

**NANOCRISTAIS COLOIDAIIS COMO  
EMISSORES DE LUZ EM  
MICROCAVIDADES SEMICONDUCTORAS**

Carlos Gabriel Pankiewicz

Outubro de 2015

# NANOCRISTAIS COLOIDAIS COMO EMISSORES DE LUZ EM MICROCAVIDADES SEMICONDUTORAS

Carlos Gabriel Pankiewicz

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio Soares Guimarães

Tese apresentada à  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS,  
como requisito parcial para a obtenção do título de  
DOUTOR EM CIÊNCIAS.

Outubro de 2015

À minha avó Terezinha,  
para quem eu sempre fui um Doutor.

---

# AGRADECIMENTOS

---

Ao longo de todos esses anos eu perdi a conta de quantas pessoas contribuíram para que esse trabalho fosse finalizado. Gostaria de agradecer a cada uma delas aqui. A única coisa que me impede é a capacidade de me lembrar de todas de uma vez. Mas eu vou tentar.

- Don Guillermo e Dona Neuza, por serem o espelho que sempre foram. Por me moldar em alguém que não só eles, mas eu mesmo, tenho orgulho.
- Erika, pelo apoio decisivo na reta final, por ser a companhia perfeita, meu final feliz.
- Leo, meu irmão, pela amizade e pela convivência, que continua fazendo com que um ensine para o outro muita coisa boa.
- Professor Paulo Sérgio, por me mostrar, ainda que eu tivesse dificuldades em enxergar, o único caminho que leva alguém a se tornar Doutor: o da independência. Pela paciência infinita, amizade e dedicação.
- Pierre, por todos os incentivos, ajudas, ideias e pela confiança que um dia chegaríamos ao Tetra.
- À CAPES pela bolsa concedida, ao CNPq e à FAPEMIG pela ajuda financeira aos laboratórios.
- À Professora Sílvia Alencar e ao Colegiado de Pós-Graduação em Física da UFMG pela chance de terminar o trabalho.
- Daniele Sanvitto, Milena DeGiorgi e Dario Ballarini, per l'insegnamenti che me avete dato e per l'opportunità di fare ricerca di prima classe.
- Ao Lab-Nano/UFMG. Em especial, Prof. Bernardo Ruegger, Mariana, Ana Paula e Thales por todas as ajudas, ideias e discussões.
- Ao NanoBio/UFPE; Claudilene Chaves, Paulo Euzébio, prof. Beate Santos e prof. Adriana Fontes pela colaboração e fornecimento de amostras.
- À Roberto Paniago pelas medidas de XPS, Lígia Parreira pelas medidas de elipsometria e Gustavo Sáfar por várias discussões construtivas.
- Aos professores e funcionários do Departamento de Física da UFMG, pela colaboração e conhecimentos transmitidos.
- Meus padrinhos, Tio Hideraldo e Tia Bete, pela consideração e pelo carinho que sempre demonstraram por mim.

- Família Alves, pelo companheirismo durante todos esses (muitos) anos e pela união dessa família que não para de aumentar.
- Família Pankiewicz, dispersos por el mundo, juntos por los éxitos de cada uno.
- Famílias Abreu e Soares, por me receberem tão bem e me adotarem.
- Aos Vikings do Laboratório de Semicondutores. Pablo, Juan Pablo e Dudu por ajudas reais. Camps, Carlitos e Pedroca pelas ajudas morais. Thiagueta pelas polêmicas aleatórias. Daniel não sei bem porquê, mas agradeço assim mesmo!
- Bárbara, Paloma, Izabela e Juliana porque se fossem só Vikings não seria um Laboratório, seria um navio com uns 30 pares de remos.
- B. B. de novo. E se eu encher a próxima página de agradecimentos só pra ela ainda vai ser pouco.
- Diagonais pelo Brasil e pelo Mundo, por sua sagacidade, inteligência, por comporem músicas em menos de um minuto, por sentirem a música, por serem ninjas, por olharem para o outro lado na hora da foto, por fazerem arvorismo, por odiarem o final de HIMYM, por dançarem YMCA, por virem pra BH só se tiver jogo do Cruzeiro, por torcerem sempre pro time que perde, por fornecerem bebês, por negarem bebês, mas compartilharem varandas gourmets. Por isso tudo junto quando estivermos comemorando esta defesa.
- Mari, Rafa e Lola por aturarem seu vizinho Joey. E ainda por cima serem legais com ele, chamar pra sair, pra viajar, ver filmes que geram discussões científicas, comer hambúrguer, tentar queimar as calorias do hambúrguer subindo uma montanha e por aí vai!
- Ive e Carol, porque Somo Nozes. Pela companhia e incentivos, principalmente quando estávamos cada um em um canto.
- Ana Paula, Lívia Siman e Bárbara Queridona por serem pessoas que São Pedro já colocou na lista VIP e vão poder entrar no Paraíso sem fila.
- Aos professores, funcionários e alunos da Una/Linha Verde, por grandes momentos nesses quase três anos.
- A Matteo Pagliara e la sua famiglia per havermi dato sempre un posto a casa loro.
- Valeria, Serena e Giuliana per i ricordi più belli che mi sono portato dall'Italia.
- Aos amigos de sempre que, mesmo aparecendo vez ou outra, sempre foram e sempre serão presentes: Jackitão, PH, Vitão, Júlio, Gianechinni, Tati, Paulinha, Marcelo Coisa, Daniel Fera.
- Ao Véio. Mesmo que Geesthacht tenha ficado 10 anos no passado, muita coisa aprendida lá foi essencial para terminar esse trabalho.
- Adenor, pelo Brasil, pela América, pelo Mundo.

---

# RESUMO

---

Fenômenos puramente quânticos são a base do funcionamento de dispositivos semicondutores nanoestruturados, como por exemplo, o Efeito Purcell, relacionado ao controle da taxa de emissão espontânea de um determinado sistema físico. A compreensão de tais efeitos é de fundamental importância para o estudo da eletrodinâmica quântica de cavidades, que determina, entre outros resultados, como uma microcavidade semicondutora pode interagir com um emissor de luz.

Uma microcavidade semicondutora pode ser interpretada como uma quebra de simetria em uma distribuição de índices de refração periódica. Quando iluminada por uma fonte de luz coerente, apenas alguns comprimentos de onda específicos são refletidos pelo sistema. Esses comprimentos de ondas específicos são chamados **modos eletromagnéticos** da cavidade. Para um mapeamento completo dos modos eletromagnéticos de uma microcavidade semicondutora é necessário que em sua vizinhança haja algum emissor capaz de incidir sobre a microcavidade luz em uma região de comprimentos de onda em que alguns deles correspondam aos modos de cavidade. Tópicos diretamente relacionados a esses efeitos são amplamente discutidos nesta tese, que tem como tema principal o estudo da interação entre nanocristais coloidais e um cristal fotônico bidimensional, contendo uma microcavidade formada por uma heteroestrutura dupla contendo um guia de onda.

Primeiramente, foi realizada uma caracterização óptica da microcavidade de heteroestrutura dupla através da luz emitida por nanocristais coloidais de CdTe/CdS e CdSe/CdS, depositados via *drop-cast*, em que uma gota de solução é depositada sobre a heteroestrutura sem nenhum controle da posição exata dos nanocristais sobre o cristal fotônico. Mesmo quando esses nanocristais são depositados de maneira aleatória sobre a microcavidade a caracterização óptica das heteroestruturas é realizada de maneira satisfatória. Há, no entanto, uma alteração significativa na distribuição de índices de refração do sistema, que reduz o fator de qualidade da nanoestrutura.

Simulações computacionais via GME (*Guided Mode Expansion*) foram feitas em paralelo com o objetivo de determinar parâmetros estruturais ótimos no momento da confecção dos

dispositivos e de ajudar na compreensão dos resultados experimentais obtidos. Esses métodos prevêem com boa precisão as autoenergias do sistema estudado através de uma equação de auto-valor, obtida desacoplando-se as equações de Maxwell. Além disso são extremamente úteis ao fornecer o perfil do campo elétrico no interior da microcavidade, essencial para a sintonia espacial entre cavidade e emissor.

A deposição controlada dos nanocristais foi alcançada utilizando-se uma técnica de nanolitografia a partir da operação de um microscópio de força atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*). O objetivo foi reduzir e controlar as variações na distribuição de índices de refração do sistema, visando um maior grau de acoplamento cavidade-emissor. Quanto maior a sintonia espacial e espectral entre as partes, maior será o grau de acoplamento entre os éxcitons formados pelo emissor de luz e os fótons presentes na cavidade e um maior controle da luz emitida pelo dispositivo será alcançado.

A dinâmica da emissão dos nanocristais coloidais, em decorrência de sua degradação induzida por laser, também foi investigada com o objetivo de determinar se pequenos aglomerados depositados com a ajuda de um AFM emitiam luz suficientemente intensa, para que fossem observados fenômenos relacionados ao acoplamento entre as microcavidades semicondutoras e os nanocristais. Foram observados deslocamentos espectrais nos espectros de fotoluminescência dos nanocristais dependentes da intensidade da excitação. Além disso observou-se uma redução significativa da intensidade da emissão com o tempo, justificada por fenômenos como foto-oxidação e formação de aglomerados entre os emissores de luz, induzidos pela incidência do laser. Tais efeitos podem impedir a detecção da luz emitida por pequenos aglomerados de nanocristais coloidais e devem ser cuidadosamente estudados quando essas nanopartículas são utilizadas como emissores de luz em microcavidades semicondutoras.

---

# ABSTRACT

---

Pure quantum phenomena are the basis of the operation of several nanostructured semiconductor devices. Among them, the Purcell Effect is related to the control of the spontaneous emission of a given physical system. The comprehension of such effects is vital for the study of cavity quantum electrodynamics, a theory that describes how a semiconductor microcavity interacts with a light emitter.

A semiconductor microcavity can be viewed as a symmetry break on an otherwise periodic refraction index distribution. When illuminated by a coherent light source, only a few specific wavelengths are reflected by the system, the so called **electromagnetic modes**. For a complete mapping of the cavity modes a light emitter should be positioned in their surroundings and the emitted light should be comprised by wavelengths in the same spectral region as the cavity modes. Topics related to those effects are discussed in this thesis and the main theme is the study of the interaction between colloidal nanocrystals and a two-dimensional photonic crystal with a double-waveguide heterostructure.

Firstly, a complete optical characterization of the double heterostructure microcavity through drop-cast CdTe/CdS and CdSe/CdS nanocrystals was performed. No control of the exact spatial positions of these nanoparticles was achieved, initially. Through this procedure the electromagnetic modes of each microcavity within our sample were mapped by photoluminescence measurements. Besides good agreement between our results and previous works in the literature, done with different light-sources, a more thorough method of deposition was needed to obtain higher quality factors.

Simulations via FDTD (Finite-Difference Time-Domain) and GME (Guided Mode Expansion) were carried out to optimize structural parameters before sample fabrication and to help understanding some of the experimental results. To predict with accuracy the energies of these systems' electromagnetic modes an eigenvalue equation, coming from the decoupling of the Maxwell's equation, must be solved applying one of these methods. Besides that, the electric field profile inside the microcavity can be known. To determine where exactly is the electric field maximum is paramount for spatial-tuning cavity and emitter.

Site-control nanocrystals deposition on top of the double heterostructure microcavities was achieved through an atomic force microscope (AFM) based technique. Less variation in the system's refractive index distribution was achieved in this way in an effort to increase strong coupling effects between the cavity and the light emitter. The higher the spatial and spectral sintony between the two the higher the probability of a full control of the spontaneous emission inside the device.

CdTe/CdS nanocrystals emission dynamics and particle laser-induced degradation were investigated in order to identify if the nanoclusters deposited with the AFM were capable of emitting light intense enough to allow the observation of the interesting quantum phenomena aforementioned. Significant spectral shift and intensity decrease were observed in the collected emission spectra, suggesting that light emitted by a small cluster of nanoparticles could be highly affected by the laser excitation intensity and such effects should be regarded when devices such as those presented in this thesis are tailored.

---

---

# CONTEÚDO

---

<b>Resumo</b>	<b>iv</b>
<b>Abstract</b>	<b>vi</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Microcavidades semicondutoras baseadas em cristais fotônicos</b>	<b>5</b>
2.1 Microcavidades Semicondutoras . . . . .	5
2.1.1 Conceitos Gerais . . . . .	6
2.1.2 Acoplamento cavidade-emissor . . . . .	8
2.2 Cristais Fotônicos . . . . .	10
2.2.1 Propriedades e aplicações . . . . .	10
2.2.2 Cristais fotônicos bi-dimensionais e estrutura de bandas . . . . .	13
2.2.3 Microcavidades semicondutoras em cristais fotônicos bidimensionais . . . . .	15
2.2.4 Mapeamento dos modos eletromagnéticos . . . . .	17
2.3 Pré-fabricação das amostras estudadas: escolha de parâmetros estruturais . . . . .	18
2.3.1 Material - Nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) . . . . .	18
2.3.2 Padrão - Heteroestrutura bidimensional dupla com guia de onda . . . . .	19
2.3.3 Simulações computacionais . . . . .	20
2.3.4 Amostra real . . . . .	22
2.3.5 Emissores de Luz - Nanocristais Coloidais . . . . .	24
<b>3 Caracterização de microcavidades semicondutoras através de nanocristais coloidais</b>	<b>25</b>

3.1	Nanocristais coloidais: propriedades gerais e principais aplicações . . . . .	25
3.2	Solventes orgânicos e nanocristais de CdSe/CdS . . . . .	27
3.2.1	Processo de síntese . . . . .	27
3.2.2	Espectros de absorvância e de fotoluminescência . . . . .	29
3.2.3	Alinhamento de bandas . . . . .	29
3.3	Solução aquosa e nanocristais de CdTe/CdS . . . . .	32
3.3.1	Processo de síntese . . . . .	32
3.3.2	Espectros de absorvância e de fotoluminescência . . . . .	33
3.3.3	Medidas de XPS . . . . .	34
3.3.4	Alinhamento de bandas . . . . .	38
3.4	Mapeamento das microcavidades por meio de nanocristais coloidais . . . . .	39
3.4.1	CdSe/CdS . . . . .	39
3.4.2	CdTe/CdS . . . . .	49
3.4.3	Variações de Temperatura . . . . .	50
3.4.4	Segundo Conjunto de Microcavidades . . . . .	53
3.5	Conclusões . . . . .	56
<b>4</b>	<b>Controle do posicionamento de nanocristais coloidais sobre cristais fotônicos</b>	<b>58</b>
4.1	Microscopia de força atômica . . . . .	58
4.1.1	Modo Contato . . . . .	61
4.1.2	Modo Contato Intermitente . . . . .	62
4.1.3	Modo Não-Contato . . . . .	63
4.2	Deposição via nanolitografia tipo “caneta-tinteiro” . . . . .	64
4.2.1	Parâmetros Importantes e Testes Preliminares . . . . .	65
4.2.2	Aplicação da DPN sobre as membranas de cristal fotônico . . . . .	71
4.3	Micro-fotoluminescência . . . . .	80
4.4	Conclusões . . . . .	80
<b>5</b>	<b>Estudo dos efeitos da degradação induzida por laser em nanocristais de</b>	

<b>CdTe/CdS</b>	<b>82</b>
5.1 Deposição por <i>drop-cast</i> e fotoluminescência . . . . .	82
5.2 Variação do comprimento de onda central de emissão com a potência de excitação	86
5.3 Decaimento da intensidade e variações espectrais do espectro de emissão: Discussão dos resultados. . . . .	89
5.4 Influência da concentração de nanocristais . . . . .	91
5.5 Medidas em atmosfera seca (N <sub>2</sub> ) . . . . .	92
5.6 Conclusões . . . . .	94
<b>6 Conclusões Gerais e Perspectivas</b>	<b>96</b>
6.1 Conclusões Gerais . . . . .	96
6.2 Perspectivas . . . . .	98
<b>Bibliografia</b>	<b>100</b>

---

# Introdução

---

Efeitos decorrentes da interação entre a luz e a matéria estimularam o desenvolvimento da óptica pelos últimos três séculos. Atualmente, os limites da óptica clássica podem ser alcançados em uma série de sistemas de estado sólido e a óptica quântica se tornou um campo de pesquisa importante e altamente produtivo, com muitas aplicações tecnológicas propostas ou mesmo já implantadas. Por outro lado, o rápido progresso da tecnologia de crescimento de cristais no século XX permite a construção de microestruturas semicondutoras com propriedades ópticas exóticas e extremamente interessantes, como as chamadas *microcavidades* [1]. Uma vasta gama de fenômenos ópticos acontece nestas estruturas, que apresentam dimensões comparáveis com o comprimento de onda da luz. Para determinados comprimentos de onda, as microcavidades são capazes de confinar a luz em seu interior e o perfil de campo eletromagnético associado aos respectivos comprimentos de onda em que ocorrem o confinamento da luz é chamado de *modo eletromagnético*.

As microcavidades são a base do funcionamento de diversos dispositivos opto-eletrônicos, como diodos emissores de luz e lasers, pois proporcionam, dentre outros fatores, o controle da emissão espontânea nos portadores de carga desses materiais. A emissão espontânea não é uma propriedade imutável de um sistema físico, mas o resultado da interação entre o sistema físico (com seus níveis de energia eletrônicos) e a densidade de estados para o campo eletromagnético na região. O estudo dessas interações no interior de cavidades e as respectivas modificações que ocorrem na emissão espontânea do sistema constitui um amplo campo de estudo na teoria da Eletrodinâmica Quântica (QED - *Quantum Electrodynamics*) de Cavidades [2].

