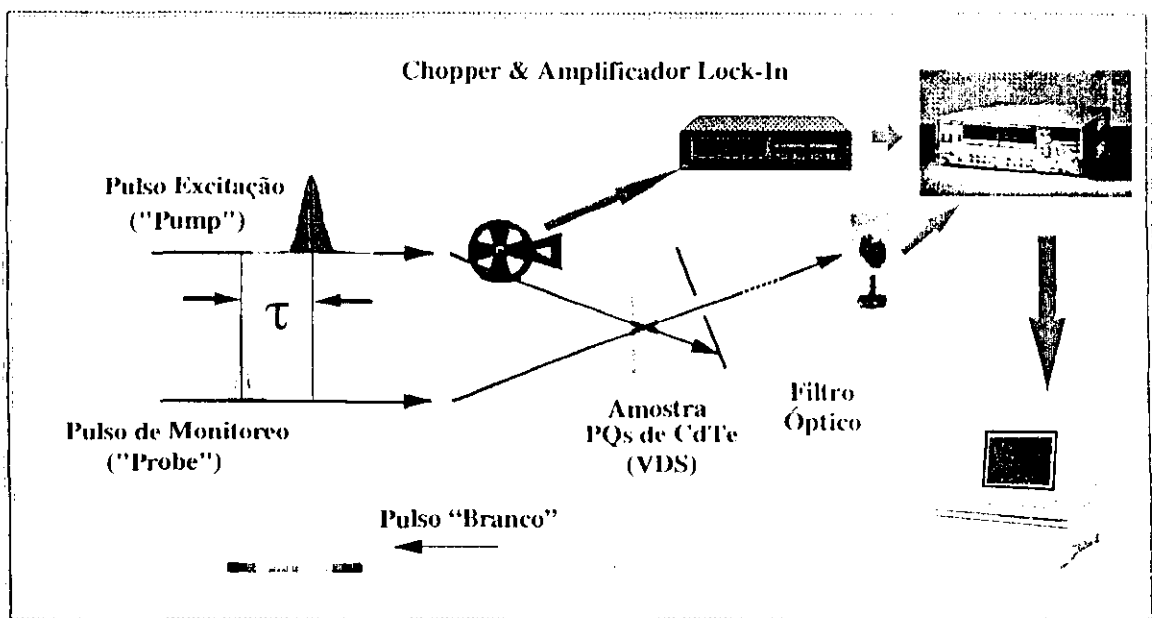


Figura VII.1 - Montagem Experimental usado para a aquisição do sinal de Transmissão Diferencial em função do atraso temporal entre o pulso de prova e o de excitação. O microcomputador controla uma etapa retardadora do pulso de excitação e após deixar estabilizar o sinal lê a mesma no Amplificador Lock-In.

podemos provar só em alguns comprimentos de onda, filtrando espectralmente aquele mesmo pulso de prova. Isto permite uma medida direta e mais precisa dos tempos de relaxação que chamamos *tempos de decaimento ou resposta da absorção dos PQs*.

A montagem experimental para este caso é uma extensão do descrito na Figura V.2, que repetimos aqui na Figura VII.1. Salvo leves variantes, é o método de aquisição de todos os dados discutidos neste Capítulo. A idéia básica é tentar pegar uma região espectral do sinal de DTS. Uma vez que se desloca o motor de passo de uma linha de atraso (aumentando o atraso temporal entre os pulsos de excitação e prova) o detector pega o sinal de prova, depois de passar pela amostra (e o filtro e algum outro elemento acondicionador do sinal como os apresentados na Figura VII.2). Colocando o "chopper" no caminho da excitação, o Amplificador Lock-In medirá aquela parte do sinal que tenha a mesma frequência que a excitação. Isto é uma medida direta da DTS, a menos de um fator de normalização (Ver Figura VII.3). Este dado tirado pelo Amplificador é armazenado no PC, quem também controla o movimento do motor de passo.

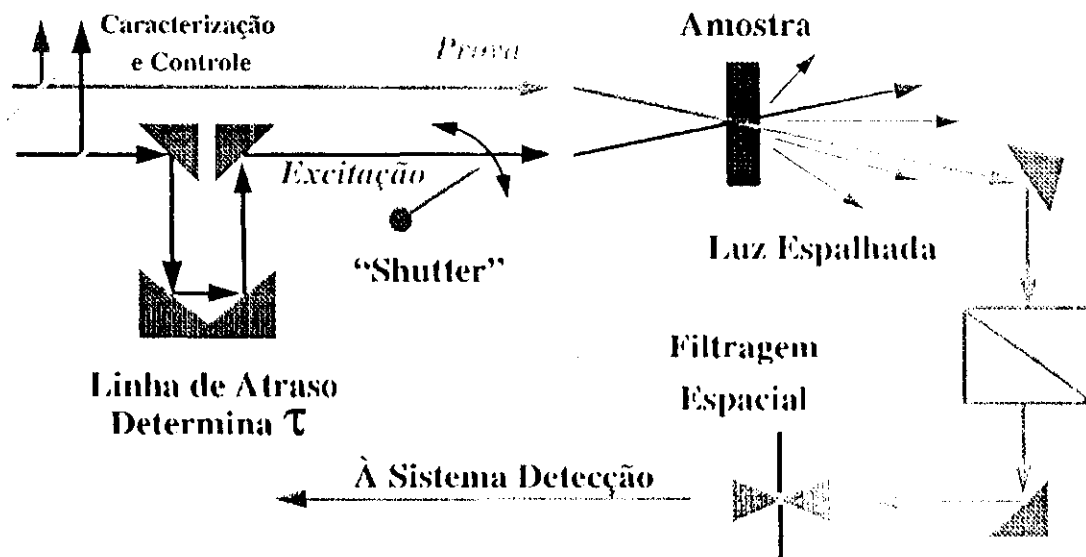
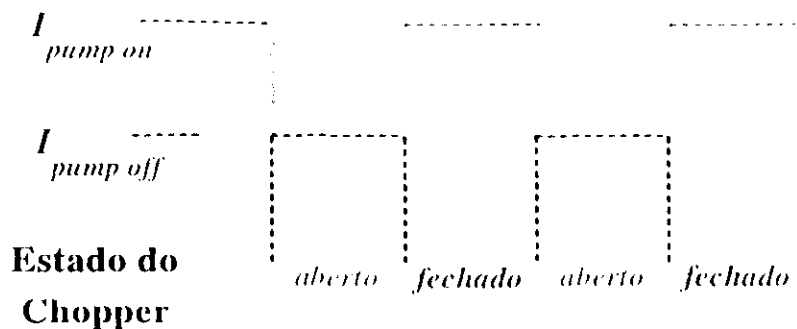


Figura VII.2 - Detalhe da Montagem Experimental. Várias configurações foram testadas para diminuir o nível de ruído do sistema na detecção do sinal. Na figura um polarizador (ajustado para deixar passar só o prova, que está polarizado ortogonalmente com a excitação) e uma filtragem espacial são colocados no braço do prova após da amostra para eliminar a luz espalhada pela mesma. Também um par de "beam-splitters" permite estudar as variações de intensidade que atingem a amostra e subtrair as mesmas da sinal final.

VII.2 - Analise dos Dados Experimentais.

Descrevemos nesta seção o método utilizado no analise das medidas experimentais de excitação e prova. O objetivo do mesmo é obter um conhecimento empírico direto, a partir das mesmas, para assim ter uma idéia do comportamento geral que elas apresentam com os diferentes parâmetros em jogo. Estudando os resultados deste analise, tiraremos as conclusões e também tentaremos aplicar os nossos conhecimentos às discussões e modelos desenvolvidos no Capítulo IV. Desta forma, com o nosso conhecimento teórico dos PQs, procuraremos explicar quais são os processos físicos que geram aqueles sinais.



Quando o chopper está no braço do pulso de prova:

$$\begin{aligned} \text{aberto: } I_{\text{pump on}} &\longrightarrow I_{\text{pump off}} \\ \text{fechado: } I_{\text{pump off}} &\longrightarrow 0 \end{aligned}$$

Figura VII.3 - Sinal detectado pelo chopper com o motor de passo em uma posição fixa, e no caso de ter “bleaching” da absorção da amostra (em presença da excitação a transmissão diminui). O Lock-In detectará o sinal em fase com o chopper, e que tem amplitude proporcional a $I_{\text{pump on}} - I_{\text{pump off}}$. A constante de proporcionalidade (se o detector tem uma resposta linear e a intensidade incidente se mantém constante) a obtemos, da sinal detectada pelo Lock-In, com o chopper no braço do prova, e fazendo a divisão entre as duas teríamos diretamente o DTS como definido na Equação V.1.

VII.2.a - A Origem do Ruído.

Na Figura VII.4 apresentamos um sinal de excitação e prova típico para amostras de vidros borosilicatos dopados com PQs de CdTe. Estas sinais são muito ruidosos devido a duas causas principais. Primeiramente, as condições de fabricação das amostras dependem da baixa concentração dos elementos que formaram os nanocristais semicondutores [54]. Por este fato, a densidade final de PQs no vidro, e o fator p serão muito pequenos. Estimamos que esta última quantidade é menor ou da ordem de 0.1 %. Isto deixa-nos com muito pouca absorção (coeficiente de absorção α pequeno), e portanto $DTS = -\Delta\alpha l$ também será muito pequeno e difícil de medir.

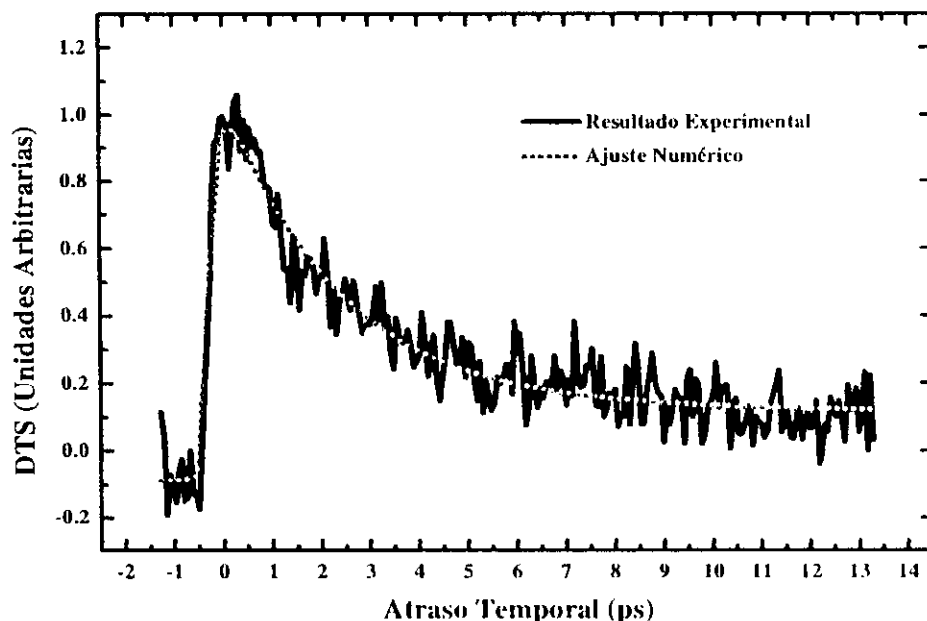
A segunda causa, sendo a importância dela incrementada pela anterior, é que os processos de geração e acondicionamento de pulsos curtos têm muitas instabilidades que fazem a intensidade dos lasers mudar seu valor estatisticamente no tempo. Tentamos resolver isto aumentando o tempo de integração dos filtros (pré e pós) do Amplificador

Lock-In (tempos típicos de 1 ou 3 segundos). Fazendo isto, aumentamos o tempo de duração de cada barrido para vários minutos, já que para cada atraso entre os pulsos de excitação e prova, para o sinal ser detectado corretamente, ele deve estabilizar-se. Isto deixa a medida mais vulnerável a outro tipo de instabilidades de longo tempo do sistema.

