

# Quantum Dots de PbSe

Vasco de Matos Ferreira Mendes Neves

Departamento de Física  
Universidade de Aveiro

Orientado por:  
Armando José Trindade das Neves

2006/2007

# Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao professor Armando Neves por me ter dado a oportunidade de fazer o Seminário numa área com tantas implicações no futuro da tecnologia e da sociedade e por ter orientado o meu trabalho durante este último ano.

Em segundo lugar, aproveito para agradecer a colaboração do professor Tito Trindade, do Departamento de Química, que disponibilizou os *Quantum Dots* usados neste trabalho.

Queria também agradecer todo o apoio prestado por Manuel Silva, do Departamento de Química, no desvendar dos mistérios da química coloidal e da deposição por *spin coating*.

Agradeço também a Marco Peres e ao professor Jorge Soares, por me terem ajudado a ultrapassar todos os imbróglis surgidos no decurso das medições efectuadas com o *FTIR* e com o *AFM* e por todas as sugestões úteis relativas à análise espectral.

Não poderia deixar de agradecer aos meus colegas Lúcia del Rio, Nelson Filipe e Patrícia Silva pelas suas dicas em relação a certos pontos do trabalho.

*Last but not least*, queria deixar um agradecimento especial ao meu colega Álvaro Almeida, que esquetejou este trabalho com requinte, como só um verdadeiro *referee* sabe fazer...

# Conteúdo

Introdução .....	5
1. <i>Quantum dots</i> semicondutores .....	6
1.1. <i>Quantum dots</i> semicondutores. O que são? .....	6
1.2. Para que servem? .....	8
1.3. <i>Quantum dots</i> coloidais activos no <i>IV</i> .....	9
2. Instrumentação óptica no <i>IV</i> .....	10
2.1. Introdução .....	10
2.2. Interação da luz com a matéria .....	10
2.2.1. Propriedades ópticas no estado sólido .....	14
2.2.2. Absorção interbanda .....	15
2.3. Instrumentação óptica no <i>IV</i> : <i>FTIR</i> .....	17
3. <i>Quantum dots</i> semicondutores coloidais .....	21
3.1. Introdução .....	21
3.2. Confinamento quântico em função do tamanho dos <i>NCs</i> .....	21
3.3. Controlo do tamanho .....	22
3.4. Aprisionamento de portadores de carga .....	23
3.5. Processos de transferência de carga interfacial em sistemas com <i>SNCs</i> .....	24
3.6. Aplicações da fotocatalise .....	25
3.7. Modificação de superfície em colóides semicondutores .....	25
3.7.1. <i>Capping</i> com moléculas orgânicas e inorgânicas .....	25
3.7.2. Estrutura <i>core/shell</i> de <i>nanocristais</i> semicondutores .....	26
3.8. Nanoestruturas ordenadas usando <i>SNCs</i> .....	26
3.8.1. A técnica de <i>spin coating</i> .....	27
4. O estado da arte : <i>quantum dots</i> activos no <i>IV</i> .....	31
4.1. <i>QDs @ IV</i> : síntese e propriedades .....	31
4.1.1. Síntese, preparação e deposição .....	31
4.1.2. Tamanho dos <i>dots</i> .....	34
4.1.3. Técnicas de caracterização .....	34
4.1.4. Propriedades ópticas e electrónicas .....	35
4.2. Aplicações .....	41
4.2.1. Dispositivos electroluminescentes .....	42
4.2.2. Dispositivos fotocondutivos e fotovoltaicos .....	43
4.2.3. Fluoróforos para aplicações médicas .....	44
4.2.4. Dispositivos de ganho óptico .....	45
4.2.5. Dispositivos de electrão único .....	45
4.3. Desafios e perspectivas para o futuro .....	46

<b>5. Preparação e caracterização de <i>dots</i> coloidais de <i>PbSe</i></b> .....	47
<b>5.1. Objectivos</b> .....	47
<b>5.2. Síntese química coloidal</b> .....	47
<b>5.3. Deposição por <i>spin coating</i></b> .....	48
<b>5.4. Caracterização química</b> .....	48
<b>5.5. Caracterização morfológica</b> .....	49
<b>5.5.1. Colóides</b> .....	49
<b>5.5.2. Filmes finos</b> .....	51
<b>5.6. Caracterização óptica no <i>IV</i> dos colóides</b> .....	52
<b>5.6.1. Resultados @ <i>NIR</i></b> .....	53
<b>5.6.2. Resultados @ <i>MIR</i></b> .....	54
<b>5.6.3. Análise dos espectros</b> .....	56
<b>5.6.4. <i>ATR@MIR</i></b> .....	60
<b>5.7. Caracterização óptica no <i>IV</i> dos filmes finos</b> .....	60
<b>5.8. Simulação</b> .....	61
<b>5.8.1. Modelo ‘partícula numa caixa’</b> .....	61
<b>5.8.2. Aproximação cúbica</b> .....	62
<b>5.8.3. Aproximação esférica</b> .....	63
<b>5.8.4. Correção de Coulomb</b> .....	64
<b>5.8.5. Coeficiente de absorção</b> .....	65
<b>5.8.6. Alargamento da função</b> .....	68
<b>5.8.7. Parâmetro de alargamento</b> .....	69
<b>5.8.8. Cálculo da energia dos excitões em função do tamanho do <i>dot</i></b> .....	70
<b>5.8.9. Estudo do espectro de absorção</b> .....	72
<b>6. Conclusões</b> .....	75
<b>Bibliografia</b> .....	76
<b>Anexo – Programas em MATLAB</b> .....	78

# Introdução

Este trabalho experimental é multidisciplinar, abarcando a física do estado sólido, a química inorgânica coloidal e a espectroscopia.

O trabalho consistiu na preparação de *quantum dots* (QDs) de *PbSe* num colóide e sua deposição em filmes finos através da técnica de *spin coating*, na caracterização óptica dos colóides/filmes finos no infravermelho e na criação de simulações que pudessem prever a energia dos primeiros excitões em função do tamanho do *dot* e reproduzir o espectro de absorção esperado. Foram ainda usadas técnicas complementares de caracterização morfológica (microscopia de força atômica e microscopia electrónica de transmissão) e química (difracção de raios X).

No primeiro capítulo, introduz-se o tema central deste trabalho: o que são os *quantum dots*, as suas propriedades físicas e para que servem. No capítulo seguinte, descreve-se a instrumentação óptica que irá ser usada, juntamente com uma pequena abordagem à física na qual ela se baseia: a interacção entre a luz e a matéria. Segue-se um capítulo onde se apresenta uma panorâmica geral sobre o trabalho feito, nos últimos anos, na área dos *quantum dots* semicondutores coloidais. No quarto capítulo aborda-se a área dos *quantum dots* no *IV*, destacando-se os trabalhos feitos com *dots* de *PbSe*. O capítulo cinco versa sobre o trabalho experimental: seus objectivos, critérios, resultados experimentais e análise dos mesmos.

# Capítulo 1

## Quantum dots semicondutores

### 1.1. Quantum dots semicondutores. O que são?

Os *quantum dots* semicondutores (*SQDs*) são nanocristais (*NCs*) de tamanho reduzido, com um diâmetro compreendido entre 2 e 50 nanómetros (*nm*), e um total de 100 a 100.000 átomos, onde os electrões e os buracos estão confinados em todas as dimensões espaciais. Os *dots* propriamente ditos podem ser constituídos por um único material (*core*) ou por dois materiais (*core/shell*). Na configuração *core/shell*, o material de fora (*shell*) tem como função proteger o que está dentro (*core*) de agressões exteriores, melhorar as suas propriedades e/ou [passivar](#) a superfície do *dot*. Os *NCs* são normalmente revestidos por um material orgânico (*capping*), que os protege de agentes externos, e que previne, também, a sua agregação.

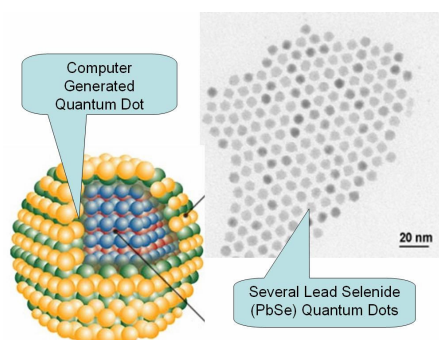


Figura 1.1 – Ilustração de um dot core/shell; direita: Imagem TEM<sup>1</sup> de uma matriz de dots de PbSe<sup>2</sup>.

Quando o tamanho de um *dot* é reduzido até uma dimensão semelhante ou menor que o [comprimento de onda de De Broglie](#) (ou, em alternativa, o [raio de Bohr](#)) do [excitão](#), este vai passar a estar sujeito ao regime de confinamento quântico. O confinamento determina a [estrutura electrónica](#) do *dot*. Qualquer alteração nesta estrutura vai provocar alterações profundas nas propriedades ópticas e electrónicas do *nanocrystal*, quando comparado ao cristal *bulk*.

O confinamento quebra a [densidade de estados](#) (*DOS*) contínua característica das bandas de condução (*bc*) e valência (*bv*) do cristal semicondutor *bulk*, transformando-a

<sup>1</sup> TEM: Transmission electron microscopy.

<sup>2</sup> Figura retirada de: <http://www.evidenttech.com>

numa função completamente diferente, semelhante às de um átomo ou molécula isolados, com picos discretos, do tipo [delta de Dirac](#). Esta densidade de estados corresponde, portanto, a um sistema *0D*, ou seja, um sistema em que os electrões estão confinados em todas as dimensões espaciais. Os *QDs* podem ainda ser comparados com outras nanoestruturas: os [quantum wires](#), que confinam o movimento dos electrões ou buracos em duas direcções espaciais, permitindo propagação livre na terceira; os [quantum wells](#), que apenas confinam os portadores numa direcção, permitindo propagação livre nas restantes. É possível observar, através da Fig. (1.2), a evolução da densidade de estados com a redução da dimensionalidade da *nanoestrutura*. A redução progressiva traduz-se na perda de graus de liberdade para os portadores da estrutura quântica até ao confinamento total, no *dot*.

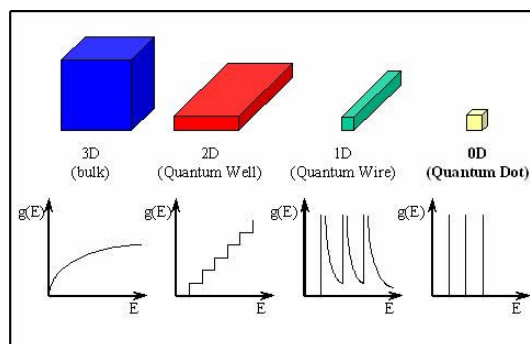


Figura 1.2 – Evolução da densidade de estados com a redução da dimensionalidade da nanoestrutura<sup>3</sup>.

Isto reflecte-se no espectro experimental de absorção e emissão do *nanocrystal*, que vai ser constituído por uma série de gaussianas com uma determinada largura e intensidade, devido ao alargamento da [linha espectral](#). Este alargamento é intrínseco ao processo de medição e ao instrumento usado para o fazer.

Como têm um espectro semelhante aos sistemas atómicos e moleculares simples, os *quantum dots* são denominados ‘átomos artificiais’. No entanto, possuem vantagens tecnológicas importantes, quando comparados com os seus ‘primos’ naturais. A característica mais importante dos *dots*, até ao momento, é a possibilidade de ajuste da estrutura dos níveis de energia dos seus estados discretos através do controlo muito preciso do seu tamanho, forma e composição. Por exemplo, partindo do princípio que se está no regime de confinamento quântico, quanto mais pequenos forem os *dots*, mais para o azul a sua absorção e emissão se dá (*blueshift* em função do tamanho). Esta característica encerra potencialidades tecnológicas óbvias. A Fig. (1.3) ilustra a variação da cor da luz emitida com o tamanho do *dot*.

<sup>3</sup> Figura retirada de: <http://www.imperial.ac.uk/>

Os *nanocrystals* possuem ainda as seguintes vantagens tecnológicas: abundância de área superficial disponível para interações electrónicas e químicas; processamento simples e económico a partir de soluções aquosas ou orgânicas (caso dos colóides, que vão ser o tipo de *dots* estudados neste trabalho); possibilidade de deposição em todo o tipo de substratos: rígidos ou flexíveis, macios ou rugosos, planos ou curvos, inorgânicos ou orgânicos (incluindo biológicos), cristalinos ou amorfos, condutores, semicondutores (neste caso) ou isoladores.

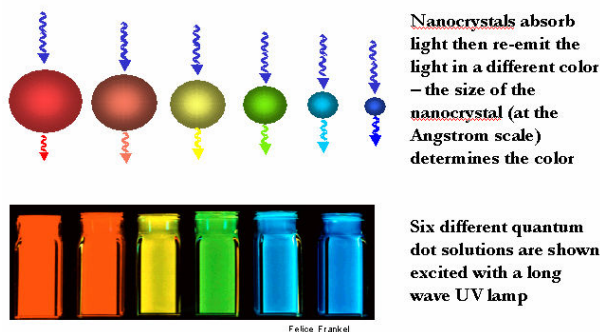


Figura 1.3 – Demonstração experimental do blueshift com o tamanho do dot para emissão de luz<sup>4</sup>.

## 1.2. Para que servem?

A pesquisa multidisciplinar feita na área dos *QDs* semicondutores cresceu espectacularmente nos últimos anos. Esta pesquisa foi determinante no desenvolvimento de materiais semicondutores *nanoestruturados* para aplicações práticas.

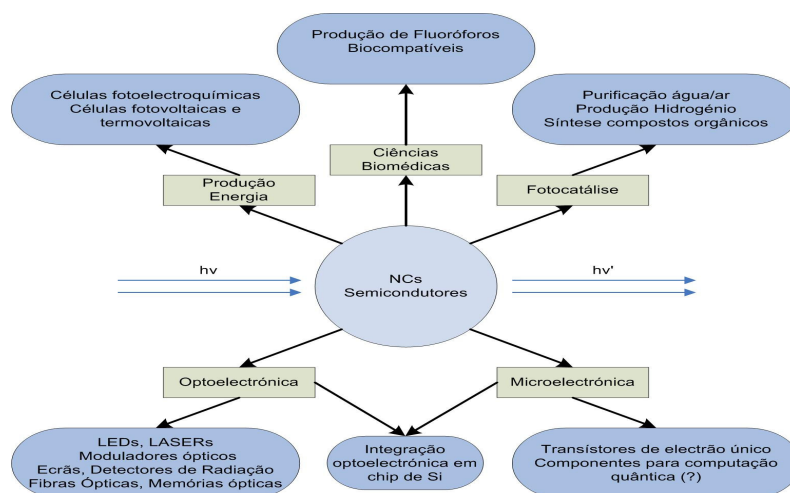


Figura 1.4 – Áreas de pesquisa e desenvolvimento na área dos SODs.

Dentro destas aplicações, destaca-se o investimento feito nas seguintes áreas: conversão de energia solar; degradação fotocatalítica de contaminantes orgânicos;

<sup>4</sup> Figura retirada de: <http://probes.invitrogen.com/>



separação de moléculas de água para produção de hidrogénio; desenvolvimento de dispositivos emissores de luz (*LEDs*<sup>5</sup> e *LASERS*<sup>6</sup>); desenvolvimento de sensores semicondutores; investigação de um sem número de dispositivos em optoelectrónica, microelectrónica, imagiologia, etc. As potencialidades são quase infinitas, como se pode observar na Fig. (1.4).

### 1.3. *Quantum dots* coloidais activos no *IV*

Os *quantum dots* coloidais são nanocristais que no fim do processo da sua preparação, ficam em suspensão num meio líquido (ver Capítulo 3).

Nos primórdios da investigação de colóides, os materiais activos no infravermelho (*IV*) foram praticamente ignorados. No entanto, nos últimos anos, percebeu-se que esta era uma área inexplorada com grande potencial de aplicação tecnológica. Mas porquê tanto interesse? Porque muitas aplicações de interesse tecnológico, como a capacidade de transportar informação, o aproveitamento de energia solar de forma eficiente, a criação de detectores para um sem número de aplicações e a visualização de ameaças para a segurança e para o ambiente dependem cada vez mais do domínio da região espectral do *IV*.

É no contexto desta questão que este trabalho entra em cena: existe, neste momento, uma necessidade premente de sintetizar e caracterizar materiais *nanocristalinos* activos no *IV* que sejam baratos, fáceis de processar e flexíveis. Os *quantum dots* de *PbSe* são activos no *NIR/MIR*<sup>7,8</sup> (usando a tecnologia actual de síntese) podendo desempenhar esse papel no presente. Os *dots* feitos com este material têm ainda o potencial de se tornar activos no visível e no *NUV*<sup>9</sup>, no futuro próximo, logo que seja possível sintetizar *NCs* ainda mais pequenos com um bom controlo de distribuição de tamanhos.

No entanto, uma questão fundamental permanece sem resposta: podem os dispositivos criados irem ao encontro das altas exigências das aplicações anteriormente referidas – altas eficiências de absorção, luminescência e fotocorrente, capacidade de modulação, controlo do tamanho dos *dots*, etc. – dentro de uma plataforma de materiais massificável, baseada em *QDs* coloidais?

---

<sup>5</sup> *LED*: Light emission diode.

<sup>6</sup> *LASER*: Light amplification by stimulated emission of radiation.

<sup>7</sup> Near Infrared

<sup>8</sup> Mid Infrared

<sup>9</sup> Near Ultraviolet

# Capítulo 2

## Instrumentação óptica no *IV*

### 2.1. Introdução

Neste capítulo irá ser feita uma breve abordagem à instrumentação óptica usada. A primeira parte consiste numa introdução aos princípios físicos que estão por detrás da interacção da luz com a matéria. Seguidamente, passa-se a descrever os princípios de funcionamento do espectrómetro usado neste trabalho, o *FTIR*<sup>1</sup>.

### 2.2. Interacção da luz com a matéria

Se, numa experiência, uma amostra for iluminada por um feixe de luz com intensidade  $I_0$ , este irá ser atenuado quando a atravessar. A intensidade transmitida,  $I_t$ , será, portanto, menor que a intensidade da luz incidente.

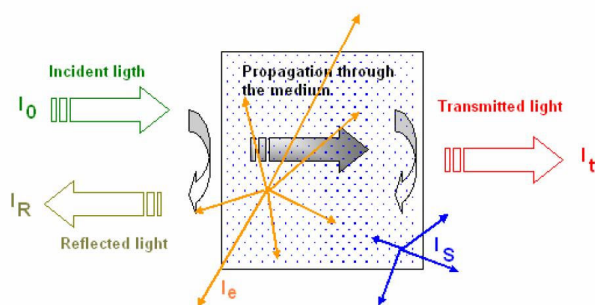


Figura 2.1 - Processos ópticos presentes na interacção luz-matéria [41].

O que acontece à luz que não é transmitida? Poderão acontecer vários processos físicos, dependendo das condições experimentais. Os mais importantes estão ilustrados na Fig. (2.1) e são os seguintes:

- Absorção: ocorre quando há ressonância entre o feixe de luz e alguma transição electrónica ou vibracional do material. O feixe vai ser atenuado à medida que penetra no material.

---

<sup>1</sup> *Fourier transform Infrared*

- Emissão: uma fracção da intensidade da absorção pode ser emitida, geralmente com frequência inferior à da luz absorvida ( $\nu_e < \nu_a$ ), dando origem a uma emissão com intensidade  $I_e$ .

- Reflexão: o feixe de luz é reflectido da amostra, com uma intensidade  $I_R$ . Isto pode acontecer tanto à superfície como no interior do material.

- Refracção: o feixe de luz propaga-se a velocidade menor no material que no espaço livre. Esta alteração provoca uma mudança de direcção da luz, descrita pela lei de *Snell*.

- Dispersão: o feixe de luz é disperso em diferentes direcções, quando interage com o material. Esta dispersão pode ser devida a processos elásticos, em que a luz dispersa tem a mesma frequência que a luz incidente, ou inelásticos, em que a luz tem uma frequência superior ou inferior à da luz incidente: dispersão Raman.

Todos estes processos permitem uma análise comparativa, qualitativa, entre o feixe incidente e os feixes emergentes da amostra. Esta análise é um instrumento muito poderoso para obter informação sobre a estrutura electrónica dos centros de emissão/absorção de luz (átomos, iões, defeitos...), sua localização e contextualização.

Seguidamente, aborda-se alguns destes processos em maior pormenor.

A absorção de luz pela matéria pode ser quantificada macroscopicamente pelo seu coeficiente de absorção,  $\alpha$ . É possível descrever matematicamente a variação  $dI$  da intensidade  $I$  em função do comprimento  $dx$  atravessado pela luz:

$$dI = -\alpha \cdot I \cdot dx. \quad (2.1)$$

Integrando a Eq. (2.1) fica:

$$I = I_0 e^{-\alpha x}. \quad (2.2)$$

A intensidade da luz incidente,  $I_0$ , vai sofrer uma atenuação exponencial. Esta equação é conhecida como Lei de *Beer*.

Em termos microscópicos, consideram-se dois estados, o fundamental e o excitado, com energias  $E_i$  e  $E_f$  respectivamente, e densidades de população  $N$  e  $N'$ .

O coeficiente de absorção pode ser escrito em termos da secção eficaz de transição,  $\sigma$ , como:

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu) \cdot (N - N').$$

Para feixes de intensidade baixa,  $N \gg N'$ . Assim, fica:

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu) \cdot N. \quad (2.3)$$

Como  $E = h\nu$ , espera-se uma absorção espectral correspondente a uma função *delta de Dirac* na frequência:

$$\nu_0 = \frac{E_f - E_i}{h}. \quad (2.4)$$

No entanto, devido a mecanismos de alargamento da linha espectral, o espectro nunca consiste num *delta de Dirac*. Escreve-se então a expressão tendo em conta esse alargamento, fazendo uma convolução entre uma função *gaussiana* ou *lorentziana* ( $g(\nu)$ ) e a força de transição ( $S$ ):

$$\sigma(\nu) = S \cdot g(\nu), \quad (2.5)$$

com  $S = \int_0^\infty \sigma(\nu) d\nu$ .

No presente trabalho é usado um espectrómetro sensível à região *IV* do espectro, o *FTIR* (ver sub capítulo 2.3.). Os dados obtidos através do espectrómetro podem ser apresentados de várias maneiras. É comum apresentar os dados através da densidade óptica (*OD*) ou absorbância. Esta grandeza define-se da seguinte forma:

$$OD = \log \frac{I_0}{I}. \quad (2.6)$$

A densidade óptica está directamente relacionada com as duas grandezas que se podem medir directamente, a transmitância ( $T$ ) e a absorção ( $A$ ), estando definidas como:

$$T = \frac{I}{I_0} \rightarrow T = 10^{-OD} \text{ e} \quad (2.7)$$

$$A = 1 - \frac{I}{I_0} \rightarrow A = 1 - 10^{-OD}. \quad (2.8)$$

A absorção é aqui considerada como a intensidade de luz que não foi transmitida. Inclui, portanto, a luz reflectida.

Em geral, nos isoladores e semicondutores, a absorção no *IV* deve-se aos fonões (pseudo partícula discreta que corresponde às vibrações entre átomos numa rede cristalina) e a absorção no visível e *UV* aos electrões ligados (transições ópticas). A posição da absorção fundamental das transições ópticas depende do *gap* de energia entre a banda de valência e a banda de condução. No entanto, neste trabalho, como  $E_g = 0.27 \text{ eV}$ , a absorção fundamental do *bulk* irá ter lugar na região espectral do *MIR*<sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup>  $E_g$  – Energia de *gap*

O espectro de reflexão dá-nos informação complementar ao do de absorção. É vantajoso usar a reflectividade em amostras opacas de material contínuo, quando  $\alpha$  é muito elevado. O espectro de reflexão pode ser convertido no de absorção através das [relações de Kramers-Kronig](#).

A emissão é, de certa forma, o inverso da absorção. O sistema atómico de dois níveis, visto na absorção, quando excitado, pode voltar ao estado fundamental por emissão espontânea de fótons. O processo de desexcitação é chamado luminescência. A luminescência pode ser provocada por inúmeros processos, mas o único que nos interessa é o provocado por absorção luminosa.

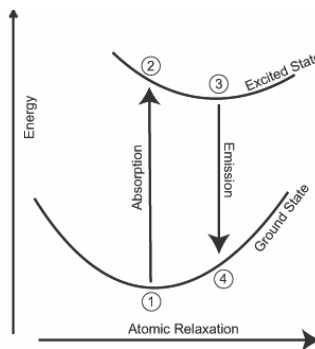


Figura 2.2 - Absorção e emissão num sistema de bandas [41].

Normalmente, a absorção e a emissão não têm a mesma energia. O espectro de emissão espontânea pode ter um valor superior ou inferior ao do espectro de absorção.

À diferença entre a energia do pico de absorção e a do pico de emissão chama-se Desvio de *Stokes*. Segue-se a descrição deste processo, ilustrado na Fig. (2.2):

1. Um electrão é excitado por um fóton com energia superior à do *gap* e passa do estado fundamental para o estado excitado, conservando o seu momento.
2. Estando no estado excitado, o electrão vai, rapidamente, relaxar para a posição mínima do estado excitado, num processo não radiativo, mediado por fonões.
3. A partir deste mínimo, o electrão vai relaxar, num processo radiativo, para o estado fundamental, emitindo um fóton com energia inferior ao fóton que recebeu, conservando o seu momento.
4. Finalmente, o electrão relaxa para o mínimo do estado fundamental, novamente por transição não radiativa.

É possível obter, mais raramente, luminescência com fótons de energia superior à dos fótons incidentes. É a chamada luminescência *anti-Stokes*. Isto ocorre em sistemas com  $n$  níveis de excitação, em que dois fótons são absorvidos pelo material sequencialmente, passando do estado fundamental para um estado excitado superior que

depois decair por um caminho em que uma das transições radiativas vai ter energia superior ao do fóton incidente.

### 2.2.1. Propriedades ópticas no estado sólido

Qual a diferença entre as propriedades ópticas de um sólido e as dos seus átomos e moléculas constituintes? A resposta varia consoante o tipo de material em estudo. De qualquer forma, há 4 aspectos que são características intrínsecas da física do estado sólido, nomeadamente:

- **Simetria do Cristal:** A simetria refere-se ao grupo de operações de simetria que deixa um cristal invariante. A ligação entre as medições experimentais e a simetria de grupo de um cristal é feita através do princípio de *Neumann* que diz que ‘qualquer propriedade macroscópica física deve ter, no mínimo, a simetria da estrutura cristalina’. A simetria de grupo de um cristal é menor que a de um átomo individual, que tem a maior simetria possível (invariância esférica). Espera-se, então, encontrar características no estado sólido que estejam relacionadas com a diminuição da simetria na transição do átomo livre para o átomo numa rede cristalina. É preciso referir que muitos materiais não possuem simetria translacional de longo alcance como, por exemplo, o vidro, filmes finos moleculares, polímeros emissores de luz e silício amorfo. As propriedades ópticas destes materiais podem ser muito semelhantes aos dos seus átomos e moléculas constituintes.