A QED de cavidades estuda a interação entre um emissor quântico e um modo eletromagnético específico de uma determinada microcavidade. Quando um átomo é excitado no interior de uma microcavidade, se a frequência de transição desse nível excitado para o estado fundamental for ressonante com a frequência de um dos modos da cavidade e se a posição espacial do emissor coincidir com um dos pontos de máxima intensidade do campo eletromagnético correspondente

---

a esse modo, pode ser observado o regime de **acoplamento forte** (que será abordado com mais detalhes em capítulos subsequentes). O fóton que seria emitido durante o decaimento oscila entre o átomo e a cavidade, fazendo com que o sistema não possa mais ser descrito de forma separada, pois é observado um estado de acoplamento cavidade-emissor [3].

Uma maneira usual de se fabricar uma microcavidade é inserir um defeito em uma rede periódica de índices de refração. Essa microcavidade pode ser unidimensional, bidimensional ou tridimensional, dependendo em quantas e quais direções do espaço ocorre a periodicidade. As microcavidades que serão discutidas ao longo desta tese são bidimensionais, baseadas em heteroestruturas denominadas *cristais fotônicos semicondutores*. Na amostra estudada, em particular, a periodicidade de índices de refração é estabelecida ao longo de um plano. Por meio de processos de litografia, colunas de ar de dimensões nanométricas são formadas em um substrato semicondutor. Para determinar as dimensões exatas e a periodicidade dessa estrutura são feitas simulações computacionais anteriores ao processo de fabricação para relacionar os parâmetros estruturais da amostra a ser fabricada ao seu respectivo modo eletromagnético.

Os trabalhos desenvolvidos durante o curso do doutorado são apresentados nesta tese divididos em cinco capítulos adicionais. O segundo capítulo discute em maiores detalhes as microcavidades semicondutoras baseadas em cristais fotônicos. É apresentada a motivação para os estudos que foram realizados, bem como toda base teórica sobre a qual se apoiam as medidas experimentais, a serem abordadas em capítulos subsequentes. Uma breve revisão sobre cristais fotônicos é necessária, visto que as microcavidades estudadas têm como base heteroestruturas bidimensionais, capazes de confinar luz de um determinado comprimento de onda em um volume finito no espaço. Os métodos computacionais utilizados para simulações também são discutidos. Os parâmetros estruturais das amostras estudadas foram baseados em cálculos teóricos para que fosse selecionada uma “janela” de comprimentos de onda compatível com os emissores utilizados. Além disso, uma vez realizadas as medidas, novas simulações eram realizadas no intuito de compreender os resultados obtidos.

Para caracterizar experimentalmente os modos eletromagnéticos de uma microcavidade é necessário dispor uma fonte de luz que se acople com esses modos. Poços quânticos e pontos quânticos auto-organizados podem ser crescidos durante o processo de fabricação de um cristal fotônico bidimensional, por exemplo, e são alternativas muito comuns para esse fim. As amostras estudadas nesta tese foram analisadas usando nanocristais coloidais de CdTe/CdS e de CdSe/CdS como fontes de luz. No terceiro capítulo essas nanoestruturas são apresentadas.

---

São discutidas as principais propriedades, como o tipo de síntese, alinhamento das bandas de energia, geometria e suas principais aplicações, seguido de uma caracterização óptica, através de medidas de microfotoluminescência. Além disso, é apresentada uma importante aplicação dessas nanopartículas: por terem uma estrutura de bandas semelhante a um ponto quântico semicondutor crescido epitaxialmente, podem ser utilizados como fonte de luz para microcavidades semicondutoras. A geometria da microcavidade de cristal fotônico estudada mais extensamente durante o curso desta tese, a heteroestrutura dupla com guia de onda, é exibida. São discutidos trabalhos anteriores, mostrando as características ópticas típicas dessa microcavidade. Normalmente, impurezas intrínsecas ao processo de fabricação das amostras não são capazes de emitir luz suficiente para uma boa caracterização óptica das heteroestruturas. Sendo assim, é proposta uma caracterização óptica das microcavidades através da deposição, do tipo *drop casting*, de um filme de solução de nanocristais de CdSe/CdS ou CdTe/CdS diretamente sobre a superfície das amostras. É mostrado o espectro eletromagnético da microcavidade e sua variação conforme a polarização de coleta. É discutido o fator de qualidade (Q - *Quality Factor*) típico do sistema estudado.

Sabendo que o fator de qualidade pode ser afetado pela adição de qualquer tipo de material à superfície das heteroestruturas, pelo simples fato de que é modificada a distribuição de índices de refração no eixo perpendicular ao plano da amostra, o quarto capítulo apresenta uma alternativa para a caracterização de microcavidades baseadas em cristais fotônicos bidimensionais por meio de nanocristais coloidais sem provocar alterações significativas na distribuição de índices de refração ao longo da superfície. Por meio de um microscópio de força atômica (AFM - *Atomic Force Microscope*) os nanocristais foram depositados controladamente e posicionados no centro das microcavidades estudadas. São discutidos os parâmetros mais importantes para a transferência de um aglomerado de nanocristais coloidais em suspensão para a superfície de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> através da sonda do AFM. Além das implicações desse tipo de deposição no valor de Q, é discutida a possibilidade de observação do regime de acoplamento forte entre a cavidade e o emissor, uma vez que o AFM possibilita o posicionamento dos nanocristais em uma posição espacial que coincide com o valor máximo do campo elétrico confinado no interior da microcavidade.

O quinto capítulo desta tese discute os principais efeitos observados em medidas de microfotoluminescência de uma gota de solução de nanocristais coloidais de CdTe/CdS depositada sobre substrato semicondutor por *drop-cast*. É discutida a influência da intensidade do laser

---

utilizado para a caracterização óptica em parâmetros tais como a intensidade de emissão e eventuais deslocamentos espectrais da luz emitida por essas nanopartículas quando iluminadas por um laser de argônio. A influência da atmosfera na qual esses pontos quânticos coloidais estão colocados é estudada e são apontadas as principais diferenças observadas no espectro de fotoluminescência, quando a amostra é imersa em atmosfera de nitrogênio ao invés de ar.

Por fim, são exibidas as conclusões da tese. Uma vez que os trabalhos a serem discutidos em cada capítulo estão intimamente ligados, é apresentada uma conclusão geral e são discutidas as perspectivas deixadas pela pesquisa desenvolvida ao longo deste doutorado.

---

# Microcavidades semicondutoras baseadas em cristais fotônicos

---

Este capítulo consiste, primeiramente, em uma revisão de literatura sobre a interação entre luz e matéria. Em particular, são discutidos os conceitos físicos relacionados ao confinamento da luz por parte de uma microcavidade. Em seguida, nos restringimos ao estudo das microcavidades baseadas em cristais fotônicos bi-dimensionais, apresentando para isso, as principais propriedades de uma estrutura desse tipo. Por último, é exibida uma descrição completa da amostra estudada em parte dos trabalhos desenvolvidos durante este doutorado. São destacadas sua composição, sua morfologia e suas propriedades ópticas.

## 2.1 Microcavidades Semicondutoras

A estrutura eletrônica dos materiais semicondutores é um constante objeto de pesquisa desde a metade do século passado. Tais estudos possibilitaram o desenvolvimento de incontáveis dispositivos eletrônicos ao longo dos anos com aplicações práticas que revolucionaram os ramos das telecomunicações, dos transportes, da geração e do abastecimento de energia, entre diversos outros [4]. Nos últimos 20 anos, houve um crescimento progressivo do estudo das propriedades ópticas desses materiais e o desenvolvimento de inovadores dispositivos práticos, dessa vez baseados na resposta de um material semicondutor à incidência de luz. As microcavidades semicondutoras, que funcionam como um filtro seletor de frequências para a luz refletida, são o centro do funcionamento de dispositivos de última geração que encontram aplicações desde a detecção de luz infra-vermelha [5,6] até o processamento de dados em computação quântica [7,8].

### 2.1.1 Conceitos Gerais

Uma **microcavidade óptica** é uma estrutura capaz de confinar a luz em seu interior por meio de múltiplas reflexões internas. Para isso, as dimensões da microcavidade em questão, no nosso caso as baseadas em materiais semicondutores, devem ter dimensões comparáveis com o comprimento de onda da luz, ou seja, da ordem de algumas centenas de nanômetros. Dentre os tipos mais comuns de microcavidades semicondutoras encontram-se as cavidades planares ou do tipo Fabry-Perrot, os micropilares (que são baseados nas microcavidades planares) e as cavidades construídas em cristais fotônicos [3]. Um exemplo de cada uma delas pode ser visto na figura 2.1. Existem ainda outros tipos de microcavidades semicondutoras, como as esféricas e as do tipo *whispering gallery* [1], mas os três tipos citados anteriormente se relacionam melhor com os tópicos que serão discutidos neste texto.

Como resultado das condições impostas pela interface entre o meio e a microcavidade, têm origem os modos eletromagnéticos da cavidade, ou seja, a luz que se propaga em seu interior fica restrita a um conjunto discreto de frequências e a certas direções de propagação no espaço. As frequências permitidas para a luz confinada dentro de uma microcavidade dependem, basicamente, do contraste entre o índice de refração dos materiais que constituem a estrutura e da geometria da cavidade. Sendo assim, pode-se modelar uma cavidade adequada para que a luz incidente seja refletida com a frequência desejada.

As microcavidades são caracterizadas por dois parâmetros principais, os valores do fator de qualidade  $Q$  e do volume efetivo do modo  $V$ .  $Q$  é definido por

$$Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (2.1)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda de ressonância da cavidade e  $\Delta\lambda$  é a largura à meia altura do pico no espectro da radiação emitida pela cavidade [9, 10]. Uma cavidade ideal confinaria a luz indefinidamente; o fator de qualidade mostra o desvio em relação a essa condição ideal. O volume efetivo do modo eletromagnético da cavidade é definido por

$$V = \frac{\int n^2(\vec{r}) |\vec{E}(\vec{r})|^2 d\tau}{n^2 |\vec{E}_{max}(\vec{r})|^2} \quad (2.2)$$

Na equação (2.2),  $n(\vec{r})$  é a dependência espacial do índice de refração e  $n$  é o índice de refração na posição espacial máxima do campo elétrico  $\vec{E}(\vec{r})$ .  $V$  descreve o tamanho da região

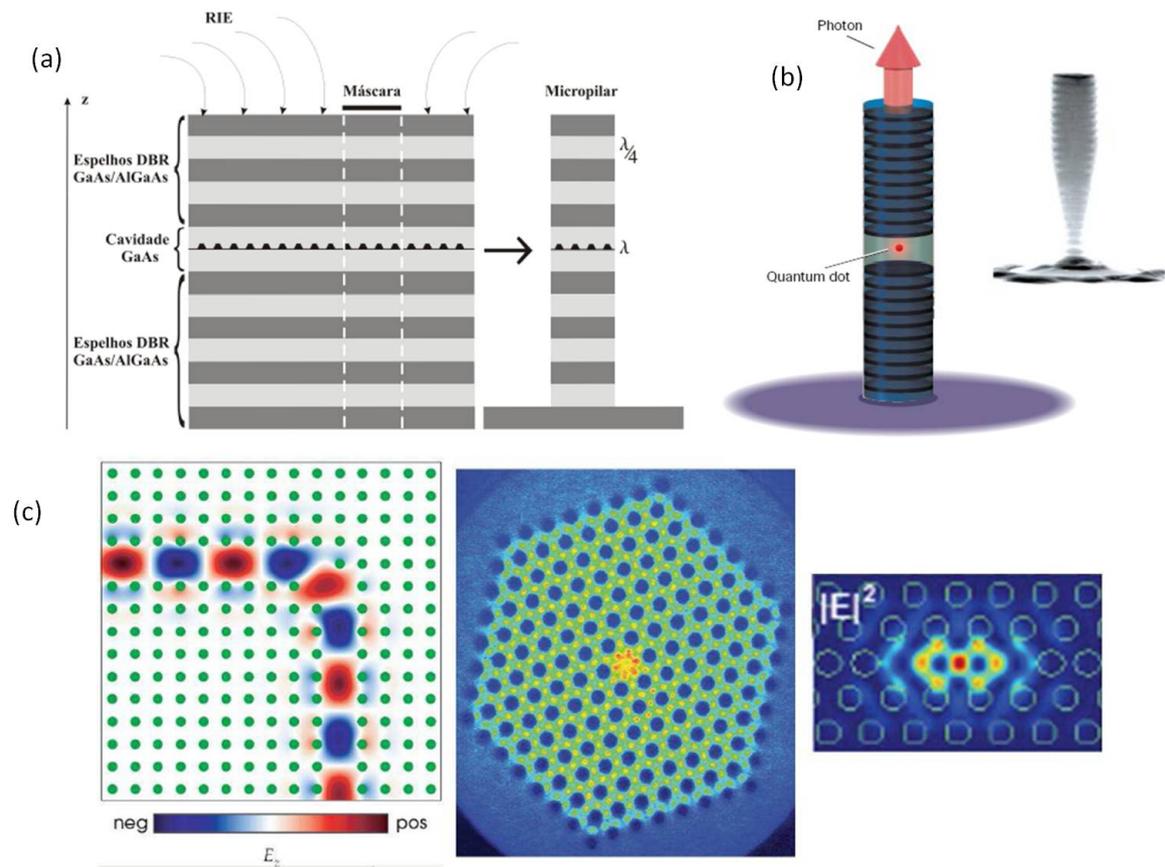


Figura 2.1: **(a)**: Microcavidade planar. Formada a partir do crescimento epitaxial de dois compostos semicondutores intercalados. A microcavidade é formada fazendo com que a camada central de semiconductor seja mais espessa, formando um defeito na periodicidade da estrutura. Os micropilares são formados a partir da corrosão das laterais da amostra, proporcionando o confinamento lateral da luz por reflexão interna total. **(b)**: Representação esquemática e imagem de SEM de um micropilar. **(c)**: Microcavidades em cristais fotônicos bi-dimensionais. Como será abordado mais adiante, em uma estrutura onde existe uma periodicidade de colunas de ar litografadas em um material semiconductor, a microcavidade é formada pela ausência de uma determinada quantidade de colunas de ar. Nessas figuras são mostrados os perfis da intensidade do campo elétrico relativo a um dos modos de cada uma das cavidades.

ocupada pela onda estacionária da luz confinada em um dado modo da cavidade [10]. Em resumo, os fatores  $Q$  e  $1/V$  descrevem as densidades de energia espectral e espacial associadas ao modo da cavidade [9].

A capacidade das microcavidades ópticas de confinarem a luz em volumes de ordem nanométrica é indispensável na fabricação de dispositivos opto-eletrônicos. Como exemplo, podemos citar o fato de que microcavidades em um sistema III-V são usadas para controlar o espectro de emissão de lasers, permitindo transmissões de dados de longa-distância via fibra ótica. Além disso, elas contribuem para diminuir o *spot* do laser de leitoras e gravadoras de CDs e DVDs, melhorando a performance desses equipamentos [3].

Existe ainda a possibilidade de acoplar uma cavidade a um emissor, como um átomo ou um ponto quântico, o que pode aumentar ou suprimir a taxa de emissão espontânea do sistema. Dispositivos baseados nesse controle são de fundamental importância para o desenvolvimento da informação quântica.

### 2.1.2 Acoplamento cavidade-emissor

Emissão espontânea e emissão estimulada foram conceitos introduzidos por Einstein em 1917, em sua teoria da radiação [11]. Desde então, foi comprovado, por diversos experimentos, que a taxa de emissão espontânea de um átomo pode ser intensificada ou suprimida quando este é colocado entre espelhos ou em uma cavidade. Este efeito é conhecido como **Efeito Purcell** [12] e foi verificado por experimentos envolvendo átomos em cavidades. Com os constantes avanços dos processos de formação de nanoestruturas é possível, atualmente, reproduzir esses resultados em sistemas no estado sólido, utilizando os pontos quânticos como emissores, no lugar dos átomos [10].

Matematicamente o Efeito Purcell pode ser descrito como uma equação relacionando a taxa de emissão espontânea de um determinado emissor no vácuo ( $\Gamma_{vac}$ ) e no interior de uma microcavidade ( $\Gamma_{cav}$ ), da seguinte forma:

$$\Gamma_{cav} = F_p \Gamma_{vac} \quad (2.3)$$

com o **Fator Purcell**,  $F_p$ , dado por:

$$F_p = \frac{3}{4\pi} \left( \frac{\lambda}{n} \right)^3 \frac{Q}{V} \quad (2.4)$$

em que  $(\lambda/n)$  é o comprimento de onda da luz dentro da cavidade,  $Q$  e  $V$  são dados pelas equações (2.1) e (2.2), respectivamente, como definido anteriormente. Essa relação pode ser deduzida modelando o sistema como um dipolo elétrico oscilante no interior de uma microcavidade. [13].

A interação do emissor com os modos da cavidade é caracterizada por dois comportamentos diferentes. Consideremos um átomo excitado dentro de uma microcavidade. Para uma cavidade boa o suficiente, se a frequência de transição desse nível excitado para o estado fundamental for ressonante com a frequência de um dos modos da cavidade e se a posição espacial do emissor

coincidir com o máximo do modo dessa cavidade, podemos ter o regime de **acoplamento forte**, em que ocorrem as oscilações de Rabi [3]. O acoplamento entre o fóton e o éxciton localizado no emissor ocorre de tal forma que o sistema não pode mais ser descrito como duas partículas separadas.

Por outro lado, se a cavidade for incapaz de armazenar o fóton por um período longo o suficiente e, se o emissor estiver posicionado fora do máximo do modo da cavidade, ele estará no regime de emissão espontânea irreversível e o fóton é emitido no modo da cavidade. Isso caracteriza o regime de **acoplamento fraco**. O efeito da cavidade é, basicamente, inibir ou intensificar a taxa da emissão espontânea. O controle da emissão espontânea permite controlar perdas e ruídos em dispositivos como LEDs e lasers.

A Figura 2.2 mostra um CND (*Carbonaceous Nano-Dot*) posicionado via FIB (*Focused Ion Beam*) em uma cavidade hexagonal construída em um substrato de InGaAsP, ilustrando como um emissor deve estar posicionado em relação a um modo de uma cavidade para que ocorra os acoplamentos forte e fraco.