Portanto, deve-se trabalhar muito para eliminar este segundo, atingindo um compromisso entre os dois tipos de ruídos. Outros tipos de estabilização são também possíveis, como tomar sinais de referência como testemunhas do ruído (Ver Figura VII.2) e introduzindo-os no Amplificador Lock-In, subtrair o ruído do sinal original. Mas nem sempre estas testemunhas são simples de se obter, já que neste caso, tanto a amplitude do pulso de excitação, como do bombeio mudam no tempo, e as mudanças de um e outro, se bem correlacionadas, não se relacionam em formas simples, visto que o pulso de prova obtém-se do de bombeio pôr meio de efeitos ópticos não lineares.

VII.2.b - Descrição do Sinal.

Como podemos ver a partir da Figura VII.4, o sinal tem um aumento súbito



Figura

VII.4 - Sinal típica obtida experimentalmente para o decaimento ultra-rápido da absorção por meio de um experimento de excitação e prova.

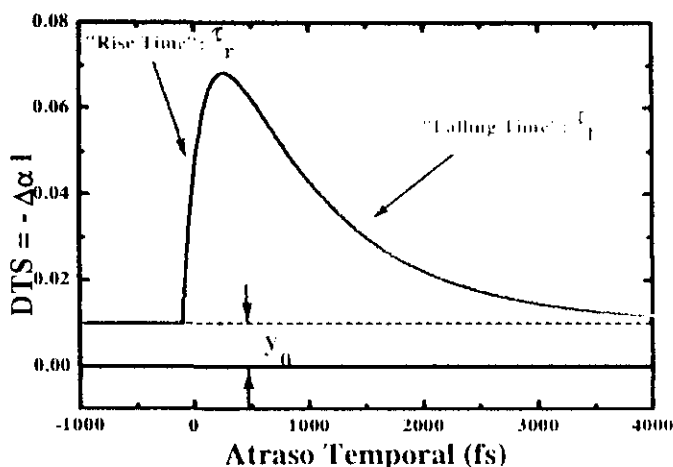


Figura VII.5 - Função pulso (ou resposta ao pulso) usada no estudo de transientes elétricos. A mesma é construída fenomenologicamente por meio de dois exponenciais com constantes de tempo: τ_r para o tempo de subida do sinal ou “rise time”, e τ_f para o decaimento, ou “falling time”.

quando os pulsos de excitação e prova alcançam a amostra simultaneamente, e depois diminui lentamente. A absorção da amostra recupera-se no tempo.

O comportamento não é sempre o mesmo. Em alguns casos o sinal decai rapidamente para zero. Em outros casos, como se verá depois, temos observado um primeiro decaimento muito rápido da mesma, que acontece em tempos menores de 5 ps. Quando este decaimento muito rápido desaparece, fica um patamar de sinal que decai em tempos, ainda muito menores. Isto quer dizer que se quiséssemos modelar estes dados, precisaríamos envolver pelo menos duas constantes de tempo, uma em ordem de tempos de picossegundos (ou menores) e outra em tempos maiores para o decaimento mais lento (dezenas de picossegundos).

Então, para ter o melhor conhecimento *a priori* dos processos dinâmicos responsáveis por aqueles decaimentos ultra-rápidos faremos uma série de ajustes dos sinais medidos, tendo presente a descrição que obtemos deste primeiro análise qualitativo das mesmas.

VII.2.c - Função de Ajuste.

Quando se tem só uma constante de tempo uma possível forma de fazer o ajuste seria por meio de uma função *pulso* do estudo de transientes elétricos (ver Figura VII.5) e que já foi usada no estudo da dinâmica de PQs [138]. Porém nos empregaremos uma função mais adequada para os sinais observados, construída fenomenologicamente, mas levando em conta a discussão do Capítulo IV. Obviamente que não é a única possível, mas será muito útil, por enquanto, já que nos permitirá separar no tempo as diferentes características do nosso sinal. Esta função, representada na Figura VII.6 é descrita por:

$$DTS(\tau) = y_0 + A_0 \times \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\tau - t_0}{\tau_r} \right) \right) - 2 \times A_1 \times \theta(\tau - t_1) \times \left(1 - e^{-\frac{\tau - t_1}{\tau_1}} \right) - \\ - 2 \times A_2 \times \theta(\tau - t_2) \times \left(1 - e^{-\frac{\tau - t_2}{\tau_2}} \right) \quad (\text{VII.57})$$

Nesta equação temos que:

- $DTS(\tau)$ representa o sinal medida e τ é o atraso entre o pulso de excitação e o de prova.
- y_0 é o valor que tem o sinal para atrasos temporais muito negativos. No nosso caso representaria, por exemplo, a luz espalhada pela amostra do pulso de excitação⁷⁰. O mesmo não depende do atraso entre os pulsos.

Depois seguem três termos, cada um destinado a descrever o sinal *principalmente* (mas não totalmente) em diferentes regiões temporais. O primeiro termo descreve o crescimento do sinal nos tempos perto do atraso “zero”, ou seja, pulsos de excitação e prova atingindo a amostra simultaneamente. A forma do mesmo é a função erro:

$$\operatorname{erf}(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^t e^{-t^2} dt \quad (\text{VII.58})$$

que verifica $\operatorname{erf}(-\infty) = -1$ e $\operatorname{erf}(+\infty) = +1$.

⁷⁰ - Em geral nós usamos a configuração de polarizações cruzadas entre os pulsos de excitação e prova. Isto, além de diminuir o artefato coerente mencionado anteriormente, permite-nos eliminar a luz da excitação, espalhada pela amostra e que atinge o detector. A mesma estará choppeada e criará um sinal constante no Lock-In. Para isso, como aparece na Figura e só pôr um polarizados no caminho entre a amostra e o detector. Às vezes ela é tão intensa que precisamos usar filtragens espaciais e mesmo assim fica um pouco dela. Lembre-se que o sinal que nós estamos medindo é muito fraco.

A escolha é feita deste modo já que, na forma que o escrevemos na Equação VII.57, corresponde basicamente às mudanças da absorção num sistema de dois níveis quando é excitado por um pulso curto gaussiano, e na ausência de quaisquer processo de relaxação (Equação IV.19). Assim:

- $2A_0$ é a amplitude máxima do sinal (o valor para $t = +\infty$ no caso de não ter nenhuma relaxação presente) medido a partir do nível base y_0 , relacionado com o número de portadores excitados e também a energia de cada pulso de excitação (Ver Capítulo IV). Se o sinal foi corretamente normalizado, poderemos obter informação muito útil deste parâmetro.
- t_0 é o tempo correspondente ao atraso “zero” real; ou seja, quando os pulsos de excitação e prova atingem a amostra simultaneamente. Se bem as medidas geralmente são feitas para que isto ocorra em $t = 0$ (ou seja, $t_0 = 0$), isto é muito sensível às condições experimentais.
- τ_r é o tempo de crescimento ou “rise time”. Para o sistema de dois níveis ele será basicamente a largura do pulso de excitação⁷¹.

Na nossa expressão da Equação VII.57, os processos de relaxação estão representados pelos outros termos, os dois finais, ambos similares, que são decaimentos exponenciais, em que:

- $2A_1, 2A_2$ são as amplitudes de cada decaimento exponencial. Observar que se estamos incluindo todos os processos de relaxação que o sinal apresenta, deve-se verificar que:

$$A_0 = A_1 + A_2 \quad (\text{VII.59})$$

Por exemplo, na Figura VII.6, em que se considera só um decaimento, o fato de que o sinal não volte ao nível original y_0 para $t \gg 0$, quer dizer que faltou considerar um termo $A_2 = A_0 - A_1 \neq 0$.

⁷¹ - Supondo que o pulso de prova é bem menor que o de excitação, como é o nosso caso. Se isto não fosse assim, em lugar de falar da largura do pulso de excitação, deveríamos falar da largura da correlação cruzada entre os dois pulsos: excitação e prova.

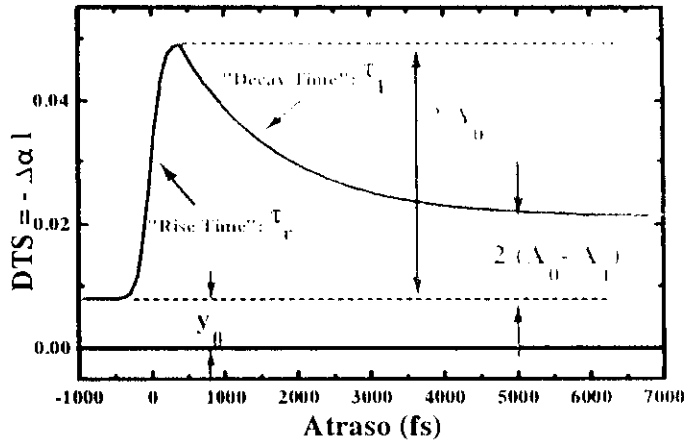


Figura VII.6 - Forma funcional para o estudo da sinal de $DTS(\tau)$ seguindo a expressão da Equação VII.57, mas com só um termo de decaimento para simplificar o diagrama.

- τ_1, τ_2 são as constante de tempo de cada uma das exponenciais, equivalentes ao “falling time” τ_f da Figura VII.5. A diferença entre um e outro é o que faz a separação do decaimento em duas partes com algum sentido. Efetivamente, se $\tau_1 = \tau_2$ (ou $\tau_1 \approx \tau_2$ para incluir os erros experimentais), os dois decaimentos seriam similares e não poderíamos diferenciá-los através deste, nosso método de medida. Por convenção adotaremos τ como o nome do tempo maior (associado ao processo mais devagar), e é de esperar então $\tau_1 \ll \tau_2$.

- t_1, t_2 são tempos de *começo* dos decaimentos. Estamos supondo que antes destes tempos os decaimentos são zero, o que está imposto pela função

$$\text{degrau de Heaviside. } \begin{cases} \theta(t) = 1 & \text{para } t > 0 \\ \theta(t) = 0 & \text{para } t < 0 \end{cases}$$

A validade desta função de ajuste (Equação VII.57) será tal sempre que a largura do pulso, ou mais exatamente, o tempo no que o sinal aumente do nível base y_0 até o máximo⁷², seja muito menor que os tempos de relaxação dos mesmos. Isto é para que a

⁷² - As duas quantidades: largura do pulso, e tempo de crescimento do sinal (quem determinará principalmente quanto demora o sinal em atingir o máximo) também estarão associadas se o processo que gerar este sinal crescente é excitação de portadores por absorção óptica direta.

região crescente do pulso não se veja muito alterada pelos termos seguintes e reciprocamente. Basicamente, a idéia é que cada um dos termos representa eventos que acontecem em escalas de tempos diferentes:

1. O patamar ou nível base; basicamente não depende do atraso.
2. O aumento do sinal; o processo mais rápido de todos, já que estamos usando pulsos ultra-curtos e adequados para o estudo dos processos físicos ultra-rápidos dos PQs.
3. Os decaimentos posteriores; mais lentos que o anterior, para que o processo de formação ("*build-up*") do sinal, não influa nele.