- **Bandas Electrónicas:** Os átomos num sólido estão muito perto uns dos outros. A separação interatómica tem uma ordem de grandeza semelhante ao tamanho de cada átomo. Assim, as orbitais exteriores sobrepõem-se e interagem fortemente entre si. Isto faz com que os níveis discretos dos átomos livres alarguem e formem bandas.

Os estados electrónicos dentro das bandas estão deslocalizados e possuem a invariância translacional característica do cristal. O teorema de *Bloch* define que as funções de onda podem ser escritas da seguinte forma:

$$\psi_k(r) = u_k(r) \exp(ik \cdot r), \quad (2.9)$$

onde  $u_k(r)$  é a função que tem a periodicidade da rede cristalina. Os estados de *Bloch* são ondas planas moduladas. Cada banda electrónica tem uma diferente função envelope  $u_k(r)$ , que retém algumas das características atómicas dos estados de onde a banda foi derivada. A absorção é possível entre a banda de valência e a banda de

condução, num contínuo de possíveis energias, limitadas apenas pelas fronteiras dentro de cada banda. Isto contrasta fortemente com a absorção num átomo, que consiste apenas numa série de linhas discretas.

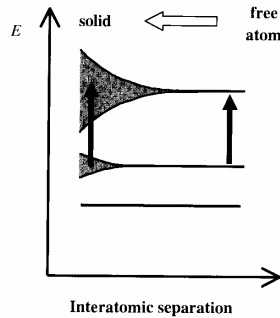


Figura 2.3 – Diagrama da formação de bandas electrónicas a partir da condensação de átomos livres [43].

- Densidade de Estados: O número de estados dentro de uma banda é convenientemente expresso em termos da densidade de estados  $g(E)$ . A densidade de estados é definida como:

$$g(E) \equiv \frac{g(k)}{dE / dk} \quad (2.10)$$

Calcula-se primeiro a densidade de estados no espaço dos momentos,  $g(k)$ , e depois  $g(E)$ . O conhecimento da densidade de estados é fundamental para calcular o espectro de emissão e absorção devido a transições interbanda.

- Estados deslocalizados e excitações colectivas: Como os átomos num sólido estão muito perto uns dos outros, é possível que os estados dos electrões se espalhem por muitos átomos. As funções de onda destes estados deslocalizados possuem a simetria translacional do cristal. O electrão deslocalizado move-se livremente pelo cristal e interage com outros de uma forma que não é possível num átomo. Esta deslocalização permite excitações colectivas do cristal como um todo. As funções de onda de *Bloch*, descritas pela Eq. (2.9), são um exemplo típico deste tipo de estados.

### 2.2.2. Absorção interbanda

A absorção interbanda dá-se quando um fóton incidente excita um electrão da banda de valência ( $bv$ ) com energia suficiente que lhe permita ‘saltar’ para a banda de condução ( $bc$ ). Sabe-se também que a transição tem de respeitar tanto a conservação de energia como a do momento.

A conservação de energia pode ser escrita em termos da energia do electrão na banda de condução,  $E_f$ , da energia do electrão na banda de valência,  $E_i$  e da energia do fóton incidente,  $\hbar\omega$ , como:

$$E_f = E_i + \hbar\omega . \quad (2.11)$$

O valor mínimo necessário para a transição se dar é a energia do *gap*,  $E_g$ . A excitação do electrão deixa um nível da *bv* desocupado. Nos semicondutores, diz-se que foi criado um buraco. O par electrão buraco aumenta a probabilidade de transição devido às forças de *Coulomb*. Se este par ficar ligado passa a chamar-se excitão. O excitão em semicondutores é visto no espectro em função da energia como um pico de absorção imediatamente antes das transições entre níveis (Fig. (2.4)).

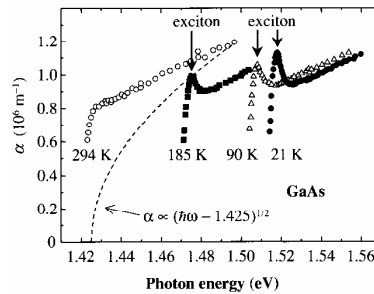


Figura 2.4 – Absorção excitónica de GaAs bulk entre 21 e 294 K [43].

A conservação de momento implica que a variação de momento do electrão seja igual ao momento do fóton incidente. Assim, fica:

$$\hbar k_f - \hbar k_i = \pm \hbar k , \quad (2.12)$$

em que  $k$  é o vector de onda do fóton e  $k_f$  e  $k_i$  são os vectores de onda do electrão na banda de condução e banda de valência, respectivamente.

Como o momento de um fóton na região do visível é muito pequeno, quando comparado com o do electrão, pode-se desprezar, ficando:

$$\hbar k_f = \hbar k_i . \quad (2.13)$$

Um aspecto que importa referir, antes de continuar, é se o *gap* é directo ou não. O tipo de *gap* tem implicações profundas nas propriedades ópticas do material. O *gap* é directo quando o máximo da *bc* estiver situado na mesma posição do mínimo da *bv*. Se o *gap* for indirecto, é necessário ter em conta a interacção dos fonões (unidades de vibração dos átomos numa rede cristalina) na conservação da energia e momento.

Para o *PbSe*, por exemplo, o *gap* é directo e a estrutura de banda é aproximadamente parabólica e simétrica. É esta estrutura que determina todas as propriedades ópticas e electrónicas.



A aproximação de massa efectiva tenta ter em conta os efeitos do potencial periódico sentido pelo portador na rede cristalina. Esta aproximação permite ignorar a interacção com os outros portadores da rede, podendo o electrão e o buraco serem tratados como partículas livres, mas com uma massa corrigida.

No modelo de electrões quase livres, [43], tendo em conta que a absorção se dá num material de *gap* directo, podemos escrever a Eq. (2.11) como:

$$\hbar\omega = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}, \quad (2.14)$$

com  $E_f = E_e(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$ ,  $E_i = E_h(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h}$  e  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$ , em que  $\mu$  é a massa reduzida do par electrão buraco e  $m_i^*$  a massa efectiva do electrão ou do buraco.

### 2.3. Instrumentação óptica no IV: FTIR

O *FTIR* (*Fourier Transform InfraRed*) é um espectrómetro cujo princípio de funcionamento se baseia na interferência entre dois feixes de luz não monocromática.

No coração do *FTIR* reside um interferómetro, de funcionamento muito semelhante ao [interferómetro de Michelson](#) (1881), usado na época para provar a constância da velocidade da luz. A diferença entre os dois instrumentos consiste no simples facto de um dos espelhos do interferómetro do *FTIR* se movimentar, permitindo variar o desfasamento temporal/espacial entre as ondas que vão interferir. Pode-se ver, na Fig. (2.5), o esquema funcional do espectrómetro.

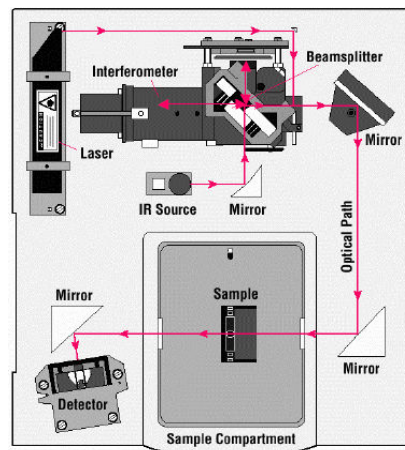


Figura 2.5 – Esquema funcional de um FTIR [51].

A Fig. (2.6) mostra os passos seguidos no processo de análise de uma amostra.

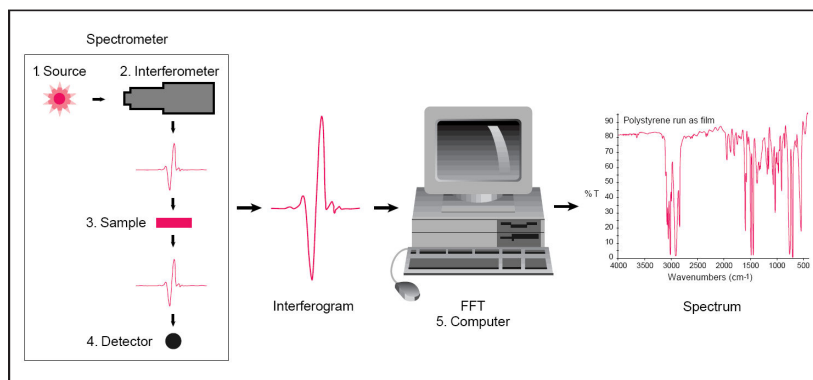


Figura 2.6 – Processo de obtenção do espectro IV no FTIR [51].

A luz da fonte IV de largo espectro (corpo escuro) (1) é separada em dois feixes, de intensidade semelhante, por um *beamsplitter*. Estes feixes progridem de encontro aos dois espelhos do interferómetro. Um destes espelhos é móvel ( $\Delta x \sim \text{mm}$ ) e a pequena variação espacial provocada pelo seu deslocamento vai ter como consequência um desfaseamento temporal/espacial entre as duas ondas. Quando estas se encontrarem novamente no *beamsplitter*, vão interferir (2). O sinal assim codificado chama-se interferograma e cada ponto deste sinal tem informação sobre todas as frequências medidas.

O sinal de interferência atravessa depois a amostra (3), sendo recebido no detector (4), que mede o sinal para cada variação de distância do espelho. O sinal transmitido pela amostra vai depender da intensidade de luz absorvida por ela. Após o sinal ser detectado, vai ser processado, num computador externo (5), através de um algoritmo que irá transformar a intensidade detectada em função da posição num espectro de intensidade em função da frequência ou do número de onda. Para fazer esta ‘transformada’ com boa precisão é necessário um número adequado de medições, de forma a obter um bom rácio  $S/N$ <sup>3</sup>.

A intensidade de duas ondas planas monocromáticas que vão interferir é definida por:

$$I = |\vec{E}|^2 = |E_1|^2 + |E_2|^2 + 2\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2. \quad (2.15)$$

Considerando  $\vec{E}_1 = E_0 \cdot e^{-ik \cdot \vec{x}}$ ,  $\vec{E}_2 = E_0 \cdot e^{ik \cdot \vec{x}}$  e considerando uma incidência normal com  $\theta = k \cdot x$ , em que  $x$  é a diferença de fase entre as duas ondas, fica:

$$I(x) = 2[1 + \cos(k \cdot x)]. \quad (2.16)$$

<sup>3</sup> Signal to noise ratio

Para luz não monocromática, integra-se a intensidade com uma função arbitrária  $G(k)$  que depende do número de onda:

$$I(x) = \int_0^{\infty} [1 + \cos(k.x)] G(k) dk , \quad (2.17)$$

$$I(x) = \int_0^{\infty} G(k) dk + \int_0^{\infty} G(k) \frac{e^{ikx} + e^{-ikx}}{2} dk .$$

Ficamos finalmente com:

$$I(x) = \frac{1}{2} I(0) + \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} G(k) e^{ikx} dk . \quad (2.18)$$

Para se ficar com uma expressão mais reconhecível, reescreve-se (2.18). Define-se então  $Z(x)$  como:

$$Z(x) \equiv \frac{2.I(x) - I(0)}{\sqrt{2\pi}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} G(k) e^{ikx} dk , \quad (2.19)$$

em que (2.19) é uma transformada de *Fourier* inversa.

Para obter o espectro basta ‘inverter’ a transformada ficando [49]:

$$G(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} Z(x) e^{-ikx} dx . \quad (2.20)$$

Obtém-se assim um espectro de intensidade em função do número de onda a partir da intensidade detectada em função da posição do espelho móvel.

Na prática, o computador do *FTIR* vai usar a [transformada rápida de Fourier \(FFT\)](#), um algoritmo muito eficiente para calcular a [transformada de Fourier discreta](#) e a sua inversa.

É muito importante, em todo o processo, fazer uma medição prévia do espectro de fundo (*background*), que consiste normalmente numa medição sem amostra ou com o recipiente da amostra. O espectro de fundo permite remover as características instrumentais e de contexto do espectro final.

O *LASER* indicado na Fig. (2.5) serve como referência para a calibração automática do instrumento, para verificação do caminho óptico do aparelho e, sobretudo, para servir como ‘régua’ de medição da diferença de caminho óptico.

Este instrumento pode ser usado para identificar substâncias, através da sua ‘assinatura’ espectral (i.e. a série de picos de absorção no *IV*, que são únicos para uma certa substância), determinar a quantidade relativa de certas substâncias numa amostra, determinar a qualidade, consistência e existência de contaminantes numa amostra e

ainda identificar transições electrónicas de um certo material no *IV*, como é o caso neste trabalho.

As vantagens do *FTIR* em relação às técnicas dispersivas convencionais estão descritas nos pontos seguintes:

- Não necessita de calibração externa. Usa um *laser* de *HeNe* para auto calibração (vantagem de *Connes*). Isto permite fazer uma média do sinal com  $n$  medições. O aumento do rácio  $S/N$  é proporcional a  $n^2$ .

- É muito rápido, pois mede todas as frequências de uma só vez (vantagem de *Felgett*). É bom para medir amostras dinâmicas. O rácio  $S/N$  aumenta com o incremento do número de medições.

- Tem um maior fluxo, pois não existem obturadores para atenuar a luz *IV* (vantagem de *Jacquinot*). O maior fluxo faz aumentar também o rácio  $S/N$ .

- É sensível: podem ser feitas  $n$  medições de forma a filtrar o ruído de fundo e retirar qualquer *background*. Isto permite fazer a subtracção espectral de forma simples.

- É robusto: tem apenas uma parte móvel (o espelho móvel).

Tem contudo as seguintes desvantagens:

- É necessário ter cuidado com o método usado para calcular a transformada do interferograma. Em certas circunstâncias (por ex.: transmissões muito baixas) os resultados podem sair alterados.

- Como todo o espectro é medido ao mesmo tempo, qualquer fonte de ruído presente numa parte deste propaga-se ao espectro todo (desvantagem de *Felgett*). Isto só se aplica se o ruído do sistema for limitado pela fonte e não pelo detector, o que é raro.

- Como o *FTIR* só tem um feixe de luz, a absorção da atmosfera pode ser um problema. Poderá ser necessário evacuar os gases atmosféricos ou purgar o sistema com azoto.

# Capítulo 3

## *Quantum dots* semicondutores coloidais

### 3.1. Introdução

O termo colóide é usado para designar partículas ultra pequenas, de diâmetro menor que 100 nm, que se encontram em suspensão num meio líquido. O entendimento básico das propriedades fotofísicas e fotoquímicas destas partículas é muito importante para o desenvolvimento de aplicações práticas. Actualmente, há uma melhor compreensão dessas propriedades mas ainda é necessário fazer um grande esforço para entender, de forma mais profunda, o funcionamento destes sistemas complexos.

Este capítulo encerra um breve resumo sobre este campo tão complexo quanto importante a nível tecnológico: os *quantum dots* coloidais. Irão ser abordadas as técnicas de síntese e caracterização, os processos de transferência de carga que têm lugar entre eles e outros materiais, as aplicações [fotocatalíticas](#), a modificação da sua superfície e os tipos possíveis de *nanoestruturas* ordenadas.

### 3.2. Confinamento quântico em função do tamanho dos NCs

A quantização tem origem no confinamento dos portadores de carga em NCs com poços de potencial de pequenas dimensões (menores que o comprimento de onda de *De Broglie* (ou que o raio de *Bohr*) para esses portadores). Nestas condições, os níveis de energia das bandas de condução e valência aproximam-se do espectro discreto dos átomos e moléculas. Para além de provocar grandes mudanças nas propriedades ópticas e electrónicas, o confinamento quântico conduz a mudanças no [potencial redox](#) efectivo dos portadores fotogerados. Em geral, as partículas com tamanho maior que 15 nm comportam-se como semicondutores *bulk*, enquanto que NCs preparados de forma semelhante, com tamanhos entre 1.5 a 10 nm, têm propriedades muito diferentes do *bulk*.

O efeito do confinamento quântico tem sido demonstrado experimentalmente em todo o mundo. A Fig. (3.1) mostra o espectro de absorção de coloides de *PbSe* de

diferentes tamanhos. Pode-se verificar o *blueshift* do espectro, devido ao aumento do *gap* dos *dots*, à medida que o seu tamanho vai diminuindo.

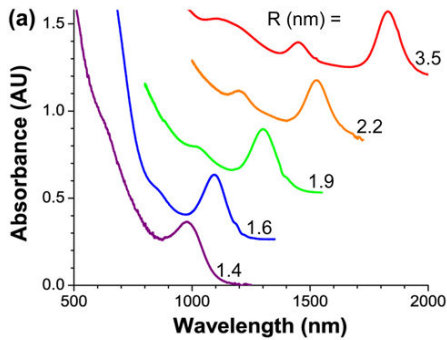


Figura 3.1 – Absorção de dots de PbSe [12].

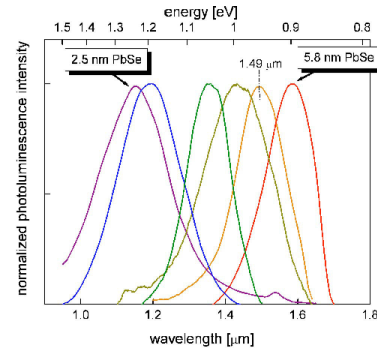


Figura 3.2 – Fotoluminescência de dots de PbSe [16].

A fotoluminescência num semiconductor ocorre quando um portador foto gerado minoritário recombina com um portador maioritário já existente. É possível obter, através da emissão, informações importantes sobre a natureza dos estados de superfície e sobre a recombinação dos portadores de carga. Pode-se observar o espectro de emissão de *NCs* de *PbSe* na Fig. (3.2). Como se pode ver, o máximo da emissão depende do tamanho do *NC* e sofre um *blueshift* como no espectro de absorção. A emissão excitónica resolvida no tempo pode ser observada quando uma alta concentração de portadores de carga é obtida através de excitação *laser*. Pensa-se que esta emissão resulta do desprendimento de electrões de armadilhas superficiais no *NC*. As armadilhas funcionam como reservatórios de electrões, contribuindo assim para a emissão atrasada de luz. Foram observados efeitos similares em experiências feitas com outros *NCs* (Ref. [48], pp. 133-135).

### 3.3. Controlo do tamanho

Têm sido desenvolvidas, nos últimos anos, uma série de técnicas, com o objectivo de preparar *SNCs* com distribuição de tamanhos controlada. Estes métodos de preparação controlam o processo de crescimento usando estabilizadores como [tiois](#), [fosfatos](#), [óxido de fosfina](#) e [aminas](#), todos de cadeia longa e/ou restringem o espaço de reacção em matrizes feitas de [zeólitos](#), vidros, polímeros, [micelas invertidas](#), [filmes Langmuir-Blodgett](#), filmes multicamadas, [xerogel](#), [β-ciclodextrina](#) e sílica. Cada passo no processo de síntese (nucleação, crescimento, propagação e colheita) pode ser controlado mudando as condições iniciais, como a escolha das matérias-primas, o meio envolvente (solventes), o rácio entre os reagentes, a temperatura de preparação e o tempo de reacção.

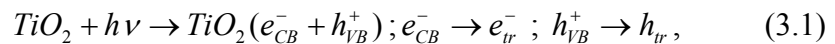
Apesar de todas as tentativas para controlar o tamanho e a forma dos *NCs*, persistem dois problemas fundamentais: a distribuição de tamanho dos *NCs* (cuja distribuição desejável será de  $\sigma \sim 5\%$  até, no máximo,  $10\%$ ); o aparecimento de subprodutos devido ao uso de estabilizadores ou matrizes confinadoras, que dificultam a obtenção quantitativa da estrutura microscópica dos *NCs*.

Os esforços para estreitar a distribuição de tamanhos têm-se concentrado na [cromatografia de exclusão](#) e na [electroforese de zona capilar](#).

Para o futuro, seria desejável o desenvolvimento de métodos inovadores mais simples que excluíssem o *capping* químico ou as matrizes (Ref. [48], p. 131).

### 3.4. Aprisionamento de portadores de carga

Os *NCs* coloidais têm, quase sempre, uma alta densidade de defeitos na sua superfície. A natureza destes defeitos depende fortemente do método de síntese química. Após excitação óptica, alguns portadores livres são aprisionados nestes defeitos e sofrem recombinações posteriores, radiativas e não radiativas. Por exemplo, para o *TiO<sub>2</sub>*, pode-se escrever:



em que  $e_{cb}$  e  $h_{vb}$  são portadores de carga livres e  $e_{tr}$  e  $h_{tr}$  são portadores em armadilhas.

Uma acumulação de carga deste tipo, no espaço reduzido de um *NC*, permite melhorar a eficiência das [reações redox](#) interfaciais.

Foram realizadas inúmeras experiências, usando técnicas como a [electroforese](#), a [caracterização V-I](#), [ressonância paramagnética electrónica \(EPR\)](#), [fotólise com pulso laser](#), [absorção transiente](#) e [absorção de microondas](#) resolvida no tempo, entre outras, para compreender melhor o funcionamento das armadilhas de portadores de carga em *SNCs*. Por exemplo, *Zhang et al* e *Bowman et al* concluíram que o aprisionamento de electrões em colóides de *TiO<sub>2</sub>* e *CdS* ocorre entre 90 e 180 fs (Ref. [48], pp. 136,137).

### 3.5. Processos de transferência de carga interfacial em sistemas com SNCs

O princípio de transferência do electrão e do buraco num *SQD* fotoexcitado está esquematizado na Fig. (3.3). Como se pode ver, tanto os portadores livres como os aprisionados participam neste processo.

A análise cinética da [transferência heterogénea de electrões](#) em *dots* coloidais é complexa, sendo difícil chegar a uma explicação geral. Existem muitos factores que influenciam a taxa de transferência electrónica na interface do *dot*, para além dos níveis de energia da banda de condução e de valência: as cargas de superfície dos colóides, a adsorção dos substratos, a participação dos estados de superfície e a competição com a recombinação de carga.

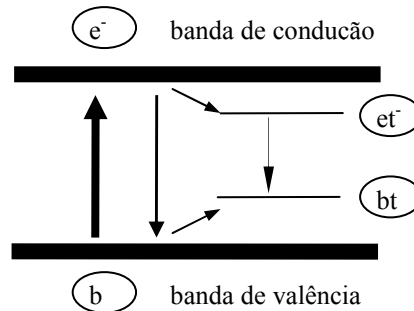


Figura 3.3 – Processos de transferência de carga num *SQD*;  $et^-$  e  $bt$  correspondem respectivamente a um electrão e a um buraco em armadilhas [48].

É possível constatar este facto quando se verifica que as taxas de transferência de carga, em sistemas de colóides diferentes, variam entre picosegundos e milissegundos.

De um modo geral, a transferência de carga interfacial pode ser classificada em duas categorias: processos de *quenching* luminescente estático e dinâmico.

O processo estático domina quando o substrato aceitador de electrões (ou doador) é fortemente adsorvido na superfície do *dot*. Nestas condições, a transferência electrónica é rápida e compete directamente com a recombinação de carga. Tanto o equilíbrio da adsorção como a remoção rápida dos portadores da superfície é importante para controlar a eficiência da transferência de carga.

A transferência dinâmica de electrões domina quando a adsorção entre as moléculas aceitadoras (ou doadoras) de electrões e o colóide é fraca. Nestas condições, as moléculas do substrato têm que se difundir da solução para a superfície do semiconductor para aceitar a carga. Como os portadores de carga fotoexcitados sofrem



uma recombinação rápida, é necessário acumular uma das cargas (electrões ou buracos) no *dot*, em armadilhas. A taxa de transferência dinâmica depende do tamanho da partícula, da carga de superfície e da força motriz termodinâmica para transferência de carga (Ref. [48], pp. 137-141).

### 3.6. Aplicações da fotocatalise

A fotocatalise tem hoje inúmeras aplicações na ciência, indústria e no dia a dia das pessoas. Este processo de catalise baseia-se na interacção entre a luz, *SNCs* e substrato adsorvido, que permite, em contacto com um meio químico, promover reacções *redox*, acelerando as reacções desejadas ou melhorando a eficiência de um determinado processo químico.

Dentro destas aplicações podemos destacar a produção de energia eléctrica e separação de moléculas de água (para obtenção de hidrogénio) através de células fotoelectroquímicas; a síntese de compostos orgânicos, com aplicação na indústria química e biotecnológica; a fixação e redução de  $CO_2$ , com aplicação directa na redução do efeito de estufa; a redução do azoto atmosférico; a decomposição de óxidos de azoto e a degradação de contaminantes orgânicos, para combater a poluição causada por dejectos e fertilizantes. (Ref. [48] pp. 141-146, Ref. [27])

### 3.7. Modificação de superfície em colóides semicondutores

#### 3.7.1. *Capping* com moléculas orgânicas e inorgânicas

O *capping* consiste no revestimento dos *dots* com uma camada ultra fina (1-3nm) de uma substância orgânica ou inorgânica, tendo como objectivo controlar o processo de crescimento, prevenir a agregação, proteger do ambiente exterior ou modificar as propriedades ópticas e electrónicas do *dot*.

A interacção entre a superfície semicondutora e a superfície do *capping* altera, muitas vezes, as suas características ópticas e electrónicas, como por exemplo, o deslocamento ou alargamento das bandas de absorção, o aparecimento de novas bandas de transferência de carga e mudanças no coeficiente de [extinção](#) ou [absorção](#). Foi relatado um aumento no rendimento de emissão de *dots* de *CdS*, ao modificar a sua

superfície com [trietilamina](#), [indole](#) e [mercaptoetilamina](#). Pensa-se que os defeitos de superfície que promovem uma recombinação não radiativa dos portadores são bloqueados quando as moléculas do *capping* são adsorvidas na superfície do *NC*.

Foi também observada uma diminuição no tempo de vida de emissão em *SQDs* quando um aceitador de electrões foi adsorvido na sua superfície (Ref. [48], pp. 148,149).

### 3.7.2. Estrutura *core/shell* de nanocristais semicondutores

Os *dots* constituídos por dois materiais semicondutores diferentes, em que um envolve o outro, são denominados *core/shell*. Esta estrutura permite a alteração dos níveis electrónicos do *core*, combinando as propriedades dos dois materiais. O método de síntese da estrutura *core/shell*, para além de ser muito conveniente na construção de estruturas ‘*tandem*’, poderá também tornar mais económico o processo de fabricação, pois permite revestir um material caro com outro mais barato ou vice-versa. A simples variação da ordem de nucleação ou espessura poderá trazer mudanças significativas nas propriedades fotoelectroquímicas do *NC*. Esta estrutura tem muito potencial futuro em aplicações na optoelectrónica e em células solares. (Ref. [48], pp. 154,155).