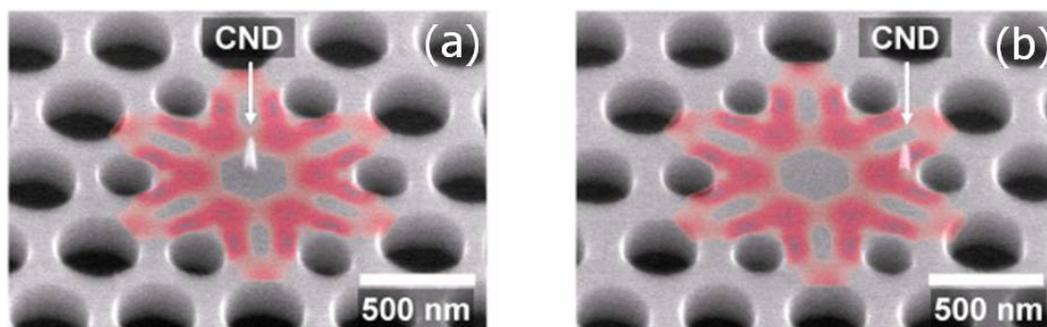


Figura 2.2: (a) Acoplamento fraco. CND posicionado em um nó do campo eletromagnético associado a um dos modos da heteroestrutura. O perfil do campo é representado em vermelho. (b) Acoplamento forte. CND posicionado em um ponto de máximo espacial do campo eletromagnético associado ao modo da cavidade. O parâmetro de rede da estrutura triangular mostrada acima é de  $a = 550 \text{ nm}$  e os raios das colunas de ar de  $0,35a$  e  $0,22a$ . Figura retirada da referência [14].

A natureza do regime de acoplamento forte foi demonstrada por Hennessey *et al.* em 2007 [15], em um sistema constituído por um cristal fotônico fabricado em uma membrana semicondutora de arseneto de gálio (GaAs), contendo uma microcavidade do tipo L3 e pontos quânticos (QDs - *Quantum Dots*) auto-organizados de arseneto de índio (InAs) soterrados no interior da membrana. A sintonia entre as posições espectrais do modo de cavidade e da frequência de emissão de um único QD era feita a partir de uma técnica de condensação de um filme fino [16]. Os resultados, mostrados na Figura 2.3 mostram claramente uma região

em que ocorre um *anti-crossing* entre os picos de emissão associados à cavidade e ao QD. O acoplamento forte entre fóton e um éxciton nesse regime dá origem a uma quase-partícula, denominada poláriton.

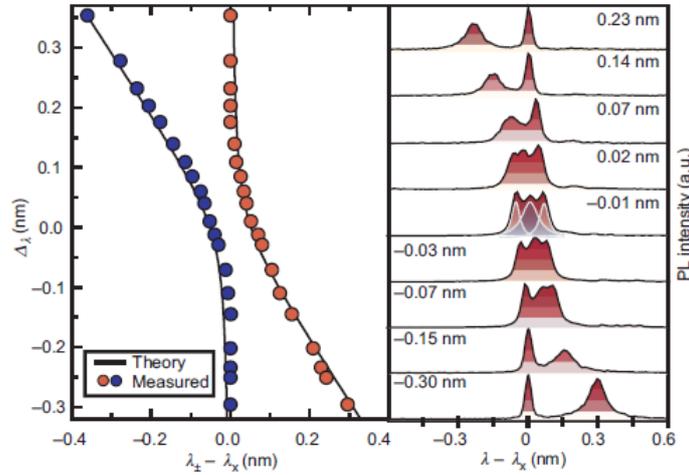


Figura 2.3: *Anti-crossing* entre as posições espectrais dos picos de emissão associados a uma microcavidade e a um emissor de luz indicam um regime de acoplamento forte, como demonstrado por Hennessy *et al.* [15].

## 2.2 Cristais Fotônicos

Os cristais fotônicos constituem a base da grande maioria das microcavidades semicondutoras. Capazes de moldar o fluxo da luz em uma heteroestrutura semicondutora, são ideais para aplicação em sistemas em que a filtragem da luz, ou seja, a seleção de frequências específicas do espectro de luz incidente, é primordial. As microcavidades semicondutoras estudadas nesta tese são formadas a partir de cristais fotônicos bidimensionais. Torna-se necessário, portanto, uma discussão mais detalhada sobre as propriedades fundamentais de sistemas desse tipo.

### 2.2.1 Propriedades e aplicações

Um cristal fotônico é uma estrutura periódica formada por materiais de diferentes índices de refração, como mostrado na Figura 2.4, para os casos unidimensional, bidimensional e tridimensional.

Podemos entender suas propriedades fazendo uma analogia com um cristal semiconductor. Os átomos, em um material semiconductor, se arranjam em uma rede de periodicidade bem

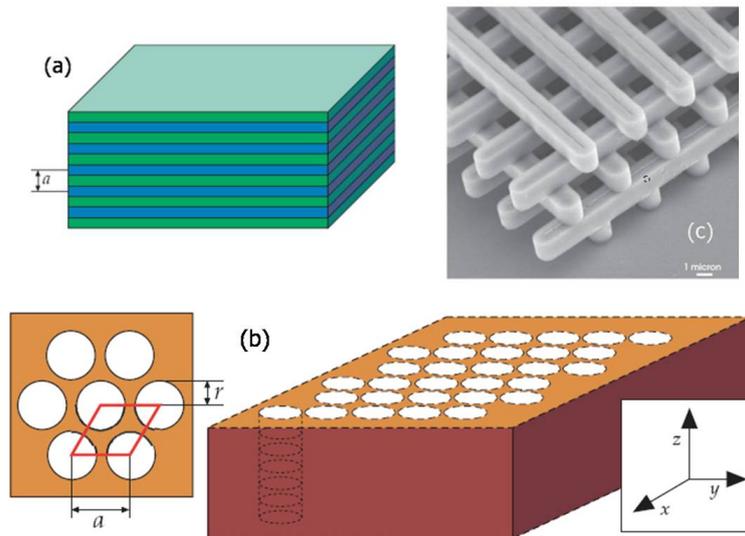


Figura 2.4: Os diferentes tipos de cristais fotônicos. **(a)** caso unidimensional (filme de multicamadas), a periodicidade no índice de refração ocorre apenas em uma direção do espaço. **(b)** caso bidimensional (rede hexagonal de colunas de ar), a periodicidade ocorre em um plano. **(c)** caso tridimensional (estrutura tipo *woodpile*). Periodicidade nas três direções do espaço. Figuras extraídas da referência [17].

definida. Portanto, o potencial observado por um elétron que se propaga pela estrutura é periódico.

Esse fato tem como consequência principal a formação de uma estrutura eletrônica de bandas de energia [18], que determina que esse elétron pode ter energias dentro de algumas faixas específicas, as bandas de energia, exemplificadas na Figura 2.5.

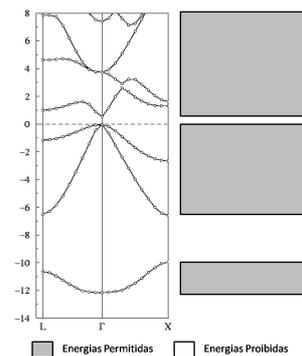


Figura 2.5: Estrutura eletrônica de bandas de energia (gráfico energia *versus* vetor de onda) em um cristal semiconductor de GaAs (*bulk*). As condições impostas pela periodicidade do potencial restringem as energias permitidas para um elétron que percorre a estrutura. As energias contidas dentro das bandas (em cinza) são permitidas e as energias correspondentes às regiões de *gap* (em branco) são proibidas.

Os cristais fotônicos são o análogo óptico dos cristais semicondutores, em que o “poten-

cial” periódico é consequência de uma rede de meios dielétricos diferentes, ao invés de átomos. Normalmente, a periodicidade é construída intercalando camadas de materiais semicondutores diferentes de espessura comparável ao comprimento de onda da luz, como no caso unidimensional, mostrado na Figura 2.4(a), ou camadas de ar com material semiconductor, como nas Figuras 2.4(b) e 2.4(c). Se as constantes dielétricas dos materiais que constituem um cristal fotônico forem diferentes o suficiente e a absorção da luz por esses materiais for mínima, o espalhamento nas interfaces pode reproduzir, para os *fótons*, alguns dos fenômenos observados para os *elétrons* em um potencial periódico [17].

Assim como elétrons se propagando em um potencial periódico, em que existem certas restrições determinadas pela relação de dispersão  $E(\vec{k})$ , o controle e a manipulação da propagação da luz também pode ser realizado através da construção de cristais fotônicos com parâmetros estruturais (separação, tamanho e forma geométrica dos meios dielétricos) adequados. Os modos de propagação da luz que satisfazem as condições impostas pela periodicidade da estrutura são chamados de *modos eletromagnéticos*.

A partir das equações de Maxwell (em unidades *cgs*):

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 4\pi\rho \quad (2.5)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad \vec{\nabla} \times \vec{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \vec{J} \quad (2.6)$$

pode ser modelada uma equação de autovalor que descreve os modos eletromagnéticos em uma determinada estrutura. Para materiais isotrópicos, temos a relação  $\vec{D}(\vec{r}) = \epsilon(\vec{r})\vec{E}(\vec{r})$ , com a constante dielétrica  $\epsilon$  dependendo da posição, pois a estrutura é constituída de materiais de constantes dielétricas diferentes. Como a luz é uma onda eletromagnética, os campos elétrico  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  e magnético  $\vec{H}(\vec{r}, t)$  podem ser escritos como funções harmônicas no tempo, da forma:

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r})e^{i\omega t} \quad (2.7)$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r})e^{i\omega t} \quad (2.8)$$

Além disso, sabendo que a luz se propaga pelos meios dielétricos, mas não existem cargas livres nem correntes dentro deles, temos  $\rho = \vec{J} = 0$ . Aplicando todas essas condições às equações de

Maxwell que envolvem os rotacionais (Equações 2.6), temos:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{i\omega}{c} \vec{H}(\vec{r}) = 0 \quad (2.9)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} - \frac{i\omega}{c} \epsilon(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad (2.10)$$

Desacoplando as Equações 2.9 e 2.10, podemos obter uma equação de autovalor para o campo magnético  $\vec{H}(\vec{r}, t)$ :

$$\vec{\nabla} \times \left( \frac{1}{\epsilon(\vec{r})} \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}) \right) = \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \vec{H}(\vec{r}) \quad (2.11)$$

Essa equação, chamada de *Master Equation*, possibilita o cálculo dos modos  $\vec{H}(\vec{r})$  para uma dada frequência  $\omega$  em um cristal fotônico determinado por  $\epsilon(\vec{r})$ . Podemos notar que a Equação 2.11 é da forma

$$\Theta \vec{H}(\vec{r}) = \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \vec{H}(\vec{r}) \quad (2.12)$$

onde  $\Theta$  é o operador hermitiano

$$\Theta = \vec{\nabla} \times \left( \frac{1}{\epsilon(\vec{r})} \vec{\nabla} \times \right) \quad (2.13)$$

que reduz as equações que determinam os modos eletromagnéticos a um problema de autovalor<sup>1</sup>. Uma vez determinado o campo magnético  $\vec{H}(\vec{r})$ , o campo elétrico  $\vec{E}(\vec{r})$  pode ser obtido da Equação 2.10, completando o cálculo dos modos eletromagnéticos.

Cristais fotônicos unidimensionais têm larga aplicação na ótica de filmes finos, funcionando como revestimento de alta ou baixa refletividade de espelhos e lentes. No momento, a principal aplicação comercial dos cristais fotônicos é a fibra ótica, mostrada na Figura 2.6.

Podemos ver através da figura que há uma coluna de ar faltando no centro da fibra ótica. Isso configura uma microcavidade e é justamente por ela que a luz se propaga. Na próxima subseção serão discutidas as propriedades de uma microcavidade inserida em um cristal fotônico.

## 2.2.2 Cristais fotônicos bi-dimensionais e estrutura de bandas

Em um cristal fotônico bidimensional a periodicidade de índices de refração ocorre em um plano. O confinamento da luz ocorre nas direções paralelas a esse plano, enquanto na direção

<sup>1</sup>Poderíamos desacoplar as Equações 2.9 e 2.10 de maneira a isolar  $\vec{E}(\vec{r})$ , mas o operador resultante não seria hermitiano, o que deixa o cálculo dos modos mais trabalhoso.

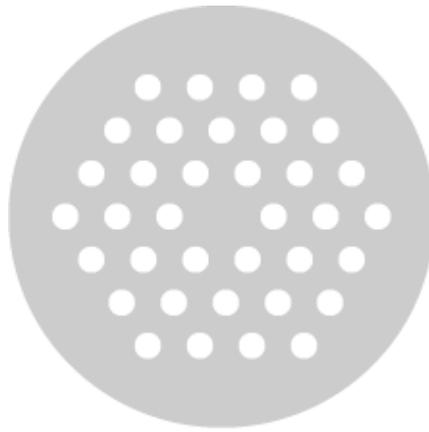


Figura 2.6: Seção transversal de uma fibra óptica de cristal fotônico. Na maioria dos casos, a região em cinza é uma fibra de silício e as regiões em branco representam colunas da ar de alguns micrômetros de diâmetro. A luz se propaga pela cavidade central, praticamente sem perdas.

perpendicular o confinamento (parcial) se dá via reflexão interna total. Para exemplificar a estrutura de bandas de um cristal fotônico será utilizada a estrutura mostrada na Figura 2.4(b) (um cristal fotônico bidimensional constituído de colunas de ar formando uma rede triangular em um substrato dielétrico). As cavidades do tipo heteroestrutura dupla, que serão apresentadas no Capítulo 3, são construídas a partir de arranjos desse tipo. A principal vantagem dessa estrutura é o fato de que ela possui um *gap* fotônico completo, como mostrado na Figura 2.7.

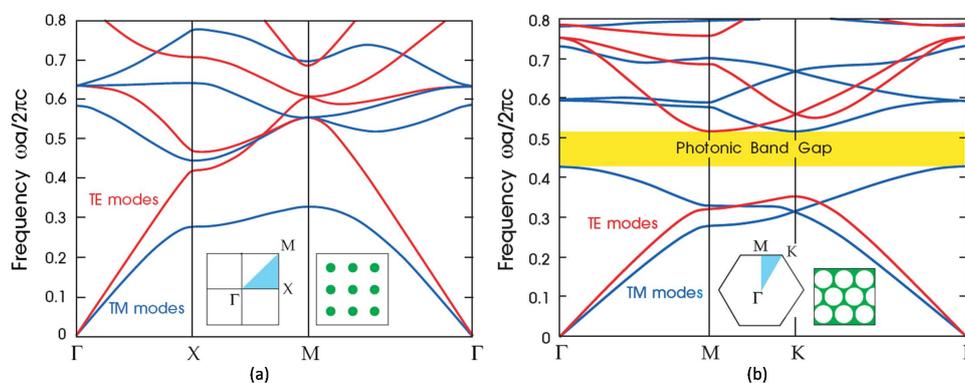


Figura 2.7: Cálculos teóricos para o *gap* fotônico em dois tipos de cristal fotônico bidimensional. **(a)** Exemplo de um cristal fotônico bidimensional que não possui *gap* completo. No caso em que as colunas são de material dielétrico (alumina,  $\epsilon = 8,9$ ) imersas em ar ( $\epsilon = 1,0$ ), formando uma rede quadrada com  $r/a = 0,20$ , o modo TM possui um *gap* de frequências, mas o modo TE não. **(b)** A rede triangular de colunas de ar em um substrato dielétrico ( $\epsilon = 13$ ), com  $r/a = 0,48$  possui *gap* fotônico completo. Figuras extraídas da referência [17].

A estrutura de bandas da Figura 2.7(a) mostra que para um cristal fotônico bidimensional, formado por uma rede quadrada de colunas dielétricas em ar, todas as frequências são permitidas

para a luz, embora em uma faixa (aproximadamente entre 0,3 e 0,4  $\omega a/2\pi c$ ) a polarização é exclusivamente do tipo TE, pois não são permitidos modos TM. Isso não é observado na estrutura de bandas mostrada na Figura 2.7(b), para uma rede triangular, pois existe uma faixa de frequências que é proibida para qualquer tipo de polarização, caracterizando um *gap* fotônico completo. A banda inferior ao *gap* fotônico completo é chamada de banda dielétrica e a banda superior é chamada de banda aérea.

Um outro exemplo de estrutura que não possui *gap* fotônico completo, mas que possui uma faixa de frequências onde apenas a polarização TM é permitida é a estrutura dielétrica quadrada, como a da Figura 2.8. Nessa estrutura é observado um *gap* parcial para a polarização TE.

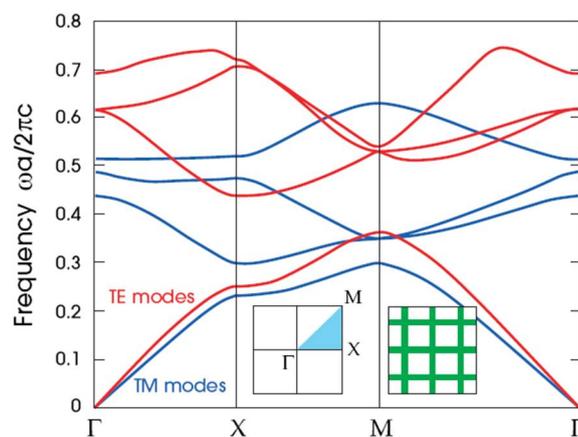


Figura 2.8: Estrutura de bandas para a rede dielétrica quadrada ( $\epsilon = 8, 9$ , espessura da rede  $0,165a$ ). Essa estrutura, ao contrário da estrutura quadrada de colunas dielétricas, possui um *gap* de frequências apenas na polarização TE.