A idéia é que os processos de relaxação só apareceram depois que a amostra foi excitada (ou seja, só para $t > t_1$, $t_2 > t_0$). Aqui é de supor que t_0 , t_1 e t_2 são todos muito similares já que os decaimentos devem também começar logo depois da excitação. Nós o faremos diferentes só para ter algum parâmetro variável que permita fazer correções pelas inconveniências da função de ajuste, a que será mais discrepante com a realidade no período de tempo no que amostra está sendo ainda excitada, mas também os processos de relaxação podem ser importantes, se é que ambas condições dão-se simultaneamente.

Assim, temos um critério para o qual o ajuste vai poder ser considerar-se bom. O decaimento deve ser exponencial (ou multi-exponencial, já que nós consideramos mais de um decaimento simultaneamente) depois que a excitação atingiu a amostra e não necessariamente quando ela está presente. Se a duração do pulso de excitação é muito longo comparando-o com os outros tempos dos processos físicos envolvidos, uma correlação mais correta entre o pulso de excitação e o de prova seria necessária. As funções de crescimento e decaimento não seriam tão simples como estudado aqui durante esse intervalo. Por exemplo, novos parâmetros, e não só as mudanças da absorção poderiam ser importantes. Deveríamos incluir as várias populações internas do PQ e a *inércia* que as equações diferenciais que dão a evolução das mesmas nos introduzem (Ver Capítulo IV).

Para pulsos de excitação idealmente curtos (quase funções delta de Dirac, $t_e \rightarrow 0$ e $A_0 \rightarrow \infty$), $t_0 = t_1$ deve-se cumprir. Então, um critério para que o processo de ajuste seja bom, e que a constante de tempo τ_1 tenha sentido físico é que

$$0 < (t_0 - t_1) \approx \tau_e \ll \tau_1 \quad (\text{VII.60})$$

Poderíamos tentar definir uma relação similar para o segundo decaimento, mas isto não tem que ser necessariamente verdadeiro, já que o segundo processo, com constante de tempo $\tau_2 > \tau_1$ é *posterior*, e portanto seria possível que ele também começasse depois do primeiro. Fisicamente, por exemplo, isto aconteceria se o segundo processo fosse o reflexo das mudanças na absorção, produzidas pelos portadores em estados aos que chegam depois do primeiro processo de relaxação. Se

bem necessariamente não é verdadeiro, isto é possível, pelo que admitimos (não o desejamos porque a natureza do ajuste tem outro espírito):

$$0 < (t_0 - t_1) << (t_0 - t_2) \approx \tau_1 << \tau_2 \quad (\text{VII.61})$$

É bom aclarar que em geral, quando os níveis de ruído ou a similitude de alguns parâmetros não nos permite fazer este ajustes, como desejamos, forçaremos alguns dos valores, sendo muito adequado, de acordo com estas discussões anteriores.

$$t_0 = t_1 = t_2 \quad (\text{VII.62})$$

Finalmente também podem ter sentido físico para nós, ademais de como explicado anteriormente, determinar quando estamos incluindo todos os processos de relaxação que esses sinais podem-nos dar, estudar a dependência de parâmetros do tipo:

$$r_{ij} = \frac{A_i}{A_j} \quad (\text{VII.63})$$

Certas tendências fixas neste sentido podem indicar uma relação importante entre os diferentes decaimentos, e porém servir de guia na assinatura de cada processo de relaxação com alguns dos estudados no Capítulo IV.

VII.3 - Resultados para Vidros com PQs de Primeira Geração.

Para começar apresentamos na Figura VII.7 os resultados deste método de medida na amostra 1G. Nesta medida os pulsos de excitação e prova diferem só em potência (mesmo comprimento de onda e duração) estando ambos situados perto do pico do espectro de absorção (ver flecha vertical em Figura II.3). Vemos que a absorção parece recuperar-se por completo com uma constante de tempo de 300 fs (valor obtido do fitting de um decaimento exponencial), coerentemente com o resultado de EDTRT nestas amostras. Este tempo é dos mais curtos reportados neste tipo de materiais [167].

A nossa interpretação dos sinais de DTS dada no Capítulo IV, nos diz que os portadores abandonaram os estados confinados (já que não participam mais do preenchimento do estado) por algum processo com velocidades que correspondem à estas constantes de tempo. Por enquanto não sabemos aonde eles vão. Esse processo é o

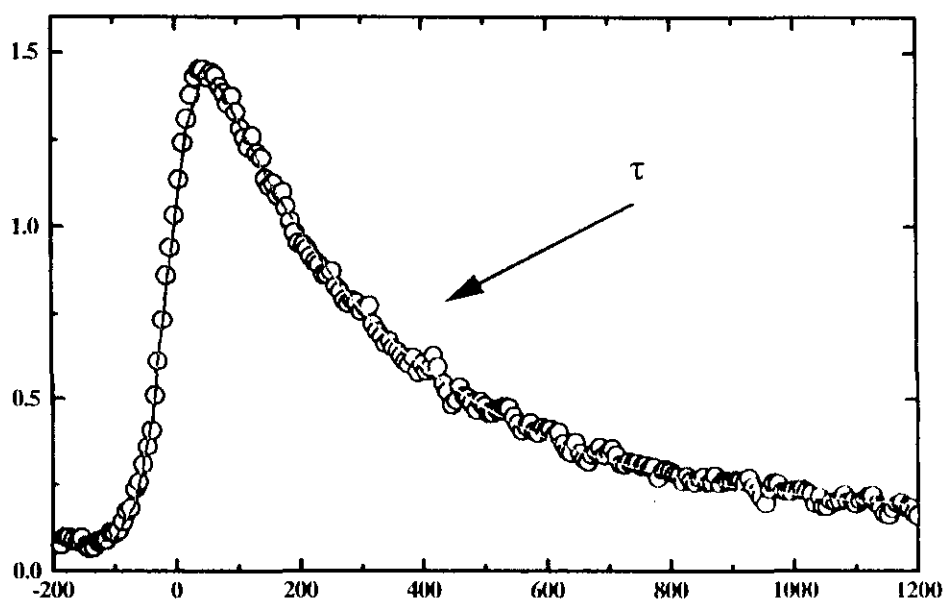


Figura VII.7 - Resposta Ultrarápida da Absorção em função do atraso entre pulsos de excitação e prova (medida e ajuste) para amostra 1G. [167]

responsável pela desapareição completa do “bleaching” em toda a região espectral que já apareceu na EDTRT.

Uma idéia disto aparece ao ser este decaimento perfeitamente exponencial. Dos resultados do Capítulo IV, no que estudamos todos os diferentes processos, temos que este é compatível com que os portadores sejam capturados por estados de armadilhas. Efetivamente, esse processo é descrito por um decaimento exponencial (Ver Seção IV.5.b e Equação IV.21).

Além, do espectro de luminescência desta amostra na Figura II.3 vemos que ela apresenta uma banda larga no infravermelho que usualmente é associada com estados de armadilhas profundas. Isto, é porque o elétron e o buraco têm que perder grande parte da sua energia para emitir nesta região espectral (Ver Figura IV.4). É de se esperar que estes estados tenham alguma influência ou efeito na dinâmica dos portadores, já que em algum momento estes devem chegar até estes estados para depois emitir desde eles.

O resultado exponencial anterior confirma o mesmo, o que é também verificado uma vez mais pelos resultados nas amostras de Segunda Geração. Veremos também que o fato de que a absorção decai para zero em femtossegundos, não quer dizer que a resposta da amostra seja tão rápida, porque sendo o estado final, ao que vão os portadores, diferente do estado inicial, para que a amostra volte a este, eles devem sair do mesmo. O que pode acontecer com constantes de tempo muito maiores das aqui estudadas.

VII.4 - Resultados para Vidros com PQs de Segunda Geração.

Fizemos medidas similares nas amostras de última geração, que como se diz no Capítulo II, não apresentam nenhuma banda de luminescência, somente aquela que é atribuída a recombinação “direta”. Os espectros de absorção destas amostras aparecem na Figura II.4. Neste caso usamos a configuração de excitação e prova para medir tempos, tal como foi descrita na Figura VII.7. O comprimento de onda da excitação correspondente aos resultados que se apresentam na Figura VII.8a estava em 614 nm; e se detectou o sinal na prova colocando filtros de interferência centrados em 580, 600, 620 e 640 nm. Só se teve sinal mensurável nos dois filtros mais perto à excitação: 600 e 620 nm.

O comportamento dos resultados é muito similar para todas as amostras estudadas, mas só apresentamos um deles nesta Figura. Todos os dados aí representados são para similares condições de excitação (Ver na Figura II.4). Deixamos a amostras 2GTM2, a que é excitada bem na borda da absorção, para ser estudada mais no detalhe seguidamente. As constantes de tempo também são muito similares, para todas as componentes espectrais medidas.

Dito comportamento apresenta mudanças na absorção que aumenta rapidamente para atrasos nos que a excitação e o prova atingem a amostra no mesmo instante; depois disso, tem um decaimento exponencial muito rápido, para tempos menores de 5 ps. Posteriormente, o decaimento é mais lento e na nossa região temporal de medida, permanece em um nível da ordem do 30 % do máximo ($r_{20} \cong 0.3$ para todos os casos). As constantes de tempo dos decaimentos rápidos estão na ordem de 1.2 a 2.2 ps para todas as