## 3.8. Nanoestruturas ordenadas usando *SNCs*

A síntese e caracterização de filmes finos a partir de suspensões coloidais de *SNCs* têm sido objecto de intensa investigação. Os métodos de preparação são muito simples e económicos, especialmente quando comparados com outros métodos como o [CVD](#)<sup>1</sup> ou o [MBE](#)<sup>2</sup>, bastando depositar a suspensão num substrato, a temperatura ambiente e a baixo vácuo (ou mesmo nenhum), por um método de ‘*casting*’<sup>3</sup> (por exemplo, *spin coating*, *spray coating*, deposição química) ou por um processo químico auto organizado como, por exemplo, a simples imersão de um substrato no colóide. As propriedades fotocromáticas, electrocromáticas, fotocatalíticas e fotoelectroquímicas dos filmes finos podem ser controladas a partir do ajuste e preparação inicial dos precursores químicos que dão origem ao colóide.

---

<sup>1</sup> *Chemical Vapor Deposition*

<sup>2</sup> *Molecular Beam Epitaxy*

<sup>3</sup> i.e. deposição

A preparação de *SNCs* em filmes poliméricos, em [filmes Langmuir Blodgett](#) e usando a [técnica sol-gel](#) têm dado bons resultados. A síntese mediada por suporte orgânico foi empregue para desenvolver materiais nanoporosos.

Recentemente, têm sido feitos esforços no sentido de usar filmes finos de *SNCs* para sensores e dispositivos microelectrónicos, fotovoltaicos e electro-ópticos (Ref. [48], p. 156).

### 3.8.1. A técnica de *spin coating*

É importante descrever em mais pormenor a técnica de *spin coating* [54], pois esta foi usada na parte experimental deste trabalho.

O *spin coating* é uma técnica simples usada para criar filmes finos em substratos de todos os tipos. É possível, através dela, criar filmes uniformes com uma espessura de uma camada atómica. Um excesso de solução, normalmente contendo um solvente volátil, como é o caso, é depositado no substrato, que é girado a alta velocidade, espalhando o fluido, do centro para o exterior, através da força centrífuga.

Esta deposição pode ser estática ou dinâmica: na deposição estática, deposita-se o líquido no substrato parado. A dose depositada é variável, dependendo da viscosidade do solvente e do tamanho do substrato. Quanto maior for a viscosidade e o tamanho do substrato, maior vai ser a quantidade necessária para deposição; na deposição dinâmica, deposita-se o colóide com o substrato a girar a baixa velocidade ( $\sim 500 \text{ rpm}^4$ ). Esta técnica ajuda a espalhar o colóide sobre toda a superfície. É usada quando o solvente não consegue molhar facilmente o substrato.

Após a deposição, o filme é acelerado a uma velocidade relativamente alta até alcançar a espessura desejada. As velocidades de rotação típicas estão compreendidas entre as 1500 e as 6000 *rpm*. O tempo de rotação pode variar entre 5 segundos e alguns minutos. A escolha destas variáveis depende, mais uma vez, das propriedades do solvente e do substrato. Esta fase pode ter vários passos, com velocidades de rotação e tempos diversos. A velocidade e o tempo destes passos vão ser o factor determinante na espessura final do filme fino. Em geral, quanto maior for a velocidade e o tempo de deposição mais fino o filme vai ser.

---

<sup>4</sup> rotações por minuto

A fase final consiste na secagem do filme. Isto permite retirar todo o solvente antes de qualquer análise ou manipulação. Permite também que o filme estabilize e se organize.

Os agentes mais importantes que intervêm na modificação das propriedades do filme fino são os seguintes:

- **Velocidade angular:** é uma das variáveis mais importantes em todo o processo. A velocidade angular afecta a intensidade da força centrífuga aplicada ao líquido, sendo responsável pela sua disseminação no substrato. Esta força afecta também a velocidade e a turbulência da massa de ar imediatamente acima do colóide. É, assim, o factor dominante que vai determinar a espessura final do filme.

- **Evaporação do solvente:** é também muito importante, pois a espessura resulta do equilíbrio entre a força centrífuga, promovida pela velocidade angular, e as forças de coesão do colóide, que aumentam com o incremento da evaporação do solvente. No início, as forças centrífugas são dominantes mas, à medida que o solvente evapora, a viscosidade do colóide aumenta e as forças de coesão tornam-se mais fortes e impedem a desagregação do filme. No entanto, se o solvente evaporar depressa demais pode ocorrer a formação de ilhas no substrato, criando um filme heterogéneo. A taxa de evaporação do solvente é determinada pela sua natureza e pela massa de ar que o rodeia. Se houver turbulência na massa de ar acima da camada do colóide, vão ser produzidos defeitos no filme.

- **Aceleração:** a aceleração que o substrato irá sofrer também desempenha um papel importante. Quanto maior for a aceleração, maior vai ser a taxa de evaporação do solvente. É também a aceleração que promove a dispersão de um colóide num líquido e faz com que este se espalhe numa maior área de superfície do substrato.

- **Vácuo:** ao usar baixo vácuo, variáveis como a humidade e a turbulência da massa de ar vão ser controladas, minimizando o seu impacto no processo de ‘*coating*’.

- **Tamanho e concentração:** pode haver ainda variações dependentes do tamanho das partículas e sua concentração. É necessário ter em conta que as forças centrífugas são maiores em partículas maiores, que as forças de coesão tornam-se dominantes quando a espessura do colóide é da ordem do tamanho das partículas e que a viscosidade do colóide aumenta com a sua concentração.

Investigações feitas nesta área [26], sugerem que há um aumento da área coberta, para monocamadas de partículas de  $SiO_2$ , à medida que a concentração aumenta. Os resultados sugerem também que este aumento de área coberta depende do tamanho das partículas. As Figs. (3.4) e (3.5) exemplificam bem a necessidade de afinação deste processo.

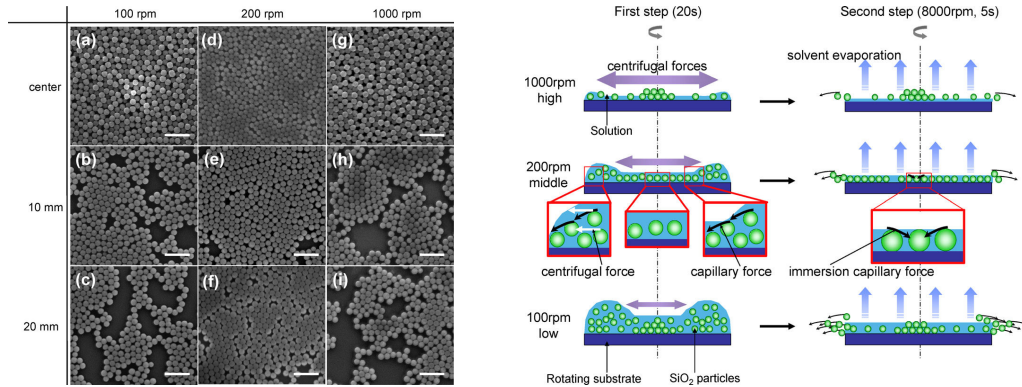


Figura 3.4 (esquerda) – Imagens SEM de Partículas de  $SiO_2$  em substrato de safira, criadas por spin coating [26].

Figura 3.5 (direita) – Possíveis mecanismos de formação de um filme fino por spin coating [26].

Na Fig. (3.4), é possível observar imagens  $SEM^5$  de um filme fino, organizadas em função da distância ao centro e da velocidade de deposição dinâmica. Esta experiência tem como objectivo obter uma monocamada de partículas de  $SiO_2$ , numa grande área, por *spin coating*.

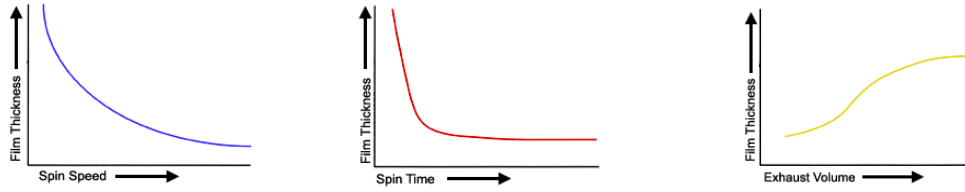
Se a velocidade de rotação do estágio de deposição for baixa (100 *rpm*), a força centrífuga e a evaporação do solvente vão ser baixas. Quando se entra na 2ª fase do processo, com velocidades de cerca de 8000 *rpm*, as forças de coesão quase não existem. As camadas exteriores são expulsas, resultando numa deposição de duas camadas no centro e numa baixa cobertura do substrato na direcção radial.

Quando a velocidade de rotação é muito alta (1000 *rpm*), as forças centrífugas geradas são, de início, muito fortes, expulsando do substrato a maioria das partículas. No fim forma-se uma dupla camada no centro da amostra.

No entanto, quando a velocidade de rotação é moderada (200 *rpm*), consegue-se obter uma monocamada uniforme no centro e fora dele. Isto quer dizer que a taxa de evaporação permite com que haja forças de coesão suficientemente fortes para fazer frente aos efeitos da força centrífuga da 2ª fase, permitindo às partículas auto ordenarem-se de forma contínua no substrato.

As Figs. (3.6, 3.7, 3.8) ilustram a evolução habitual da espessura de um filme fino em função da velocidade de *spin*, do tempo de *spin* e do volume de evacuação.

<sup>5</sup> Scanning Electron Microscopy



Figuras 3.6,3.7,3.8 – Variação da espessura do filme com a velocidade/tempo de spin e volume de evacuação [54].

**Problemas**

No processo de *spin coating* podem surgir alguns contratempos. A abordagem costuma ser empírica mas eficaz. A tabela seguinte contém uma listagem dos problemas mais comuns, suas causas e resolução mais apropriada:






Problema	Causa	Resolução
Filme demasiado fino	Velocidade muito alta?	Diminuir velocidade durante os estágios de <i>spin</i>
	Tempo muito longo?	Diminuir tempo durante os estágios de <i>spin</i>
Filme demasiado espesso	Velocidade muito baixa?	Aumentar velocidade durante os estágios de <i>spin</i>
	Tempo muito curto?	Aumentar tempo durante os estágios de <i>spin</i>
	Volume evacuado muito alto?	Diminuir volume de bombeamento, se possível
Bolhas de ar no filme 	Ponta do instrumento de deposição defeituosa	Substituir ponta ou instrumento de deposição
'Cometas' ou linhas 	Volume evacuado muito alto?	O mesmo que acima indicado
	Velocidade muito alta?	O mesmo que acima indicado
	Tempo muito longo?	O mesmo que acima indicado
	Aceleração muito alta?	Diminuir valor da aceleração entre estágios
	Substrato com impurezas?	Limpar ou usar outro substrato
	Colóide não depositado no centro?	Repetir do início
Padrão em espiral 	Volume evacuado muito alto?	O mesmo que acima indicado
	Velocidade muito alta?	O mesmo que acima indicado
	Aceleração muito alta?	O mesmo que acima indicado
	Tempo muito curto?	O mesmo que acima indicado
Áreas não cobertas 	Volume de deposição baixo?	Depositar um volume maior
'Pinholes' 	Bolhas de ar?	O mesmo que acima indicado
	Partículas no fluido?	Filtrar partículas do colóide, se possível
	Partículas no substrato?	Limpar ou usar outro substrato
Pobre reprodutibilidade	Vácuo ligado?	Ligar Vácuo
	Colóide não depositado no centro?	O mesmo que acima indicado
	Baixo volume de deposição?	O mesmo que acima indicado
	Desequilíbrio entre tempo e velocidade?	Aumentar/diminuir tempo/velocidade
Filme de má qualidade	Volume evacuado muito alto?	O mesmo que acima indicado
	Aceleração muito alta?	O mesmo que acima indicado
	Desequilíbrio entre tempo e velocidade?	O mesmo que acima indicado
	Volume de deposição baixo?	O mesmo que acima indicado

Tabela 1 – Problemas que podem surgir na técnica de *spin coating* [54].

# Capítulo 4

## O estado da arte : *quantum dots* activos no *IV*

### 4.1. *QDs @ IV*: síntese e propriedades

Neste sub capítulo demonstra-se o progresso feito na síntese e caracterização de *QDs* activos no *IV*, analisando os resultados para o *PbS*, *InAs* e para o *PbSe*.

#### 4.1.1. Síntese, preparação e deposição

Em geral, os *NCs* coloidais são preparados com base numa solução [organometálica](#) usando precursores químicos adequados. Por exemplo, para o *PbS*, pode-se usar o seguinte método [39]: o *PbO* é dissolvido em [ácido oleico](#) e aquecido até  $150^{\circ}\text{C}$  para produzir o precursor oleato de chumbo ( $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{O}_4\text{Pb}$ ). A fonte de enxofre, [TMS<sup>1</sup>](#), em [octadeceno](#), é adicionada ao oleato de chumbo que depois é removido do calor. É permitido à temperatura descer abaixo do limiar da temperatura de nucleação e mantida no valor correspondente ao crescimento desejado. Adiciona-se ácido oleico que se irá ligar à superfície do *PbS*, prevenindo a agregação e [passivando](#) a superfície. Esta camada de *capping* terá uma espessura entre 1 a 2 nm. O tamanho dos *NCs* é controlado variando a concentração do *capping* ligante (neste caso, o ácido oleico), a temperatura, o tempo de injeção dos reagentes, o tempo de crescimento e o rácio de ácido oleico para o chumbo e para o enxofre. Quando os *NCs* alcançam o tamanho desejado, adiciona-se um solvente polar, como o metanol, para os precipitar, usando depois um solvente não polar, como o tolueno, para os redispersar. A precipitação com metanol (lavagem) é necessária para limpar todas as substâncias remanescentes do processo de síntese. A Fig. (4.1) mostra uma imagem *TEM* de *dots* sintetizados através deste método.

No caso do *PbSe*, o método de síntese actualmente mais usado é o coloidal, podendo a fabricação de *dots* ser feita de forma muito semelhante à descrita para o *PbS*. O uso de colóides foi relatado em [12,15,18,21,22,23,25,31,35]. O *capping* foi quase

---

<sup>1</sup> bis(trimethylsilyl) sulfide

sempre usado, podendo ser de [ácido oleico](#) [8,10,11,13,22,25,31] ou [TOPO/TOPO<sup>2</sup>](#) [18,22]. Os *dots* podem ser ainda misturados com outros materiais, nomeadamente [polímeros semicondutores](#) [11,14,16,17,25,31,35] ou matrizes poliméricas [10], na sua preparação, antes de serem depositados num substrato.

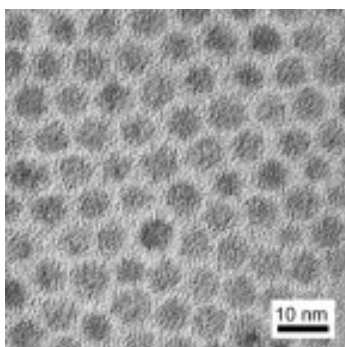


Figura 4.1 – Imagem TEM de alta resolução de dots de PbS [39].

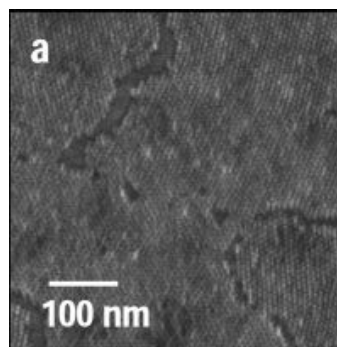


Figura 4.2 – Imagem AFM de dots de PbSe de 5nm de tamanho[31].

Por exemplo, a síntese dos *dots* pode-se basear na reacção de óxido de chumbo (5mmol) com ácido oleico (15 mmol) adicionados a 10 ml de éter de fenil [16]. A mistura foi aquecida sob atmosfera alternada de vácuo e argon por 30 min. a 165°C. Seguidamente, 10 ml de *TOP-Se* foram adicionados rapidamente, levando a uma nucleação e crescimento de *dots* muito rápida, dando origem a cristais monodispersos, com distribuição de tamanhos baixa (5%). Depois da síntese, os *dots* foram dispersos em tolueno, e misturados com *PVK*<sup>3</sup>.

Noutro trabalho, fez-se reagir acetato de chumbo (1.5g) em 5mL de *TOP* [18]. A mistura foi aquecida entre 100 e 120°C por 2 horas, seguida da adição de *TOP-Se* (12mL) a temperatura ambiente. A mistura foi depois agitada, entre 80 a 130°C, por 1-3h, obtendo-se uma suspensão negra. O resíduo, após centrifugação, foi lavado com metanol para remover impurezas. O *TOP*,  $(C_8H_{17})_3$ , reagiu lentamente com o acetato de chumbo para formar um composto intermediário. O *TOP-Se* liberta selénio, de forma gradual, que reage com o composto de *Pb* intermediário. Observou-se neste estudo que, quanto maior foi a temperatura, menor foi o diâmetro das partículas formadas, contrariando toda a literatura existente sobre o assunto, incluindo o presente trabalho (ver secção 5.2). Quando a reacção foi conduzida a 80°C, formaram-se flocos cúbicos. Reacções a maiores temperaturas formaram estruturas piramidais e finalmente esféricas, cada vez mais pequenas.

<sup>2</sup> *Trioctylphosphine Oxide/Trioctylphosphine*

<sup>3</sup> Plástico semicondutor



Quanto à deposição, esta pode ser feita por métodos simples como, por exemplo, [spin coating](#) [11,14,16,17,25,31,35], *spray coating* e *drop casting* [13], para colóides em soluções orgânicas e aquosas.

No estudo [14], a deposição separada de *dots* de *PbSe* e *PbSe/PbS core/shell* com um polímero semiconductor, *MEH-PPV* ou *PPV* amarelo, foi feita por *spin coating*, obtendo-se filmes finos com uma espessura de 100nm. Em [13], *dots* de *PbSe* coloidais com *capping* de ácido oleico foram depositados por *drop casting* num substrato de silício. No caso de [16], foi feito *spin coating* num vidro ITO<sup>4</sup>.

Para além das técnicas descritas anteriormente, existem outros métodos de deposição como a [epitaxia por feixe molecular](#) (*MBE*) [2,5,6] e a [electrodeposição](#) [7,23]. No trabalho [2], por exemplo, a deposição de *dots* de *PbSe* é feita por *MBE* sobre substratos isoladores (*BaF<sub>2</sub>*) em ultra alto vácuo (*UHV*). Nesta técnica, os precursores puros (neste caso *PbSe*) são evaporados e depois depositados muito lentamente num substrato. Como a deposição é muito lenta, o processo permite controlar com uma precisão quase atómica, o número de camadas que se vão depositando. O problema desta técnica é o seu custo: os sistemas necessários para o *UHV* e os precursores puros usados para fazer a deposição são dispendiosos. Noutros trabalhos usou-se um método semelhante mas, neste caso, o material do substrato tinha uma rede cristalina muito diferente do *PbSe*, formando-se camadas altamente deformadas (crescimento *Stransky-Krastanov*) [5,6]. O objectivo consistiu em criar condições para a formação espontânea de ilhas nanométricas coerentes e livres de defeitos na superfície do substrato. O uso da técnica de electrodeposição, para formar filmes finos com *dots* de *PbSe*, num substrato de *Au*, a partir de uma solução aquosa de acetato de chumbo e ácido selénico foi relatada em dois estudos [7,23].

Os substratos usados vão do silício [6,10,13,14,17] ao ouro [7,15,23], passando pelo vidro [11,12,25,31], vidro fosfatado [1,4] ou *BaF<sub>2</sub>* [5,11].

Um método que não se enquadra em nenhuma destas categorias é a decomposição de fase de uma solução sólida de *PbSe*, em que se consegue obter uma fase *nanocristalina* através de um complicado processo de fundição do *PbSe* com um vidro fosfatado e posterior recozimento [1].

---

<sup>4</sup> *Indium tin oxide*

#### 4.1.2. Tamanho dos *dots*

O controlo do tamanho dos *dots* é um desafio tecnológico muito importante pois é através dele que se faz o *tuning* da luz absorvida/emitada e de outras características, como a variação da constante dielétrica, índice de refração, condutividade, etc. Assim, no processo de síntese e preparação, os parâmetros que permitem controlar esta característica vão ter uma importância fundamental.

Dos estudos em análise, constata-se a criação de *dots* de todos os tamanhos e feitios. O diâmetro médio varia entre 2.5nm [16] e 20 nm [23] e as distribuições entre 2.1% [6] e 25% [7]. Os *dots* podem adoptar diferentes formas: esféricos (a maioria), cúbicos e piramidais.

É possível elaborar uma lista exaustiva do tamanho dos *QDs* com distribuição de tamanhos. Esta lista poderá ser útil para contextualizar os resultados do presente estudo e de estudos futuros. A tabela (4.1) contém dados retirados da literatura, apenas para *dots* de *PbSe*.

Tamanho médio (nm)	Distribuição ( $\sigma$ ) (%)	Ref.	Tamanho médio (nm)	Distribuição ( $\sigma$ ) (%)	Ref.
2.5	5.2	[16]	5.8	5.0	[16]
2.8	5.0	[12]	6.7	4.1	[22]
4.0	12.5	[31]	8.5	7.0	[1]
4.5	5.1	[12]	10.0	10.0	[5]
5.0	5.0	[13]	10.5	7.1	[22]
5.0	7.5	[8]	15.1	2.1	[6]
5.0	10.0	[35]	20	25.0	[7]

Tabela 4.1 – Tamanho médio de *dots* de *PbSe* com distribuição de tamanhos

#### 4.1.3. Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização são muitas e muito variadas. A tabela (4.2) contém muitas das técnicas encontradas na literatura, de acordo com a função para a qual foram empregues. Os dados referem-se apenas a estudos com *dots* de *PbSe*.

Função (caracterização)	Técnicas e Ref. Respectiva
Tamanho e topografia	AFM [6,31,35]; SAXS [4,17]; SEM [5,18]; STEM [1]; STM [7,15,23]; TEM [5,7,11,13,15,16,17,22,25,31]; XRD [7,18]
Estrutura cristalina	XRD [1,17,23]
Composição do material	EDS [18]; XRF [1]
Espectroscopia Óptica	Esp. Absorção [1,10,11,12,14,15,16,17,18,25,31]; Esp. Reflexão [23]; FTIR [5,18]; Esp. Emissão [5,14,16,17,31,35]
Espectroscopia resolvida no tempo	Absorção transiente [8,12,19,21,35]; Transmissão pump/probe [2,4]; Tempos de vida de fluorescência [17]

Resposta eléctrica do material	Voltametria Cíclica [13,14]; Caracterização V-I [11,25]; Fotocondutividade [16]; Electroluminescência [14]
Reposta magnética do material	Magnetómetro SQUID [22]
Densidade de Estados (medição directa)	Espectroscopia por Tunneling, usando o STM [7,15]
Constante dieléctrica (medição directa)	Elipsometria Espectroscópica [7,23]
Confinamento do fonão acústico	Espectroscopia Raman [4]

Tabela 4.2 – Técnicas usadas na caracterização de dots de PbSe

**Legenda:**

AFM – [Atomic Force Microscopy](#)

STM – [Scanning Tunneling Microscopy](#)

EDS – [Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy](#)

TEM – [Transmission Electron Microscopy](#)

SAXS – [Small Angle X-Ray Scattering](#)

XRD – [X-Ray Diffraction](#)

SEM – [Scanning Electron Microscopy](#)

XRF – [X-Ray Fluorescence](#)

STEM – [Scanning Transmission Electron Microscopy](#)

#### 4.1.4. Propriedades ópticas e electrónicas

No caso específico do IV, sabe-se que os QDs de PbS, InAs e PbSe oferecem acesso único ao regime do confinamento quântico forte (raio do QD muito menor que o raio de Bohr do electrão, do buraco e do excitão). Neste regime, a energia de ligação Coulômbica reduz a energia de transição apenas por um valor comparativamente pequeno. O dot torna-se, assim, um sistema quasi-atómico. O raio de Bohr do excitão para o PbS, InAs e PbSe é de 20, 34 e 46nm respectivamente, o que permite um acesso facilitado ao regime de confinamento quântico forte, quando comparado com outros materiais.

O PbSe tem propriedades electrónicas e estruturais pouco habituais: as suas bandas de condução e valência são quase simétricas, o que implica que os raios de Bohr do electrão e do buraco são quase iguais e que os níveis de energia nas bandas respectivas são espaçados de forma semelhante [5]; tem uma energia de gap muito estreita (280meV@300K [9]), e emite, portanto, no MIR (bulk); a energia do gap diminui com o aumento da temperatura; tem ainda uma mobilidade de portadores muito alta, uma constante dieléctrica alta ( $\epsilon_r = 23$ ), e uma taxa de recombinação de Auger muito baixa.

Quando os NCs de PbSe têm um tamanho menor que 10nm, as suas propriedades ópticas vão variar fortemente com uma pequena alteração do seu tamanho. É nesta escala que se irão observar os efeitos mais interessantes, devido ao confinamento forte da função de onda do excitão [7]. Assim, em princípio, o gap pode ser afinado do bulk até 2.0 eV, cobrindo toda a área desde o MIR até ao UV [9], embora

a tecnologia actual consiga apenas criar *dots* que absorvem e emitem entre o *NIR* (quase no visível) e o *MIR*.

O *blueshift* de *dots* de *PbSe* de diferentes tamanhos para absorção e fotoluminescência pode ser verificado através da análise da Fig. (3.2) [16]. Em [14], observa-se absorção @ *NIR* (1.2-1.8  $\mu\text{m}$ ) para *dots* de *PbSe* e absorção no visível para o polímero, numa mistura *dots PbSe/MEH-PPV*. Observou-se, no trabalho [12], o aparecimento do primeiro excitão no espectro de absorção para todos os *dots* (Fig. (3.1)).

### Medição directa da densidade de estados (*DOS*) por espectroscopia *STM*

É possível medir directamente a *DOS* de um único *dot* através da espectroscopia de tunelamento/varrimento. A corrente de *tunneling*, *I*, e a condutância ( $dI/dV$ ) são adquiridas simultaneamente a distância fixa. A condutância normalizada ( $d \ln I / d \ln V$ ) é usada para caracterizar a *DOS*. A altura medida pelo *STM* é um bom indicador do diâmetro do *NC* e a distribuição de potencial calculada é realista.

Ao usar esta técnica verificou-se que a polémica à volta das transições proibidas  $S_h-P_e$  e  $P_h-S_e$ , que se pensava serem a origem do 2º e 3º pico excitónico no espectro de absorção do *PbSe* [9,12], não tem fundamento, pois concluiu-se que o 2º pico excitónico corresponde a uma transição *PP* e o terceiro a uma transição *DD*, ambas permitidas [15] (Fig. (4.4)).