### 2.2.3 Microcavidades semicondutoras em cristais fotônicos bidimensionais

As microcavidades semicondutoras baseadas em cristais fotônicos bidimensionais são, geralmente, formadas a partir de padrões de litografia gravados em membranas do tipo *air-bridge*. O procedimento padrão para a construção de uma amostra desse tipo é exemplificado na Figura 2.9, para um cristal fotônico fabricado em GaAs.

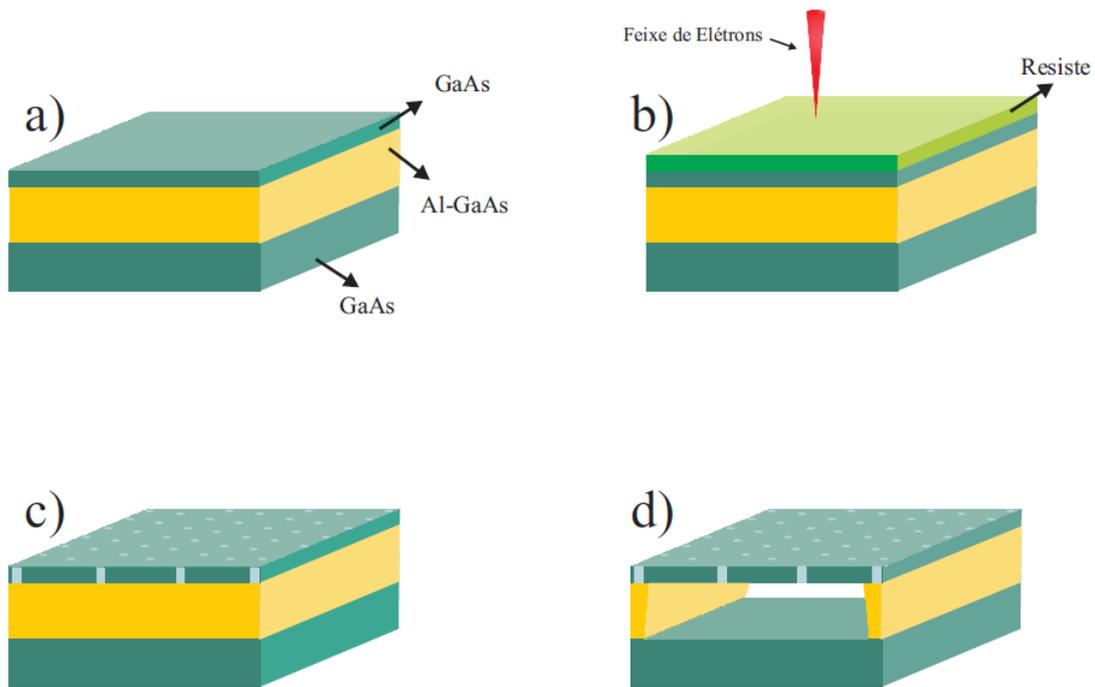


Figura 2.9: Processo de formação de uma amostra de cristal fotônico bidimensional do tipo *air-bridge*.

No exemplo da figura, uma camada de AlGaAs é crescida epitaxialmente sobre um substrato de GaAs. Em seguida, uma nova camada de GaAs é crescida sobre o AlGaAs (Figura 2.9(a)). A camada de AlGaAs funciona como camada de sacrifício e é mais facilmente corroída quimicamente, devido à presença do alumínio. As colunas de ar são construídas utilizando-se uma combinação de técnicas de corrosão a seco (*dry-etching*). Um resist é depositado sobre a amostra e usa-se litografia por feixe de elétrons (EBL - *Electron-Beam Lithography*) para sensibilizar o resist (Figura 2.9(b)) e expor a parte da superfície da camada superior de GaAs onde são gravadas as colunas de ar via RIE (*Reactive Ion Etching*), corrosão por íons reativos (Figura 2.9(c)). As colunas de ar assim gravadas na camada de GaAs funcionam como dutos de passagem para uma solução ácida que remove a camada de AlGaAs através de uma corrosão seletiva (*wet etching*). O resultado é uma membrana de cristal fotônico suspensa (Figura 2.9(d)). Estruturas fotônicas contendo microcavidades do tipo L3, como as utilizadas por Hennessy *et al.* [15] no experimento discutido na seção 2.1.2, são construídas a partir dessa técnica. Pontos quânticos semicondutores ou outros emissores de luz podem ser crescidos no interior da camada superior de GaAs, para possibilitar o mapeamento dos modos eletromagnéticos dessa estrutura.

A Figura 2.9 mostra um exemplo clássico de fabricação de membranas do tipo *air-bridge*. No entanto, estruturas semelhantes podem ser construídas sem que seja necessário o crescimento

de uma camada sacrificial. As membranas de cristais fotônicos bidimensionais, baseadas em materiais como o nitreto de silício, podem ser crescidas diretamente sobre um substrato de silício. Nesse caso, parte do substrato é removido por corrosão seletiva através de solução ácida após a fabricação das colunas de ar, como será apresentado com maiores detalhes na seção 2.3.4. Amostras contendo cristais fotônicos fabricados por esse processo são o objeto de estudo do Capítulo 3. O confinamento da luz em estruturas *air-bridge* ocorre via reflexão de Bragg distribuída no plano da membrana e via reflexão interna total na direção transversal ao plano da membrana [3, 17].

### 2.2.4 Mapeamento dos modos eletromagnéticos

Anteriormente ao processo de fabricação de uma microcavidade semicondutora, deve ser estabelecida uma maneira para que os modos eletromagnéticos dessa heteroestrutura sejam mapeados, ou seja, como identificar experimentalmente a posição espectral de cada modo. Por meio de simulações computacionais a partir da aplicação da equação 2.13, discutida na seção 2.2.1, ao sistema estudado, é possível prever a energia de confinamento de cada modo com boa precisão. No entanto, as amostras reais sempre apresentam pequenas diferenças estruturais em relação aos parâmetros utilizados durante a simulação, resultando em diferenças significativas, principalmente em relação ao fator de qualidade, quando comparamos os resultados experimentais com os resultados obtidos na teoria.

Para possibilitar a caracterização experimental de uma amostra real é necessário que sejam colocados emissores de luz no interior da microcavidade. Ao excitarmos esses emissores, a luz irradiada por eles será filtrada pela microcavidade de forma que os comprimentos de onda da luz emitida que coincidirem com os comprimentos de onda dos modos eletromagnéticos permanecem confinados na cavidade. Um emissor de luz é adequado para ser utilizado na caracterização óptica de uma microcavidade semicondutora quando ele emite luz em uma faixa de frequência que cobre todas as frequências dos modos confinados da microcavidade.

Pontos quânticos semicondutores crescidos durante o processo de fabricação de uma microcavidade, como mencionado na discussão da Figura 2.9 e na referência [15], estão entre os emissores de luz mais utilizados em caracterizações ópticas de microcavidades, pois essas estruturas são fabricadas com facilidade, concomitantemente à fabricação da microcavidade, via crescimento epitaxial. Impurezas inerentes à esse procedimento também podem funcionar como emissores de luz, se a região do espectro na qual as impurezas emitirem luz coincidirem com a

região em que se encontram os modos de cavidade.

Nanopartículas depositadas durante ou após a fabricação também são bastante usadas como emissores de luz. É ideal depositar as nanopartículas em uma etapa intermediária do processo de fabricação, como no trabalho realizado por Quattieri *et al.* [19]. Dessa forma as nanopartículas são protegidas do ambiente externo, evitando seu deterioramento, o que preserva sua luminescência por mais tempo. Isso minimiza as modificações na distribuição de índices de refração do sistema, evitando alterações que prejudiquem a qualidade do confinamento.

## 2.3 Pré-fabricação das amostras estudadas: escolha de parâmetros estruturais

Dentre as possíveis distribuições de índices de refração comumente utilizadas na confecção de uma microcavidade semicondutora, destacam-se os cristais fotônicos bidimensionais, sobretudo por envolver técnicas de crescimento epitaxial e de litografia menos complexas, quando comparadas com o processo de fabricação de microcavidades esféricas, *whispering galleries* ou ainda micropilares.

Uma vez escolhido o material que será utilizado como base para a fabricação da microcavidade, devem ser definidos o tipo de estrutura a ser gravada no material e seus respectivos parâmetros estruturais. Dessa forma é definida uma região do espectro eletromagnético em que essa estrutura será capaz de filtrar a luz incidente sobre ela. Nesta seção será apresentada a amostra de cristal fotônico estudada nesta tese e serão apresentadas justificativas para as escolhas do material semicondutor e dos parâmetros estruturais utilizados.

### 2.3.1 Material - Nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )

O nitreto de silício oferece uma alternativa ao arseneto de gálio e ao silício na construção de cristais fotônicos bidimensionais. Trata-se de um material que oferece um contraste de índices de refração com o ar relativamente alto, característica fundamental no caso em que o cristal fotônico é constituído por uma membrana do tipo *air-bridge*.

A fabricação de nanocavidades em  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é uma tecnologia emergente no desenvolvimento de lasers de estado sólido de alta eficiência, que funcionem na região visível do espectro [20, 21]. Quando iluminado por uma fonte coerente de luz, a resposta óptica do nitreto de silício

possui baixa não-linearidade [22]. Isso o torna adequado não só para sistemas biológicos ou na microeletrônica, onde é um material passivo na fabricação de dispositivos, mas também, por exemplo, na construção de um cristal fotônico bidimensional [19].

Por fim, o nitreto de silício é um material transparente tanto na região visível do espectro, quanto no infra-vermelho, o que o torna ideal para utilização em dispositivos nanoestruturados que operem nessas regiões [23].

### 2.3.2 Padrão - Heteroestrutura bidimensional dupla com guia de onda

Esta seção apresenta a microcavidade de heteroestrutura dupla, ou microcavidade DH (*Double Heterostructure*), proposta por Song *et al.* em 2005 [24]. Quando construída em nitreto de silício, com um determinado conjunto de parâmetros estruturais, esse sistema possui um *gap* fotônico na região visível do espectro, abrindo a possibilidade de que existam modos eletromagnéticos confinados nessa faixa de comprimentos de onda.

Na Figura 2.10 vemos uma representação esquemática da microcavidade estudada. Sua construção baseia-se em uma rede hexagonal de colunas de ar gravadas em uma membrana semicondutora do tipo *air-bridge*, como apresentado na seção 2.2.3.

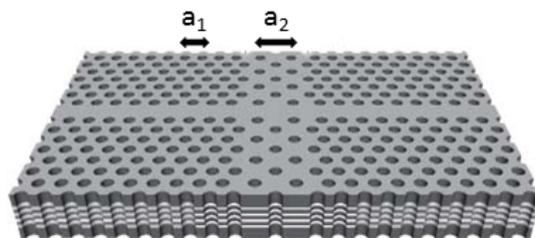


Figura 2.10: Representação esquemática da microcavidade de heteroestrutura dupla baseada em um cristal fotônico bidimensional de rede hexagonal de colunas de ar, com parâmetro de rede  $a_1$ . Uma quebra de simetria ocorre na direção horizontal, ao modificarmos o parâmetro de rede das três colunas centrais ( $a_2$ ). A estrutura inclui ainda um guia de onda, formado pela linha sem colunas de ar, na direção horizontal.

Podemos notar uma guia de onda na direção horizontal, que representa uma quebra de simetria da rede hexagonal na direção vertical. A presença da guia de onda é determinada ao deixarmos de gravar os padrões de colunas de ar na linha central da rede. Uma segunda quebra de simetria é observada na direção horizontal, ao modificarmos o parâmetro de rede nas três colunas centrais. Na Figura 2.10,  $a_1$  representa o parâmetro de rede da heteroestrutura e  $a_2$

representa o parâmetro de rede modificado na região central, tal que  $a_2 > a_1$ .

### 2.3.3 Simulações computacionais

Os parâmetros estruturais da amostra real a ser fabricada são escolhidos com base em simulações computacionais. Na heteroestrutura DH,  $a_1$  e  $a_2$  são definidos como na seção anterior. A grandeza  $w$ , como ilustrado na Figura 2.11, é a largura do guia-de-onda.

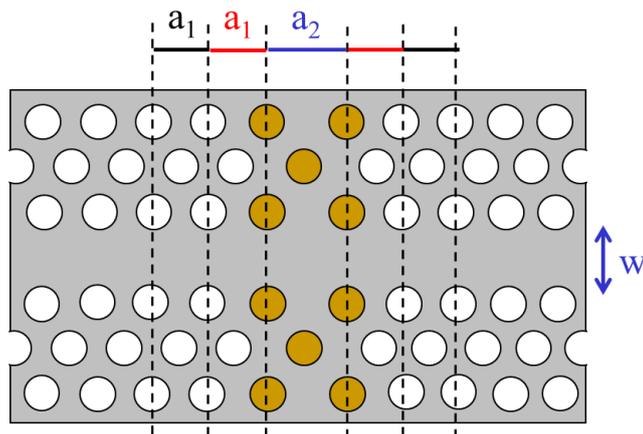


Figura 2.11: Parâmetros estruturais de uma microcavidade baseada em um cristal fotônico bidimensional com uma estrutura DH formada por colunas de ar em uma membrana de nitreto de silício.

Para maximizar o fator de qualidade da heteroestrutura foi escolhida a guia de onda W098, que relaciona diretamente o parâmetro de rede principal da rede hexagonal com a largura do guia de onda:

$$w = 0,98w_0 \quad ; \quad w_0 = a_1\sqrt{3} \quad (2.14)$$

A equação 2.14 representa um guia de onda determinado pela ausência de uma das linhas horizontais na rede de colunas de ar. As duas linhas adjacentes são fabricadas um pouco mais próximas uma da outra, tornando o defeito na direção vertical menos abrupto, o que contribui para um maior confinamento da luz e, conseqüentemente, um maior valor de  $Q$ .

Para que a heteroestrutura tivesse modos eletromagnéticos confinados na região vermelha do espectro visível foram escolhidos os parâmetros  $a_1 = 250 \text{ nm}$  e  $a_2 = 260 \text{ nm}$ . As simulações foram feitas através do método de expansão em modos guiados (GME - *Guided Mode Expansion*) [25], considerando-se uma espessura de 190 nm para a membrana. A relação entre o raio das colunas de ar e os parâmetros de rede adotados era  $r = 0,26a$ . Essa relação, ao mesmo tempo

que otimiza o fator de qualidade da microcavidade, sugere uma amostra real com boa rigidez estrutural.

A Figura 2.12 mostra o resultado de simulações computacionais via GME realizadas com os parâmetros estruturais descritos no parágrafo acima. A estrutura de bandas reduzida, calculada para  $a_1=a_2=250$  nm, ou seja, para a heteroestrutura com guia de onda, mas sem a microcavidade, é mostrada na Figura 2.12(a). Pode ser observado um *gap* fotônico entre 625,0 e 627,7 nm.

Quando o parâmetro  $a_2$  é modificado em relação a  $a_1$ , definimos a microcavidade DH. Uma nova simulação foi realizada para  $a_2=255$  nm. A estrutura de bandas reduzida após a inserção da microcavidade é mostrada na Figura 2.12(b). Vemos uma linha horizontal em um comprimento de onda igual a 626 nm, que caracteriza um estado permitido para a luz **dentro** do *gap* fotônico. Ou seja, trata-se um modo eletromagnético confinado dentro da microcavidade. Dessa forma, passamos a saber em qual região do espectro deveríamos obter um pico de emissão ao iluminarmos uma amostra real após a sua fabricação.

O fator de qualidade teórico também foi calculado via GME. O valor encontrado para os parâmetros estruturais mencionados acima foi  $Q = 200.000$ .

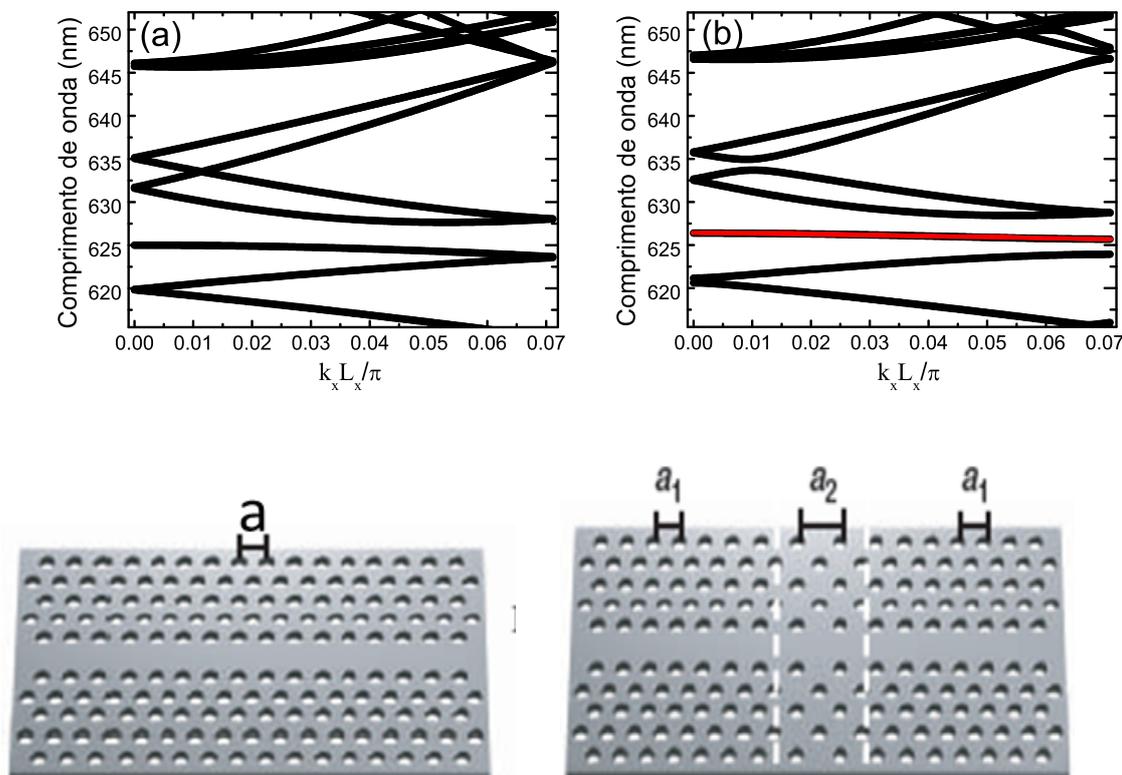


Figura 2.12: (a): Estrutura de bandas reduzida para uma rede hexagonal contendo um guia de ondas transversal. (b): Quando a microcavidade é inserida, um estado localizado pode ser observado para um comprimento de onda igual a 626 nm (em vermelho).