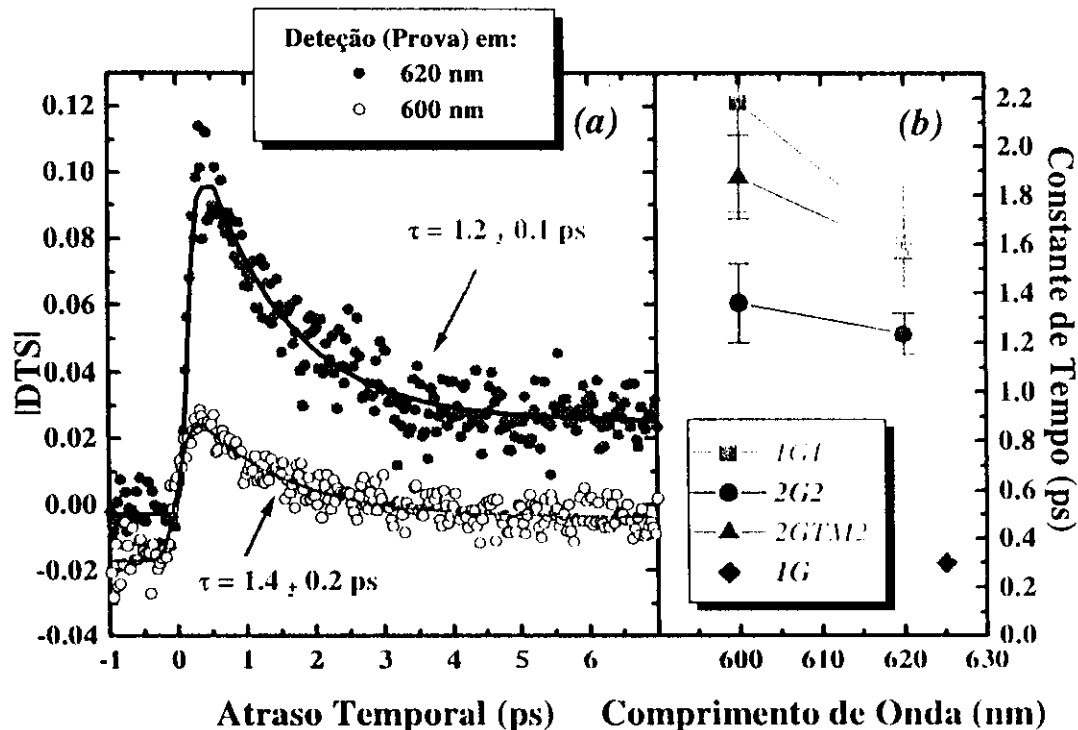


Figura VII.8 - (a) Resposta Ultrarápida da Absorção em função do atraso entre pulsos de excitação e prova (símbolos: medidas; linha cheia: ajustes) para amostras que não apresentam banda de luminescência devido a *armadilhas profundas*. (b) Constantes de tempos obtidas dos ajustes para varias amostras em diferentes energias (comprimento de onda) do pulso de prova. A amostra 2GTM1 será estudada em detalhe posteriormente. Representamos aqui, só como comparação, a constante de tempo para a amostra 1G (Figura VII.7).

amostras, e é quase independente do comprimento de onda em que está o nosso prova. Estão apresentadas na Figura VII.8b, e são obtidos dos dados experimentais fazendo ajustes como detalhado anteriormente. Mas com um só decaimento exponencial. Como se vê nessa Figura, os tempos para uma determinada amostra são muito similares.

Estes sinais correspondem à absorção induzida, como é detalhado a continuação, e devemos estudá-los particularmente. Mas estes resultados em comparação com os da amostra 1G são muito interessantes e os discutiremos brevemente.

VII.5 - Comparação de Resultados.

VII.5.a - Influência dos Estados de Armadilhas.

Destes resultados, o primeiro que aparece como notável é o referente à comparação dos tempos entre um e outro caso. Os valores das constantes de tempo das amostras de última geração (Figura VII.8) são bem diferentes do que as medidas para amostras de primeira geração (Figura VII.7). Esta é da ordem de 300 fs (ou seja temos tempos entre quatro e sete vezes maiores), e a absorção recupera-se por completo após transcorrido esse tempo.

Uma possível justificativa para isso, seria que estamos excitando mais do que um par elétron-buraco em cada PQ, pelo que, como os canais de relaxação saturam [63], os portadores, além do primeiro par excitado, não encontrariam os mesmos caminhos de relaxação que o primeiro destes pares, recuperando-se a absorção em forma mais lenta. Porém, as nossas estimativas (incluindo degenerescências dentro delas) indicam que ainda temos menos do que um par elétron-buraco excitado em cada PQ, pelo que devemos supor que estas amostras apresentam menos canais de relaxação que as anteriores, já mesmo para o primeiro par excitado.

Como veremos este argumento só é válido para a amostra 1G, já que sabemos que o número de pares excitados na amostra é difícil de calcular. Por um lado podemos usar a Equação IV.1, para estimá-lo *a priori*, mas nela aparece o fator p que não conhecemos com precisão. Mas podemos tentar tirar *a posteriori* dos sinais dito valor. Efetivamente, a fração da absorção que muda está associada à quantidade de portadores (ou pares elétron-buraco) excitados. Isto vem das Equações III.10, IV.3, IV.4 e V.1:

$$DTS \propto \frac{2n_{e-h}}{N} \quad (\text{VII.64})$$

em que n_{e-h} é o número de pares elétron-buraco excitados, e N é o número de transições ressonantes com o comprimento de onda de excitação que tem o PQ. Mas então dependerá de conhecer o número total de transições que temos, ou seja a degenerescência. Quando excitamos na transição de menor energia neste PQs (a $1S_e$ -

ISD^{3/2}) as degenerescências nunca nos permitiriam ter mais do que um portador por PQ, seguindo a Equação IV.18.

Mas como foi mencionado anteriormente, os espectros de Fotoluminescência destas amostras de segunda geração, não apresentam as bandas largas de luminescência que usualmente são atribuídas a estados de armadilhas profundas [52], e que estavam presentes nas amostras de tempos de relaxação mais curtos [167]. Estes resultados corroboram que os estados de armadilhas são importantes no processo de relaxação da absorção, é que as amostras estudadas têm pouca densidade destes estados.

Da comparação da forma dos sinais das Figuras VII.7 e VII.8a pode-se ver que não só os tempos envolvidos no decaimento são diferentes, senão que também, como se verá em breve, o processo responsável é totalmente diferente, já que num caso trata-se de sinais de “bleaching” enquanto que o outro são absorções induzidas.

Além disso nas amostras de segunda geração, o sinal não vai para zero, como acontece no caso da Figura VII.7, senão que se mantém num patamar de aproximadamente 30% para *todos* os casos das amostras de segunda geração. Isto é, o decaimento da absorção não é puramente exponencial, senão que, tem mais de uma constante de tempo associada (decaimento multiexponencial). Essa coincidência quanto ao valor do patamar, nos chama a atenção, porque o número de 30 %, corresponde à porcentagem do “bleaching” associado ao buraco (considerando as degenerescências), pelo que poderíamos dizer que o buraco e o elétron, opticamente excitados, não abandonam os estados responsáveis pelo bleaching da absorção simultaneamente, senão que o primeiro fica mais tempo nos estados discretos dos PQs.

Esta conclusão não é imediata e veremos que está errada, mas é esse fator constante que nos leva a procurar processos associados que possam explicar estes diferentes processos de relaxação.

VII.5.b - Dependência com o Tempo de Exposição e Fotoenegrecimento.

Para tentar estudar mais o que acontecia e quais eram exatamente as diferenças entre as medidas antes comentadas, trabalhamos intensamente na estabilização do

sistema, o que nos permitiu tirar dados mais rapidamente. Com isto foi possível registrar como mudavam os sinais com o tempo de exposição da luz.

Efetivamente, já tínhamos observado que as amostras da Segunda Geração têm uma dependência da intensidade do sinal com o tempo ao que elas eram expostas ao feixe laser de excitação. Este fenômeno não nos estranhava já que é muito reconhecido na literatura que os VDS apresentem estas mudanças das propriedades ópticas com a excitação. Usualmente este fenômeno está associado a uma diminuição da intensidade da luminescência gerada pela amostra, além de um escurecimento da mesma [6, 46, 48]. Para evitar qualquer influência não desejada ou erro sistemático nas medidas trabalhamos até agora, como usualmente se faz na literatura: deixando estabilizar as propriedades ópticas das amostras, expondo-as à luz laser durante um tempo suficientemente longo. Mas foi no estudo detalhado da dinâmica dos PQs que encontramos a resposta a muitas das questões da Seção anterior.

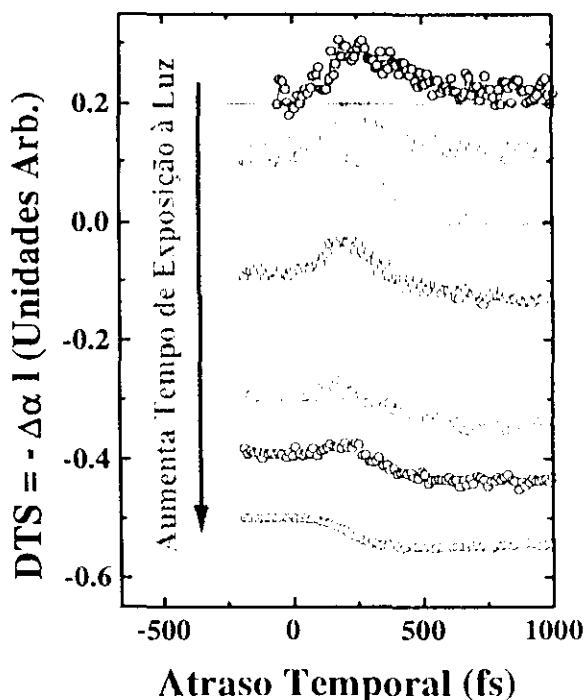


Figura VII.9 - Resposta Ultrarápida da Absorção em função do atraso entre pulsos de excitação e prova. As diferentes curvas representam os sinais obtidos nas amostras de Segunda Geração após elas ter sido expostas à luz durante um determinado tempo. Observar como os sinais mudam desde ter “bleaching” da absorção para ter absorção induzida, a que demora um tempo muito maior em se recuperar.

Na Figura VII.9 apresentam-se os resultados de experimentos de excitação e prova em função do atraso entre os pulsos, para amostras de vidros dopados com PQs de Segunda Geração. As diferentes curvas são sinais tirados para diferentes tempos em que a amostra foi submetida a luz (o próprio feixe laser do pulso de excitação). Como pode-se ver o sinal muda não só em forma, senão que também muda de sinal, com o tempo de exposição. As curvas na parte superior da figura são para menor tempo de exposição, e o mesmo aumenta quando se avança nas curvas inferiores. As primeiras são muito mais ruidosas que as últimas porque elas devem tomar-se com tempos de barrido⁷³ muito rápidos.

⁷³ - Isto quer dizer, duração do tempo em que o motor de passo percorre os diferentes atrasos entre os pulsos de excitação e prova aí representados.

Nestas primeiras medidas o sinal apresenta um “bleaching” da absorção ao decair muito rapidamente para zero, como no caso da amostra de Primeira Geração da Figura VII.7. Na medida em que aumenta o tempo de exposição, o decaimento exponencial já não vai mais para zero, senão que eles vão para um patamar final negativo. Isto é: absorção induzida. Os sinais posteriores apresentam claramente que isto não é outra coisa que a composição de dois tipos de sinais, um decaimento rápido do “bleaching”, e uma aparição de um sinal de absorção induzida que tem tempos de resposta mais lentos, e que sua intensidade vai crescendo com o tempo de exposição à luz. Este segundo comportamento corresponde em certa forma com o observado para as amostras de Segunda Geração (Figura VII.8).