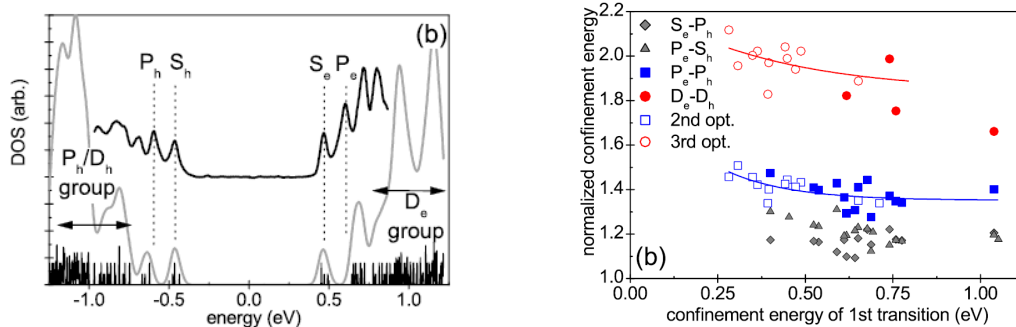


Figura 4.3 (esq.) – Comparação entre *DOS* medida (preta) e calculada (*TB*) para *dots* de 4.3nm [15]; Figura 4.4 (dir.) – Energias de confinamento normalizadas. As energias das transições proibidas não correspondem aos resultados experimentais [15].

Os dados foram comparados com *DOS* calculada por *tight binding* (*TB*). (Fig. (4.3)). Os níveis de energia concordam mas a aproximação por *TB* sobrestima a separação. Usando um procedimento semelhante, verificou-se que no estudo [23], o *DOS* das amostras analisadas aumenta por degraus, o que implica que os *NCs* fabricados se estão a comportar como poços quânticos.

## Resposta magnética de QDs de PbSe

A resposta magnética de QDs de PbSe foi estudada através de medições da susceptibilidade magnética, em função do campo magnético e temperatura [22]. A baixas temperaturas ( $T$ ) e campos magnéticos ( $B$ ) o paramagnetismo domina a contribuição para a magnetização. A altas  $T$  e  $B$ , o diamagnetismo domina (Fig. (4.5)). Verifica-se a existência de paramagnetismo de Curie a  $T < 20K$  e de *interplay* paramagnetismo-diamagnetismo. Quanto mais pequenos forem os *dots*, maior é a variação da susceptibilidade (mais paramagnéticos com  $B$  baixo e mais diamagnéticos com  $B$  alto, comparativamente aos *dots* maiores). Observa-se, nos *dots* mais pequenos, um valor mais alto para os picos paramagnético (com  $B=0$ ) e diamagnético.

Observaram-se ainda ciclos de histerese profundos, mesmo a  $T_{amb}$ , o que implica a existência de uma ordem ferromagnética entre os *dots* (Fig. 4.6).

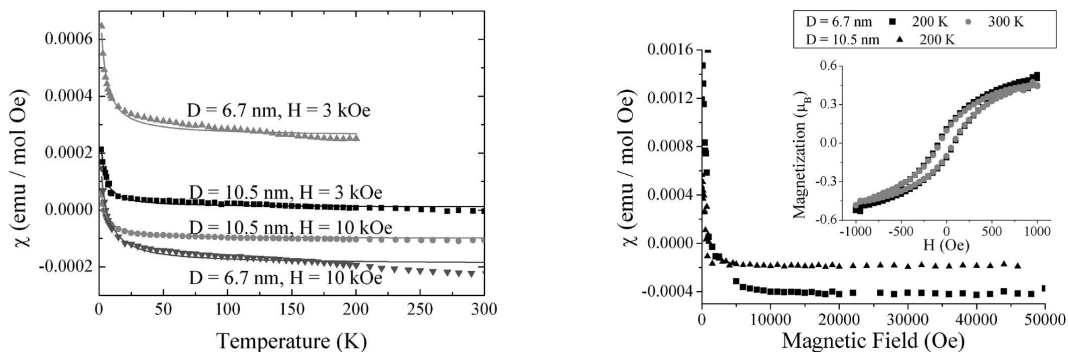


Figura 4.5 (esq.) – Susceptibilidade Magnética em função da Temperatura. Linhas: Fit Curie-Weiss [22].

Figura 4.6 (dir.) – Susceptibilidade diferencial em função de  $B$ . Inset: Ciclo de Histerese para dot de 6.7nm [22].

## Recombinação Auger

A recombinação Auger (AR), é um processo não radiativo que depende da preexistência de portadores numa banda (por exemplo, electrões excitados por absorção) e que cresce fortemente tanto com a excitação como com a dopagem. Ela envolve 3 partículas: 1 excitação (electrão+buraco ligado) que, ao recombinar, dá parte da sua energia a um dos elementos do par electrão-buraco, que se transforma num excitação excitado, podendo até, com energia suficiente, ser expulso do *dot*.

A dinâmica da recombinação Auger para *dots* de PbSe foi estudada através da técnica de transmissão *pump/probe* [2]. Foi usado um *laser* de electrões livres de alta potência e feitas medições a temperaturas entre 20 a 300K. Para  $T < 200K$  e densidades de carga acima do limiar para a emissão estimulada, a recombinação estimulada domina

o processo de recombinação, pois é mais rápida ( $\tau \sim 50-100ps$ ) que a recombinação *Auger*. Acima de 200K, a recombinação *Auger* domina com tempos de vida entre 0.1 e 2ns.

### Multiplicação dos portadores de carga

A multiplicação de portadores de carga (*CM*) foi descoberta nos anos 50 do século XX, em semicondutores *bulk*, e permite, em princípio, melhorar a eficiência de conversão da energia solar em energia eléctrica, aumentando a fotocorrente de uma célula solar. No entanto, este efeito só se torna relevante em *NCs*, tornando o uso da *CM* impraticável até há muito pouco tempo. A *CM* pode também ser usada para fabricar fotodetectores de alta eficiência e *lasers* com um limiar de ganho menor.

Este processo é, segundo alguns autores, complementar à recombinação *Auger*, podendo ser criado via Ionização de Impacto (*II*): um excitão de alta energia é criado num *dot* ao absorver um fóton de energia  $\geq 2E_g$ . Quando este relaxa para um nível mais baixo da banda de condução (*bc*), transferindo pelo menos  $1 E_g$  da sua energia para um electrão da banda de valência (*bv*), vai excitar este último acima da energia do *gap*, resultando na formação de dois excitões para um fóton absorvido (Fig. (4.7)a-b). Assim, este processo poderá tornar mais eficiente a conversão da energia solar em energia eléctrica e permitirá a criação de detectores de radiação mais eficientes.

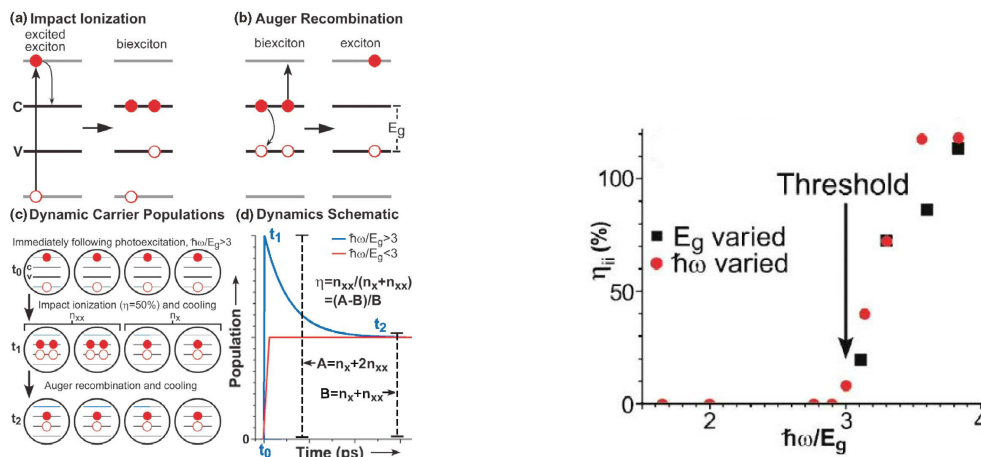


Figura 4.7 (esq.) – Processos *II* e *AR* (a,b); Dinâmica das populações de portadores (c); Esquema da dinâmica dos portadores, onde a componente de relaxamento rápida da linha azul é devida a *AR* de biexcitões gerados via *II*. Pode-se retirar daqui uma medida directa da eficiência de *II* [8]; Figura 4.8 (dir.) – Eficiência de *II* em função da energia do fóton incidente [8].

A *CM*, via Ionização de impacto (*II*), foi demonstrada pela primeira vez, para *QDs* de *PbSe* por Schaller e Klimov [8]. Usou-se a técnica de absorção transiente (*pump/probe*) resolvida no tempo para observar directamente as dinâmicas de população dos portadores de carga de *NCs* de *PbSe*. Como  $\Delta\alpha$  (variação da absorção) é linear para uma

intensidade de bombeamento até  $N_{e-h}=3$  (número de excitações fotogerados por  $NC$ ), a absorção transiente pode ser usada para medir directamente a população excitónica. Esta abordagem permite distinguir os excitações dos multiexcitações, pois os excitações recombinam muito mais lentamente ( $\tau \sim \text{sub } \mu\text{s}$ ) que os multiexcitações ( $\tau \sim \text{ps}$  – via recombinação *Auger*). Assim, ao comparar a componente rápida ( $E_{\text{fotão}} = 3.10\text{eV}$ ) com a componente de energia em que não se forma  $II$  ( $1.55\text{eV}$ ) consegue-se ter uma ideia da eficiência do processo.

Verificou-se também a existência de uma dependência da  $II$  com a energia do fóton incidente e não com a intensidade de bombeamento (independente de  $N_{e-h}$ ) e observou-se a existência de um limiar para a produção de multiexcitações. A eficiência quântica máxima (neste caso,  $\varepsilon = 100\% \times \text{multiplicidade do excitão}$ ) deste processo é de  $220\% @ 3.8E_g$  (corresponde a 118% da eficiência calculada pelo método da Fig. (4.7)d) o que implica a produção de triexcitações. É importante salientar que a eficiência se mantém inalterada com a variação de  $E_g$  (tamanho dos *dots*) ou com a energia dos fótons incidentes. A recombinação *Auger* para multiexcitações é rápida mas o uso em células solares não está comprometido, pois existem métodos para extrair muito rapidamente as cargas.

Em trabalhos posteriores, a  $CM$  foi investigada para *dots* de  $PbSe$  e  $CdSe$  na tentativa de determinar a generalidade do fenómeno [19]. Conseguiram-se eficiências de  $CM$  até  $690\% @ 8E_g$ , com um limiar para  $CM @ 2.9E_g$ , para o  $PbSe$  e eficiências de  $CM$  até  $165\% @ 3.1E_g$ , com um limiar para  $CM @ 2.5E_g$  para o  $CdSe$ . Não se verificou saturação em nenhum dos casos, o que quer dizer que ainda se poderão obter valores mais altos. Para fótons de altas energias, propõe-se neste trabalho um novo mecanismo de geração instantânea e directa de multiexcitações via estados excitónicos virtuais, que prevê taxas de geração multiexcitónicas sem necessidade de ressonância entre excitão e multiexcitações nem de acoplamento de Coulomb grande e implica a grande generalidade deste fenómeno.

*Allan e Delerue* fizeram um estudo teórico, posterior a estes trabalhos, sobre  $CM$  e o papel da  $II$  nesse processo [24]. As simulações computacionais mostram que a  $II$  é responsável pela  $CM$  excepto nos casos dos fótons de alta energia. Estes últimos têm uma alta eficiência de  $CM$  que não consegue ser explicada por este processo. Como se pode ver, a origem da  $CM$  em  $NCs$  terá que ser investigada com maior profundidade no futuro.

### Confinamento de fonões acústicos coerentes em *QDs* de *PbSe*

O confinamento de electrões num *dot* não modifica apenas os seus estados electrónicos mas também os estados vibracionais. A oscilação coerente dos fonões acústicos confinados em *SQDs* pode ser observada directamente através de medições de transmissão transiente. A frequência da oscilação aumenta com a diminuição do raio do *dot*. Isto quer dizer que o fonão acústico tem uma dependência com o raio.

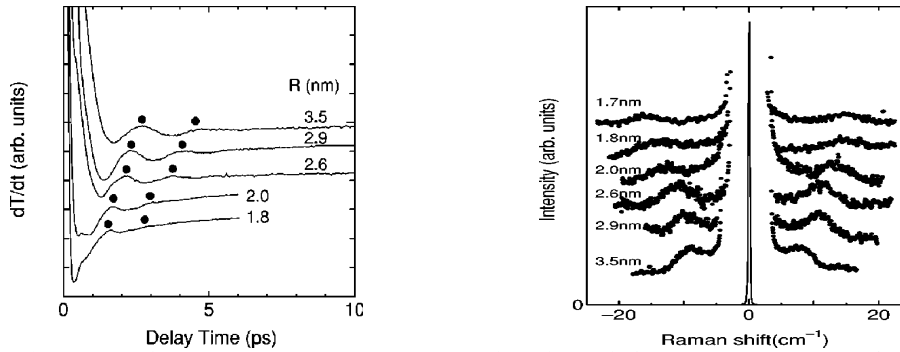


Figura 4.9 (esq.) – Espectro de transmissão transiente que mostra a dependência do fonão acústico coerente em função do raio do *dot* [4]; Figura 4.10 (dir.) – Espectro Raman com picos vibracionais dependentes do tamanho à volta de  $10 \text{ cm}^{-1}$  [4].

Pode-se observar, através das Figs. (4.9) e (4.10), a oscilação coerente dos fonões acústicos confinados em *QDs* de *PbSe* embebidos em vidro fosfatado e sua correspondência com o espectro *Raman* [4]. Neste último, também se observa um *shift* de um pico dependente do tamanho do *dot*. O amortecimento observado não significa que exista um amortecimento verdadeiro dos fonões confinados em cada *dot*. Este deve-se, muito provavelmente, à distribuição de tamanhos dos *QDs*.

### Coulomb blockade e hopping conduction

O fenómeno de [Coulomb blockade](#) e *hopping conduction* foi estudado em super redes de *PbSe* sob substrato de sílica [13]. A diferença entre as amostras, que deram origem aos dois regimes, reside apenas no limiar de temperatura à qual foram recozidas.

O regime ‘*Coulomb blockade*’ tem lugar em amostras recozidas até 373 K: a curva *I-V* em função da temperatura (*T*) de medição é não linear, ligeiramente assimétrica e apresenta histerese para qualquer temperatura de medição (ver Fig. (4.11)). Não se sabe a origem do comportamento de histerese. Observou-se uma diminuição linear do valor do  $V_{th}$  com a temperatura. A existência do  $V_{th}$  é característica do regime de *Coulomb blockade*. Verificou-se um *shift* ao longo do eixo do *V* aplicado: diminuição do  $V_{th}$  à medida que *T* aumenta. Em  $T=360\text{K}$ ,  $V_{th}$  desaparece. Acima deste



valor,  $V_{th}$  torna-se negativo. Isto é interpretado como transporte sobre uma barreira de potencial.

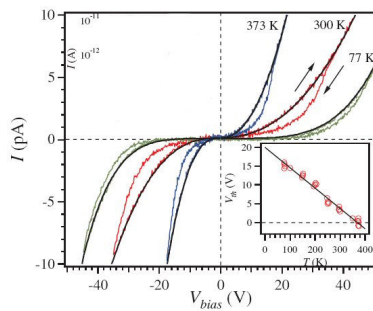


Figura 4.11 (esq.) – Característica I-V de uma amostra recozida a 373K. Inset:  $V_{th}$  em função de  $T$  [13].

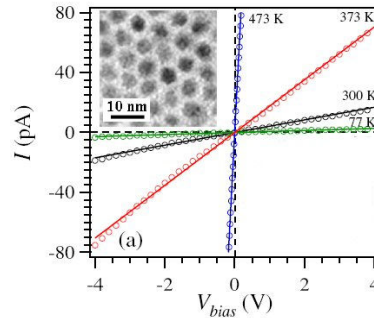


Figura 4.12 (dir.) – Característica I-V de uma amostra recozida a 473K. Inset: Imagem SEM dos dots de PbSe [13].

O regime ‘*hopping conduction*’ tem lugar em amostras recozidas acima de 373K: todas as curvas parecem Ohmicas, com  $R$  a diminuir linearmente com  $T$ , como se pode observar através da Fig. (4.12). São altamente simétricas e não sofrem histerese. Sugere-se que, com a alta temperatura de recozimento, os *dots* entrem directamente em contacto uns com os outros, permitindo a mobilidade dos portadores de carga ao longo da super rede, que ‘saltam’ de um *dot* para outro.

## 4.2. Aplicações

Como se viu em capítulos anteriores, o número de aplicações tecnológicas usando *dots* coloidais é quase infinito.

Dentro dos dispositivos que poderão usar *dots* activos no IV, destacam-se os seguintes: células [fotovoltaicas](#) [8,14,16,19,21,25,26,29,33]; detectores de radiação @ NIR [1,8,14,16,21,33], @ MIR [2,5] e @ VIS [11]; [LASERSs](#) @ NIR [16,19,21,35,36]; [LEDs](#) e [OLEDs](#) @ NIR [14,16,21,29,30,31,32]; [Fibras ópticas](#) [1,10,16]; Memórias ópticas [11]; Fonte de luz de espectro amplo @ NIR [17]; Fluoróforos para aplicações médicas [34]; dispositivos de separação de moléculas de água [19,26] e dispositivos de electrão único [48].

Prevê-se que estes novos dispositivos substituam em poucos anos os actuais, na sua área de aplicação respectiva, devido ao seu desempenho superior, menores custos, maior flexibilidade, facilidade de integração com outros sistemas e possibilidade de serem usados numa escala industrial.

### 4.2.1. Dispositivos electroluminescentes

As fontes electroluminescentes no IV podem ser usadas na criação de dispositivos como LEDs e fontes de luz de largo espectro. Podem ainda ter um papel central na criação de pontes entre sistemas baseados na electrónica e sistemas usados em comunicações ópticas. Medições de interesse prático incluem a eficiência quântica externa (*EQE*) – a taxa entre fótons extraídos e electrões injectados. Uma outra quantidade frequentemente estimada e usada é a eficiência quântica interna (*IQE*) – o número de fótons gerados por electrão injectado.

Uma electroluminescência ajustada por tamanho, com uma *IQE* de 1.2%, foi alcançada com *QDs* de *PbS* [29]. A *IQE* foi recentemente melhorada para 3% [30]. Dispositivos de *PbSe* em monocamada numa heteroestrutura orgânica foram relatados, demonstrando possibilidade de ajuste da electroluminescência entre 1.3 e 1.55 $\mu\text{m}$  (Fig. (4.13)), com *EQEs* de 0.001% [31]. Foi conseguida uma *IQE* de cerca de 3% com nano compósitos de *dots* de *PbSe*/matriz polimérica (*PVK*) [16].

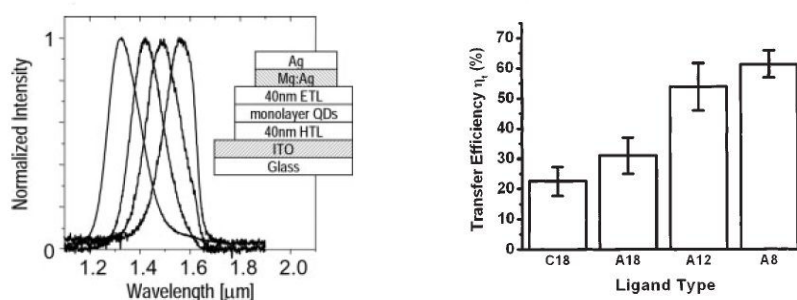


Figura 4.13 – Espectro electroluminescente de um protótipo com apenas uma camada de dots de *PbSe* [31].

Figura 4.14 – Eficiência de transferência de portadores de MEH-PPV para *NCs* de *PbS* com cappings diversos [29].

A troca de ligantes orgânicos de *capping*, nos *NCs* sintetizados, por ligantes isoladores mais pequenos, parece desempenhar um papel significativo na realização de dispositivos com maiores eficiências quânticas electroluminescentes (Fig. (4.14)) [29]. Constatou-se que, para obter uma boa eficiência electroluminescente, é necessário que as excitações geradas dentro da matriz polimérica sejam transferidas para os *NCs*. É importante ter a noção de que a taxa de transferência de energia é sensível tanto à escolha do ligante do *capping* como à proximidade entre doadores e aceitadores [excitónicos](#). Observou-se uma perda de uma ordem de grandeza na eficiência quântica fotoluminescente quando os *QDs* passaram da solução para filmes de *NCs* ou filmes compósitos. Em [32], mostrou-se que, ao controlar a química e a fracção de *QDs* num

polímero, conseguiram-se obter eficiências quânticas de fotoluminescência muito altas (~12%), quando anteriormente não se obtinham valores maiores que 1%.

#### 4.2.2. Dispositivos fotocondutivos e fotovoltaicos

A energia solar é, talvez, a energia renovável mais importante de todas, pois é ela a responsável pela vida na terra, pela fotossíntese, pela dinâmica do sistema climático, pelos combustíveis fósseis, por todas as outras energias renováveis. O seu potencial permanece largamente inexplorado mas, nos últimos tempos, têm-se feito consideráveis esforços na investigação de células fotovoltaicas baseadas em semicondutores, híbridas (com plásticos semicondutores sensíveis à luz visível) e células fotoelectroquímicas. A eficiência de conversão máxima, calculada com base na termodinâmica, é de 43.9% sob iluminação solar concentrada. Este cálculo é baseado na premissa de que a absorção acima do *gap* de um semicondutor resulta na formação de um único excitação e que toda a energia em excesso é perdida através de interações vibrónicas. No entanto, sabe-se hoje que este limite é ultrapassado, devido à descoberta da importância que o fenómeno da multiplicação de portadores por fóton incidente (*CM*) tem em *NCs*, já descrito no sub capítulo 4.1.4. deste trabalho. Apesar de ainda ser cedo para se falar em produtos finais, a verdade é que esta descoberta promete uma revolução sem precedentes na produção de energia solar. Este fenómeno também promete grandes avanços na área dos detectores de radiação, *LEDs* e *LASERs*.

Um outro aspecto importante é o aproveitamento da radiação *IV* do espectro solar e de fontes de calor de baixa temperatura (células *termovoltáicas*). Se se tiver em conta que a intensidade solar que chega à superfície da terra é de aproximadamente  $970\text{Wm}^{-2}$ , incluindo  $480\text{Wm}^{-2}$  de intensidade no *IV*, há todo o interesse em desenvolver dispositivos que absorvam esta energia e a transformem em energia eléctrica. Para além disso, é possível usar células fotovoltaicas activas no *IV* para a geração de electricidade a partir da energia de combustão, aproveitando assim parte da energia perdida por radiação. Um  $\text{cm}^2$  de uma célula de silício exposta à luz solar pode gerar cerca de  $0.01\text{W}$  mas uma célula fotovoltaica activa no *IV* do mesmo tamanho pode produzir  $1\text{W}$  instalada num sistema térmico tradicional.

É importante salientar que todos os avanços feitos que possam ser aplicados em células solares também podem ser usados para fabricar dispositivos fotodetectores cada vez mais sensíveis e com maiores eficiências de detecção.

Pretende-se, acima de tudo, desenvolver dispositivos que sejam fáceis de processar, tenham baixo custo, alta flexibilidade física e possam ser implementados em grandes áreas. Nesta linha, têm-se feito esforços na investigação de células com *dots* de semicondutores puros e células compósitas *NC/polímero*, que combinam o acesso ao *IV* de forma ajustável, com a flexibilidade de trabalhar com um material plástico.

Foi relatado recentemente uma abordagem nano compósita, em que *NCs* de *PbS* deram sensibilidade no *IV* a *MEH-PPV*. Foi também observado um efeito fotovoltaico no *IV* pela primeira vez nestes materiais [33]. Alcançou-se uma *IQE* de 3% e uma taxa de fotocorrente para corrente escura de 90 (Fig. (4.15)), sob uma diferença de potencial de -5V.

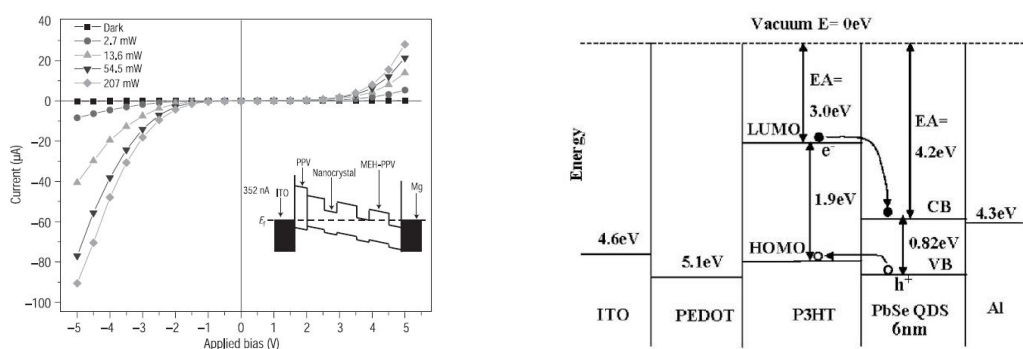


Figura 4.15 (esq.) – Característica *V-I* para amostra com 90% de peso de dots de *PbS* em *MEH-PPV*; Inset: esquema da célula fotovoltaica [33]; Figura 4.16 (dir.) – Diagrama dos níveis de energia envolvidos no transporte de portadores dot/polímero [25].

Noutro estudo, procedeu-se à construção de uma célula fotovoltaica híbrida constituída por *dots* de *PbSe* e *P3HT*<sup>5</sup> [25]. O *PbSe* é usado para sensibilizar o polímero no *IV*. Conseguiu-se uma *IPCE* de 1.3% @  $\lambda = 805\text{nm}$ , com uma eficiência de conversão de energia de 0.14%, sob condições de iluminação standard ( $I=1000\text{W}/\text{m}^2$ ). A resposta no *IV* (780-1600nm) dos *NCs* corresponde a 33% do total da fotocorrente.) Esta célula recolhe luz tanto do visível como do *IV*. O compósito forma uma heterojunção tipo II na interface *PbSe/P3HT* (as orbitais *LUMO*<sup>6</sup> e *HOMO*<sup>7</sup> estão acima respectivamente da *bc* e da *bv* do *PbSe*) (Fig. (4.16)).