### 2.3.4 Amostra real

A amostra real foi fabricada a partir de uma parceria entre o CNR-NANO (*Istituto Nanoscienze - Consiglio Nazionale Delle Ricerche*) e o CBN-IIT (Center for Biomolecular Nanotechnologies - Istituto Italiano di Tecnologia), ambos em Lecce, na Itália, onde foi realizado o período Sanduíche deste doutorado.

Primeiramente, uma camada de 190 nm de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foi crescida epitaxialmente sobre substrato de silício (Si) por PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Em seguida, foi depositada uma camada de 400 nm do resiste positivo ZEP-520A (Zeon Chemicals LP). Através de litografia de feixe de elétrons (EBL - *Electron Beam Lithography*), o fotoresiste foi sensibilizado de acordo com o padrão a ser gravado, cristais fotônicos bidimensionais de 10  $\mu\text{m}$  de comprimento por 7,0  $\mu\text{m}$  contendo a heteroestrutura DH. A tensão de aceleração e a corrente do feixe de elétrons foram de 30 kV e de 29 pA, respectivamente. O sistema de litografia utilizado foi o **Raith 150 Ebeam Writer** à temperatura ambiente.

A gravação das colunas de ar na camada de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foi feita através de ICP-RIE (*Inductive Coupled Plasma-Reactive Ion Etching*), um processo de *dry etching* realizado depois que a máscara formada pelo resiste ZEP-520A foi revelada, expondo parte do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a uma mistura de gases  $\text{H}_2/\text{CF}_4$ . Em seguida, parte do substrato de silício imediatamente abaixo de cada membrana foi removido por *wet etching*. A amostra foi deixada em uma solução de hidróxido de tetrametil amônio (TMAH - *TetraMethyl-Ammonium Hydroxide*) por 10 minutos à uma temperatura de 75°C.

O resultado é mostrado na Figura 2.13. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM - Scanning Electron Microscopy) foram utilizadas para observar o resultado final do processo de litografia e para medições dos parâmetros estruturais reais.

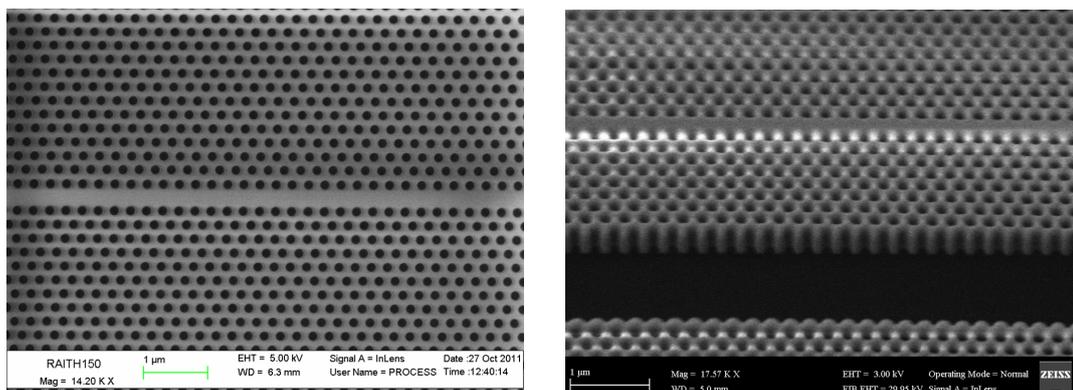


Figura 2.13: Imagens de SEM da amostra real. Foi fabricado um cristal fotônico bidimensional contendo uma microcavidade DH. **(a)**: Vista frontal da heteroestrutura. **(b)**: Corte transversal em uma das membranas, destacando a espessura da camada de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Após uma análise cuidadosa das imagens de SEM foi feita uma comparação entre os parâmetros estruturais nominais e os parâmetros estruturais da amostra real. Houve uma diferença em relação aos parâmetros estabelecidos através das simulações apenas no parâmetro de rede  $a_2$ . Foi observada uma diferença de 5,0 nm em relação ao valor nominal do parâmetro de rede da faixa central da heteroestrutura. Enquanto o valor nominal, tal como inserido como parâmetro de entrada no equipamento de EBL durante o processo de fabricação, era de 255 nm, o valor observado após a fabricação foi de 260 nm.

Uma nova simulação foi realizada via GME utilizando-se  $a_2=260$  nm. Nesse caso, a estrutura de bandas sofreu pequenas alterações quando comparada com a da Figura 2.12(b). O modo eletromagnético confinado foi alterado de 626 nm para 623 nm. Além disso, o fator de qualidade sofreu uma queda de 200.000 para 45.000, uma vez que os parâmetros estruturais nominais foram determinados de forma a maximizar o valor de  $Q$ .

Em seguida, foram feitas medidas de fotoluminescência para caracterizar a resposta óptica das membranas (o *setup* experimental utilizado para essas medidas será apresentado com detalhes no próximo capítulo). A Figura 2.14 mostra o espectro de fotoluminescência das membranas quando iluminadas por um diodo-laser de comprimento de onda igual a 405 nm (linha preta). O *spot* do laser foi posicionado no centro geométrico de cada membrana, ou seja, exatamente sobre a microcavidade. Ao mesmo tempo, é feito um comparativo com o sinal óptico obtido iluminando-se a camada de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  em uma região afastada de onde foram construídas as membranas (linha vermelha).

A intensidade da luz emitida pela região das membranas é, para a maior parte dos compri-

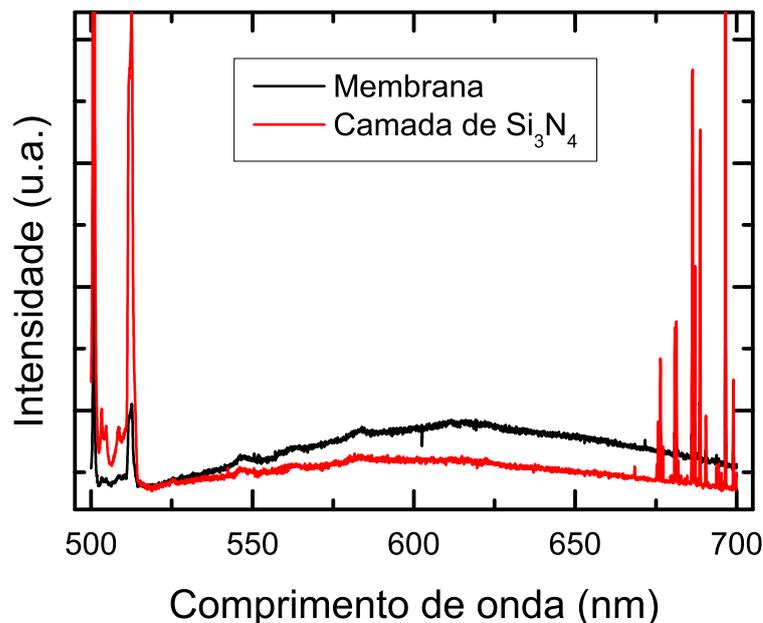


Figura 2.14: Espectros típicos de fotoluminescência das membranas de cristal fotônico contendo uma cavidade DH (em preto) e da camada de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  em uma região afastada das membranas (em vermelho).

mentos de onda observado, maior do que a luz emitida pela camada de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  lisa, assim como reportado por Lo Savio *et al.* em 2011 [26]. Esse efeito ocorre principalmente devido ao fato de que os processos químicos utilizados na fabricação da membrana de cristal fotônico induzem centros emissores nas paredes da membrana, aumentando a intensidade da luz coletada.

### 2.3.5 Emissores de Luz - Nanocristais Coloidais

Apesar de observarmos que a amostra, como um todo, apresenta uma luminescência intrínseca, esta não é suficientemente intensa para alimentar os modos confinados da microcavidade. Fez-se necessária a adição de emissores de luz após o processo de fabricação das heteroestruturas ter sido completado. Nessas circunstâncias, os nanocristais coloidais foram escolhidos para atuarem como emissores de luz durante a caracterização óptica das microcavidades semicondutoras estudadas nesta tese.

A densidade de estados dessas nanopartículas é discreta, similar à de um QD crescido por epitaxia. Por esse fato também são chamados de pontos quânticos coloidais. O motivo principal da escolha está relacionado com a faixa do espectro eletromagnético onde essas nanopartículas emitem luz, que deve coincidir com a região do espectro em que estão localizados os modos confinados da microcavidade, e com a sua facilidade de fabricação e deposição sobre as amostras. Suas principais características serão discutidas no Capítulo 3.

---

# Caracterização de microcavidades semicondutoras através de nanocristais coloidais

---

Nanocristais coloidais de CdSe/CdS e CdTe/CdS são capazes de emitir luz em uma faixa de comprimentos de onda que pode variar entre 500 nm e 700 nm, uma vez iluminados por um laser cujo comprimento de onda esteja em uma faixa em que a absorção de energia por esses nanocristais seja alta. Trata-se de uma faixa de comprimentos de onda na parte visível do espectro eletromagnético. Essa região do espectro corresponde à mesma região em que se localizam os modos eletromagnéticos das microcavidades DH construídas em nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), discutidas no capítulo 2. Esses modos possuem altos valores de  $Q$  [23], quando acoplados a uma fonte de luz adequada. Neste capítulo serão discutidas as principais propriedades ópticas dos nanocristais coloidais e sua utilização como fontes de luz quando depositados sobre membranas contendo microcavidades semicondutoras baseadas em cristais fotônicos.

## 3.1 Nanocristais coloidais: propriedades gerais e principais aplicações

Nanocristais coloidais são nanopartículas semicondutoras que se comportam como pontos quânticos (QDs - *Quantum Dots*), por apresentarem densidade de estados discreta. Nas duas últimas décadas, se tornaram uma ferramenta importante para o desenvolvimento de algumas técnicas de imageamento em sistemas biológicos [27]. Outras aplicações que se beneficiam de seu baixo custo de produção e sua capacidade de interação com sistemas de estado sólido incluem o uso de pontos quânticos coloidais como alternativas aos polímeros semicondutores em diodos

emissores de luz [28], lasers [29] e células solares [30]. Seu uso como fonte de luz em dispositivos semicondutores é mais recente e para aplicações dessa natureza os nanocristais coloidais baseados em telureto de cádmio (CdTe) foram um dos primeiros compostos a serem usados como emissores de luz eficientes, sobretudo na caracterização de microcavidades semicondutoras baseadas em cristais fotônicos [31,32]. O termo coloidal deriva do fato de que uma solução contendo partículas de tamanho entre 1,0 e 1000 nm de diâmetro dispersas uniformemente são chamadas **colóides** [33].

A síntese dessas nanopartículas consiste tipicamente de três componentes: precursores, surfactantes orgânicos e solventes, sendo que em alguns casos o próprio surfactante atua como solvente. Sob temperaturas suficientemente altas, os precursores se transformam em espécies atômicas ou moleculares (monômeros), que por sua vez formam os nanocristais, cujo crescimento subsequente depende da presença de moléculas surfactantes. A formação dos nanocristais se dá a partir da nucleação de uma “semente” (pontos de nucleação) constituída por monômeros supersaturados. O surfactante, que mantém os nanocristais dispersos uniformemente pela solução, são escolhidos baseados em sua afinidade em aderir ao nanocristal em crescimento [34].

Um solvente orgânico pode atuar também como surfactante. De fato, os nanocristais de CdSe/CdS utilizados em alguns dos trabalhos que serão apresentados ainda neste capítulo, foram sintetizados em tolueno. Solventes orgânicos em geral, são boas matrizes para a síntese de nanocristais semicondutores. No entanto, nanocristais coloidais dissolvidos em solventes orgânicos são extremamente tóxicos, o que limita sua aplicação em sistemas biológicos, e têm um custo de fabricação elevado. Dessa forma, foram desenvolvidos métodos de síntese baseados em solução aquosa [35,36]. Mais baratos e menos tóxicos, os nanocristais coloidais em matriz aquosa requerem um processo de síntese mais complexo e minucioso para que seja obtida homogeneidade de tamanhos e formas. Além disso, são mais instáveis e possuem menor eficiência de emissão.

Nanocristais coloidais de CdTe/CdS, em solução aquosa, também foram utilizados no desenvolvimento de alguns experimentos que serão apresentados mais adiante. A seguir, serão exibidas as principais características das amostras estudadas e como elas foram aplicadas na caracterização de microcavidades semicondutoras baseadas em cristais fotônicos.

## 3.2 Solventes orgânicos e nanocristais de CdSe/CdS

### 3.2.1 Processo de síntese

O processo de síntese desses nanocristais consiste na formação de pontos de nucleação de seleneto de cádmio (CdSe) de formato esférico e no posterior crescimento de uma camada fina de sulfeto de cádmio (CdS). Os nanocristais que são obtidos dessa forma tem, em geral, formato cilíndrico e por esse motivo são comumente chamados *nanorods* (nano bastões).

Os pontos de nucleação de CdSe são sintetizados utilizando-se como precursores o óxido de cádmio (CdO), decomposto na presença de uma mistura de óxido de trioctil fosfina (TOPO - *trioctylphosphine oxide*), ácido hexilfosfônico (HPA - *hexylphosphonic acid*) e ácido octadecilfosfônico (ODA - *octadecylphosphonic acid*). A concentração e a proporção de cada um dos precursores, bem como uma explicação mais detalhada do processo de síntese podem ser encontradas na referência [37].

A solução resultante é aquecida entre 350 e 380°C, dependendo dos parâmetros estruturais desejados, sob atmosfera de nitrogênio. Uma solução contendo enxofre dissolvido em trioctil fosfina (TOP - *trioctylphosphine*) deve ser preparada separadamente. As “sementes” de CdSe solubilizadas em TOP são adicionadas a essa solução, que por sua vez é injetada no frasco principal. Imediatamente após a injeção, uma camada cilíndrica de CdS começa a se formar, preferencialmente em torno dos aglomerados de CdSe, ao invés de formarem pontos de nucleação separados, devido ao fato de que a energia de ativação para a nucleação heterogênea é menor que para a nucleação homogênea. O tempo de crescimento dos nanocristais é de 6 a 8 minutos, também dependendo dos parâmetros estruturais desejados. Após esse intervalo o aquecimento é interrompido e a solução é deixada retornar à temperatura ambiente.

Ao final da síntese, a solução é diluída para que sejam feitas medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM - *Transmission Electron Microscopy*), para caracterizar a morfologia dos nanocristais sintetizados. Um exemplo de TEM em nanocristais coloidais de CdSe/CdS é mostrado na Figura 3.1.

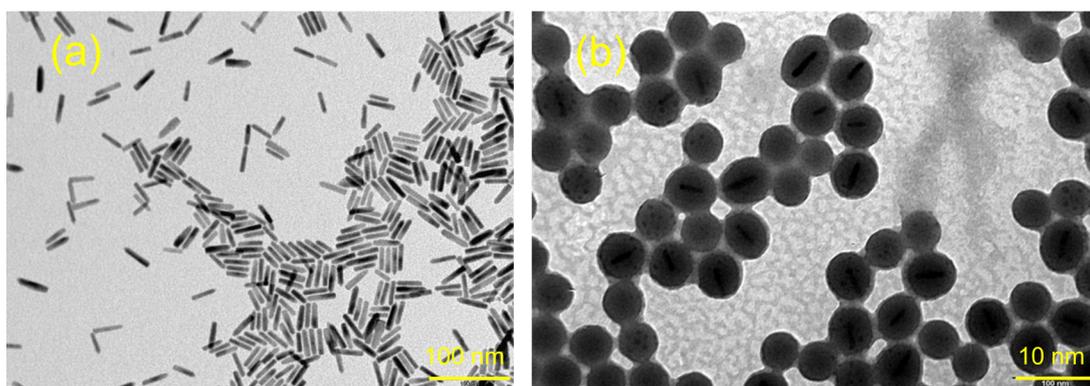


Figura 3.1: Imagens geradas por microscopia eletrônica de transmissão para caracterizar a morfologia de uma solução de nanocristais de CdSe/CdS ao final de um processo de síntese. Os *nanorods* mostrados nas figuras acima possuem aproximadamente 20 nm de comprimento (a) e 5,0 nm de diâmetro (b). Figura retirada da referência [37].

A morfologia dos nanocristais depende diretamente de parâmetros relacionados ao processo de síntese e pode ser controlada com relativa facilidade. A Tabela 3.1 ilustra como o comprimento e o diâmetro dos nanocristais varia quando parâmetros como a concentração de precursores ou as temperaturas a que as soluções são submetidas durante a síntese são modificados.

Tabela 3.1: Morfologia dos *nanorods* de CdSe/CdS em função da concentração de precursores e de parâmetros da síntese.