Estas absorções induzidas correspondem com o que nos apresentam os sinais de Espectroscopia Diferencial de Transmissão como os da Figura VI.11. No caso pode-se ver que também estas, em que o fotoenegrecimento (ou essas mudanças da DTS com o tempo de exposição) já foi estabilizado, aparece superposto um buraco espectral, como foi estudado na Seção correspondente. Não é simples tentar justificá-las, porque estas bandas são muito largas e ocupam quase totalmente a região espectral que estamos provando. Mas em geral é admitido que o fotoenegrecimento é gerado por mudanças no entorno do PQ. Estas mudanças se originam, bem por ionização do mesmo, e pela captura dos portadores por armadilhas no vidro [6, 9, 150], ou bem por migração de ions na matriz vítrea [48] estabelecendo um campo elétrico estático na região do PQ (ver Figura V.4). Estes, campos geram por efeito “Stark” deslocamentos

nos níveis de energia do PQ, mudando a estrutura eletrônica do mesmo e quebrando as regras de seleção para outras transições. Depois que o pulso de excitação excita um par elétron-buraco no PQ modificado, os fótons do pulso de prova encontram uma estrutura diferente que geralmente é caracterizada pelo aumento da absorção do material.

Este tipo de comportamento, como foi descrito na Figura VII.9 foi observado para todas as amostras de Segunda Geração, variando de uma a outra o tempo em que eles demoram em se manifestar e estabilizar. Pelo contrario, não observamos o mesmo para a amostra de Primeira Geração 1G. Se o processo que gera o fotoenegrecimento muda a dinâmica dos portadores nos PQs é devido aos próprios portadores, isto é assim porque se estas amostras têm uma grande densidade de estados de armadilha, os portadores relaxam-se sempre através dela, não permitindo o processo que causa o fotoenegrecimento. Os mesmos geralmente têm uma potência limiar por encima da qual são observados, provavelmente neste caso a grande quantidade de armadilhas profundas eleva este limiar não nos deixando observar o fenômeno.

Finalmente comentemos que as Bandas largas de absorção como observadas seriam facilmente justificáveis pelo aquecimento das amostras. Mas o incremento da temperatura no PQ, estimados para as nossas condições experimentais não é suficiente como para produzir grandes mudanças nos parâmetros da estrutura eletrônica do semiconductor, e gerar os sinais anteriores [168, 169]. Além de não ter uma justificativa para as dependências dos sinais com os atrasos entre os pulsos de excitação e prova, nesse caso, a recuperação das amostras leva tempos muito longos após ter sido mudada. Uma vez a amostra foi “photordarkencada” ela permanece assim durante vários dias, mesmo sem receber excitação óptica nenhuma.

VII.6 - Dependência com a Intensidade Óptica.

Os efeitos de armadilhas que se mencionam nas Seções anteriores são muito dependentes das intensidades ópticas e do número de portadores excitados. Efetivamente, como se mencionou anteriormente na Seção IV.4.d, os tempos que os portadores ficam nas armadilhas são muito grandes, portanto elas se saturam com a intensidade óptica. Ou seja, se conseguimos acumular o suficiente número de portadores em armadilhas, o

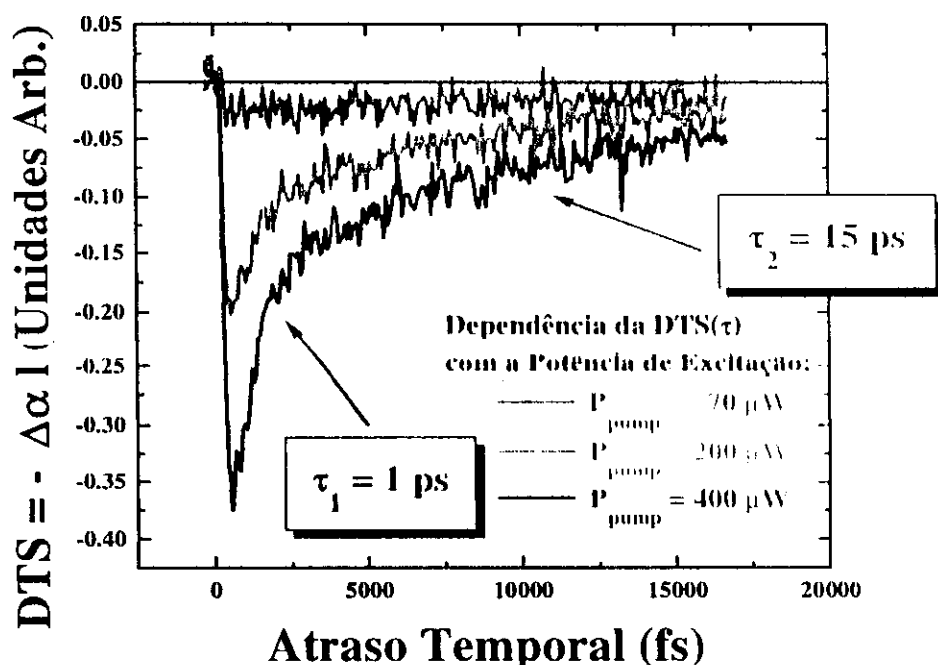


Figura VII.10 - Resposta Ultrarápida da Absorção em função do atraso entre pulsos de excitação e prova para amostras que já passaram pelo processo de *fotonegrecimento* da Figura VII.9.

número disponível delas diminuirá com o tempo. Em certa forma isto é o que se supõe que acontece no fotonegrecimento, mas em armadilhas profundas, no vidro mesmo, nas quais os portadores que chegarem nelas ficarão por tempos muito grandes. Estes tempos são muito maiores que qualquer outro processo físico, e por isso se diz que as mudanças que produzem são permanentes.

Mas também este processo se pode produzir em menor escala no caso de armadilhas no próprio PQ. Com este objetivo em mente estudamos a dependência dos sinais de excitação e prova com a potência (intensidade óptica) do laser de excitação. Fizemos isto de diversas maneiras tentando passar da região de excitação de menos que um par elétron-buraco por PQ para mais do que um. Valem as restrições sobre o nosso conhecimento deste processo, como foi discutido anteriormente. E para tentar estudar os resultados correspondentes, apresentamos os mesmos para a amostra 2GTM1 na Figura VII.10. Lembremos que a mesma é excitada na borda da absorção (Ver Figura II.5), de forma que temos certeza de que se a Estrutura Eletrônica do PQ

é válida, estamos excitando somente a transição de menos energia, isto é, a $1S_e - 1SD^{M2}$.

O primeiro ponto estabelecido, é que as respostas ultrarápidas dos sinais que não apresentam absorção induzida (amostras “frescas”), não apresentam uma clara dependência com a potência de excitação. Efetivamente, a verificação do mesmo não é simples, por estar as sinais mudando no tempo. Porém, dentro do ruído que os barridos rápidos necessários para fazer as mesmas nos permitem, não apresentam maiores mudanças nelas. Isto está em concordância com o fato explicado anteriormente de que para uma transição de dois níveis, com as degenerescências correspondentes a esta (Ver Figura V.3) não é possível excitar mais de um portador por PQ. Desta forma, se eles vão as armadilhas que geram o fotoenegrecimento, isto só contribuiria a fazer mais rápido o processo, e portanto, a evolução do sinal como foi apresentado na Figura VII.9, acontecerá mais rapidamente. Isto é verificado na Prática.

Mas para estudar quantitativamente o fenômeno devemos estudar esta dependência para amostras fotoenegrecidas; ou seja, aquelas nas que as propriedades que evoluem no tempo já se estabilizaram. Se apresentam estes resultados na Figura VII.10.

Como se vê na mesma, a dependência mais notória e esperada é o aumento da amplitude do sinal. Mas, além disso, observa-se que a mesma passa a ter uma característica mais multiexponencial na medida em que aumentamos a excitação. Efetivamente, para potências baixas vemos que a forma do decaimento não apresenta o “pico” ultrarápido do começo. Mas ele está acentuado quando aumentamos a potência do pulso de bombeio.

Temos aplicado as técnicas de ajuste descritas no começo do Capítulo para tentar tirar mais informação destas medidas. Desta vez o barrido no atraso temporal feito é suficientemente amplo como para tentar ajustar os decaimentos multiexponenciais com duas constantes de tempo. Os resultados que eles apresentaram para os tempos de relaxação τ_1 e τ_2 foram de 1 ps e 15 ps respectivamente. O primeiro foi somente nos casos em que a potência de bombeio era o suficientemente alta como para que aparecesse o decaimento rápido do começo do sinal. Novamente aparece uma relação entre as constantes associadas às amplitudes de um e outro, pelo que, procuramos alguns mecanismos, entre os processos dinâmicos que se esperam nos PQs descritos no Capítulo

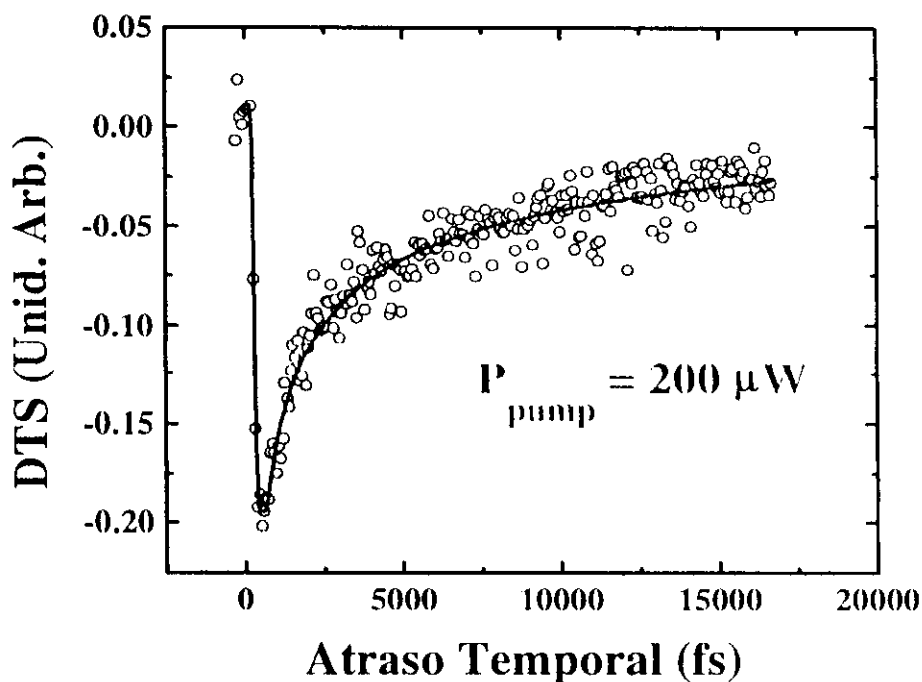


Figura VII.11 - Medida de Excitação e Prova para a amostra 2GTM1 para alta excitação óptica. O ajuste representado está baseado no modelo de Dinâmica Mista dado pela Equação IV.30. O mesmo segue relativamente bem a curva experimental.

IV. O que melhor ajusta os dados experimentais é a Dinâmica Mista dos processos de Recombinação tipo Auger e Captura por Estados de Armadilhas da Seção IV.5.e. Efetivamente, assumindo que a Equação V.56 é válida, a evolução da DTS vai estar dada pela expressão IV.30 que obedece a dinâmica da Equação IV.29. Isto nos dá novamente um tempo τ_2 de 15 ps, associado com alguma captura por algum estado que tira os portadores daquele, no qual eles se refletem na absorção induzida que estamos medindo. A origem deste estado pode-se dever a algum dos outros estados possíveis discutidos no Capítulo IV, diferentes daqueles estados de armadilhas profundas que tiravam ele com tempos de relaxação sub-picossegundos.