#### 4.2.3. Fluoróforos para aplicações médicas

A necessidade de obtenção de [fluoróforos](#) estáveis em tecidos é particularmente urgente para análises *in vivo*. Os mais promissores são baseados em *QDs* emitindo em bandas entre 1050 e 1200nm, que são transparentes a nível biológico.

<sup>5</sup> Polímero Semicondutor

<sup>6</sup> Lowest unoccupied molecular orbit.

<sup>7</sup> Highest occupied molecular orbit.

O crescimento de *NCs* de *PbS* numa estrutura molecular de *ADN* foi recentemente demonstrado, resultando na criação de fluoróforos eficientes no IV, que são estáveis no plasma sanguíneo @ 37°C ao longo de uma semana [34]. Os *QDs* foram crescidos num único cordão de *ADN* como revelado por *TEM* de alta resolução (Fig. (4.17)). Foram obtidas eficiências quânticas fotoluminescentes tão altas quanto 11.5%.

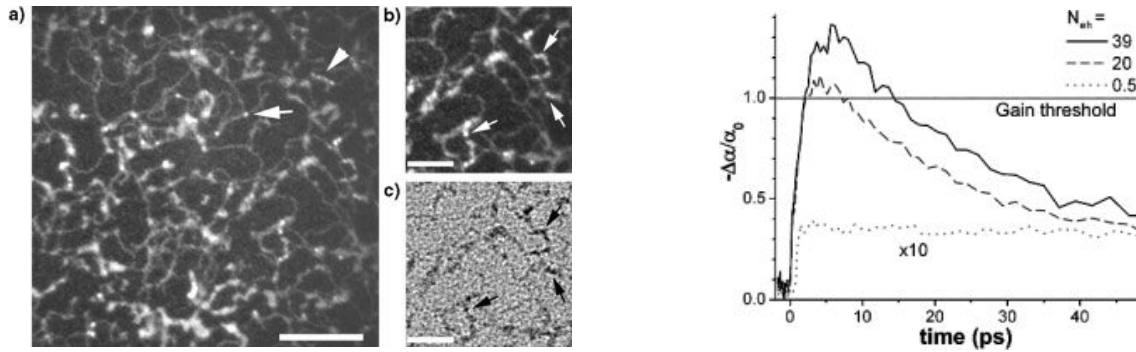


Figura 4.17(esq.) – a,b: TEM com filtro de energia para *NCs* de *PbS*; c: imagem ‘bright field’ correspondente a b) [34] ; Figura 4.18(dir.) – Absorção transiente de *NCs* de *PbSe*. O decaimento aumenta com a intensidade de bombeamento do laser. O limiar de ganho tem um tempo de vida ~10ps [35].

#### 4.2.4. Dispositivos de ganho óptico

Foi relatada a emissão espontânea amplificada e estreitamento espectral @ IV em filmes de *NCs* de *PbS* e *PbSe*. Os resultados são relevantes para a amplificação óptica e, em última análise, para a possibilidade da integração de LASERs numa variedade de substratos. No caso do *PbSe*, o estreitamento espectral e o ganho óptico (Fig. 4.18) numa matriz inorgânica sol-gel de  $TiO_2$  foram relatados [35]. No caso do *PbS*, o meio óptico activo amplificou a emissão espontânea @1300nm,  $T_{amb}$ . [36].

#### 4.2.5. Dispositivos de electrão único

Quando o tamanho de uma junção se torna suficientemente pequeno para ter uma capacitância extremamente baixa ( $C < 10^{-19}$  F a  $T_{amb}$ )<sup>8,9</sup>, a energia carregada resultante de um único electrão na junção,  $W = q^2/2C$ , torna-se maior que a energia térmica,  $kT$ , prevenindo assim a injeção de electrões adicionais na junção (bloqueio de Coulomb). É possível fabricar *NCs* que evidenciam um comportamento característico do regime de ‘Coulomb blockade’ [13]. Estes *dots* são muito mais pequenos que as

<sup>8</sup> C - Capacitância

<sup>9</sup> F - Farad

estruturas criadas por qualquer técnica litográfica actual. Esta inovação sugere a possibilidade de usar *SNCs* para fabricar transístores de electrão único.

### 4.3. Desafios e perspectivas para o futuro

O que se espera alcançar no futuro próximo, partindo das realizações do presente? Que desafios são necessários ultrapassar até se conseguir criar dispositivos baseados em *dots* activos no *IV* que possam chegar à produção industrial?

A integração optoelectrónica para a unificação comunicações/computação exige a interfusão das fontes, detectores e moduladores num único *chip* de silício. Os dispositivos necessários foram demonstrados individualmente, mas a série de processos e um protótipo que os unifique ainda não foi alcançado.

É necessário melhorar as eficiências electroluminescentes: a investigação no uso de novos ligantes de polímeros, a melhor integração *dot*/polímero semiconductor e a fabricação de dispositivos que preservem, em filme, os altos rendimentos quânticos do colóide irão permitir atingir esse objectivo.

Quanto aos dispositivos fotodetectores/fotovoltaicos é necessário, acima de tudo, encontrar formas de separar as cargas mais rapidamente, antes da recombinação. O desenvolvimento de ligantes mais pequenos, condutores, em substituição dos ligantes isoladores e a procura de melhores combinações de materiais activos (*dot*/polímero) na absorção da luz e na recolha de portadores excitados, irá ter uma importância fundamental no futuro destes dispositivos.

As aplicações biológicas dos *QDs* no *IV* são uma realidade. Foi demonstrada a integração de fluoróforos em *ADN* que são eficientes, biocompatíveis e estáveis, emitindo nas janelas transparentes dos tecidos biológicos.

Espera-se, muito brevemente, o desenvolvimento de um *LASER@IV* num substrato de silício, usando como material activo *dots* criados com a tecnologia actual.

Estão a ser dados os primeiros passos tendo em vista a criação de um transístor de electrão único.

# Capítulo 5

## Preparação e caracterização de *dots* coloidais de *PbSe*

### 5.1. Objectivos

Os objectivos do presente trabalho foram os seguintes:

- Executar a última fase da preparação química dos *dots* de *PbSe*.
- Preparar filmes finos de *PbSe* através da técnica de *spin coating*.
- Caracterizar opticamente os *dots* no infravermelho, usando o *FTIR*.
- Usar técnicas de caracterização complementares: *XRD*, *AFM* e *TEM*.
- Criar uma simulação dos níveis de energia do excitação e do espectro de absorção esperado em função do tamanho dos *dots* e da sua distribuição.

### 5.2. Síntese química coloidal

A fabricação dos *dots* não esteve no âmbito deste trabalho. Segue-se uma breve descrição da sua síntese. A 0.2mmol de hidróxido de chumbo ( $Pb(OH)_2$ ) adicionou-se 8g de *TOPO*. A mistura foi aquecida até à temperatura de 150 (*col150*) ou de 250°C (*col250*) sob atmosfera de azoto e agitação. Ao atingir a temperatura desejada, injectou-se rapidamente 2ml de uma mistura de selénio (2M) em *TOP*, preparada previamente. Após 1h a mistura foi arrefecida. O hidróxido de chumbo foi obtido por reacção entre acetato de chumbo ( $Pb(CH_3COOH)_2$ ) e hidróxido de sódio em meio aquoso. O sólido obtido foi lavado com água e seco.

Segue-se a fase de preparação dos colóides, que faz parte integrante deste trabalho. De forma a obter uma suspensão coloidal das *nanopartículas* preparadas, pesou-se cerca de 1g da mistura de *PbSe* em *TOPO*. Esta foi aquecida até à sua liquidificação (cerca de 60°C) e precipitada por adição de metanol. O sólido é recolhido por centrifugação. Este procedimento foi repetido 3 vezes. O sólido obtido foi facilmente disperso quer em tolueno quer em *THF* (*Tetrahidrofurano*).

É sempre importante chamar a atenção para as regras de segurança na manipulação de produtos tóxicos como o *PbSe*. É absolutamente necessário usar a ‘*hotte*’ em todas as manipulações, para além da bata, luvas e óculos protectores.

### 5.3. Deposição por *spin coating*

A técnica de *spin coating* foi escolhida para fazer a deposição do colóide nos substratos de vidro. Foi usado o *spin coater SPIN150* do Departamento de Química, fabricado pela *SPS-Europe*. Esta técnica foi referida no sub capítulo 3.8.1. Segue-se uma breve descrição do procedimento. Depositou-se o colóide no substrato, usando uma micropipeta (100 $\mu$ L). Seguidamente, ligou-se o vácuo e programou-se o sistema de *spin coating*: o número de passos, cada um com um valor de *rpm* desejado, e o tempo de rotação. Após o fim desta fase, retirou-se o substrato e deixou-se o filme a secar por umas horas num excicador. Todos os programas foram executados sem paragens.

Fizeram-se 3 deposições diferentes para cada colóide:

- a) ff1500 @ 100 $\mu$ L – 3 passos sequenciais com velocidades angulares de 500 e 1000 *rpm*, durante 10 segundos (cada), e 1500 *rpm* durante 30 segundos (50s no total).
- b) ff2000 @ 100 $\mu$ L – 4 passos sequenciais com velocidades angulares de 500, 1000 e 1500 *rpm*, durante 10 segundos (cada), e 2000 *rpm* durante 30 segundos (60s no total).
- c) ff2500 @ 100 $\mu$ L – 5 passos sequenciais com velocidades angulares de 500, 1000, 1500 e 2000 *rpm*, durante 10 segundos (cada), e 2500 *rpm* durante 30 segundos (70s no total).

Os programas foram escolhidos tendo em conta os colóides usados. Prevê-se que o programa ‘*ff2500*’ deposite uma ou nenhuma camada e que os restantes programas depositem múltiplas camadas. Os filmes finos resultantes foram sujeitos a caracterização morfológica (*AFM*) e óptica no *IV* (*FTIR*). Os resultados obtidos encontram-se nos sub capítulos 5.5.2. e 5.7., respectivamente.

### 5.4. Caracterização química

O espectro de difracção de raios X, obtido no difractómetro do Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro da *UA*, é mostrado na Fig. (5.1), para o caso de uma amostra de ‘*col250*’.



Observa-se que os picos de difracção característicos do *PbSe* correspondentes ao material cristalino *bulk* estão presentes. Dois picos não identificados (\*), estarão eventualmente relacionados com excesso de *capping* ou com vestígios do precursor de chumbo. Os números acima dos picos correspondem aos planos cristalinos típicos para um cristal *rock salt* (sal gema) de *PbSe*. Obteve-se um espectro semelhante para o 'coll150'. Podemos assim assumir que os *NCs* observados são constituídos por *PbSe* no estado cristalino.

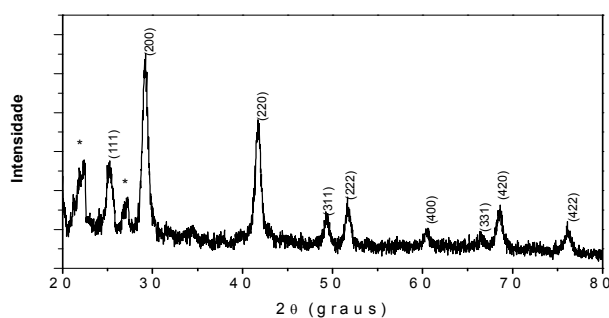


Figura 5.1 – Diffractograma de raios X típico de *PbSe* cristalino (Col250). Os picos assinalados com \* podem ser atribuídos a excesso de agentes estabilizadores, ou a vestígios do reagente precursor de chumbo.

### 5.5. Caracterização morfológica

A caracterização morfológica dos colóides foi realizada com o microscópio electrónico de transmissão (*TEM*) do Departamento de Cerâmica e Vidro de UA e a dos filmes finos foi efectuada com o microscópio de força atómica (*AFM*) do Departamento de Física da UA.

#### 5.5.1. Colóides

Dos dois colóides sintetizados, obtiveram-se duas distribuições de tamanhos distintas. A determinação dos tamanhos foi conseguida através de imagens *TEM*, usando um programa de processamento e análise de imagem, o [ImageJ](#).

As Figs. (5.2) e (5.3) mostram as imagens *TEM* dos colóides de *PbSe*. Observa-se, em ambas as imagens, alguma agregação de *dots*, que terá tido lugar durante a fase de síntese ou preparação dos mesmos. Verifica-se uma agregação média nos *dots* mais pequenos e uma agregação forte nos maiores. Devido a este fenómeno, a determinação do tamanho dos *dots* maiores torna-se mais difícil.

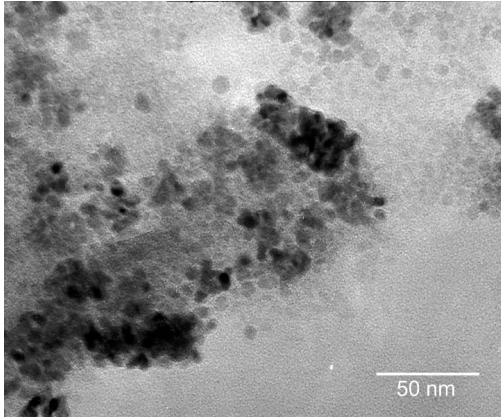


Figura 5.2 – Imagem TEM do colóide ‘col150’

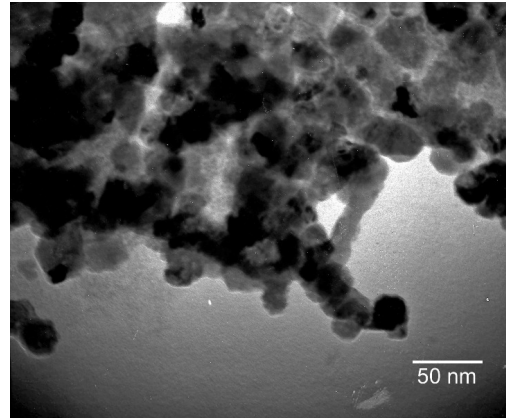
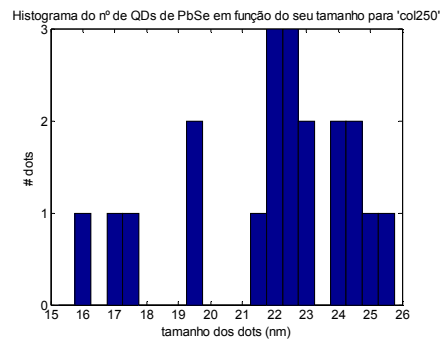
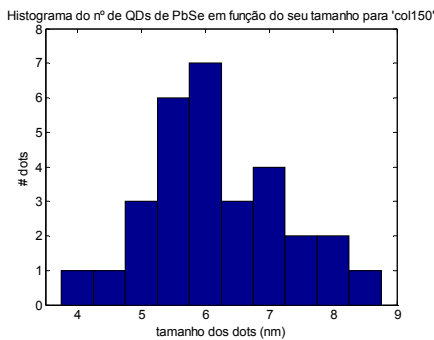


Figura 5.3 – Imagem TEM do colóide ‘col250’

No caso do colóide ‘col150’, obteve-se um valor médio de tamanho de  $6.2 \pm 1.1$  nm, com um desvio padrão de 17.7% e uma distribuição que varia entre 4.2 e 8.7 nm. Para os *dots* maiores (‘col250’), obteve-se um valor médio de tamanho de  $22.0 \pm 2.7$  nm com um desvio padrão de 12.3% e uma distribuição entre 15.9 e 25.6 nm. A tabela (5.1) apresenta a lista de tamanhos dos *dots* medidos nas imagens TEM correspondentes aos colóides ‘col150’ e ‘col250’.

Tamanho dos <i>dots</i> de ‘col150’ (nm)			Tamanho dos <i>dots</i> de ‘col 250’ (nm)	
4.24	5.74	6.72	15.90	22.50
4.48	5.91	6.76	17.20	22.70
4.98	5.97	6.79	17.70	23.00
5.00	5.98	7.18	19.40	23.00
5.10	6.22	7.18	19.60	24.20
5.32	6.22	7.32	21.70	24.20
5.37	6.23	7.46	22.00	24.40
5.46	6.24	7.78	22.20	24.40
5.47	6.29	8.21	22.20	25.10
5.61	6.42	8.71	22.30	25.60

Tabela 5.1 – Tamanho dos *dots* de PbSe medidos nas imagens TEM para ‘col150’ e ‘col250’



Figuras 5.4 e 5.5 – Histogramas do tamanho dos *dots* para ‘col150’ (esq.) e ‘col250’ (dir.).

Como se pode observar através das Figs. (5.4) e (5.5), as distribuições são constituídas por muito poucos *dots*. Isto deve-se ao facto da medição do tamanho dos NCs a partir das imagens ser muito difícil. Apesar de tudo, a distribuição para ‘col150’ ainda se assemelha a uma distribuição normal. A distribuição que corresponde ao ‘col250’ tem uma forma irreconhecível, provavelmente devido ao número reduzido de *dots* medidos.

A largura da distribuição de tamanhos não é adequada, para ambos os colóides. A largura mínima aceitável, que torna possível algum tipo de aplicação na optoelectrónica é de 10%, para *dots* entre 5 a 10 nm. Para *dots* mais pequenos, a largura terá de ser ainda menor, pois os efeitos de confinamento quântico dependentes do raio sofrem uma mudança mais brusca para a mesma variação de tamanho. Estes resultados sugerem que o processo de síntese química e de preparação do colóide precisa de ser melhorado, de modo a evitar a agregação e também para reduzir a dispersão de tamanho dos *dots*.

### 5.5.2. Filmes finos

A caracterização morfológica dos filmes finos foi feita com o *AFM* do Departamento de Física da *UA*. Nas Figs. (5.6) e (5.7) é possível constatar a existência de camadas mais altas (zonas mais claras) e mais baixas (zonas mais escuras), nos filmes finos '*ff1500*' feitos a partir de '*col250*'. Observa-se a existência de inúmeros 'buracos', com um tamanho entre 1 a 2  $\mu\text{m}$ , em toda a amostra e a existência de uma região 'alta' com quase 15  $\mu\text{m}$  de tamanho em relação ao plano imediatamente abaixo.

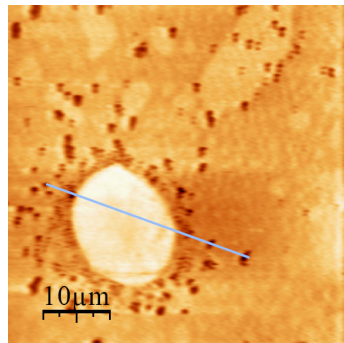


Figura 5.6 (esq.) – Imagem AFM da superfície de um filme fino '*ff1500*' com dots '*col250*'.

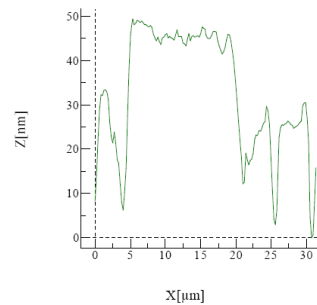


Figura 5.7 (dir) – Gráfico do perfil de uma secção da superfície da figura (5.6).

O gráfico na Fig. (5.7) mostra uma análise da altura da amostra correspondente à linha a cinzento da Fig. (5.6). Verifica-se que os buracos têm uma profundidade entre 15 a 30 nm e a 'montanha' uma altura de cerca de 25/30 nm em relação à superfície intermédia e cerca de 40/45 nm em relação aos buracos. Estes dados sugerem a existência de, pelo menos, duas camadas depositadas no substrato de vidro que, pela sua espessura, parecem ser constituídas por *dots* '*col250*', cujo diâmetro varia entre 15.9 e 25.6 nm. A existência de tantos 'buracos' e 'montanhas' mostra que o filme tem uma superfície não uniforme e que o procedimento precisa de ser otimizado tendo em vista uma maior uniformidade do filme.

Não foi possível obter imagens com maior resolução. Por razões desconhecidas, o *AFM* não funcionou quando se tentou medir áreas mais pequenas que as da imagem ilustrada. Consequentemente, não se conseguiu obter uma estrutura mais detalhada da superfície dos filmes, de forma a conseguir resolver os *dots*.

Também não foi possível fazer a caracterização em tempo útil para os restantes filmes. De qualquer modo, fica provada a existência de, pelo menos, duas camadas de *dots* de *PbSe* depositadas num filme fino pelo método de *spin coating*, embora não se possam retirar conclusões quanto à forma como estão organizadas as camadas.

## 5.6. Caracterização óptica no *IV* dos colóides

A caracterização óptica dos colóides no infravermelho foi feita inicialmente no *FTIR IFS66v (Bruker Optics Inc.)* do Departamento de Física (*DF*) da *UA*. Por razões de ordem técnica teve que se recorrer ao *FTIR série 7000 (Mattson Technology Inc.)* do Departamento de Química (*DQ*) da *UA*.

Como as distribuições de tamanho *dos dots* são muito largas, espera-se encontrar uma banda de absorção gorda para ambos os colóides. Tendo em conta o tamanho das *nanopartículas*, prevê-se que o máximo da banda de absorção se encontre na região do *NIR*, para o ‘col150’, e na região do *MIR* para o ‘col250’. Esta questão será desenvolvida mais à frente. Fizeram-se medições na região do *NIR*, usando para tal o *FTIR* do *DF*. Infelizmente, este instrumento avariou e as medições no *MIR* tiveram de ser feitas no *FTIR* do *DQ*, que tem uma resolução menor e não permite evacuar o espaço da amostra eliminando assim as linhas espectrais devidas ao vapor de água e ao dióxido de carbono. Estas linhas podem dificultar bastante a leitura do espectro.

Quando, neste capítulo, se fizer referência ao solvente, está-se realmente a falar da mistura entre o solvente e uma pequena quantidade de *TOPO* (material de *capping*). É importante também salientar que os valores para a absorção são apresentados em percentagem e têm unidades arbitrárias (U.A.). Foram usados dois solventes distintos, o *THF* e o tolueno, com o objectivo de discriminar melhor a absorção correspondente a cada um deles no espectro do colóide.

### 5.6.1. Resultados @ NIR

Esta região compreende as energias entre os 500 e os 1550 meV. Espera-se encontrar aqui uma banda para o primeiro excitação dos *dots* ‘col150’, que têm um diâmetro médio de 6.2 nm. Foi usada como referência a tabela de absorções do documento [51]. É importante realçar que, para esta região espectral, não há bases de dados disponíveis com os valores dos picos vibracionais das substâncias usadas.

As Figs. (5.8) e (5.9) mostram os espectros de absorção obtidos na região do NIR, da amostra ‘col150’ e do solvente usado, no primeiro caso o THF e no segundo caso o tolueno. O uso de dois solventes distintos serviu para discriminar melhor a absorção correspondente ao solvente no espectro da amostra.

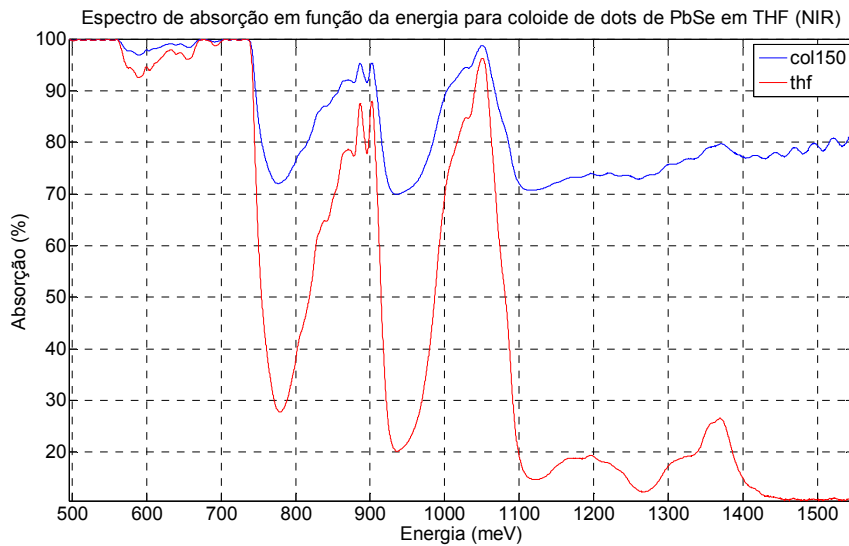


Figura 5.8 – Espectro de absorção de ‘col150’ e THF na região do NIR.

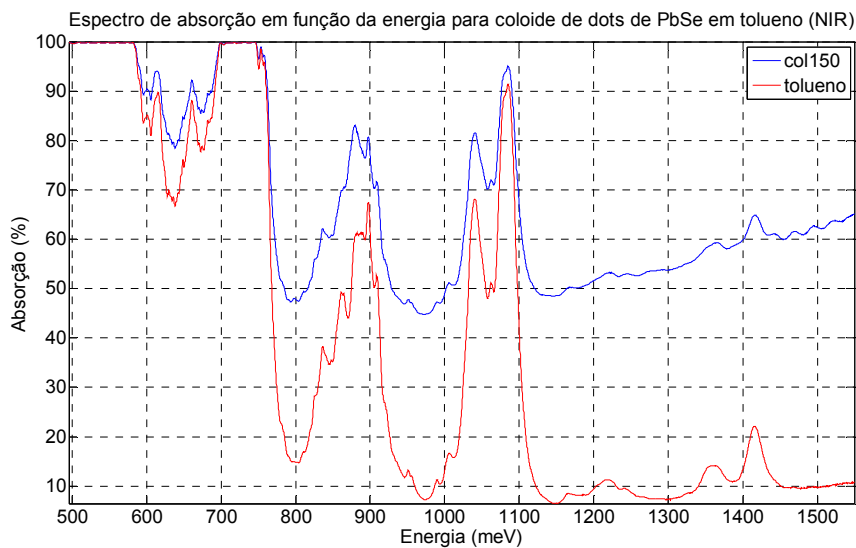


Figura 5.9 – Espectro de absorção entre ‘col150’ e tolueno na região do NIR.