Amostra	01	02	03	04	05
Comprimento (nm)	$19 \pm 1$	$32 \pm 2$	$44 \pm 3$	$66 \pm 7$	$130 \pm 10$
Diâmetro (nm)	$5,0 \pm 0,5$	$4,8 \pm 0,5$	$4,3 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,7$	$3,8 \pm 0,3$
TOPO (g)	3	3	3	3	3
ODPA (g)	0,290	0,290	0,290	0,290	0,290
HPA (g)	0,080	0,080	0,080	0,080	0,080
CdO (g)	0,060	0,086	0,060	0,090	0,093
S + TOP (g)	$0,070 \pm 1,5$	$0,120 \pm 1,5$	$0,200 \pm 2,3$	$0,120 \pm 1,5$	$0,120 \pm 1,5$
Diâmetro do núcleo (nm)	3,3	2,7	3,6	3,0	2,3
Temperatura de injeção (°C)	380	350	350	350	350
Tempo de crescimento (min)	8	6	8	8	8

Esses resultados pertencem ao grupo do pesquisador Luigi Carbone, do National Nanotechnology Laboratory de Lecce, na Itália, onde foi realizado o período Sanduíche deste doutorado. O grupo forneceu as amostras de *nanorods* de CdSe/CdS utilizadas como fontes de luz em alguns

experimentos que serão mostrados nesta tese.

### 3.2.2 Espectros de absorbância e de fotoluminescência

Para caracterizar microcavidades semicondutoras baseadas em cristais fotônicos fabricados em substrato de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foram usados conjuntos de nanocristais coloidais de CdSe/CdS com espectro de emissão centrado em torno de 620 nm. Para isso, as dimensões das nanoestruturas e os parâmetros utilizados durante seu processo de síntese devem corresponder àqueles mostrados na primeira coluna da Tabela 3.1 (Amostra 01). Os espectros de absorbância e fotoluminescência são mostrados na Figura 3.2.

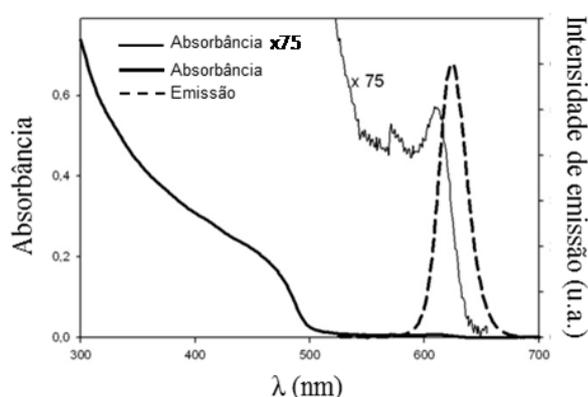


Figura 3.2: Absorbância e fotoluminescência dos ensemble de nanocristais coloidais de CdSe/CdS utilizados em experimentos em que essas nanopartículas são utilizadas como fontes de luz.

A emissão do conjunto é máxima para o comprimento de onda igual a 624 nm e tem intensidade considerável em uma região do espectro que compreende os comprimentos de onda entre 610 e 640 nm, sendo uma fonte de luz adequada para caracterizar as microcavidades semicondutoras estudadas. A absorção de energia pelas nanoestruturas é máxima na região do ultra-violeta ( $\lambda < 300$  nm), sendo portanto aconselhável a utilização de laser que atue nessa faixa de comprimentos de onda para excitar os nanocristais.

### 3.2.3 Alinhamento de bandas

A estrutura de bandas de qualquer heteroestrutura depende da espessura de cada camada que a compõe e do *band offset* do sistema, ou seja, a diferença em energia entre as bandas de valência e de condução de cada camada. Para os nanocristais coloidais de CdSe/CdS a diferença em energia entre as bandas de valência do CdSe e do CdS é relativamente grande, de tal forma

que um éxciton formado a partir da absorção de energia por parte dessas nanoestruturas teria o buraco localizado no núcleo de CdSe. Por outro lado, o *offset* da banda de condução é pequeno em uma estrutura tipo *bulk*, o que faz com que o elétron tenha uma certa probabilidade de estar localizado na casca cilíndrica de CdS, para o caso do nanocristal. Na teoria, o alinhamento de bandas de um *nanorod* de CdSe/CdS poderia ser do tipo-I ou do tipo-II, dependendo do tamanho do núcleo de CdSe [38].

A necessidade de se determinar a estrutura de bandas como parte da caracterização dessas nanopartículas deu origem a inúmeros trabalhos teóricos e experimentais [39–41]. A Figura 3.3 ilustra a estrutura de bandas dos *nanorods* de CdSe/CdS de acordo com o que foi observado em pesquisas recentes.

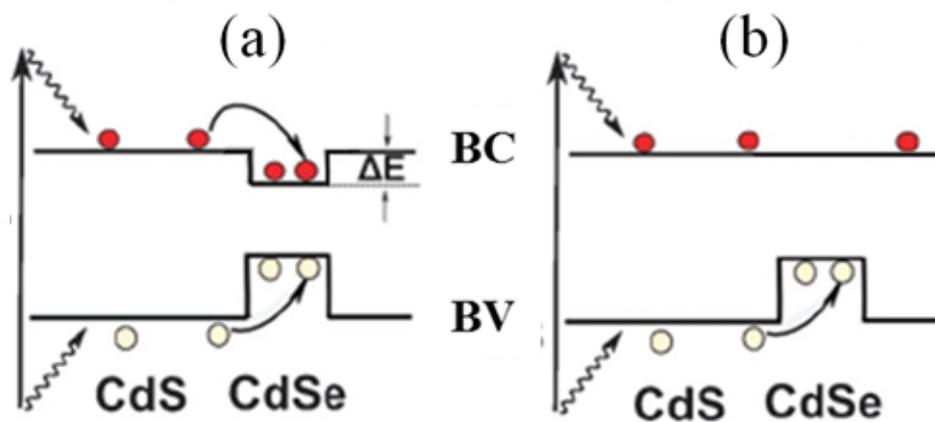


Figura 3.3: Dependendo do tamanho do núcleo de CdSe o alinhamento de bandas dos *nanorods* de CdSe/CdS pode ser do tipo-I (a) ou quase do tipo-II (b). A função de onda pode ficar confinada no núcleo do QD (tipo I) ou fica dividida entre o núcleo e a casca do nanocristal (quase tipo-II). O par elétron-buraco formado em uma excitação é representado por círculos vermelhos (elétrons) e brancos (buraco). Figura adaptada da referência [42].

Dependendo do tamanho do núcleo de CdSe o alinhamento pode ser do tipo-I ou ser quase-tipo-II, ou seja, a função de onda do elétron se divide entre o núcleo de CdSe e a casca de CdS. Segundo Sitt *et al.* [43] o alinhamento tipo-I ocorre para diâmetros do núcleo de CdSe maiores do que 2,8 nm e o alinhamento quase-tipo-II ocorre para diâmetros menores do que esse valor crítico. A Figura 3.4 mostra a distribuição da função de onda de um elétron confinado no QD em cada caso.

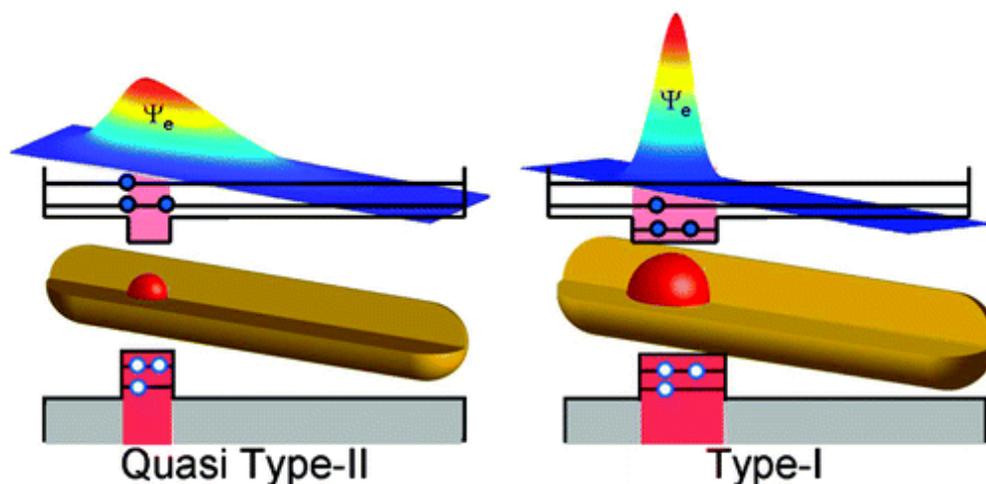


Figura 3.4: Distribuição espacial da função de onda do elétron confinado em um nanocristal de CdSe/CdS de acordo com cada possibilidade para os alinhamento de bandas. O alinhamento quase tipo-II é mostrado na figura à esquerda e o alinhamento tipo-I à direita, de acordo com os cálculos teóricos realizados por Sitt *et al.* Nas figuras, o núcleo de CdSe é representado por uma esfera vermelha e casca de CdS por um cilindro amarelo. A estrutura de bandas e a distribuição da função de onda são plotadas na figura de acordo com a espessura do núcleo, que determina o tipo de alinhamento.

Quando o alinhamento é do tipo I existe um confinamento maior do elétron dentro do nanocristal, evidenciado na Figura 3.4 por uma função de onda bastante localizada no núcleo de CdSe. A probabilidade de recombinação não-radiativa do éxciton é menor, o que torna a eficiência de emissão da nanopartícula maior. Quando o alinhamento é do tipo-II existe uma separação de carga, ou seja, elétron e buraco ficam mais separados espacialmente, o que torna a energia de emissão menor, deslocando o comprimento de onda de emissão para o vermelho (*redshift*). Vemos na Figura 3.4 uma função de onda mais delocalizada para esse caso, mostrando uma boa probabilidade que o elétron não esteja confinado apenas no núcleo, podendo se localizar na casca de CdS. Nanopartículas com estrutura de bandas do tipo-II possuem menor eficiência de emissão, mas são adequadas para dispositivos que funcionem baseados na sintonia do comprimento de onda de emissão. Uma discussão sobre a sintonia do comprimento de onda de emissão em nanocristais coloidais com alinhamento de bandas do tipo-II é apresentada no Capítulo 5 desta tese.

### 3.3 Solução aquosa e nanocristais de CdTe/CdS

#### 3.3.1 Processo de síntese

Os nanocristais de CdTe/CdS utilizados nessa pesquisa foram fornecidos pelo Grupo de Nanotecnologia Biomédica (NanoBio) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) chefiado pelas professoras Beate S. Santos e Adriana Fontes. A síntese foi desenvolvida pelo próprio grupo [35] e depois otimizada de forma a torná-la mais estável, uma vez que o CdTe é insolúvel em água [44].

A solução dessas nanopartículas foi preparada a partir da adição de  $\text{Te}^{2-}$  (proveniente do telúrio metálico a  $10^{-4}$  mol) a uma solução de perclorato de cádmio -  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  (0,01 M) com o agente estabilizante, o ácido 3-mercaptopuccínico (MSA - *Mercaptosuccinic Acid*), em  $\text{pH} > 10$ . O telúrio metálico foi reduzido pela ação de um agente redutor, o boridreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ), numa razão molar de 1:30 (Te: $\text{NaBH}_4$ ) em  $\text{pH}$  alcalino com adição de  $\text{NaOH}$  (2M) e sob atmosfera inerte de nitrogênio. A suspensão foi mantida em agitação constante por 8 horas sob atmosfera inerte de nitrogênio e a uma temperatura média de  $90^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$  [45, 46]. A Figura 3.5 mostra uma representação esquemática de um nanocristal de CdTe/CdS (a) e uma medida de TEM, realizada logo após a síntese, em uma solução diluída (b).

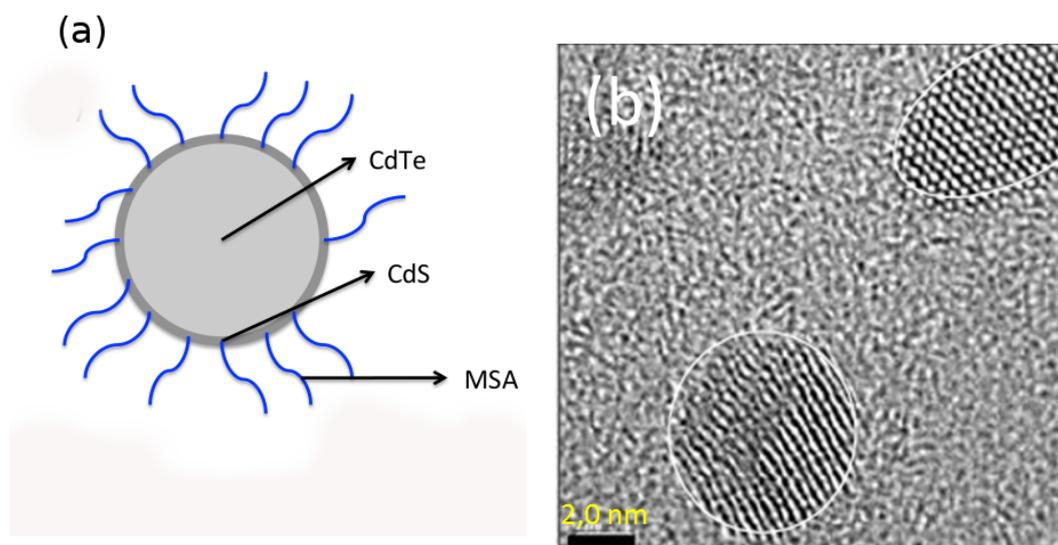


Figura 3.5: **(a)**: Representação esquemática de um nanocristal coloidal de CdTe com uma casca de CdS estabilizado por MSA. **(b)**: Medida de microscopia eletrônica de transmissão realizada na amostra logo após a síntese.

Parte dos processos de síntese e manipulação dos nanocristais de CdTe/CdS necessários em

medidas que serão mostradas nas seções subsequentes e no Capítulo 5 foram feitos pelos pós-doutorandos Claudilene Ribeiro Chaves (DPF-UFMG) e Paulo Euzébio Cabral Filho (NanoBio-UFPE).

### 3.3.2 Espectros de absorvância e de fotoluminescência

Além da medida de TEM, que destaca a morfologia da nanopartícula, espectros de absorvância e de fotoluminescência foram coletados imediatamente após a síntese para a caracterização das amostras em suspensão. Na parte final do processo de síntese descrito na seção anterior a solução de nanocristais é mantida em agitação constante à temperatura de 90 °C em atmosfera inerte de nitrogênio. O tempo de duração desse procedimento determina a espessura da camada de CdS que será formada ao redor do núcleo de CdTe.

Nos experimentos que serão discutidos posteriormente foram usadas duas soluções de nanocristais coloidais diferentes. Uma das amostras foi mantida em atmosfera controlada por 5 horas (para referências futuras essa amostra será denominada MSA-5). A outra foi mantida nessas condições por 8 horas (MSA-8). A Figura 3.6 mostra seus respectivos espectros de absorvância e de emissão.

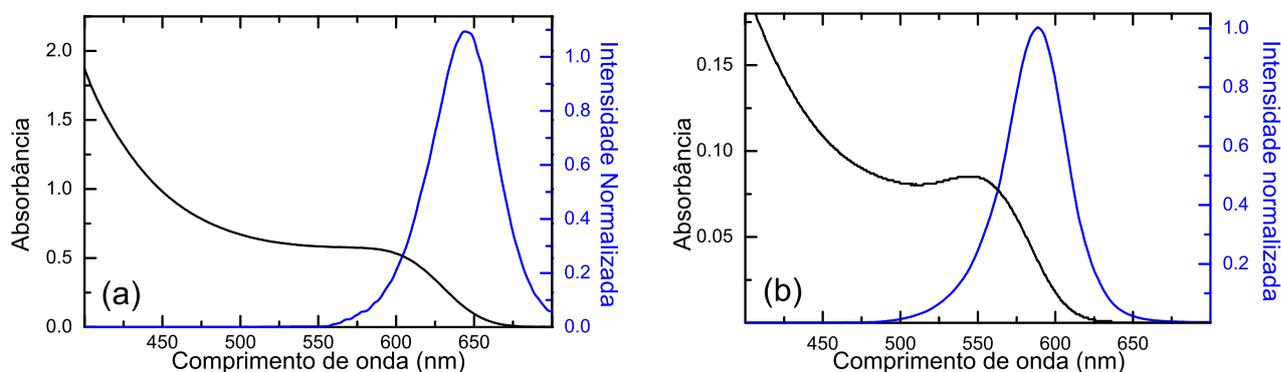


Figura 3.6: Espectros de absorvância (linha preta) e intensidade de emissão (linha azul) para duas soluções diferentes de nanocristais coloidais de CdTe/CdS. **(a)**: Solução mantida sob agitação constante em atmosfera controlada por 8 horas. **(b)**: Solução mantida nas mesmas condições por 5 horas. Medidas realizadas no Nanobio (UFPE).

A solução de nanocristais cujos espectros de absorvância e fotoluminescência são mostrados na Figura 3.6a exibe um primeiro pico de absorção por volta de 580 nm. Segundo o método de Dagtepe *et al.* [47] o tamanho dos nanocristais foi estimado em 3.5 nm de diâmetro médio, o que concorda com a imagem obtida por TEM da Figura 3.5b. Usando o coeficiente de extinção molar proposto por Yu *et al.* [48] e as equações de Lambert-Beer, tomando como referência o

primeiro pico de absorção, a concentração da solução foi estimada em aproximadamente  $4,0 \mu\text{M}$ .

Seguindo o mesmo procedimento para o espectro de absorbância mostrado na Figura 3.6b, o comprimento de onda do primeiro pico de absorção é  $547 \text{ nm}$  e as estimativas de diâmetro médio e concentração dos nanocristais são de  $3,0 \text{ nm}$  e  $4,8 \mu\text{M}$ , respectivamente.

A emissão dos nanocristais, como pode ser observado no espectro de fotoluminescência (curva em azul) da Figura 3.6 tem seu espectro de emissão centrado em um comprimento de onda próximo a  $647 \text{ nm}$  para a solução MSA-8 e de  $623 \text{ nm}$  para a solução MSA-5. As soluções concentradas foram colocadas sob a iluminação de uma lâmpada ultra-violeta. Como a faixa de emissão desses nanocristais corresponde a comprimentos de onda da luz visível é possível ver claramente a cor da luz emitida por cada uma, como mostrado na Figura 3.7.