O mais interessante neste ponto, é que estamos observando o processo de Recombinação Auger em PQs. Como foi descrito anteriormente, o mesmo é um processo que envolve três partículas, pelo que se precisa ao menos dois pares elétron-

buraco excitados. Isto confirma a observação de que o fotoenegrecimento está gerando mais estados aos que é possível excitar portadores (mais do que um par elétron-buraco). Isto é precisamente o que não era possível no caso da transição óptica menos energética da amostra “fresca”. Aqui temos mais uma evidência de que as amostras fotoenegrecidas e excitadas devem ter a estrutura modificada com respeito aos cálculos apresentados no Capítulo IV.

Mas é importante ressaltar que ainda o PQ apresenta um comportamento como tal. Efetivamente, o processo de Recombinação tipo Auger já foi observado em VDS comerciais [151, 152]. A proximidade dos portadores realça o mesmo. Até onde nós sabemos não foi ainda visto em PQs no regime de Confinamento Quântico forte. Os nossos resultados além disso, apresentam a particularidade de que para baixas excitações, a resposta ultrarápida do processo Auger não se apresenta. Na medida em que aumentamos a potência, e começamos a excitar mais do que um par elétron-buraco por PQ a mesma aparece, mas com uma diferença fundamental com respeito aos VDS comerciais, e que sai dos nossos ajustes: ela não é muito dependente da *potência de excitação*. Isto acontece porque o número de portadores excitados não é diretamente proporcional a potência, como é de se esperar no caso de PQs com degenerescências reduzidas como são os nossos.

VII.7 - Resumo.

Mediante medidas mais precisas dos tempos de decaimento da absorção achamos uma correlação entre as bandas de luminescência usualmente atribuídas a armadilhas profundas, e os tempos de relaxação da absorção. A dependência dos tempos com elas é coerente com esta assinatura, e o fato de que as amostras de Segunda Geração estejam livres de estados de armadilhas profundas. Nestas amostras, em lugar de aparecer um “bleaching” na absorção aparecem bandas largas de absorção induzida. Os tempos de relaxação em diferentes energias são coerentes com estas bandas largas.

O processo que gera a diferença entre uma e outras, e que provavelmente esteja associado à existência de mais o menos armadilhas nelas, é o fotoenegrecimento. Observamos como a dinâmica das amostras que apresentam este último, mudam com o

tempo de exposição a luz. É, quando elas estão fotoenegrecidas, que aparecem a absorção induzida e a mudança na dinâmica. Estudamos esta última em função da potência de excitação e descobrimos uma dependência forte. A mesma se dá quando começamos a excitar mais de um par elétron-buraco por PQ. A possibilidade de que isto aconteça é só porque o fotoenegrecimento modifica a Estrutura Eletrônica do PQ.

Reconhecemos dois processos diferentes ao estudar os sinais. Um processo de Recombinação Auger em PQs, com constante de tempo de ~ 1 ps, que só se dá para mais de um par excitado, e quase independente da potência de excitação por em cima disto. O outro processo segue as mesmas características de uma captura por algum estado de armadilha ou similar, mais agora com constante de tempo de 15 ps (maior que os 300 fs correspondentes às amostras de Primeira Geração). O mesmo faz sair os portadores dos estados que geram as mudanças na absorção.

Capítulo VIII:

Conclusões.

Estudamos a dinâmica dos processos físicos que ocorrem nos PQs de CdTe em vidros borosilicatos, depois de serem excitados opticamente por um pulso curto. Para a interpretação dos dados o bom conhecimento da Estrutura Eletrônica é fundamental. Por isso estudamos-la, aplicando ao caso do CdTe teorias previamente desenvolvidas para outros PQs de ligas binárias dos Grupos II - VI. Por meio delas, temos estabelecido modelos da dinâmica dos portadores nos PQs. As simulações numéricas feitas em base a eles permitem-nos interpretar razoavelmente medidas de Espectroscopia Diferencial de Transmissão resolvida em Tempos de Femtossegundos indicando os “deslocamentos” para o infravermelho que aparecem nestes espectros, como devidos à relaxação intrabanda entre os estados discretos do material, principalmente buracos.

Modelamos o processo com o uso de equações de taxas, e testamos os resultados comparando com diversos efeitos e considerações. Os argumentos usualmente dados na literatura não conseguem explicar quantitativamente as nossas observações. Também estudamos a influência do Confinamento Dielétrico e Efeitos Coerentes. Achamos comportamentos interessantes no primeiro, contudo, dados os parâmetros do caso, não

deveriam se refletir muito nos resultados experimentais. Quanto ao estudo dos efeitos coerentes, eles mantêm as características gerais dos cálculos em base às equações de taxa. Alguns detalhes dos mesmos aparecem em medidas realizadas sobre outro tipo de amostras.

Concluimos de aqui que o efeito que melhor explica as observações é a relaxação intrabanda (porque é entre os estados confinados discretos do PQ originados em uma mesma banda do material “bulk”) de portadores, sendo o processo físico responsável a relaxação por fônons. As constantes de tempos associadas com o fenômeno são muito pequenas (~ 20 fs), e estando os estados de energia envolvidos na relaxação distantes (mais do que a energia $\hbar\omega_{LO} \sim 20$ meV), muitos fônons deveriam participar no processo, portanto precisam alguma assistência no processo de relaxação. Os estados de armadilhas, que tem uma influência determinante no resto da dinâmica dos portadores em PQs em vidros, devem estar envolvidos no processo.

Também medimos diretamente os tempos de relaxação da absorção para amostras que chamamos de Segunda Geração. Nelas descobrimos muitos novos comportamentos em comparação às anteriores. Primeiramente encontramos que as respostas destas dão tempos mais lentos que aquelas que nós tínhamos estudado anteriormente, para as mesmas condições de excitação ou similares. Devido às características da luminescência de um e outro tipo de amostras, acreditamos que a diferença deve-se a que as últimas são amostras melhoradas com menos armadilhas profundas que as anteriores.

Estudando particularmente estas diferenças descobrimos efeitos de fotoenegrecimento na dinâmica dos Vidros com PQs, os que modificam drasticamente as propriedades ultrarápidas das amostras. As respostas de “bleaching” subpicossegundos da absorção passam a ser, com o aumento do tempo de exposição das amostras à luz, absorções induzidas. As mesmas devem estar originadas em mudanças na estrutura Eletrônica que sofrem os PQs devido aos campos induzidos pelo efeito que é ocasionado pelo fotoenegrecimento. Sendo o mais provável, a ionização dos PQs e a captura de portadores por estados de armadilha na matriz vítrea.

Nestas condições, a dinâmica do vidro apresenta respostas com duas constantes de tempo, na ordem de 1 ps e 15 ps respectivamente. A primeira delas aparece só quando a

Amostras	1G	1G	2G	2G (estabilizadas)	2G (estabilizadas)
Caraterística	Deslocamen- tos na EDTRT	Recuperação da Absorção ("Bleaching")	Sinal muda de "Bleaching" para Absorção Induzida.	Decaimento rápido para excitação altas.	Recuperação da Absorção (Absorção Induzida)
Constante de Tempo.	~ 20 fs	300 fs	Vários	~ 1 ps	~ 15 ps
Processo Responsável	Relaxação por fônons (com assistência de armadilhas)?	Armadilhas Profundas.	Fotoenegre- cimento	Recombina- ção Auger.	Armadilhas ou Recombina- ção?

Tabela VIII.1 - Resumo dos processos observados, as suas principais características, e as constantes de tempos envolvidas neles.

intensidade de excitação óptica é suficiente como para excitar mais do que um par elétron-buraco por PQ. Os modelos dos processos dinâmicos usados nas simulações anteriores nos permitem desenvolver uma função analítica simples que ajusta razoavelmente bem os dados experimentais. A mesma inclui basicamente dois efeitos que são, um efeito de Recombinação tipo Auger, que corresponde à parte rápida do sinal, e o resto é devido às armadilhas. Sendo que estas amostras são sem armadilhas profundas, provavelment essa captura se deve a outro tipo de estados.

Resumimos as nossas observações e comparamos os tempos correspondentes com cada um dos processos na Tabela VIII.1.

Referências:

- [1] - R. K. Jain and R. C. Lind, J. Opt. Soc. Am., **73** (5), 647, (1983).
- [2] - M. N. Islam, Phys. Today, 34 (1994).
- [3] - L. H. Acioli, A. S. L. Gomes and C. B. De Araújo, Electron. Lett. **25** 11 (1989).
- [4] - S. Tsuda and C. H. Brito Cruz, Opt. Lett. **16** 1596 (1991).
- [5] - K. Tsunetomo, S. Ohtsuka, T. Koyama, S. Tanaka, F. Sasaki and S. Kobayashi, Nonlinear Opt. **13**, 109 (1995).
- [6] - C. Flytzanis, D. Ricard, M. C. Schanne-Klein, Jour. of Lumin. **70**, 212 (1996).
- [7] - P. N. Butcher and D. Cotter, *The elements of nonlinear optics*, Cambridge University Press, Cambridge, Great Britain.
- [8] - S. Okamoto and Y. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1B), 512 (1996).
- [9] - J. Valenta, J. Moniatte, P. Gilliot, R. Levy, B. Hönerlage and A. I. Ekimov, Appl. Phys. Lett. **70** (6) 680 - 682 (1997).
- [10] - L. Bányai and S. W. Koch, *Semiconductor Quantum Dots*, World Scientific, London (1993).

- [11] - Para uma revisão deste amplo campo de pesquisa da Física da Matéria Condensada ver: G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*, Halsted Press (1988); C. Weisbuch and B. Vinter, *Quantum Semiconductor Structures*, Academic Press (1991).
- [12] - N. F. Borrelli, D. W. Hall, H. J. Holland and D. W. Smith, J. Appl. Phys. **61** (1987) 5399.
- [13] - N. Peyghambarian and H. M. Gibbs, *Optical Nonlinearities and Instabilities in semiconductors*, ed. Haug, Orlando, Academic Press (1988).
- [14] - L. Banyai and S. W. Koch, Z. Phys B: Condensed Matter, **63**, 283-91 (1986).
- [15] - Para um modelo simples do Confinamento Quântico em três dimensões: A. L. Éfros and A. L. Éfros, Sov. Phys. Semicond. **16**, 772 (1982).
- [16] - L. Banyai, Y. Z. Hu, M. Lindberg and S. W. Koch, Phys. Rev. B **38** (1988) 8142.
- [17] - E. Hanamura, Phys. Rev. B **37** (3) 1273 (1988).
- [18] - F. C. Spano and S. Mukamel, Phys. Rev. A **40**, (10) 5783 (1989).
- [19] - L. Belleguic and L. Bányai, Phys. Rev. B **47**, (8) 4498 (1993).
- [20] - T. Takagahara, Phys. Rev. B **36**, 9293 (1987).
- [21] - Y. Kayanumra, Phys. Rev. B **38**, 9797 (1988).
- [22] - U. Bockelmann, Phys. Rev. B **48** (23), 17637 (1993):
- [23] - S. Schmitt-Rink, D. A. B. Miller and D. S. Chemla, Phys. Rev. B **32**, 8113 (1987).
- [24] - M. C. Schanne-Klein, F. Hache, D. Ricard and C. Flytzanis, Phys. Rev. B **42**, 11123 (1990).
- [25] - A. M. de Paula, L. C. Barbosa, C. H. B. Cruz, O. L. Alves, J. A. Sanjurjo and C. L. Cesar, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 357.
- [26] - S. Nomura and T. Kobayashi, Phys. Rev. B **45** (3), 1305 (1992).
- [27] - T. Takagahara, Phys. Rev. Lett. **71** (21), 3577 (1993).