Podem-se observar as seguintes características nos espectros obtidos (os valores de energia aos pares separados por uma barra referem-se ao colóide em *THF* (valor da esquerda) e ao colóide em tolueno (valor da direita) (*i.e.* *THF/tolueno*)):

- Existência de duas zonas de saturação para a absorção entre 495 e 560/585 meV e entre 670/695 e 745 meV. Estas zonas correspondem a regiões de absorção vibracional muito fortes do *CH*, *CH<sub>2</sub>*, *CH<sub>3</sub>*, *CC* e ainda para a molécula de *H<sub>2</sub>O*. O valor absoluto desta zona é irrelevante não se aplicando, portanto, nenhum tipo de restrição no ajuste posterior aplicado ao solvente.
- Existência de uma zona de absorção muito forte, entre os 560/585 e os 670/695 meV, apresentando dois picos no espectro do tolueno e uma absorção acima de 90% no espectro do *THF*. Esta zona deve corresponder a absorções da molécula de água e do dióxido de carbono.
- Existência de 3 picos principais de absorção entre os 745 e os 1115 meV: 887, 902 e 1051 meV para o *THF*; 898, 1041 e 1084 meV para o tolueno. O primeiro pico do tolueno e os primeiros dois picos do *THF* correspondem a absorções vibracionais do *CH<sub>2</sub>* e/ou *CH<sub>3</sub>*; o segundo pico do tolueno a absorções *CH*, *CH<sub>2</sub>* e/ou *CH<sub>3</sub>*; o terceiro pico a absorções *CH<sub>2</sub>* para o *THF* e a absorções *CH<sub>3</sub>* para o tolueno. As absorções *CH* e *CH<sub>3</sub>* podem corresponder a um dos solventes e as absorções *CH<sub>2</sub>* e *CH<sub>3</sub>* ao *capping* de *TOPO*. As pequenas variações de intensidade dos picos entre o solvente e o colóide poderão ser devidas à diferença de concentração do *TOPO* no solvente e no colóide.
- Existência de um pico de absorção aos 880 meV que não existe no solvente, para o espectro do tolueno. Este pico poderá corresponder a uma absorção *CH<sub>2</sub>* devido à diferente concentração de *TOPO* no solvente e no colóide ou, a uma absorção forte de *H<sub>2</sub>O*, existente naquela região. Ou ainda a uma combinação das duas.

### 5.6.2. Resultados @ *MIR*

Esta região do espectro estende-se dos 50 aos 500 meV. Para efeitos de análise espectral apenas interessou considerar a região entre 260 e 500 meV, devido ao facto do *gap* do *PbSe bulk* se encontrar nos 270 meV. Nesta região é possível comparar os espectros experimentais com os espectros vibracionais de referência das bases de dados públicas da *net*, nomeadamente o '*Webbook of Chemistry*' [53] e o *SDBS* [52].

As Figs. (5.10) e (5.11) mostram os espectros de absorção, obtidos na região do *MIR*, dos dois colóides e do solvente usado, no primeiro caso o *THF* e no segundo caso o tolueno.

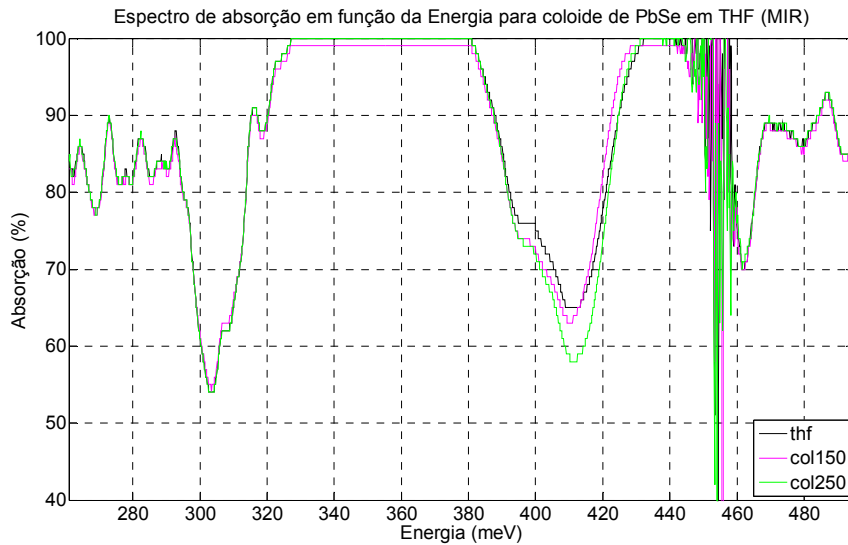


Figura 5.10 – Espectro de absorção dos colóides em THF na região do MIR.

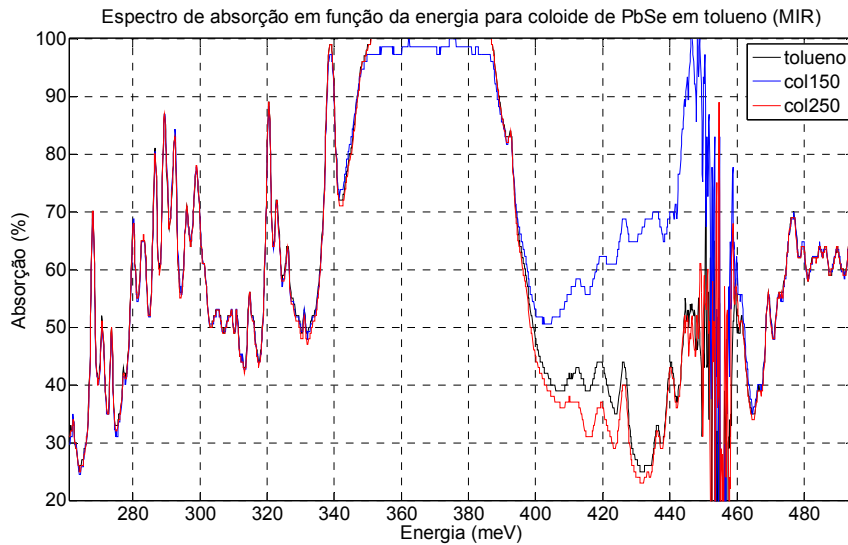


Figura 5.11 – Espectro de absorção dos colóides em tolueno na região do MIR. O espectro 'col150' foi ajustado.

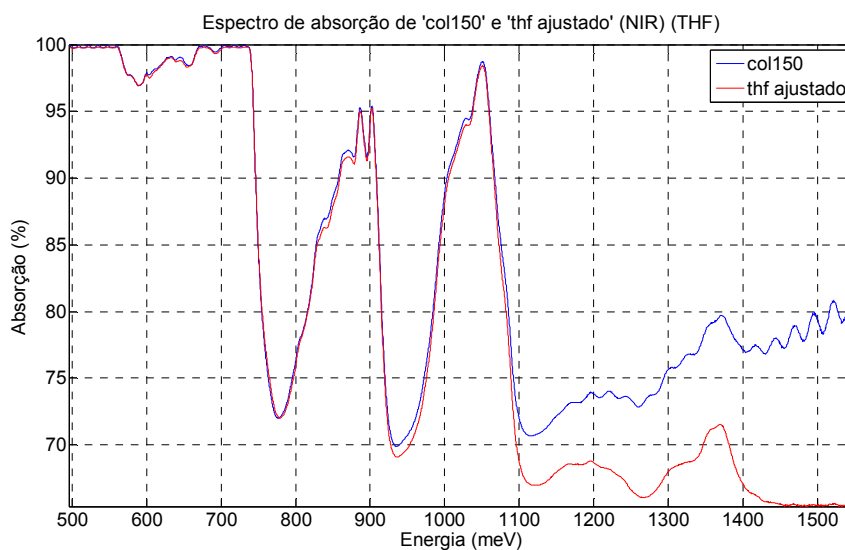
Podem-se observar as seguintes características nos espectros obtidos:

- Na região dos 260 aos 320/345 meV (consoante o solvente), observa-se uma região com múltiplos picos de absorção (tolueno) e uma zona de alta absorção com alguns picos (*THF*). Algumas destas absorções podem ser atribuídas apenas ao dióxido de carbono (283 a 295 meV), tendo em conta que, nesta região espectral, os solventes e o *TOPO* não absorvem. Não se consegue determinar a origem de todos os picos. De qualquer forma, as absorções são muito semelhantes tanto para os solventes como para os colóides, sugerindo isto que apenas se está a observar o espectro do solvente respectivo.

- Dos 320/345 meV aos 385 meV, existe uma região de saturação. Esta absorção forte corresponde aos picos de absorção combinados dos solventes e do *TOPO* (ligações *CH*, *CH<sub>2</sub>* e *CH<sub>3</sub>*).
- Na região seguinte, dos 385 aos 445 meV, verifica-se uma absorção anómala dos solventes, com valores superiores à absorção do 'col250'. Verifica-se também, para os *dots* 'col150', em tolueno, a existência de uma absorção forte atípica em toda a região.
- Na região entre os 440 e 460 meV existe uma zona de 'lixo' espectral. Não é possível retirar qualquer tipo de informação desta zona.

### 5.6.3. Análise dos espectros

Para estimar a absorção devida aos *dots* temos de descontar a absorção do solvente e também a do *capping*. O espectro do solvente foi ajustado ao espectro do colóide através de um ajuste linear. Os coeficientes deste ajuste foram determinados com base nos picos e vales dos espectros experimentais (*NIR*) ou com base em picos de referência (*MIR*). O espectro corrigido foi obtido subtraindo ao espectro do colóide o espectro ajustado do solvente. Foi usado o critério que pressupõe que a absorção do colóide é sempre superior à absorção do solvente. Foi permitido um relaxamento desta regra até 1% de absorção para o *NIR* e até 3% para o *MIR*, de forma a ter em conta as variações instrumentais e todos os casos em que se conclua que se está perante absorções que não se podem controlar, como a do *CO<sub>2</sub>* e a do *H<sub>2</sub>O*. Sempre que necessário os espectros experimentais foram corrigidos com uma *baseline* (linha de base) apropriada.





## 5 – Preparação e caracterização de dots coloidais de PbSe

Figura 5.12 – Espectro de absorção de 'col150' e THF ajustado ao 'col150' na região do NIR.

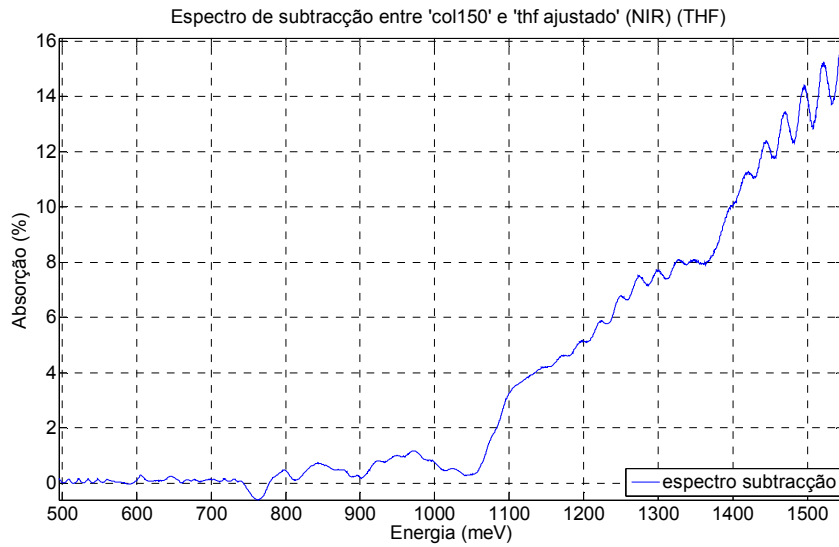


Figura 5.13 – Espectro de subtração entre 'col150' e THF ajustado ao 'col150' na região do NIR.

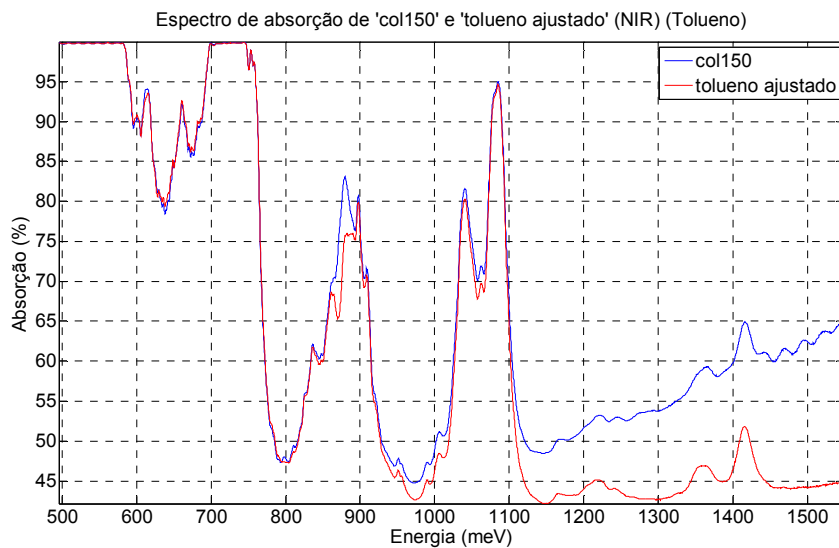


Figura 5.14 – Espectro de absorção de 'col150' e tolueno ajustado ao 'col150' na região do NIR

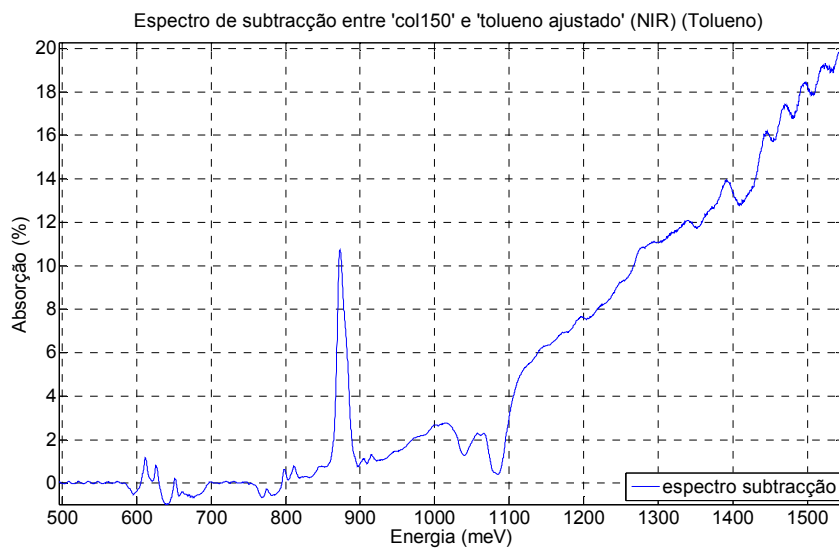


Figura 5.15 – Espectro de subtração entre 'col150' e tolueno ajustado ao 'col150' na região do NIR.

### Análise dos espectros @ NIR

É possível fazer uma análise dos espectros NIR obtidos através dos espectros de subtracção das Figs. (5.13) e (5.15). Os espectros dos colóides com os solventes ajustados estão ilustrados nas Figs. (5.12) e (5.14).

Tendo em conta a distribuição dos *dots* (desvio padrão) e usando o gráfico da Fig. (5.20), pode-se afirmar que há grande probabilidade de encontrar o 1º pico excitónico entre 670 e 870 meV, segundo a aproximação TB, ou entre 835 e 1420 meV, segundo a aproximação cúbica calculada neste trabalho (ver sub capítulo 5.8.8.).

Ao longo do espectro de subtracção existem pequenas variações na intensidade da absorção, mas não é possível concluir nada quanto à sua origem. Esperava-se encontrar uma banda bem visível para os *dots*, apesar da má distribuição de tamanhos, o que não aconteceu. A banda poderá estar situada numa das zonas de saturação do espectro. Será necessário, talvez, no futuro, diminuir a espessura da amostra ou usar solventes que não tenham absorção vibracional nesta área.

O pico situado nos 880 meV do espectro de subtracção parece demasiado estreito para ser a transição electrónica que andamos à procura. Por outro lado, este pico não aparece no espectro dos colóides com THF. Logo, pode-se pôr de parte uma absorção via transição electrónica.

Observa-se ainda um crescente afastamento da intensidade de absorção entre os solventes e respectivos colóides dos 1115 até aos 1550meV. Este afastamento deve-se, muito provavelmente, a absorções electrónicas entre diferentes níveis no PbSe e também, talvez, no material do *capping*. É difícil estabelecer o início da absorção que parece estar situado entre os 800 e os 1000 meV. Não há nada aqui que mostre claramente a existência da 1ª transição excitónica. As ondulações periódicas na zona mais energética do espectro devem-se, quase de certeza, a múltiplas reflexões.

### Análise dos espectros @MIR

Através do espectro de subtracção no MIR, ilustrado na Fig. (5.16), é possível fazer uma análise dos espectros obtidos nessa região.

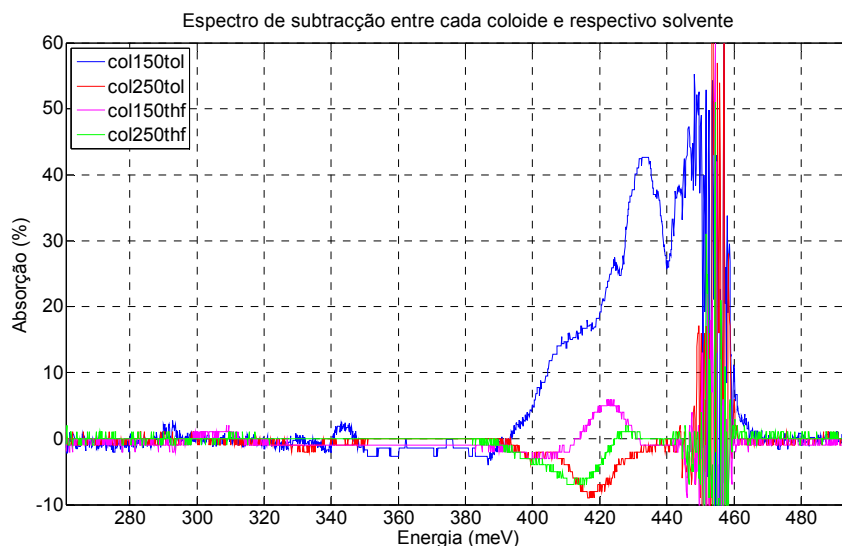


Figura 5.16 – Espectro de subtração entre os colóides e respectivos solventes (NIR).

Espera-se encontrar aqui a absorção para o primeiro excitação dos *dots* ‘col250’. Nesta zona, já não há quase diferença entre a abordagem *TB* ou as calculadas neste trabalho, no que respeita ao cálculo da janela espectral mais provável da transição excitónica. Assim, tendo em conta a distribuição e tamanho dos *dots*, espera-se encontrar uma banda entre 340 e 375 meV. Procedeu-se igualmente à análise do espectro dos *dots* ‘col150’, de forma a verificar se houve alguma absorção na energia correspondente ao *gap* do *PbSe bulk*, o que implicaria um efeito de agregação dos *dots*.

Não foi possível detectar qualquer absorção excitónica na zona esperada pelo modelo computacional. Esta zona encontra-se numa região de saturação. Será recomendável, no futuro usar uma amostra de espessura menor ou usar um solvente que não absorva nesta região, o que é difícil, pois quase todos os solventes absorvem fortemente nesta área.

Não se detectou qualquer absorção na região correspondente à energia do *gap* do *PbSe bulk*.

A absorção anómala detectada para o colóide ‘col250’ parece ter origem instrumental, provocada por um aumento de intensidade luminosa por espalhamento de luz, que depende do tamanho dos *dots* e do índice de refração dos solventes.

Não se sabe a origem da absorção forte observada para o colóide ‘col150’ em tolueno. A região de absorção esperada para estes colóides situa-se no *NIR*. No entanto, os *dots* poderiam agregar em *clusters* e absorver nesta região. Por outro lado, esta absorção não é observada para o colóide ‘col150’ em *THF*, que apenas apresenta uma absorção de amplitude semelhante às absorções do colóide ‘col250’. Será que todas estas absorções terão origem instrumental?

#### 5.6.4. ATR@MIR

De forma a fazer uma análise comparativa para tentar entender o ‘mistério’ da absorção forte do colóide ‘col150’ na região espectral 385/445 meV, usou-se uma técnica diferente: a reflectância total atenuada (ATR).

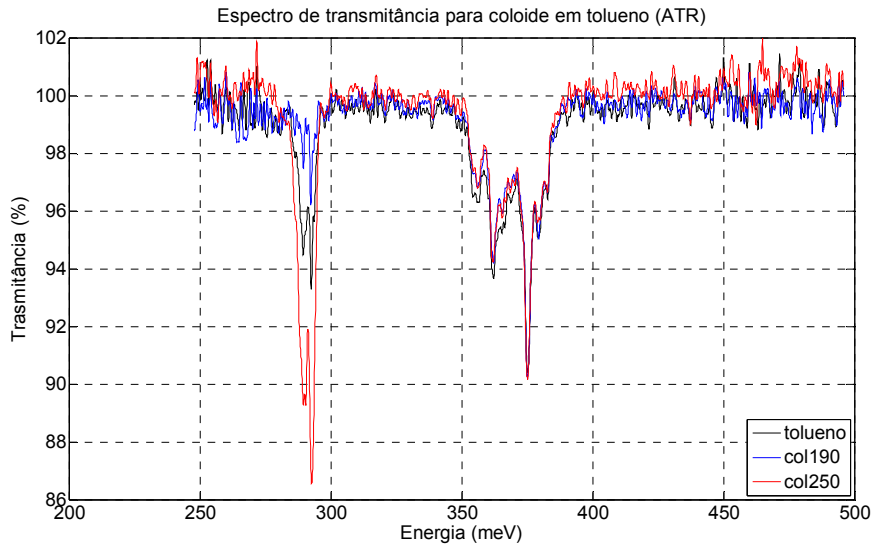


Figura 5.17 – Espectro de transmitância dos colóides em tolueno usando a técnica ATR.

Foi acoplado ao FTIR do DQ o módulo de ATR e foram feitas medidas para o tolueno e para os colóides em tolueno. Pode-se observar os resultados experimentais, sem ajustes, na Fig. (5.17). É importante notar que o espectro está em transmissão.

Como se pode verificar, não foi detectada nenhuma absorção anômala para qualquer colóide. Afinal, o que seria aquela absorção no ‘col150’? Não se sabe.

Quanto aos picos do espectro do ATR, é fácil verificar que a zona entre 285 e 295 meV corresponde à absorção mais forte do  $CO_2$  e a região entre 353 e 384 meV corresponde às absorções da família  $CH_x$  (tolueno+TOPO). É importante notar que os valores de absorção são baixos e que a absorção do  $CO_2$  varia entre as 3 medições, o que só atesta a sua origem.

### 5.7. Caracterização óptica no IV dos filmes finos

Os filmes finos fabricados no âmbito deste trabalho (ver sub capítulo 5.3.) foram caracterizados por absorção óptica no IV a temperatura ambiente e por luminescência a  $T=6K$ . Ambas as medições foram feitas no FTIR do Departamento de Física da UA.

No caso da absorção óptica, pode-se facilmente observar, através da Fig. (5.18), que não se detectou qualquer absorção nos filmes de ‘col150’. Observou-se o mesmo para a absorção de filmes de ‘col250’. Não foi também possível detectar emissões com origem nos filmes. Os picos extremamente finos que se observam na Fig (5.19) têm origem no detector de Germânio (‘spikes’).

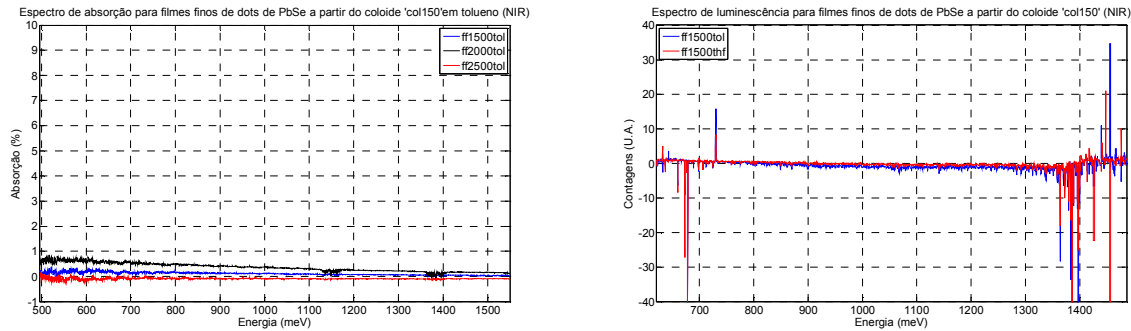


Figura 5.18 (esq.) – Espectro de absorção no NIR de filmes finos de PbSe a partir de ‘col150’ em tolueno.

Figura 5.19 (dir.) – Espectro de luminescência no NIR de filmes finos de PbSe a partir de ‘col150’.

A não detecção de absorção nos filmes finos poderá dever-se ao facto do filme ser demasiado fino.

Quer no caso dos filmes quer dos colóides, a quantidade de *dots* de PbSe será porventura insuficiente para se poder medir absorção na região do IV. Não se pode excluir também o facto de ter ocorrido alguma degradação dos *dots* e do seu *capping*.

## 5.8. Simulação

Nesta parte do trabalho foram feitas duas simulações computacionais: a primeira para determinar a energia de absorção dos *QDs* de PbSe em função do seu tamanho; a segunda para calcular o espectro de absorção dos *dots* de acordo com o modelo ‘partícula numa caixa’ [37,46,47].

### 5.8.1. Modelo ‘partícula numa caixa’

Neste exercício, parte-se de um modelo ‘partícula numa caixa’ muito simplificado: os electrões e os buracos são considerados partículas ‘livres’, confinados ao *dot*, por uma barreira de potencial infinita. Esta barreira tem uma forma cúbica ou esférica conforme a aproximação usada. As partículas vão ser excitadas por radiação electromagnética, podendo ou não sofrer uma transição, passando do estado fundamental para um estado excitado. As energias e funções de onda dos pares electrão-

buraco (excitões) para cada transição são obtidas resolvendo a equação de Schrödinger para uma aproximação do *dot* a uma caixa cúbica ou esférica. As funções de onda de Bloch periódicas para um sólido não são, portanto, usadas. Não se considerou a degenerescência dos níveis de energia. O potencial de confinamento é nulo dentro do *dot* e infinito fora deste. Assim, a função de onda vai ser nula fora da superfície do *dot*.

### 5.8.2. Aproximação cúbica

Esta aproximação vai modelar o *dot* como se fosse uma caixa cúbica de lado  $L$  sujeita a um potencial infinito.

Vamos considerar a equação de *Schrödinger* para os estados electrónicos:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(x, y, z) \right] \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z), \quad (5.1)$$

em que  $\mu$  é a massa efectiva do par electrão buraco.

O potencial de confinamento usado é aproximado a um poço infinito tridimensional:

$$V(x_i) = \begin{cases} 0 & \text{para } x_i \leq L_i \\ \infty & \text{para } x_i \geq L_i \end{cases}, x_i = x, y, z, \quad (5.2)$$

em que  $L_i$  é o lado  $i$  da caixa, sendo  $i=x,y,z$ .

Dentro do *dot*,  $V=0$ . Usando as condições fronteira para a caixa,  $\psi(0) = 0$  e  $\psi(L_i) = 0$ , fica:

$$\nabla^2 \psi = -k^2 \psi, \quad (5.3)$$

com  $k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}$ , cujas soluções são  $\psi_{n_i}(x_i) = A \sin \frac{n_i \pi \cdot x_i}{L_i}$ ,  $i = x, y, z$ .