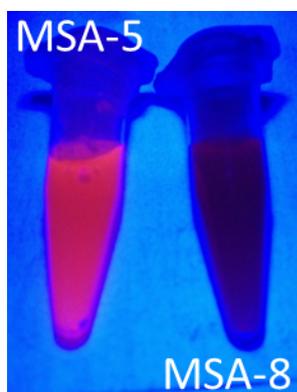


Figura 3.7: Nanocristais coloidais de CdTe/CdS dispersos em suspensão e iluminados com uma lâmpada ultra-violeta.

Essas duas soluções definem duas janelas de comprimentos de onda diferentes e, visando sua utilização como emissores de luz para a caracterização de microcavidades DH, cobrem uma faixa extensa de comprimentos de ondas onde podem estar localizados os modos eletromagnéticos dessas microcavidades.

### 3.3.3 Medidas de XPS

Diferentemente do que ocorre para os nanocristais de CdSe/CdS, em que a geometria da nanopartícula favorece a caracterização de sua morfologia via microscopia eletrônica de transmissão, podemos observar na Figura 3.5(b), que para os nanocristais de CdTe/CdS, as medidas de TEM não são suficientes para distinguir as camadas mais externas da nanopartícula. De fato, em alguns trabalhos encontrados na literatura seus autores preferem omitir a presença da camada externa do nanocristal devido à dificuldade de comprovar a sua existência [45]. Para obtermos mais informações sobre a camada de CdS foram feitas medidas de XPS (*X-ray Photoelectric Spectroscopy*).

XPS é uma técnica de espectroscopia que se baseia na incidência de um feixe de raios-X sobre a amostra a ser analisada ao mesmo tempo em que são coletadas informações sobre a energia cinética e sobre o número de elétrons que escapam da amostra irradiada. A técnica permite que uma região de 10 nm de profundidade da amostra seja caracterizada, ou seja, é uma técnica de análise de superfícies, já que os elétrons foto-ejetados provêm de uma região de no máximo 10 nm abaixo da superfície da amostra. A Figura 3.8 representa esquematicamente o equipamento utilizado em medidas desse tipo.

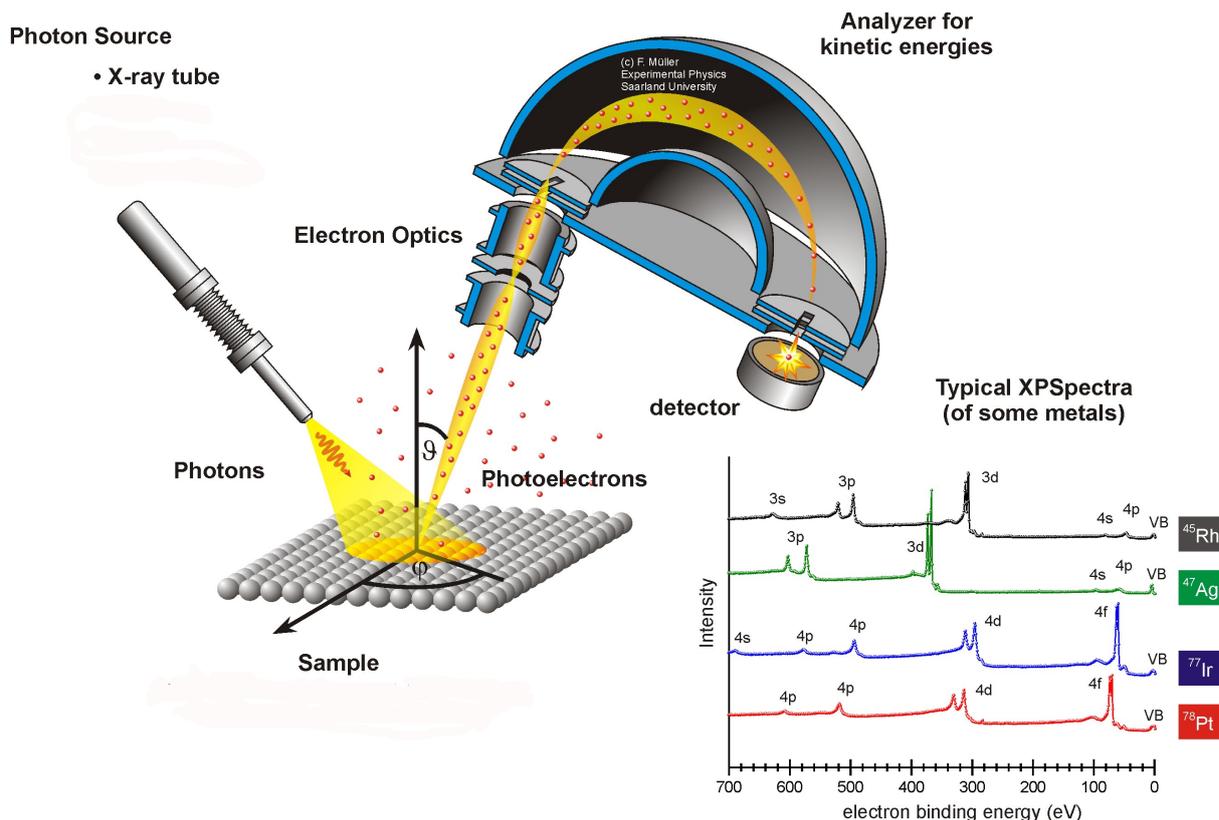


Figura 3.8: Representação esquemática da montagem experimental utilizada em medidas de XPS. Espectros típicos de alguns materiais são mostrados em conjunto. Figura retirada da referência [49].

Em uma atmosfera de ultra-alto vácuo, um feixe de raios-X é incidido sobre a amostra a ser analisada. Quando a energia associada aos fótons do feixe de raios-x é maior do que a energia de ligação de um elétron a seu respectivo núcleo atômico, esse elétron é arrancado do material e adquire uma energia cinética que corresponde à diferença entre a energia do feixe e a energia de ligação do elétron ao átomo. Elétrons que chegam ao detector com maior (menor) energia cinética, possuem menor (maior) energia de ligação ao núcleo e portanto pertencem a camadas atômicas mais externas (internas).

Um campo magnético perpendicular ao plano de incidência do feixe de raios-x seleciona elétrons com uma energia cinética específica que são contados pelo detector. Os espectros mostrados na Figura 3.8 são formados variando-se o módulo do campo magnético de modo a realizar uma varredura por todos os valores possíveis de energia cinética.

As medidas de XPS que serão discutidas a seguir foram feitas no Laboratório de Espectroscopia Hiperfina (UFMG - Departamento de Física) sob a supervisão do professor Roberto Magalhães Paniago. Um volume de 1,0 mL da solução de nanocristais de CdTe/CdS, tal como descrita na seção 3.3.1, foi liofilizada antes de ser colocada no porta-amostras do equipamento de XPS. Os resultados são mostrados na Figura 3.9.

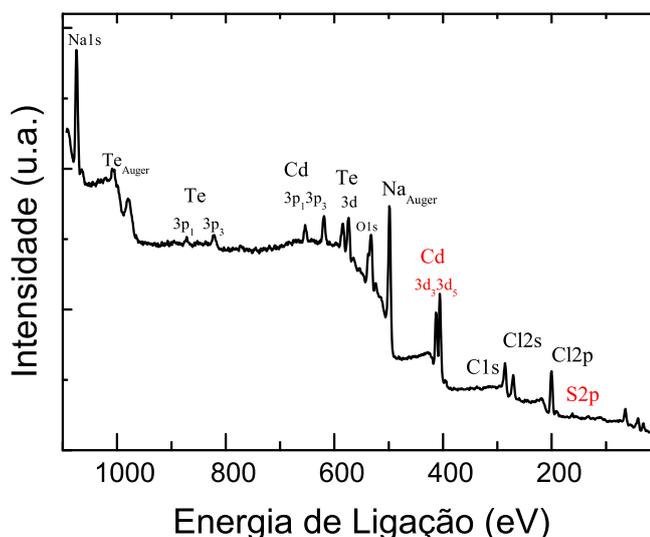


Figura 3.9: Espectro de XPS medido para uma amostra de nanocristais coloidais de CdTe/CdS sintetizados em solução aquosa.

Os picos observados na Figura 3.9 correspondem, com boa concordância, aos materiais utilizados durante o processo de síntese dos nanocristais. Para uma conclusão definitiva sobre a existência da camada de CdS foi necessário analisar os picos indicados em vermelho na figura, correspondentes aos orbitais  $3d$  do cádmio e  $2p$  do enxofre. A posição, em energia, de cada um dos picos pode se vista em maiores detalhes na Figura 3.10.

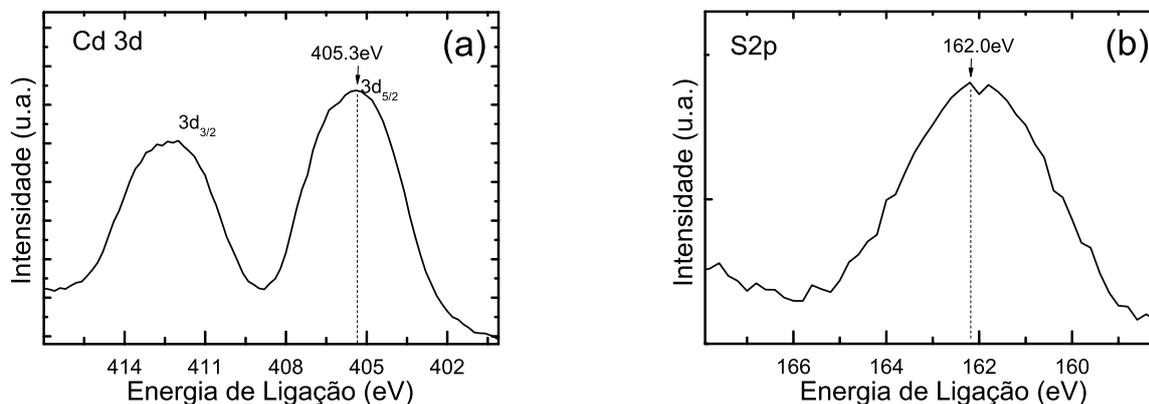


Figura 3.10: Ampliação dos picos indicados em vermelho na Figura 3.9 evidenciando os orbitais  $3d$  do cádmio (a) e  $2p$  do enxofre (b).

O pico que corresponde a 405,3 eV de energia é associado às ligações químicas entre o cádmio e o telúrio, formando o CdTe [50,51], enquanto o pico situado em 162,0 eV caracteriza a ligação química entre cádmio e enxofre [52–54], confirmando a formação do CdS nesse composto.

A espessura da camada de CdS pode ser estimada a partir da análise da sensibilidade de cada elemento à medida e da intensidade dos picos no espectro de XPS. O XPS é mais sensível ao cádmio e ao telúrio do que ao enxofre. Por isso, o cálculo das proporções entre os três elementos envolve a razão entre as intensidades das linhas do espectro, multiplicada pelo respectivo fator de sensibilidade de cada elemento [55]. As proporções entre os elementos químicos cádmio, telúrio e enxofre calculadas para os picos mostrados na Figura 3.10 são as seguintes ( $Xx\%$  representa o percentual de átomos do elemento químico  $Xx$  presente na amostra):

$$\frac{Te\%}{Cd\%} = 0,6 \pm 0,1 \quad ; \quad \frac{S\%}{Cd\%} = 0,5 \pm 0,1 \quad ; \quad \frac{S\%}{Te\%} = 0,8 \pm 0,1 \quad (3.1)$$

Sabendo que o livre caminho médio de um elétron dentro da amostra, antes de atingir o detector do equipamento de XPS, é de cerca de 10 ângstrons, ou seja, quatro ou cinco camadas atômicas, a resolução da medida de XPS é de aproximadamente dez camadas atômicas. À luz desse fato, as proporções indicadas na equação 3.1 indica a presença de duas ou três camadas atômicas de CdS sobre o CdTe, confirmando a existência da camada externa de CdS e determinando sua espessura com boa precisão.

### 3.3.4 Alinhamento de bandas

Uma heteroestrutura tipo *bulk* formada por CdTe e CdS tem alinhamento de bandas do tipo-I, como mostrado na Figura 3.11A. Dai *et al.* [36], utilizando um processo de síntese muito parecido com o que foi descrito na seção 3.3.1, mostraram que controlando-se a espessura da camada de CdS durante a síntese, os nanocristais coloidais de CdTe/CdS podem apresentar alinhamento tipo-I, para uma espessura da camada de CdS fina o suficiente (Figura 3.11B), ou alinhamento tipo-II a partir de uma espessura de cerca de 0,94 nm, ou 2,67 monocamadas de CdS, que corresponde a um espectro de emissão centrado em um comprimento de onda igual a 636 nm (Figura 3.11C).

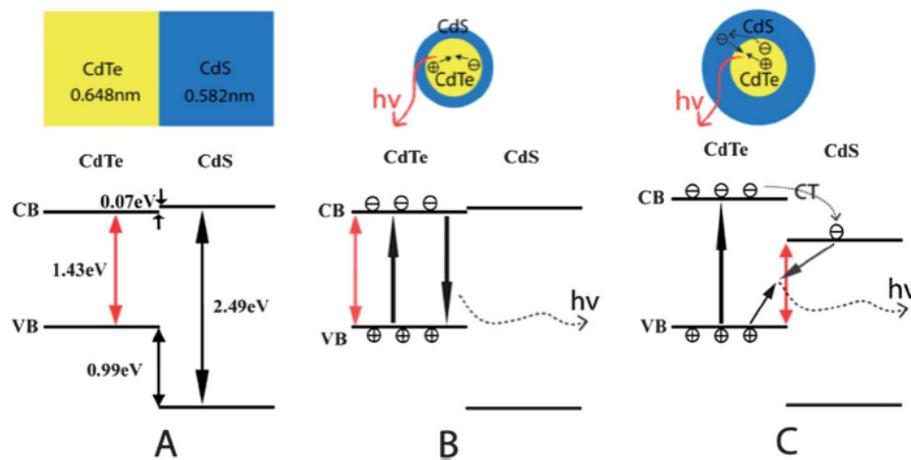


Figura 3.11: Alinhamento de bandas de uma heteroestrutura formada pelos semicondutores CdTe e CdS. **A:** O alinhamento tipo-I é observado para a *bulk*. **B:** Para os nanocristais coloidais o alinhamento de bandas permanece tipo-I se uma fina camada de CdS envolve o núcleo de CdTe. **C:** Se a camada de CdS for espessa o suficiente, a nanoestrutura passa a ter um alinhamento de bandas do tipo-II.

Como discutido na seção anterior, o espectro de emissão das soluções MSA-8 e MSA-5 são centrados em 647 nm e 623 nm, respectivamente. Os resultados obtidos por Dai *et al.*, indicam que a amostra MSA-5 teria um alinhamento tipo-I e que a amostra MSA-8 teria um alinhamento tipo-II. No entanto, como os processos de síntese diferem um pouco nas proporções ou nos tipos de agentes redutores e agentes estabilizantes utilizados, não se pode afirmar com segurança que os alinhamentos de bandas de energia nas amostras estudadas seja dessa forma, embora um resultado que será apresentado no Capítulo 5 corrobore essa hipótese.

## 3.4 Mapeamento das microcavidades por meio de nanocristais coloidais

A possibilidade de caracterização das propriedades ópticas de microcavidades semicondutoras dos mais diversos tipos utilizando-se nanocristais coloidais depositados na sua superfície ou mesmo em seu interior deu origem a importantes e recentes pesquisas na área [19, 56] e tem se tornado uma alternativa à caracterização de microcavidades baseadas em cristais fotônicos através de pontos quânticos auto-organizados crescidos por epitaxia durante o processo de fabricação da microcavidade.

### 3.4.1 CdSe/CdS

Os nanocristais coloidais de CdSe/CdS, cuja síntese foi descrita na seção 3.3.1, foram utilizados para determinar os modos eletromagnéticos da microcavidade de heteroestrutura dupla, descrita no capítulo 2. O procedimento experimental adotado para esse fim seguiu uma sequência de passos que será discutida nas próximas subseções. Os resultados que serão descritos nesta seção foram obtidos durante o período Sanduíche desse doutorado, no>NNL em Lecce (Itália) entre julho de 2011 e agosto de 2012 sob supervisão do pesquisador Dr. Daniele Sanvitto.

#### Caracterização prévia dos nanocristais e da microcavidade em separado

Antes de posicionar os nanocristais coloidais sobre a microcavidade foi necessário caracterizar cada uma das partes em separado. Foi montado um *setup* experimental para caracterização óptica através de medidas de micro-fotoluminescência ( $\mu$ -PL), como mostrado na Figura 3.12. Um diodo-laser ( $\lambda = 405$  nm) iluminava a amostra em questão através de uma objetiva de  $50\times$  e a luz emitida era coletada por um espectrômetro (iHR550 - Jobin-Yvon) e direcionada a uma EM-CCD (*Electron Multiplier-Charged Coupled Device*) da marca Hamamatsu. A amostra foi montada no interior de um criostato (Montana Instruments Cryostation), podendo ser resfriada até 10 K, se necessário.