- [28] - D. M. Mittleman, R.W. Schoenlein, J. J. Shiang, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos and C. V. Shank, Phys. Rev. B **49** (20), 14435 (1994).
- [29] - M. Nirmal, C. B. Murray and M. G. Bawendi, Phys. Rev. B **50** (4), 2293 (1994).
- [30] - L. Bányai, P. Gilliot, Y. Z. Hu and S. W. Koch, Phys. Rev. B **45** (24), 14136 (1992).
- [31] - Y. Z. Hu, S. W. Koch, M. Lindberg, N. Peyghambarian, E. L. Pollock and F. F. Abraham, Phys. Rev. Lett. **64** (15), 1805 (1990).
- [32] - Y. Z. Hu, M. Lindberg and S. W. Koch, Phys. Rev. B **42** (3), 1713 (1990).
- [33] - T. Takagahara, Phys. Rev. B **47** (8) 4569 (1993).
- [34] - S. Nomura, Y. Segawa and T. Kobayashi, Phys. Rev. B **49** (19) 13571 (1994).
- [35] - M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi, Al. L. Efros and M. Rosen, Phys. Rev. Lett. **75** (20) 3728 (1995)
- [36] - M. Chamarro, C. Gourdon, P. Lavallard, O. Lublinskaya and A. I. Ekimov, Phys. Rev. B **53** (3) 1336 (1996).
- [37] - L. W. Wang and A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **73** (7), 1039 (1994).
- [38] - R. Tsu and D. Babic, Appl. Phys. Lett. **64** (14), 1806 (1994).
- [39] - M. Lannoo, C. Delerue and G. Allan, Phys. Rev. Lett. **74** (17), 3415 (1995).
- [40] - D. Ricard, M. Ghanassi & M. C. Schanne-Klein, Opt. Comm. **108**, 311 (1994).
- [41] - D. S. Chemla and D. A. B. Miller, Opt. Lett. **11** (8), 522 (1986).
- [42] - D. A. B. Miller, J. Opt. Soc. Am. B **1** (6), 857 (1984).
- [43] - J. A. Goldstone and E. Garmire, Phys. Rev. Lett. **53** (9) 910 (1984).
- [44] - S. S. Yao, C. Karaguleff, A. Gabel, R. Fortenberry, C. T. Seaton and G. I. Stegeman, Appl. Phys. Lett. **46**, 801 (1985).
- [45] - M. C. Nuss, W. Zinth and W. Kaiser, Appl. Phys. Lett. **47**, 1717 (1986).
- [46] - P. Roussignol, D. Ricard, J. Lukasik and C. Flytzanis, J. Opt. Soc. Am. B **4**, 5 (1987).

- [47] - M. Tomita and M. Matsuoka, J. Opt. Soc. Am. B **7**, 1198 (1990).
- [48] - Y. Liu, V. C. S. Reynoso, R. F. C. Rojas, C. H. Brito Cruz, C. L. Cesar, H. L. Fragnito, O. L. Alves and L. C. Barbosa, Jour. Mat. Sci. Lett. **15**, 892 (1996).
- [49] - Sérgio Tsuda, *Espectroscopia de femtossegundos em vidros dopados com CdS_xSe_{1-x} e Pontos quânticos de $CdTe$* , PhD. Thesis apresentada no Instituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, Fevereiro de 1994.
- [50] - J. A. Medeiros Neto, L. C. Barbosa, C. L. Cesar, O. L. Alves and F. Galembeck, Appl. Phys. Lett. **59**, 2715 (1991).
- [51] - Janúncio Alfonso de Medeiros Neto, *Desenvolvimento e Caracterização de Nanoestruturas do Tipo $CdTe_xS_{1-x}$ em Vidros Borosilicatos*, PhD. Thesis apresentada no Instituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, Janeiro de 1992.
- [52] - Y. Liu, V. C. S. Reynoso, L. C. Barbosa, R. F. Rojas, H. L. Fragnito, C. L. Cesar and O. L. Alves, J. Mat. Sci. Lett. **14**, 635 (1995).
- [53] - Y. Liu, V. C. S. Reynoso, L. C. Barbosa, C. H. Brito Cruz, C. L. Cesar, H. L. Fragnito and O. L. Alves, J. Mat. Sci. Lett. **15**, 142 (1996).
- [54] - V. C. S. Reynoso, Y. Liu, R. F. C. Rojas, N. Aranha, C. L. Cesar, L. C. Barbosa and O. L. Alves, J. Mat. Sci. Lett. **15** 1037 (1996).
- [55] - Víctor Ciro Solano Reynoso, *Estudo do Controle do Crescimento de Nanoestruturas Semicondutoras de $CdTe$ e $CdTe_xS_{1-x}$ em Vidros Borosilicatos*, PhD. Thesis apresentada no Instituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, 1996.
- [56] - L. C. Barbosa, V. C. S. Reynoso, A. M. de Paula, C. R. M. de Oliveira, O. L. Alves, A. F. Craievich, R. E. Marotti, C. H. Brito Cruz and C. L. Cesar, publicado no Journal of Noncrystalline Solids.
- [57] - L. C. Liu and S. H. Risbud, J. Appl. Phys, **68** (1), 28 (1990).
- [58] - V. Esch, K. Kang, B. Fluegel, Y. Z. Hu, G. Khitrova, H. M. Gibbs, S. W. Koch, N. Peygambarian, L. C. Liu and S. H. Risbud, Int. J. Non. Lin. Opt. Phys. **1** (1), 25 (1992).

- [59] - M. P. Müller, U. Lembke, U. Woggon and I. Rückmann, J. Non. Cryst. Sol. **144**, 240 (1992).
- [60] - B. G. Potter, Jr. and J. H. Simmons, Phys. Rev. B **37** (18), 10838 (1988).
- [61] - P. D. Persans, A. Tu, M. Lewis, T. Driscoll, R. Redwing, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **164**, 105 (1990).
- [62] - H. Yükselici, P. D. Persan and T. M. Hayes, Phys. Rev. B **52**, 11763 (1995).
- [63] - M. Tomita, T. Matsumoto and M. Matsuoka, J. Opt. Soc. Am. B **6** (2), 165 (1989).
- [64] - N. Chestnoy, T. D. Harris, R. Hull and L. E. Brus, J. Phys. Chem. **90**, 3393 (1986).
- [65] - A. Uhrig, L. Bányai, Y. Hu, S. Koch, C. Klingshirn and N. Neuroth, Z. Phys. B **81**, 385 (1990)
- [66] - M. G. Bawendi, W. L. Wilson, L. Rothberg, P. J. Carroll, T. M. Jedju, M. L. Steigerwald and L. E. Brus, Phys. Rev. Lett. **65**, 1623 (1990).
- [67] - F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard and C. Flytzanis, J. Opt. Soc. Am. B **8**, 1802 (1991).
- [68] - M. G. Bawendi, P. J. Carroll, W. L. Wilson and L. E. Brus, J. Chem. Phys. **96**, 546 (1992).
- [69] - Y. Matsumoto, T. Kawamura, T. Ohzeki and S. Urabe, Phys. Rev. B **46**, 1827 (1992).
- [70] - U. Woggon, S. V. Bogdanov, O. Wind, H. H. Schlaad, H. Pier, C. Klingshirn, P. Chatziagorastou and H. P. Frite, Phys. Rev. B **48**, 11979 (1993)
- [71] - S. V. Gaponenko, J. N. Germanenko, E. P. Petrov, A. P. Stupak, V. P. Bondarenko and A. M. Dorofeev, Appl. Phys. Lett, **64**, 85 (1994)
- [72] - W. Y. Wu, J. N. Schulman, T. Y. Hsu, and U. Efron, Appl. Phys. Lett. **51** (10), 710 (1987).
- [73] - Walter Américo Arellano Espinoza, *Absorção Óptica e Fotoluminescência em Pontos Quânticos de CdTe em Vidros Dopados*, MSc. Thesis apresentada no Instituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, Agosto de 1992.

- [74] - S. V. Gaponenko, *Semiconductors*, **30** (4), 315 (1996).
- [75] - A. F. Craievich, O. L. Alves and L. C. Barbosa, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1338 (1995).
- [76] - L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **79** (11), 5566 (1983).
- [77] - J. B. Xia, *Phys. Rev. B* **40** (12) 8500, (1989).
- [78] - E. I. Bount, *Solid State Phys.* **13**, 305 (1962).
- [79] - R. L. Aggarwal, *Semiconductors and Semimetals* **9**, 151 (1972).
- [80] - M. H. Weiler, *Semiconductors and Semimetals*, **16**, 180 (1981).
- [81] - E. O. Kane, "Energy Band Theory", em *Handbook of Semiconductors*, ed: T. Moss, North-Holland, New york, vol. 1 (1982).
- [82] - C. R. M. de Oliveira, A. M. de Paula, F. O. Plentz Filho, J. A. Medeiros Neto, L. C. Barbosa, O. L. Alves, E. A. Menezes, J. M. M. Rios, H. L. Fragnito, C. H. B. Cruz, and C. L. Cesar, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 439.
- [83] - Y. Kayanumra, *Phys. Rev. B* **38**, 13085 (1991).
- [84] - Al. L. Éfros and A. V. Rodina, *Phys. Rev.* **47** (15) 10005, (1993).
- [85] - A. M. de Paula, comunicação pessoal.
- [86] - J. J. Shiang, A. V. Kadavanich, R. K. Grubbs and A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **99** (48), 17417 (1995).
- [87] - P. Vashishta and R. K. Kalia, *Phys. Rev. B* **25** (10), 6492 (1982).
- [88] - P. C. Sereel and K. J. Vahala, , *Phys. Rev. B* **42** (6), 3690 (1990).
- [89] - Al. L. Éfros and A. V. Rodina, *Solid State Comm.* **72** (7), 645 (1989).
- [90] - G. B. Grigoryan, É. M. Kazaryan, Al. L. Éfros, and T. V. Yazeva, *Sov. Phys. Solid State* **32** (6), 1031 (1990).
- [91] - G. B. Grigoryan, A. V. Rodina and Al. L. Éfros, *Sov. Phys. Solid State* **32** (12), 2037, (1990).