- Para uma caixa cúbica tridimensional com  $L=L_x=L_y=L_z$ , a função de onda reduz-se a:

$$\psi(x, y, z) = A \sin \frac{n_x \pi \cdot x}{L} \sin \frac{n_y \pi \cdot y}{L} \sin \frac{n_z \pi \cdot z}{L}. \quad (5.4)$$

Para calcular a energia, introduz-se a Eq. (5.4) em (5.1). Assim obtém-se:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}, \quad (5.5)$$

com  $k = \sqrt{\frac{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \pi^2}{L^2}}$ .

Num *dot* semiconductor, a energia será calculada introduzindo o  $k$  da Eq. (5.5) na Eq. (2.14), ficando:

$$E(L)_{n_x, n_y, n_z} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (5.6)$$

Esta equação irá ser usada para calcular as energias da transição interbanda em função do tamanho do *dot*. Os números quânticos  $n_i$  são sempre inteiros e maiores que zero.

### 5.8.3. Aproximação esférica

Considerando o *dot* esférico, é possível separar a função de onda nas suas componentes radial e angular, onde  $Y_{lm}$  é um harmónico esférico:

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (5.7)$$

em que  $l$  é o número quântico orbital e  $m$  o número quântico magnético.

Tendo em conta a simetria esférica, o problema reduz-se a uma equação que depende apenas do raio. A equação radial, derivada da equação de Schrödinger, fica:

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) - \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [V(r) - E] R(r) = l(l+1) R(r). \quad (5.8)$$

Se considerarmos  $\chi(r) = R(r) \cdot r$  fica, após algumas operações:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + V(r) \right] \chi(r) = E \cdot \chi(r). \quad (5.9)$$

Considerando novamente o poço esférico de potencial infinito fica, dentro do *dot*,  $V(r \leq r_0) = 0$ , em que  $r_0$  é o raio do NC):

$$\frac{d^2 \chi}{dr^2} = \left( \frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right) \chi, \quad (5.10)$$

com  $k = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}$ .

A solução geral para esta equação, tendo em conta a mudança de variável, é:

$$R(r) = A \cdot j_l(k \cdot r) + B \cdot n_l(k \cdot r), \quad (5.11)$$

em que  $j_l(x)$  é a função esférica de Bessel de ordem  $l$  e  $n_l(x)$  é a função esférica de Newmann de ordem  $l$ . Estas funções são definidas da seguinte maneira:

$$j_l(x) = (-x)^l \left( \frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\sin x}{x} \quad (5.12)$$

$$n_l(x) = -(-x)^l \left( \frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\cos x}{x}. \quad (5.13)$$

Vamos escolher  $B=0$ , pois  $n_l(k.r) \rightarrow \infty$  quando  $r \rightarrow 0$ . Assim ficamos com:

$$R(r) = A \cdot j_l(k.r). \quad (5.14)$$

As condições fronteira exigem que  $j_l(k.r_0) = 0$ , em que  $r_0$  é o raio do *dot*. É assim necessário obter as raízes das funções esféricas de *Bessel* de ordem  $l$ :  $\beta_{nl} = k.r_0$  [50].

As energias permitidas vão ser dadas, portanto, por:

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2}{2\mu.r_0^2} \beta_{nl}^2. \quad (5.15)$$

As funções de onda respectivas são:

$$\psi_{nlm} = A_{nl} \cdot j_l(k.r) \cdot Y_l^m(\theta, \phi). \quad (5.16)$$

No cálculo da energia do *dot*, o procedimento irá ser o mesmo que foi usado para calcular a energia na aproximação cúbica (ver Eq. (5.6)). A energia fica então:

$$E_{nl} = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu.r_0^2} \beta_{nl}^2. \quad (5.17)$$

A Eq. (5.17) irá ser usada, juntamente com a Eq. (5.6), para calcular a energia dos três primeiros excitações permitidos dos *dots* de *PbSe* em função do seu tamanho (ver sub capítulo 5.8.8.). A equivalência usada nesta simulação entre o modelo esférico e cúbico considera que o lado do *dot* cúbico é igual ao diâmetro do *dot* esférico, ou seja:

$$L = 2.r_0. \quad (5.18)$$

#### 5.8.4. Correção de Coulomb

Ignorou-se, nas aproximações anteriores, a atracção de Coulomb entre o electrão e o buraco que leva à formação de excitações no *NC*. A energia de ligação do excitação é inversamente proporcional à distância entre cargas, que podemos aproximar ao tamanho do *dot*, em qualquer dos modelos, como correção de primeira ordem [47]. Esta correção irá ser, então:

$$E_c = -\frac{1.8e^2}{4\pi.\epsilon.r_0}, \quad (5.19)$$

em que  $\epsilon$  é a permitividade eléctrica do material.



### 5.8.5. Coeficiente de absorção

O cálculo do coeficiente de absorção para *QDs* de *PbSe* baseia-se numa aproximação simples, partindo do cálculo das probabilidades de transição radiativa numa rede cristalina [46].

De acordo com a lei de ouro de *Fermi*, pode-se escrever a probabilidade de transição de um electrão, de um estado inicial para um estado final, num sólido cristalino, como:

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 g(\hbar\omega). \quad (5.20)$$

Assume-se que a perturbação vai ser  $\hat{V} = -\frac{1}{2} E_0 \vec{\xi} \cdot \vec{D}$ , de acordo com a aproximação dipolar eléctrica. ( $\vec{D} = e \sum_n \vec{d}_n$  é o momento dipolar do sistema e  $\vec{\xi}$  é o vector de polarização). A densidade de estados para o *dot* é:  $g(\hbar\omega) = \delta(\hbar\omega - \Delta E)$ , com  $\Delta E = E_f - E_i$ .

A taxa de foto transições de *i* para *f* escreve-se:

$$W_{i \rightarrow f} = P_{i \rightarrow f} F(E_i) (1 - F(E_f)). \quad (5.21)$$

Analogamente, pode-se escrever o processo inverso:

$$W_{f \rightarrow i} = P_{f \rightarrow i} F(E_f) (1 - F(E_i)). \quad (5.22)$$

em que  $F(E)_j$  é a ocupação electrónica média de um estado *j*.

Obtém-se a taxa total de transição, somando para todos os estados iniciais e finais possíveis:  $W = \sum_{i,f} W_{f \rightarrow i} - W_{i \rightarrow f}$ . A equação fica, então:

$$W = \frac{\pi \cdot e^2}{2\hbar} |\langle i | E_0 \vec{\xi} \cdot \vec{d} | f \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - \Delta E) (F(E_f) - F(E_i)). \quad (5.23)$$

O passo seguinte consiste no cálculo do coeficiente de absorção da onda electromagnética numa rede cristalina. É possível associar a energia de um campo electromagnético a um oscilador quântico ficando:

$$E = (N + \frac{1}{2}) \hbar\omega, \quad (5.24)$$

com  $\omega = \frac{c}{\sqrt{\epsilon}} q$ .

A variação do número de fótons entre 2 níveis em função do tempo é:

$$\frac{dN}{dt} = W . \quad (5.25)$$

A densidade de energia da onda electromagnética define-se como:

$$U = \frac{E}{V} = (N + \frac{1}{2}) \frac{\hbar \cdot \omega}{V} = \frac{1}{8\pi} \epsilon \cdot E_0^2 . \quad (5.26)$$

Se  $N \gg 1$ ,

$$U = \frac{N\hbar\omega}{V} . \quad (5.27)$$

Derivando a densidade de energia em ordem ao tempo fica:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\hbar\omega}{V} W . \quad (5.28)$$

Assumindo que a luz se propaga ao longo do eixo dos  $xx$ , reescreve-se a Eq. (5.28) como:

$$\frac{dU}{dx} = \frac{dU}{dt} \frac{\sqrt{\epsilon}}{c} . \quad (5.29)$$

Por outro lado, sabe-se que:

$$dI = -\alpha \cdot I dx . \quad (2.1)$$

Pode-se então reformular a Eq. (5.29), sabendo que a intensidade da onda electromagnética é  $I = c \cdot U$ . Usando as Eqs. (5.26) e (5.27) fica:

$$\frac{dI}{dx} = \frac{\hbar\omega\sqrt{\epsilon}}{V} W = -\alpha \frac{1}{8\pi} \epsilon \cdot E_0^2 \quad (5.30)$$

O valor do coeficiente de absorção é, finalmente:

$$\alpha = -\frac{4\pi^2 \cdot e^2 \cdot \omega}{c\sqrt{\epsilon} \cdot V} |\langle i | \vec{\xi} \cdot \vec{d} | f \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - \Delta E) (F(E_f) - F(E_i)) \quad (5.31)$$

O coeficiente de absorção é inversamente proporcional ao volume  $V$  do *dot*. O elemento de matriz pertencente ao momento dipolar eléctrico irá dar-nos as regras de selecção para as transições.

Vamos agora calcular o elemento de matriz  $|\langle i | \vec{\xi} \cdot \vec{d} | f \rangle|$  para a aproximação esférica. Não se irá ter em conta a polarização da onda. Fica então, a partir da Eq. (5.16), que:

$$|\langle i | d | f \rangle| = A_{nl} A_{n'l'} \int_0^{r_0} j_l(k \cdot r) \cdot j_{l'}(k \cdot r) r^3 \cdot dr \int_{\Omega} Y_l^m Y_{l'}^{m'} d\Omega , \quad (5.32)$$

com  $d=r$ .

Devido à ortogonalidade dos harmônicos esféricos,  $\int_{\Omega} Y_l^m Y_l^{m'} d\Omega = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$ .

Este resultado dá-nos a primeira regra de selecção, que é  $\Delta l=0$ . Isto quer dizer que o número quântico orbital terá que ser igual no estado inicial e no estado final. Não se irá considerar a regra de selecção associada ao número quântico  $m$ , porque vamos assumir neste trabalho que  $m$  tem sempre valor zero.

O primeiro integral é calculado numericamente. Para calcular as constantes de normalização da Eq. (5.32) vamos precisar do seguinte integral de ortogonalidade das funções de *Bessel* [49]:

$$\int_0^{r_0} j_l(k.r).j_l(k.r).r^2 dr = \frac{r_0^3}{2} [(j_{l+1}(\beta_{nl}))^2] \delta_{n,n'}$$

Usando a Eq. (5.16), podemos calcular os valores para as constantes de normalização que ficam:  $A_{10} = \sqrt{\frac{2}{r_0^3 \cdot 0.32^2}}$ ;  $A_{11} = \sqrt{\frac{2}{r_0^3 \cdot 0.22^2}}$ ;  $A_{12} = \sqrt{\frac{2}{r_0^3 \cdot (-1.67)^2}}$ . Os valores para  $j_{l+1}(\beta_{nl})$  foram retirados de [50].

Considerando que os estados inicial e final correspondem ao estado da banda de valência e condução, e considerando sempre  $m=0$ , fica-se com:

$$|\langle v | d | c \rangle| = A_{nl}^2 \cdot \delta_{l,l'} \cdot \int_0^a j_l(k.r).j_l(k.r).r^3 dr = \sqrt{\tau} \quad , \quad (5.33)$$

com  $\Delta n=0$  e  $\Delta l=0$ . A regra de selecção  $\Delta n=0$  vem das relações de recorrência, quando se expande o integral da Eq. (5.33) à sua custa. Só os termos que respeitarem  $\Delta n=0$  não terão valor nulo.

A diferença entre a ocupação média dos estados de condução e valência pode ser aproximada a:

$$F(E_c) - F(E_v) = -1.$$

Ficamos então com a seguinte equação para o coeficiente de absorção:

$$\alpha = \frac{C_{C,E} \cdot \omega \cdot \tau}{r_0^3} \delta(\hbar\omega - \Delta E), \quad (5.34)$$

com:

$$C_C = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot e^2}{8c\sqrt{\epsilon}}, \quad (5.35)$$

$$C_E = \frac{3\pi \cdot e^2}{c\sqrt{\epsilon}}. \quad (5.36)$$

onde  $C_C$  é a constante do *dot* cúbico e  $C_E$  é a constante do *dot* esférico.

### 5.8.6. Alargamento da função

De acordo com a teoria, deveríamos encontrar no espectro experimental uma série de funções do tipo delta de Dirac. No entanto, isso só aconteceria se tivéssemos *dots* exactamente com mesmo tamanho, o que não é o caso. Irá, portanto, ocorrer um alargamento da linha espectral devido em larga medida à distribuição de tamanho dos *dots*. Para ter em conta este efeito, considera-se uma distribuição gaussiana para o raio dos *dots*:

$$P(a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(a-a_0)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (5.37)$$

em que  $a_0$  é o valor médio do raio e  $\sigma$  a metade da largura a meia altura (*HWHM*).

O coeficiente de absorção é dado agora por:

$$\alpha = \int_0^\infty \alpha(a)P(a)da. \quad (5.38)$$

Vamos definir  $E_d$  como:

$$E_d = \frac{E'_{C,E}}{a^2}, \quad (5.39).$$

$$\text{com } \begin{cases} E'_C = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8\mu} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \rightarrow \text{dot cúbico, com } a = 2r = L \\ E'_E = \frac{\hbar^2}{2\mu} \beta_{n,k}^2 \rightarrow \text{dot esférico, com } a = r \end{cases}$$

Considerando o alargamento, o coeficiente de absorção fica:

$$\alpha = \frac{C_{C,E} \cdot \omega \tau}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_0^\infty a^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{(a-a_0)^2}{2\sigma^2}\right) \delta(\hbar\omega - E_g - E_d) da. \quad (5.40)$$

Tendo em conta as seguintes propriedades das funções delta de Dirac:

$$\delta[g(a)] = \sum_{\substack{g(a_0)=0 \\ g'(a_0) \neq 0}} \frac{\delta(a-a_0)}{|g'(a_0)|} e \quad (5.41)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(a) \delta(a-a_0) da = f(a_0), \quad (5.42)$$

vamos igualar a função  $g(a)$  ao nosso delta de Dirac. Fica então:

$$g(a) = \hbar\omega - E_g - \frac{E'_{C,E}}{a^2}.$$

Um dos requisitos para satisfazer a Eq. (5.41) é que  $g(a)$  em  $a_0$  tem que ser igual a zero. Podemos retirar o valor de  $a_0$  a partir desta relação:

$$g(a_0) = 0 \rightarrow a_0^2 = \frac{E'_{C,E}}{E - E_g}.$$

A equação (5.41) vai ficar então:

$$\delta(g(a)) = \frac{\delta\left(a - \sqrt{\frac{E'_{C,E}}{E - E_g}}\right)}{2E_d\left(\frac{E'_{C,E}}{E - E_g}\right)^{-3/2}} + \frac{\delta\left(a + \sqrt{\frac{E'_{C,E}}{E - E_g}}\right)}{-2E_d\left(\frac{E'_{C,E}}{E - E_g}\right)^{-3/2}}. \quad (5.43)$$

A segunda parcela não interessa, pois é zero.

Substituindo a primeira parcela da Eq. (5.43) na Eq. (5.40) fica, após algumas operações:

$$\alpha = C' \cdot \omega \tau \frac{\exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2}(x - a_0)^2\right)}{E'_{C,E}}, \quad (5.44)$$

com  $x = \sqrt{\frac{E'_{C,E}}{\hbar\omega - E_g}}$  e  $C' = \frac{C_{C,E}}{2\sqrt{2\pi}\sigma}$ .

### 5.8.7. Parâmetro de alargamento

É conveniente introduzir um parâmetro de alargamento [37]. Este parâmetro é definido como a razão entre o valor de largura e o valor central:

$$y = \frac{w}{a_0}. \quad (5.45)$$

A largura  $w$  da distribuição de probabilidades normalizada (Eq. (5.37)) é definida como:

$$w = 2(a - a_0).$$

O valor de  $a$  irá ser aquele em que a distribuição é reduzida em  $e^{-1}$  em relação ao seu valor máximo:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(a - a_0)^2}{2\sigma^2}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp(-1).$$

Fica então:

$$\frac{(a - a_0)^2}{2\sigma^2} = 1 \rightarrow a - a_0 = \sqrt{2}\sigma.$$

O parâmetro de alargamento vai ficar, por fim:

$$y = \frac{2\sqrt{2}\sigma}{a_0}. \quad (5.46)$$

Este parâmetro pode variar de 0 a 1, sendo definido em termos de percentagem de alargamento. A relação entre o desvio padrão e a percentagem de alargamento é dada por:

$$\sigma = \frac{y.a_0}{2\sqrt{2}}. \quad (5.47)$$

### 5.8.8. Cálculo da energia dos excitões em função do tamanho do dot

A Fig. (5.20) apresenta os resultados obtidos para o cálculo da energia dos três primeiros excitões em função do tamanho do dot, a partir das Eqs. (5.6) e (5.17).

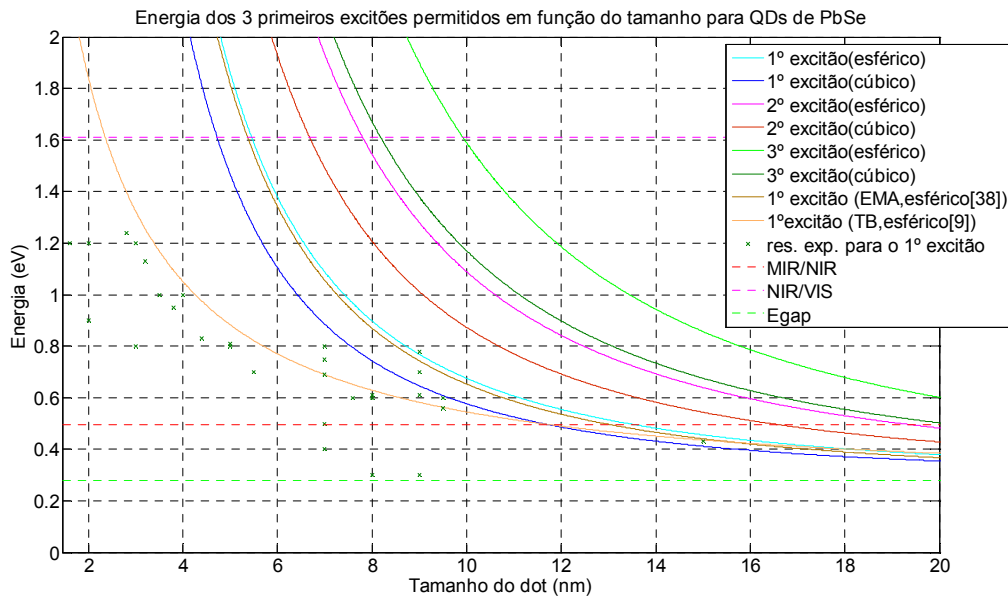


Figura 5.20 – Energia dos três primeiros excitões em função do tamanho dos dots de PbSe. Os resultados da simulação para o 1º excitão são comparados com os resultados da aproximação EMA [38], TB[9] e resultados experimentais. A linha vermelha a tracejado define o limiar entre MIR e NIR; A linha rosa a tracejado delimita o limiar entre NIR e VIS<sup>1</sup>;

Não se teve em conta a correcção de Coulomb, descrita na Eq. (5.19). É importante notar que os valores de tamanho neste gráfico correspondem ao diâmetro ou ao lado do dot. Os resultados deste trabalho são comparados com outras simulações e

<sup>1</sup> Visível

resultados experimentais, mas apenas para o primeiro excitão. O segundo e o terceiro excitões são mais difíceis de detectar e não são tão importantes como o primeiro, a nível tecnológico.

Como se pode observar, os valores calculados pela aproximação cúbica são sempre inferiores aos calculados pela aproximação esférica. Quanto mais energético for o excitão, maior é a distância entre as funções calculadas pelos dois modelos, para o mesmo excitão.

A curva calculada pela aproximação cúbica para o 1º excitão está mais perto dos resultados experimentais que a calculada pelo modelo esférico. No entanto, ambas as aproximações estão bastante longe da energia dos *dots* mais pequenos. De qualquer forma, o resultado para a aproximação cúbica foi uma surpresa, porque não se esperava que um modelo tão simples desse resultados melhores que a aproximação esférica ou a  $EMA^2$  para um *dot* esférico [38].

Pode-se considerar que as aproximações cúbica e esférica, calculadas para o 1º excitão, são válidas para *dots* com tamanhos até cerca de 8 nm de lado e 10nm de diâmetro, respectivamente. Abaixo destes valores, os modelos calculados divergem dos resultados experimentais.

A curva da aproximação esférica para o 1º excitão é praticamente igual à curva calculada na aproximação  $EMA$ . Este comportamento faz sentido porque o cálculo da energia para as duas aproximações é igual a menos de uma constante de primeira ordem (ver Eq. (5.19)). É sabido, da literatura, que a  $EMA$  tende a sobrestimar a energia dos excitões para *dots* pequenos. O resultado obtido é, assim, o esperado, tanto para a  $EMA$  como para a aproximação esférica.

O modelo  $TB^3$  (retirado de [9]) segue de perto os resultados experimentais e confirma a sobrestimação da energia dos modelos criados neste trabalho. Este é o modelo mais adequado, neste momento, para obter uma boa previsão da energia dos excitões, divergindo apenas para *dots* menores que 3 nm.

Como se esperava, todos os modelos convergem para a  $E_g$  do *bulk* à medida que o *dot* se torna maior.

Infelizmente, não foi possível obter, neste trabalho, dados experimentais para comparar directamente com as curvas calculadas. No entanto, o modelo cúbico calculado e o modelo  $TB$  foram utilizados para prever as janelas onde o 1º excitão teria maior

---

<sup>2</sup> Effective mass approximation

<sup>3</sup> Tight Binding

probabilidade de aparecer, usando para isso os valores de tamanho dos *dots* obtidos por TEM (ver sub capítulo 5.6.3.).

A tabela (5.2) mostra os resultados experimentais, retirados da literatura, para o primeiro excitão. Estes resultados foram comparados com os modelos criados.

Tamanho (nm)	1º pico (eV)	Ref.	Tamanho (nm)	1º pico (eV)	Ref.	Tamanho (nm)	1º pico (eV)	Ref.	Tamanho (nm)	1º pico (eV)	Ref.
1.6	1.2	[20]	3.5	1.0	[20]	7.0	0.4	[1]	8.0	0.61	[20]
2.0	0.9	[1]	3.8	0.95	[12]	7.0	0.5	[9]	9.0	0.3	[1]
2.0	1.2	[9]	4.0	1.0	[9]	7.0	0.59	[9]	9.0	0.61	[1]
2.8	1.24	[12]	4.4	0.83	[12]	7.0	0.75	[12]	9.0	0.7	[9]
3.0	0.8	[9]	5.0	0.80	[1]	7.0	0.8	[20]	9.0	0.78	[20]
3.0	1.2	[9]	5.0	0.8	[9]	7.6	0.60	[31]	9.5	0.56	[20]
3.2	1.13	[12]	5.0	0.81	[20]	8.0	0.3	[1]	9.5	0.6	[31]
3.5	1.0	[1]	5.5	0.7	[20]	8.0	0.6	[9]	15.0	0.43	[1]

Tabela 5.2 – Tamanho de dots de PbSe e respectiva energia do 1º excitão. Dados retirados da literatura [Ref].

### 5.8.9. Estudo do espectro de absorção

No cálculo do espectro de absorção foram usadas as Eqs. (2.1) e (2.8), juntamente com a Eq. (5.44). Considerou-se que  $d$  seria constante e teria valor unitário. A absorção vai ter, portanto, unidades arbitrárias (U.A.). Não foi calculada a probabilidade de transição. Considera-se que o elemento de matriz da probabilidade de transição tem um valor constante unitário. Os espectros de ambas as aproximações foram normalizados de forma a ficarem com intensidades de absorção semelhantes.

Em primeiro lugar, efectuou-se um estudo para determinar a evolução do espectro para *dots* de raio médio de 8 e 10nm, cada um com três distribuições de tamanho diferentes, 10, 17.7 e 30%. As Figs. (5.21) a (5.24) ilustram essa evolução.

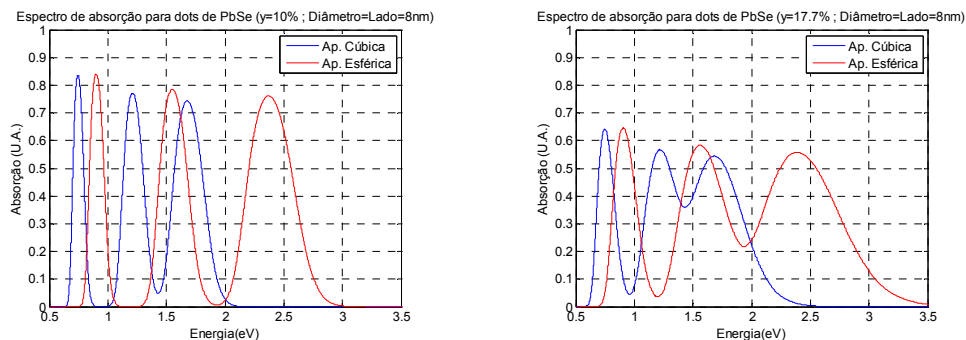


Figura 5.21 (esq.) – Simulação do espectro de absorção para dots de PbSe com  $L=D=8nm$  e um parâmetro de alargamento de 10%; Figura 5.22 (dir.) – Igual ao da Figura (5.21) mas com um alargamento de 17.7%



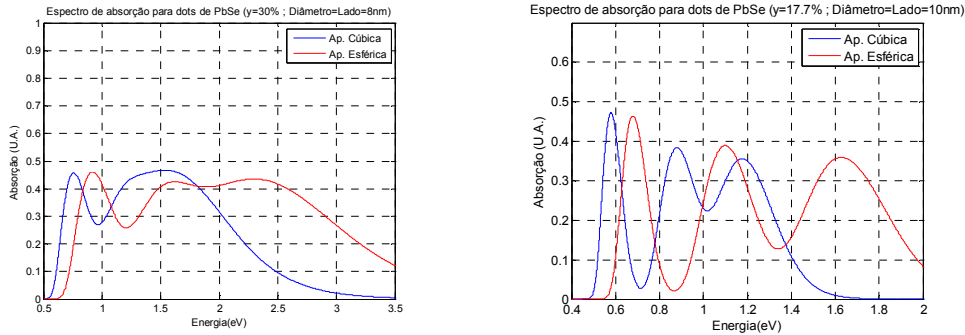


Figura 5.23 (esq.) – Igual ao da Figura (5.21) mas com um alargamento de 30%; Figura 5.24 (dir.) – Igual ao da Figura (5.21) mas para dots com  $L=D=10\text{nm}$  e um alargamento de 17.7%

Como se pode observar, os picos dos excitões para a aproximação cúbica têm sempre uma energia inferior aos da aproximação esférica. A energia dos dots mais pequenos, para cada excitação em particular, é sempre superior à dos dots maiores, como seria de esperar. À medida que o parâmetro de alargamento aumenta, os picos vão ficando cada vez mais largos. Para  $y=30\%$ , o 2º e o 3º picos excitónicos estão totalmente juntos em ambas as aproximações. Apenas se deu um exemplo para os dots maiores devido ao facto do perfil do espectro obtido para o mesmo alargamento ser muito semelhante à dos gráficos calculados para os dots mais pequenos. É importante ainda salientar a boa correspondência entre as energias dos picos excitónicos e as calculadas com o gráfico da Fig.(5.20).

Através das Figs. (5.25) a (5.28), é possível comparar os espectros calculados neste trabalho com espectros de outras simulações mais sofisticadas e espectros experimentais.

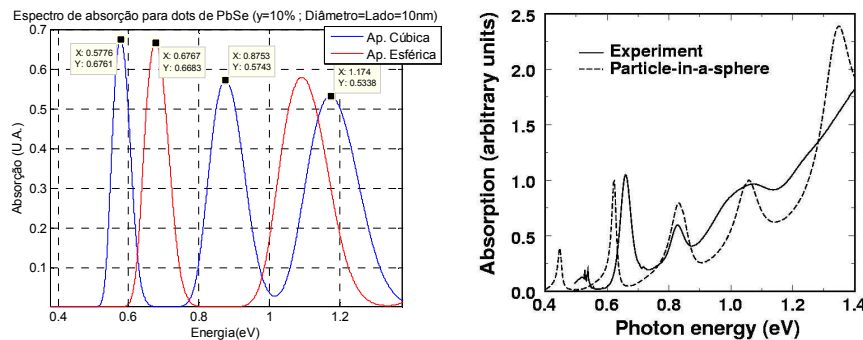


Figura 5.25 (esq.) – Simulação do espectro de absorção para dots de PbSe com  $L=D=10\text{nm}$  e um parâmetro de alargamento de 10%; Figura 5.26 (dir.) – Comparação entre uma simulação do espectro de absorção usando um modelo de aproximação esférica e um espectro experimental para dots com diâmetro de 10nm. O alargamento é de 10% e a simulação foi feita para dots de 16.8nm de diâmetro de forma a produzir um bom ajuste para o 2º excitação experimental [37].

Como se pode verificar, ao comparar as Figs. (5.25) e (5.26), a energia do pico do 1º excitação calculada pela aproximação esférica está muito próxima da do 1º pico do espectro experimental. O 2º pico calculado pela aproximação esférica tem uma energia muito próxima da do 3º pico experimental. Será que o 2º pico experimental corresponde

a uma transição proibida do tipo  $S_h-P_e$ ,  $P_h-S_e$  que esta aproximação não teve em conta? Ou será que o 2º pico está apenas sobrestimado?

Curiosamente, o 2º pico da aproximação cúbica tem uma energia próxima do 2º pico experimental. Será que com um modelo tão simples como o cúbico se consegue prever esta transição? Os outros dois picos calculados pela aproximação cúbica não se encaixam nos dados desta experiência, estando o primeiro subestimado e o segundo sobrestimado.

A questão da transição proibida surge novamente no estudo [9]. De forma a comparar os espectros calculados neste estudo com o presente trabalho, criou-se um novo espectro para *dots* com 7nm de tamanho.

Como seria de esperar, a energia dos excitões disparou, estando muito sobrestimada em relação aos resultados experimentais e ao espectro feito a partir da aproximação *TB*. É, portanto, impossível comparar os dois espectros.

No entanto, pode-se observar na Fig. (5.28) a existência de um pico muito subtil à volta dos 0.8eV que não é previsto em nenhum modelo teórico. Conjectura-se que este pico será correspondente a uma transição proibida do tipo  $S_h-P_e$ ,  $P_h-S_e$  que se torna possível devido a um processo assistido por fonões [9].

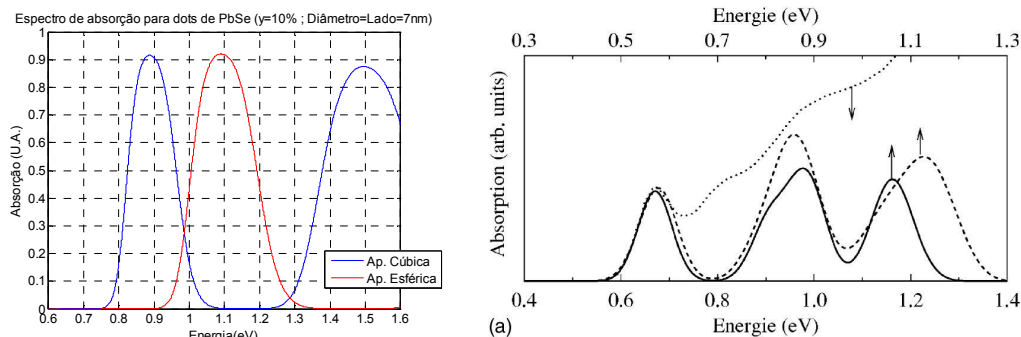


Figura 5.27 (esq.) – Simulação do espectro de absorção para dots de PbSe com  $L=D=7\text{nm}$  e um parâmetro de alargamento de 10%; Figura 5.28 (dir.) – Comparação entre dois espectros de absorção feitos a partir de uma aproximação *TB* para dots cúbicos com  $L=7.2$  (linha sólida) e dots esféricos com  $D=7\text{nm}$  (linha tracejada) e um espectro experimental para dots de PbSe com 7nm de diâmetro (linha pontilhada). A escala de energia de baixo é usada para o espectro experimental [9].

# Capítulo 6

## Conclusões

A caracterização óptica no *IV*, objectivo central deste trabalho, foi realizada sem se ter conseguido identificar nenhuma absorção que correspondesse à transição electrónica do primeiro excitação, tanto no caso dos colóides como no caso dos filmes finos. Não foi possível identificar qualquer pico de luminescência nos filmes finos analisados. Não se conseguiu determinar a causa exacta do insucesso, mas tudo aponta para um problema na síntese dos *dots*, ou, eventualmente, na sua preparação. A causa mais provável deste problema terá a sua origem numa camada de *capping* demasiado espessa formada durante a síntese dos *dots* e que poderá ter impedido a absorção e a luminescência destes. Os *dots* usados também poderiam estar, de alguma forma, degradados. Esta é uma hipótese que terá de ser explorada em trabalhos futuros.

A caracterização química por *XRD* permitiu constatar que existe realmente *PbSe* cristalino nos colóides analisados.

A caracterização morfológica dos colóides permitiu a identificação do tamanho dos *dots* e a determinação da sua distribuição. Constatou-se que havia um certo grau de agregação em ambos os colóides. No entanto, não foi detectada nenhuma absorção na zona do *gap*. Os filmes finos foram caracterizados por *AFM*. Verificou-se a existência de, pelo menos, duas camadas depositadas para os filmes com os colóides maiores fabricados segundo '*ff1500*'. As camadas depositadas parecem ter uma estrutura heterogénea. Devido a problemas técnicos não foi possível fazer medições de forma a resolver os *dots* individualmente.

Os modelos computacionais criados para calcular a energia do primeiro excitação segundo as aproximações cúbica e esférica são válidos para tamanhos de *dot* até 8nm de lado e 10nm de diâmetro, respectivamente. Abaixo destes valores, os modelos divergem dos dados experimentais. Foi também feito um programa para o cálculo do espectro esperado, que poderá ser usado quando se quiser ter uma ideia da região do espectro onde se poderá encontrar os excitações, dentro do intervalo de validade de cada modelo.

Tendo em conta os resultados obtidos, apenas se pode concluir que é necessário dar continuação a este trabalho em estudo futuros, de forma a identificar e ultrapassar a causa da origem da não absorção dos *dots*.

# Bibliografia

[1-55]

1. Lipovskii, A., et al., *Synthesis and characterization of PbSe quantum dots in phosphate glass*. Applied Physics Letters, 1997. **71**(23): p. 3406-8.
2. Findlay, P.C., et al., *Auger recombination dynamics of lead salts under picosecond free-electron-laser excitation*. Physical Review B Condensed Matter, 1998. **58**(19): p. 12908-15.
3. Albanesi, E.A., et al., *Electronic structure, structural properties, and dielectric functions of IV-VI semiconductors: PbSe and PbTe*. Physical Review B Condensed Matter, 2000. **61**(24): p. 16589-95.
4. Ikezawa, M., et al., *Complementary detection of confined acoustic phonons in quantum dots by coherent phonon measurement and Raman scattering*. Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics, 2001. **64**(20): p. 201315/1-4.
5. Schwarzl, T., et al., *Midinfrared absorption of PbSe/Pb/sub 1-x/Eu/sub x/Te quantum dot superlattices in IV-VI microcavities*. Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics, 2002. **65**(24): p. 245321/1-9.
6. Alchalabi, K., et al., *Self-assembled semiconductor quantum dots with nearly uniform sizes*. Physical Review Letters, 2003. **90**(2): p. 026104/1-4.
7. Hens, Z., et al., *Effect of quantum confinement on the dielectric function of PbSe*. Physical Review Letters, 2004. **92**(2): p. 026808/1-4.
8. Schaller, R.D. and V.I. Klimov, *High efficiency carrier multiplication in PbSe nanocrystals: implications for solar energy conversion*. Physical Review Letters, 2004. **92**(18): p. 186601/1-4.
9. Allan, G. and C. Delerue, *Confinement effects in PbSe quantum wells and nanocrystals*. Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics, 2004. **70**(24): p. 245321-1-9.
10. Olsson, Y.K., et al., *Fabrication and optical properties of polymeric waveguides containing nanocrystalline quantum dots*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(19): p. 4469-71.
11. Difei, Q., et al., *Efficient polymer-nanocrystal quantum-dot photodetectors*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(9): p. 93103-1-3.
12. Schaller, R.D., et al., *Breaking the phonon bottleneck in semiconductor nanocrystals via multiphonon emission induced by intrinsic nonadiabatic interactions*. Physical Review Letters, 2005. **95**(19): p. 196401/1-4.
13. Romero, H.E. and M. Drndic, *Coulomb blockade and hopping conduction in PbSe quantum dots*. Physical Review Letters, 2005. **95**(15): p. 156801/1-4.
14. Solomeshch, O., et al., *Optoelectronic properties of polymer-nanocrystal composites active at near-infrared wavelengths*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**(7): p. 74310-1-6.
15. Liljeroth, P., et al., *Density of states measured by scanning-tunneling spectroscopy sheds new light on the optical transitions in PbSe nanocrystals*. Physical Review Letters, 2005. **95**(8): p. 086801/1-4.
16. Choudhury, K.R., et al., *Efficient photoconductive devices at infrared wavelengths using quantum dot-polymer nanocomposites*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(7): p. 73110-1-3.
17. Myung Hyun, L., et al., *Structural and optical characterizations of multi-layered and multi-stacked PbSe quantum dots*. Nanotechnology, 2005. **16**(8): p. 1148-52.
18. Khanna, P.K., et al., *One-step synthesis of TOP capped PbSe pyramidal nanocrystals*. Materials Chemistry and Physics, 2006. **96**(1): p. 154-7.
19. Schaller, R.D., M.A. Petruska, and V.I. Klimov, *Effect of electronic structure on carrier multiplication efficiency: Comparative study of PbSe and CdSe nanocrystals*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(25).
20. Baskoutas, S. and A.F. Terzis, *Size-dependent band gap of colloidal quantum dots*. Journal of Applied Physics, 2006. **99**(1).
21. Schaller, R.D. and V.I. Klimov, *Non-Poissonian exciton populations in semiconductor nanocrystals via carrier multiplication*. Physical Review Letters, 2006. **96**(9): p. 097402/1-4.
22. Jian, W.B., et al., *Spontaneous magnetization and ferromagnetism in PbSe quantum dots*. Journal of Applied Physics, 2006. **99**(8): p. 8N708-1-3.
23. Hens, Z., et al., *Electrodeposited nanocrystalline PbSe quantum wells: synthesis, electrical and optical properties*. Nanotechnology, 2005. **16**(4): p. 339-43.
24. Allan, G. and C. Delerue, *Role of impact ionization in multiple exciton generation in PbSe nanocrystals*. Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics, 2006. **73**(20): p. 205423-1-5.

25. Cui, D., et al., *Harvest of near infrared light in PbSe nanocrystal-polymer hybrid photovoltaic cells*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(18): p. 183111-1-3.
26. Ogi, T., et al., *Fabrication of a large area monolayer of silica particles on a sapphire substrate by a spin coating method*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. **297**(1-3): p. 71-78.
27. Gratzel, M., *Photoelectrochemical cells*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 338-344.
28. Sargent, E.H., *Infrared quantum dots*. Advanced Materials, 2005. **17**(5): p. 515-522.
29. Chang, T.W., et al., *Efficient excitation transfer from polymer to nanocrystals*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(21): p. 4295-7.
30. Bakueva, L., et al., *Luminescence from processible quantum dot-polymer light emitters 1100-1600 nm: tailoring spectral width and shape*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(18): p. 3459-61.
31. Steckel, J.S., et al., *1.3  $\mu$ m to 1.55  $\mu$ m tunable electroluminescence from PbSe quantum dots embedded within an organic device*. Advanced Materials, 2003. **15**(21): p. 1862-1866.
32. Chang, T.W.F., et al., *High near-infrared photoluminescence quantum efficiency from PbS nanocrystals in polymer films*. Synthetic Metals, 2005. **148**(3): p. 257-261.
33. McDonald, S.A., et al., *Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics*. Nature Materials, 2005. **4**(2): p. 138-U14.
34. Levina, L., et al., *Efficient infrared-emitting PbS quantum dots grown on DNA and stable in aqueous solution and blood plasma*. Advanced Materials, 2005. **17**(15): p. 1854-+.
35. Schaller, R.D., M.A. Petruska, and V.I. Klimov, *Tunable near-infrared optical gain and amplified spontaneous emission using PbSe nanocrystals*. Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(50): p. 13765-13768.
36. Sukhovatkin, V., et al., *Room-temperature amplified spontaneous emission at 1300 nm in solution-processed PbS quantum-dot films*. Optics Letters, 2005. **30**(2): p. 171-173.
37. Reynolds, J.E. and M. LoCascio. *Semiconductor nanocrystal based saturable absorbers for optical switching applications*. in *Quantum Confined Semiconductor Nanostructures. Symposium. Boston, MA, USA. 2 5 Dec. 2002*. 2003: Mater. Res. Soc, Warrendale, PA, USA.
38. Pereira, A.S., et al., *Synthesis, surface modification and optical properties of Tb<sup>3+</sup>-doped ZnO nanocrystals*. Nanotechnology, 2006. **17**(3): p. 834-839.
39. Hines, M.A. and G.D. Scholes, *Colloidal PbS nanocrystals with size-tunable near-infrared emission: Observation of post-synthesis self-narrowing of the particle size distribution*. Advanced Materials, 2003. **15**(21): p. 1844-1849.
40. Martin, M.C., *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. 2001, [http://spectroscopy.lbl.gov/FTIR-Martin/FTIR-Martin\\_files/frame.htm](http://spectroscopy.lbl.gov/FTIR-Martin/FTIR-Martin_files/frame.htm).
41. Monteiro, T., *Optical Spectroscopy - Week 1*. 2006, EMMS, Joint European Master's Programme in Materials Science 2006/2007.
42. Neves, A. and M.J. Soares, *Quantum dots characterization by optical techniques*. 2007, ISSCN 2007, Aveiro.
43. Fox, A.M., *Optical Properties of Solids*. 1st ed. 2001: Oxford University Press.
44. Griffiths, D.J., *Introduction to Quantum Mechanics*. 1st ed. 1995: Prentice Hall Inc.
45. Basdevant, J.L. and J. Dalibard, *Quantum Mechanics*. 1st ed. 2002: Springer.
46. Mitin, V., V. Kochelap, and M. Stroschio, *Quantum Heterostructures - Microelectronics and Optoelectronics*. 1st ed. 1999: Cambridge University Press.
47. Klimov, V.I., *Semiconductor and Metal Nanocrystals: Synthesis and Electronic and Optical Properties*. 1st ed. 2004: Marcel Dekker Inc.
48. Nalwa, H.S., *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*. 1st ed. Vol. 3. 2000: Academic Press.
49. Arfken, G.B. and H.J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*. 5th ed. 2001: Academic Press.
50. Abramowitz, M. and I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. 10th ed. 1972: National Bureau of Standards.
51. *Guide for Infrared Spectroscopy - Bruker Optics*. 2002 [cited; Available from: <http://brukeroptics.com>].
52. *Spectral Database for Organic Compounds, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*. 2007 [cited; Available from: [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi)].
53. *Chemistry Webbook, NIST*. 2007 [cited; Available from: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>].
54. *Spin Coating Theory, Brewer Science*. 2007 [cited; Available from: <http://www.brewerscience.com/products/cee/technical/spintheory/>].
55. *Wikipedia - used mainly as consulting material*. 2007 [cited; Available from: <http://www.wikipedia.org>].

# Anexo – Programas em MATLAB

## Programa que calcula os excitões em função do raio do *dot*

```
%Simulação do efeito de confinamento quântico em dots de PbSe
%para os níveis de energia dos primeiros 3 excitões.
%aproximação 'Particle in a box' e comparação com EMA,TB
%e resultados experimentais

clear all
close all
clc
%baseado em [37,43,44,47]

%raizes da função esférica de Bessel
%knl --> n - numero do zero ; l - numero do J [0...]
%ver gráfico das funções para perceber melhor
%zero J(l=0) J(l=1) J(l=2) %
%n=1 3.141593 4.493409 5.763459
%n=2 6.283185 7.725252 9.095011
%n=3 9.424778 10.904122 12.322941
%n=4 12.566370 14.066194 15.514603
%n=5 15.707963 17.220755 18.689036

%introdução dados gerais
ev=8065.6; %factor conversão ev-cm^-1
c=299792458; %velocidade da luz no vazio
e=1.60217646e-19; %carga electrão
me=9.10938188e-31; %massa electrão
h=6.6260693e-34; %constante Plank
ht=h/(2*pi); %h/2pi
htev=ht/e; %constante de Plank em eV
eps0=8.8541878176e-12; %permitividade eléctrica no vazio
aux=[1.45,20]; %parâmetro auxiliar
aux2=[1.45,100]; %parametro auxiliar 2

%introdução dados do PbSe (a)
Eg=0.28; %energia gap
mr=0.038*me; %massa reduzida em Kg
epsinf=23; %constante dielectrica qdo w-->inf
n=4.70; %indice refracção PbSe

%calculo da energia usando (5.6) e (5.17) do subcapítulo 5.8.2.

%calculos comuns
tmin=0.75e-9; %raio minimo dos dots
tmax=50e-9; %raio maximo dos dots
npontos=20000 %numero de pontos usados para calcular Energias
a=linspace(tmin,tmax,npontos); %array com tamanho dos dots até 1.5 nm
L=2*a; %Tamanho da caixa (corresponde ao diâmetro do dot)
an=2*a*1e9; %diametro dos dots em nanometros

%a) aproximação esférica

%raizes da função esférica de bessel
k1=3.141593; %primeiro zero
k2=4.493409; %segundo zero
k3=5.763459; %terceiro zero
Ee1=Eg+(ht^2./(2*mr).*(k1./a).^2)/e;%Energia 1º nível
Ee2=Eg+(ht^2./(2*mr).*(k2./a).^2)/e;%Energia 2º nível
Ee3=Eg+(ht^2./(2*mr).*(k3./a).^2)/e;%Energia 3º nível

%b) aproximação cubica

n=[3 6 9]; %níveis de energia não degenerados
Ec1=Eg+(ht^2.*pi^2.*n(1)./(2*mr.*L.^2))/e;%
Ec2=Eg+(ht^2.*pi^2.*n(2)./(2*mr.*L.^2))/e;%
Ec3=Eg+(ht^2.*pi^2.*n(3)./(2*mr.*L.^2))/e;%

%calculo da energia - aproximação EMA para um dot esférico [38]
one=ht.^2*pi.^2./(2*mr*e*a.^2); %
two=-1.8*e./(4*pi*epsinf*eps0*a); % correcção coulomb 1º ordem
Ema=Eg+one+two;

%calculo TB [9]
Etb=Eg+1./(0.0105.*an.^2+0.2655.*an+0.0667); % parametros do TB model [9]
```

```

%calculos para apresentação gráfica
mir=[0.496 0.496]; %fronteira entre o NIR e o MIR (eV)
vis=[1.612 1.612]; %fronteira entre o NIR e o VIS (eV)
gap=[Eg Eg] %para traçar linha do gap
%DADOS COMPARATIVOS DE OUTROS ARTIGOS - RESULTADOS EXPERIMENTAIS
%[1,9,12,20] - ver tabela (5.2)
x=[1.6 2.0 2.0 2.80 3.0 3.0 3.20 3.5 3.5 3.80 4.0 4.40 5.00 5.0 5.0 5.5 7.00 7.0 7.0
7.00 7.0 7.60 8.00 8.0 8.0 9.00 9.00 9.0 9.0 9.50 9.5 15.00]; %tamanho dos dots
y=[1.2 1.2 0.9 1.24 0.8 1.2 1.13 1.0 1.0 0.95 1.0 0.83 0.81 0.8 0.8 0.7 0.75 0.4 0.5
0.69 0.8 0.60 0.61 0.3 0.6 0.78 0.61 0.3 0.7 0.56 0.6 0.43]; %energia (eV)

%gráfico para o trabalho
plot
(an,Ee1,an,Ec1,an,Ee2,an,Ec2,an,Ee3,an,Ec3,an,Ema,an,Etb,x,y,'x',aux,mir,':r',aux,vis,':
m',aux2,gap,':g'),axis ([1.45 20 0 2])
grid on,xlabel('Tamanho do dot (nm)'),ylabel('Energia (eV)')
legend ('1° excitação(esférico)','1° excitação(cúbico)','2° excitação(esférico)','2°
excitação(cúbico)','3° excitação(esférico)','3° excitação(cúbico)','1° excitação
(EMA,esférico[38])','1°excitação (TB,esférico[9])','res. exp. para o 1°
excitação','MIR/NIR','NIR/VIS','Egap');
title ('Energia dos 3 primeiros excitações permitidos em função do tamanho para QDs de
PbSe')

```

## Programa da simulação do espectro de absorção

```

%Simulação do espectro de absorção em função da energia com um
%raio de dot fixo, tendo em conta o alargamento espectral.

```

```

clear all
close all
clc

```

```

%baseado em [37,43,46,50]

```

```

%introdução dados
e=1.60217646e-19; %carga electrão
me=9.10938188e-31; %massa electrão
mr=0.038*me; %massa reduzida
h=6.6260693e-34; %constante plank
ht=h/(2*pi); % h/2pi
htev=ht/e; %constante plank em eV
eps0=8.8541878176e-12; %permitividade eléctrica no vazio
Egev=0.28; %energia gap em eV do PbSe
Eg=Egev*e; %energia gap (J)
epsr=23; %constante dieléctrica do PbSe
eps=epsr*eps0; %permitividade eléctrica
c=3e8; %velocidade da luz
n=4.7; %índice de refração do PbSe

```

```

%introdução variáveis
niter=100000; %numero de iterações para o cálculo da energia
a0=4e-9 %valor fixo para a0 (raio do dot)
L=2*a0*1e9; %lado do dot cúbico em nm
Ei=Egev+1e-10 %valor inicial para a energia
Ef=4 %valor final para a energia
Eev=linspace(Ei,Ef,niter); %energia em eV
E=Eev*e; %energia em Joules
w=E/ht; %vector com os valores de w

```

```

%raizes da função esférica de Bessel 4.493409 5.763459
k1=3.141593; %1°
k2=4.493409; %2°
k3=5.763459; %3°

```

```

%numeros quânticos para a aproximação cúbica.
n1=3; %1°
n2=6; %2°
n3=9; %3°

```

```

%programa

```

```

%calcula o coeficiente de absorção (5.8.5.)

```

```

%largura da distribuição de probabilidades (5.8.7.)
y=0.10 %y varia de 0 a 1 %broadening em percentagem!
sig=y*a0/(2*sqrt(2)); %desvio padrão tendo em conta y
norm1=e/6;% constante de normalizacao
norm2=e/3.5;% constante de normalizacao

```

```

%aproximação esférica
Ce=3*pi*e^2./(c*sqrt(eps)); %1° constante, caso esférico
C1=Ce./(2*sqrt(2*pi)*sig); %2° constante, caso esférico
E1=ht^2*k1^2./(2*mr); %E modificado, conforme tese
E2=ht^2*k2^2./(2*mr);
E3=ht^2*k3^2./(2*mr);
Eexc=-1.8*e./(4*pi*eps.*a0); %correção de coulomb
X1=sqrt(E1./(E-Eg)); %variável auxiliar, ver tese
X2=sqrt(E2./(E-Eg)); %
X3=sqrt(E3./(E-Eg));
alfale=norm1*w.*C1.*exp((-0.5*(X1-a0).^2)./sig^2)./E1; %expressões finais
alfa2e=norm1*w.*C1.*exp((-0.5*(X2-a0).^2)./sig^2)./E2; %para o alfa (5.44)
alfa3e=norm1*w.*C1.*exp((-0.5*(X3-a0).^2)./sig^2)./E3;

%aproximação cúbica
E1c=n1*pi^2*ht^2/(8*mr); % E modificado, conforme tese
E2c=n2*pi^2*ht^2/(8*mr);
E3c=n3*pi^2*ht^2/(8*mr);
X1c=sqrt(E1c./(E-Eg)); %variável auxiliar, ver tese
X2c=sqrt(E2c./(E-Eg)); %
X3c=sqrt(E3c./(E-Eg));
Cc=4*pi^2*e^2/(8*c*sqrt(eps)); %1° constante, caso cubico
C2=Cc./(2*sqrt(2*pi)*sig); %2° constante, caso cubico
alfal1c=norm2*w.*C2.*exp((-0.5*(X1c-a0).^2)./sig^2)./E1c; %expressões finais
alfa2c1=norm2*w.*C2.*exp((-0.5*(X2c-a0).^2)./sig^2)./E2c; %para o alfa (5.44)
alfa3c1=norm2*w.*C2.*exp((-0.5*(X3c-a0).^2)./sig^2)./E3c;

%cálculos finais
hold on
alfae=(alfale+alfa2e+alfa3e);
alfac=(alfal1c+alfa2c1+alfa3c1);
Ie=1-exp(-alfae);
Ic=1-exp(-alfac);

%grafico
plot (Eev,Ic,'b',Eev,Ie,'r'),grid on, legend ('Ap. Cúbica','Ap. Esférica',1)
title(['Espectro de absorção para dots de PbSe (y=',num2str(y*100),'% ;
Diâmetro=Lado=',num2str(L),'nm')])
xlabel('Energia (eV)'),ylabel('Absorção (U.A.)'),axis([0.5 3.5 0 1])

```