- [92] - A. I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kudryavskiy, T. V. Yazeva, A. V. Rodina and Al. L. Efros, J. Opt. Soc. Am. B, **10** (1), 100 (1993).
- [93] - Carlos Roberto Mendes de Oliveira, *Estudo de confinamento Quântico em Semicondutores II-VI: Poços Quânticos e Pontos Quânticos*, PhD. Thesis apresentada no Instituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, Agosto de 1996.
- [94] - J. M. Luttinger, Phys. Rev. **102** (4), 1030 (1956).
- [95] - K. Zanio, Semiconductors and Semimetals, **13**, 53 (1978).
- [96] - O. Madelung, M. Schulz and H. Weiss, eds. *Semiconductors: Physics of II-IV and I-VII Compounds, Semimagnetic Semiconductors*, Vol. **17** (b). *Landolt-Börnstein, Numerical data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1982.
- [97] - A. D. Yoffe, Adv. Phys. **42** (2), 173 (1993).
- [98] - R. Rossetti, J. L. Ellison, J. M. Gibson, and L. E. Brus, J. Chem. Phys. **80** (9), 4464 (1984).
- [99] - A. P. Alivisatos, A. L. Harris, N. J. Levinos, M. L. Steigerwald and L. E. Brus, J. Chem. Phys. **89** (7), 4001 (1988).
- [100] - C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc. **115**, 8706 (1993).
- [101] - S. H. Tolbert, A. B. Herhold, C. S. Johnson and A. P. Alivisatos, Phys. Rev. Lett. **73** (24), 3266 (1994).
- [102] - A. N. Goldstein, C. M. Echer and A. P. Alivisatos, Science **256**, 1425 (1992).
- [103] - O. Zelaya-Angel, J. J. Alvarado-Gil, R. Lozada Morales, H. Vargas, A. Ferreira da Silva, Appl. Phys. Lett. **64** (3), 291 (1994).
- [104] - R. Romenstain and C. Weisbuch, Phys. Rev. Lett. **45** (25), 2067 (1980).
- [105] - L. S. Dang, G. Neu and R. Romenstain, Solid State Comm. **44** (8), 1187 (1982).
- [106] - C. Neumann and A. Nothe, Phys. Rev. B **37** (2), 922 (1988).

- [107] - Y. M. Sirenko, J. B. Jeon, K. W. Kim, M. A. Littlejohn and M. A. Stroscio, Phys. Rev. B, **53** (4), 1997 (1996).
- [108] - S. L. Adler, Phys. Rev. **126**, 118 (1962).
- [109] - M. Murayama and T. Nakayama, Phys. Rev. B **49** (7), 4710 (1994).
- [110] - C. Y. Yeh, S. H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. B **50** (4), 2715 (1994).
- [111] - O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M. L. Cohen and S. G. Louie, Phys. Rev. B **50** (15), 10780 (1994).
- [112] - M. Cardona, Phys. Rev. A **140**, 633 (1965).
- [113] - N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia (1976).
- [114] - B. Segall, "Band Structure" in *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, M. Aven and J. S. Prener eds. North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1967).
- [115] - M. R. Salehpour and S. Satpathy, Phys. Rev. B **41** (5), 3048 (1990).
- [116] - K. I. Kang, B. P. McGinnis, Sandalphon, Y. Z. Hu, S. W. Koch, N. Peyghambarian, A. Mysyrowicz, L. C. Liu and S. H. Risbud, Phys. Rev. B **45** (7), 3465 (1992).
- [117] - A. Baldereschi and N. O. Lipari, Phys. Rev. B **8** (6) 2697 (1973).
- [118] - A. Baldereschi and N. O. Lipari, Phys. Rev. B **9** (4) 1525 (1974).
- [119] - N. O. Lipari and A. Baldereschi, Phys. Rev. Lett. **25** (24) 1660 (1970).
- [120] - K. J. Vahala and P. C. Sereel, Phys. Rev. Lett. **65** (2) 239 (1990).
- [121] - D. J. Norris, A. Sacra, C. B. Murray and M. G. Bawendi, Phys. Rev. Lett. **72** (16) 2612 (1994).
- [122] - P. A. M. Rodrigues, G. Tamulaitis, P. Y. Yu and S. H. Risbud, Solid State Commun. **94**, 583 (1995).
- [123] - T. Richard, P. Lefévre, H. Mathieu and Jacques Allègre, Phys. Rev. B **53** (11) 7287 (1996).

- [124] - P. Roussignol, D. Ricard, C. Flytzanis and N. Neuroth, Phys. Rev. Lett. **62** (3), 312 (1989).
- [125] - U. Woggon, S. Gaponenko, W. Langbein, A. Uhrig and C. Kligshirn, Phys. Rev. B **47** (7), 3684 (1993).
- [126] - A. Sacra, D. J. Norris, C. B. Murray and M. G. Bawendi, J. Chem. Phys. **103** (13), 5236 (1995).
- [127] - D. J. Norris and M. G. Bawendi, J. Chem. Phys. **103** (13), 5260 (1995).
- [128] - J. L. Pan, Phys. Rev. B **46** (7) 4009 (1992).
- [129] - N. Peyghambarian, B. Flueguet, D. Hulin, A. Migus, M. Joffre, A. Antonetti, S. W. Koch and M. Lindberg, IEEE Jour. Quan. Elect. **25** (12), 2516 (1989).
- [130] - V. Klimov, S. Hunsche and H. Kurz, Phys. Rev. B **50** (11), 8110 (1994).
- [131] - M. Lannoo, C. Delerue and G. Allan, Jour. of Lumin. **70**, 170 (1996).
- [132] - G. Scamarcio, V. Spagnolo, G. Veturi M. Lugará and G. C. Righini, Phys. Rev. B **53** (16) 10489 (1996).
- [133] - N. N. Ovsyuk and V. N. Nokisov, Phys. Rev. B **53** (6), 3113 (1996).
- [134] - A. Roy and A. K. Sood, Phys. Rev. B **53** (18) 12127 (1996).
- [135] - T. D. Krauss, F. W. Wise and D. B. Tanner, Phys. Rev. Lett. **76** (8), 1376 (1996).
- [136] - K. Misawa, H. Yao, T. Hayashi and T. Kobayashi, Chem. Phys. Lett. **183**, 113 (1991).
- [137] - K. Misawa, H. Yao, T. Hayashi and T. Kobayashi, J. Cryst. Growth **117**, 617 (1992).
- [138] - V. Klimov, P. Haring Bolivar and H. Kurz, Phys. Rev. B **53** (3), 1463 (1996).
- [139] - H. Gotoh, H. Ando and T. Takagahara, J. Appl. Phys. **81** (4), 1785 (1997).
- [140] - B. K. Meyer, W. Stadler, D. M. Hofmann, P. Omling, D. Simerins and K. W. Benz, J. Cryst. Growth, **117** (1-4), 656 (1992).
- [141] - D. K. Hoffman, P. Omling, H. G. Grimmeiss, B. K. Meyer, K. W. Benz and D. Simerins, Phys. Rev. B **45** (11), 6247 (1992).

- [142] - B. K. Meyer, P. Omling, E. Weigel and G. Müller Vogt, Phys. Rev. B **46** (23), 15135 (1992).
- [143] - S. Biernacki, V. Scherz and B. K. Meyer, Phys. Rev. B **48** (16), 11726 (1993).
- [144] - P. Emanuelsson, P. Omling, B. K. Meyer, M. Wienecke and M. Schenk, Phys. Rev. B **47** (23), 15578 (1993).
- [145] - B. K. Meyer and D. M. Hofmann, Appl. Phys. A **61** (2), 213 (1995).
- [146] - A. C. Lewandowski, S. W. S. McKeuser, E. Caitwell and J. Aldridge, J. Appl. Phys. **68** (5), 2196 (1990).
- [147] - G. M. Khattack and C. G. Scott, J. Phys. Condensed Matter **3**, 8619 (1991).
- [148] - C. B. Davis, D. D. Allred, A. Reyesmena, J. Gonzalez Hernandez, O Gonzalez, B. C. Hess, W. D. Alfred, Phys. Rev. B **47** (20) 13363 (1993).
- [149] - J. Szatkowski, E. Phaczekpopko and A. Hajdusianek, J. Phys. **6** (39), 7935 (1994).
- [150] - K. Kang, A. D. Kepner, Y. Z. Hu, S. W. Koch, N. Peyghambarian, C. Y. Li, T. Takada, Y. Kao, and J. D. Mackenzie, Appl. Phys. Lett. **64** (12), 1487 (1994).
- [151] - M. Ghanassi, M. C. Schanne-Klein, F. Hache, A. I. Ekimov, D. Ricard, C. Flytzanis, Appl. Phys. Lett. **62** (1), 78 (1993).
- [152] - J. Zhang, R. H. O'Neil and T. W. Roberti, Appl. Phys. Lett. **64** (15), 1989 (1994).
- [153] - Al. L. Éfros, V. A. Kharchenko and M. Rosen, Solid State Comm. **93** (4), 281 (1995).
- [154] - F. Hache, D. Ricard and C. Flytzanis, Appl. Phys. Lett. **55** (15), 1504 (1989).
- [155] - V. Esch, B. Fluegel, G. Khitrova, H. M. Gibbs, X. Jiajin, K. Kang, S. W. Koch, L. C. Liu, S. H. Rishud and N. Peyghambarian, Phys. Rev. B **42** (12), 7450 (1990).
- [156] - V. I. Klimov and V. A. Karavanskii, Phys. Rev. B **54** (11), 8087 (1996).
- [157] - Sérgio Tsuda, *Espectroscopia de femtossegundos em vidros dopados com CdS_xSe_{1-x} e Pontos quânticos de $CdTe$* , PhD. Thesis apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, Fevereiro de 1994.

- [158] - A. L. C. Triques, *Amplificação e Compressão de Pulsos Lasers de femtossegundos*, MSc. Thesis apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, Dezembro de 1992.
- [159] - R. E. Marotti, S. Tsuda and C. H. Brito Cruz, *Brazilian Journal of Physics* **26** (1), 193 (1996).
- [160] - Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, New York, (1984).
- [161] - J. Puls, V. Jungnickel, F. Henneberger and A. Schülsgen, *J. Cryst. Growth* **138**, 1004 (1994).
- [162] - R. I. Cukier, J. Karkheck, S. Kumar and S. Y. Shen, *Phys. Rev. B*, **41** (3), 1630 (1990).
- [163] - R. G. Barrera, P. V. González, W. L. Mochán and G. Monsivas, *Phys. Rev. B* **41** (11), 7370 (1990).
- [164] - S. Y. Shen, S. Kumar and R. I. Cukier, *Phys. Rev. B* **42** (2), 1431 (1990).
- [165] - R. I. Cukier, S. Y. Shen and J. Tobochnik, *Phys. Rev. B* **42** (8), 5342 (1990).
- [166] - C. H. Brito Cruz, J. P. Gordon, P. C. Becker, R. L. Fork and C. V. Shank, *IEEE Jour. Quan. Elect.* **24** (2), 261 (1988).
- [167] - H. L. Fragnito, J. M. M. Rios, A. S. Duarte, E. Palange, J. A. Medeiros Neto, C. L. Cesar, L. C. Barbosa, O. L. Alves and C. H. Brito Cruz, *J. Phys: Condens. Matter* **5**, A179 (1993).
- [168] - P. A. M. Rodrigues, P. Y. Yu, G. Tamulaitis and S. H. Risbud, *J. Appl. Phys.* **80** (10), 5963 (1996).
- [169] - T. Miyoshi, Y. Araki, K. Towata, H. Matsuki and N. Matsuo, *Jap. J. Appl. Phys.* **35** (1-2A) 593 (1996).