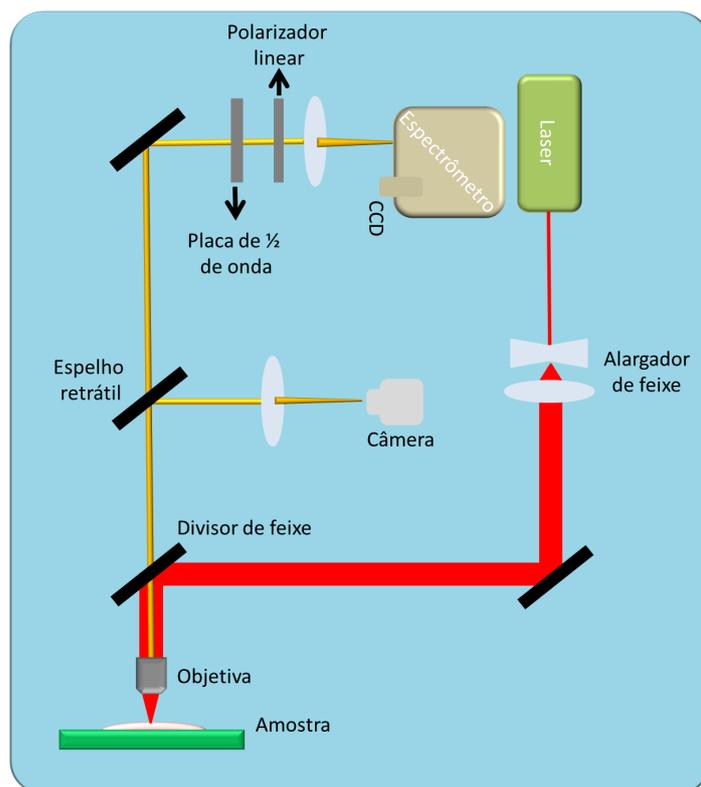


Figura 3.12: Montagem experimental utilizada na caracterização óptica, via micro-fotoluminescência, dos nanocristais coloidais de CdSe/CdS e da microcavidade de guia de onda dupla. O arranjo contendo o polarizador linear e a placa de meia-onda foram utilizados apenas quando se desejou variar a polarização da luz incidente. O espelho retrátil era retirado do caminho óptico durante as medidas.

Uma gota contendo os nanocristais coloidais de CdSe/CdS dissolvidos em tolueno foi depositada em um substrato *bulk* de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . O espectro de  $\mu$ -PL da amostra de nanocristais à temperatura ambiente é exibido na Figura 3.13.

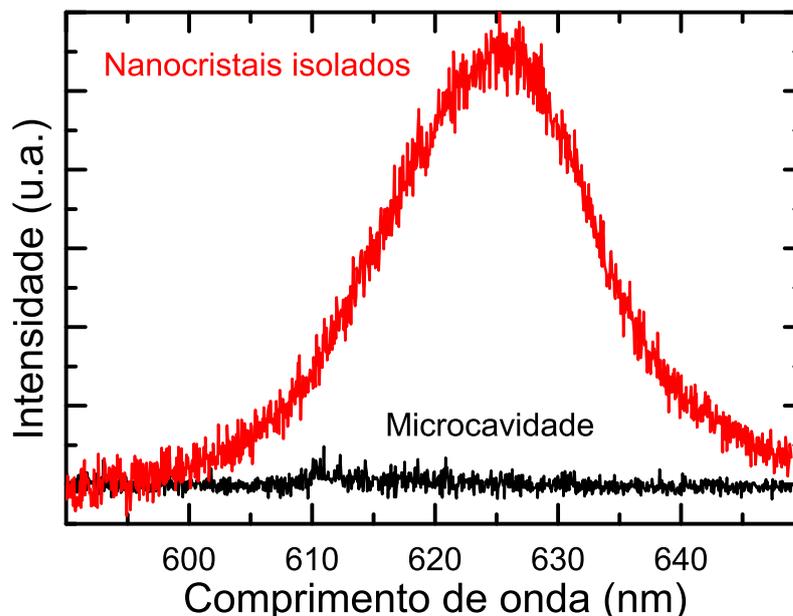


Figura 3.13: Espectro de emissão dos nanocristais coloidais de CdSe/CdS depositados em substrato de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (vermelho) e de uma das microcavidades semicondutoras (em preto). As medidas de  $\mu\text{-PL}$  em cada um foram feitas separadamente.

Juntamente ao espectro dos nanocristais (em vermelho) é mostrada a emissão proveniente de uma das microcavidades formadas por heteroestrutura dupla em guia de onda (em preto) que foram apresentadas anteriormente no Capítulo 2. A amostra continha 40 membranas e foi analisada separadamente por medidas de  $\mu\text{-PL}$  realizadas utilizando-se o *setup* experimental mostrado na Figura 3.12. Para esse fim, o *spot* do laser, de aproximadamente  $1,0\ \mu\text{m}$  de diâmetro foi posicionado no centro da guia de onda de uma das membranas de cristal fotônico que continha a microcavidade.

O objetivo da análise das microcavidades sem a deposição prévia dos nanocristais em seu interior foi verificar se impurezas inerentes ao processo de fabricação do substrato de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  crescido sobre silício eram capazes de emitir luz intensa o suficiente para que houvesse um acoplamento da luz emitida com os modos eletromagnéticos da microcavidade. Se isso ocorresse picos de emissão seriam observados no espectro referente à heteroestrutura. Vemos claramente, através da Figura 3.13, que a caracterização óptica das microcavidades depende do posicionamento de um emissor de luz em seu interior. No caso dos trabalhos discutidos aqui, os emissores de luz serão os nanocristais coloidais.

### Simulações computacionais

Antes de depositar os nanocristais sobre as membranas que continham as microcavidades foram necessárias simulações computacionais via GME para determinar a posição espectral dos modos eletromagnéticos, ou seja, quais comprimentos de onda seriam filtrados pela heteroestrutura. Para isso foram considerados os parâmetros estruturais da amostra real, obtidos a partir de medidas de microscopia de varredura (SEM), como mostrado na Figura 2.14 e abordado no Capítulo 2.

O diagrama de bandas de energia da heteroestrutura é semelhante ao mostrado na Figura 2.12(b). Baseado nas simulações computacionais, as medidas ópticas para caracterizar o espectro de emissão da amostra real deveriam apresentar um pico, correspondente a um modo de cavidade, próximo a um comprimento de onda de 626 nm.

### Deposição dos nanocristais por *drop-cast*

Uma gota de cerca de 25  $\mu\text{L}$  de solução concentrada (cerca de  $1,0\mu\text{M}$ ) de nanocristais coloidais de CdSe/CdS foi depositada diretamente sobre as membranas de cristal fotônico. A amostra foi levada a um microscópio confocal (Série IX da marca Olympus) para que fossem feitas imagens das membranas após a deposição dos nanocristais. A Figura 3.14 exemplifica uma dessas imagens, cujo objetivo era caracterizar a distribuição dos nanocristais coloidais sobre as membranas de cristal fotônico.

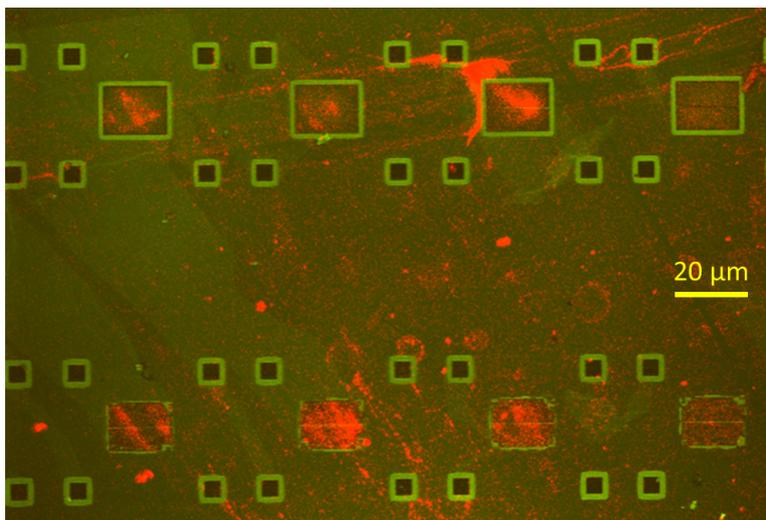


Figura 3.14: Imagem de parte das membranas de cristal fotônico contendo uma microcavidade em uma heteroestrutura dupla. A imagem é formada por um canal do microscópio confocal identificando a morfologia das membranas por meio do espalhamento do laser incidente (em verde) e um canal mostrando a emissão dos nanocristais (em vermelho) superpostos. Cada membrana (delimitadas pelos retângulos maiores em tom verde claro) tem cerca de 25  $\mu\text{m}$  de largura e 15  $\mu\text{m}$  de comprimento.

Dois canais do microscópio confocal foram superpostos para formar a Figura 3.14. Em verde (Canal 1) vemos uma imagem formada pelo espalhamento do laser incidido na amostra ( $\lambda=514\text{ nm}$ ) através de uma objetiva de 60 $\times$ . Em vermelho (Canal 2) vemos a luz emitida pela amostra, que antes de chegar à câmera CCD do microscópio confocal passava por um filtro que permitia a coleta da luz em uma faixa de comprimentos de onda entre 600 e 650 nm. Dessa forma, temos a garantia que a imagem formada no Canal 2 se dá exclusivamente devido à emissão dos nanocristais, uma vez que a amostra não emitia luz sem a presença deles, como discutido na seção anterior.

Sabendo que os nanocristais haviam sido depositados sobre as membranas com relativo sucesso, o passo seguinte foi caracterizar o espectro de emissão do sistema formado pela microcavidade em heteroestrutura dupla e pelos nanocristais coloidais.

### Caracterização óptica

O microscópio confocal foi utilizado em um sistema de caracterização óptica auxiliar, uma vez que permite o posicionamento preciso do laser sobre a membrana de cristal fotônico. Nesse sistema, o laser do microscópio era focalizado sobre um ponto específico da amostra, a luz emitida pela amostra era direcionada para fora do microscópio por um espelho retrátil, controlado por *software*. Na parte externa ao microscópio confocal, o feixe era direcionado para dentro de

um espectrômetro e, posteriormente, para uma câmera CCD resfriada por nitrogênio líquido.

A amostra estudada continha 40 membranas dispostas em quatro fileiras. As membranas foram nomeadas conforme sua posição em relação à linha e à coluna em que se encontravam. A nomenclatura  $LXCY$  denota uma membrana posicionada na linha  $X$ , coluna  $Y$  da amostra. Na Figura 3.15 vemos as características do espectro de emissão do sistema para duas microcavidades.

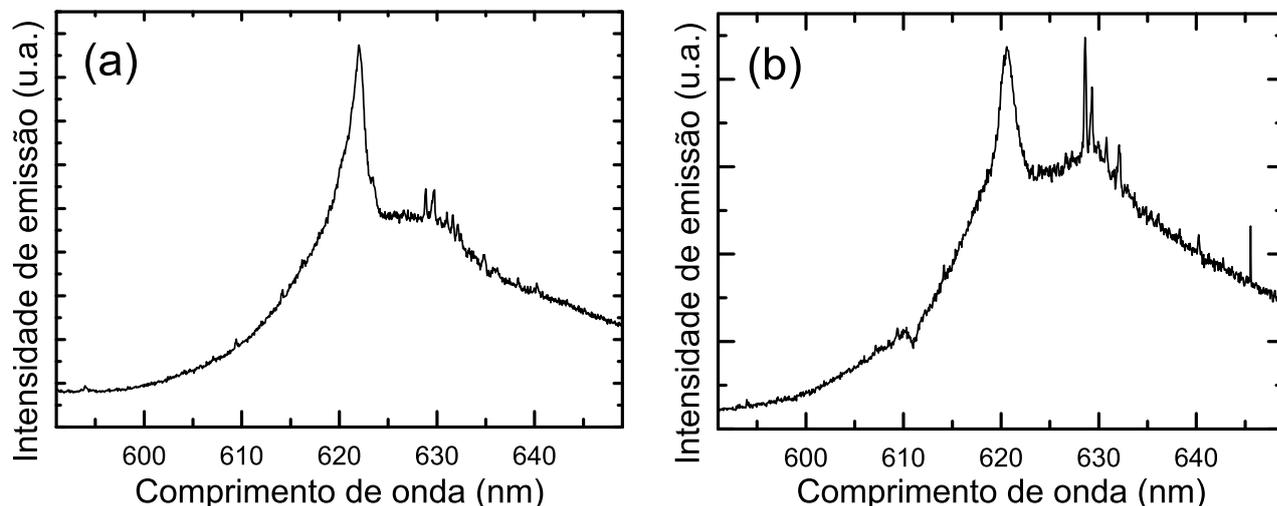


Figura 3.15: Espectros de fotoluminescência para as membranas L2C3 (a) e L2C6 (b). Picos de emissão relacionados à microcavidade podem ser observados sobre o espectro de luminescência dos nanocristais.

Os espectros mostrados na Figuras 3.15a e 3.15b são semelhantes. Quando a amostra é iluminada pelo laser, alguns nanocristais fora da microcavidade também são excitados, por isso vemos o espectro de emissão da microcavidade somado ao espectro dos nanocristais isolados. Por imperfeições no processo de fabricação, nem todas as membranas apresentaram picos de emissão em seu espectro de fotoluminescência. Aquelas que os exibiram, indicando o acoplamento dos nanocristais com a microcavidade, apresentaram espectros parecidos com os que foram mostrados para as membranas L2C3 e L2C6, com pequenas diferenças na posição espectral de cada pico, o que também está relacionado a ligeiras diferenças estruturais inerentes ao processo de litografia.

Os resultados da caracterização óptica através das medidas de fotoluminescência estão de acordo com os resultados teóricos, obtidos através de simulações computacionais discutidas na seção 3.4.1. Era esperado que a microcavidade tivesse apenas um modo eletromagnético confinado, para um comprimento de onda igual a 626 nm, que de fato é observado nessa região.

A diferença em relação ao esperado é fato de que aparecem dois picos, muito próximos, nessa região e não apenas um.

Um outro modo eletromagnético era esperado ao redor do comprimento de onda de 620 nm. No entanto, trata-se de um modo não inteiramente confinado (*leaky mode*). Para esse comprimento de onda, a luz escapa de maneira gradual na direção perpendicular ao plano da membrana. Como podemos observar nas Figuras 3.15a e 3.15b, o *leaky mode* pode ser observado no espectro, na região prevista, ao redor de  $\lambda = 620$  nm. Trata-se de um pico muito mais largo que os demais, o que implica em um menor valor do fator de qualidade Q, que condiz com o fato de que não se trata de um modo confinado.

Um sistema muito semelhante foi caracterizado por Barth *et al.* [57]. O substrato de nitreto de silício utilizado na confecção das membranas (SiN) emitia luz suficiente para que os modos eletromagnéticos da microcavidade fossem alimentados. Portanto, não foi necessário que nenhum outro emissor de luz fosse inserido ao sistema. A Figura 3.16 mostra o espectro de fotoluminescência obtido por Barth e sua respectiva variação quando a polarização do sistema de coleta da luz emitida pela amostra foi modificada.

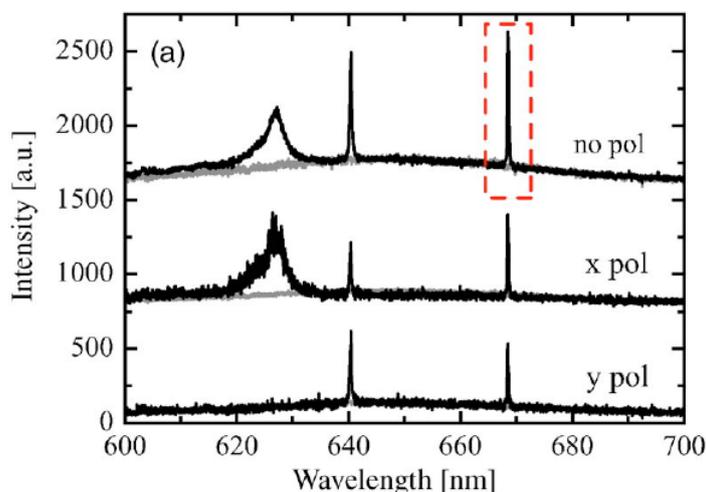


Figura 3.16: Espectro de emissão da microcavidade de heteroestrutura dupla caracterizada por Barth *et al.* [57]. O pico destacado por um retângulo vermelho corresponde ao modo eletromagnético confinado.

Comparando esse resultado ao que foi obtido utilizando-se os nanocristais coloidais de CdSe/CdS como emissores de luz vemos uma série de correspondências entre os dois casos. As diferenças em comprimento de onda em relação ao observado na Figura 3.15 são resultados de pequenas diferenças nos parâmetros estruturais e no contraste de índices de refração entre os respectivos conjuntos de amostras. O pico mais largo, na região entre 620 e 630 nm corresponde

ao *leaky mode*, o pico mais fino em 640 nm representa uma emissão relacionada à alta densidade de estados no topo da banda de frequências imediatamente abaixo do *gap* fotônico, chamado de *band-edge mode* [58]. O pico de emissão observado em 668 nm corresponde ao modo confinado da microcavidade.

A Figura 3.16 mostra ainda que o *leaky mode* é o único linearmente polarizado. Para distinguirmos os picos de emissão observados na microcavidade de heteroestrutura dupla em  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com os nanocristais como emissores de luz, foram coletados novos espectros de micro-fotoluminescência das membranas. Dessa vez, a polarização de coleta da luz emitida pela amostra foi variada.

### Medidas de Polarização

Para verificar o comportamento dos picos de emissão mediante a variação da polarização de coleta foi usado exclusivamente o *setup* descrito na Figura 3.12. Um polarizador linear foi colocado imediatamente à frente da entrada do espectrômetro e foi alinhado com a direção de maior sensibilidade do espectrômetro. Uma placa de meia-onda foi colocada à frente do polarizador linear e permitia que a polarização da luz incidente fosse girada por um ângulo conhecido.

A placa de meia-onda foi ajustada inicialmente de forma a maximizar a intensidade da luz que atingia a CCD, permitindo apenas a passagem da componente do vetor polarização da luz que estivesse alinhada com o polarizador linear. Portanto, ao início do experimento, o ângulo  $\theta$  entre a polarização da luz que atravessava a placa de meia-onda e o polarizador linear era igual a  $0^\circ$ . Na sequência, a placa de meia-onda foi girada progressivamente de forma que  $\theta$  variasse de  $10^\circ$  em  $10^\circ$ . Os espectros de micro-fotoluminescência das membranas de cristal fotônico com o filme de nanocristais depositados em sua superfície coletados durante o experimento são mostrados na Figura 3.17.

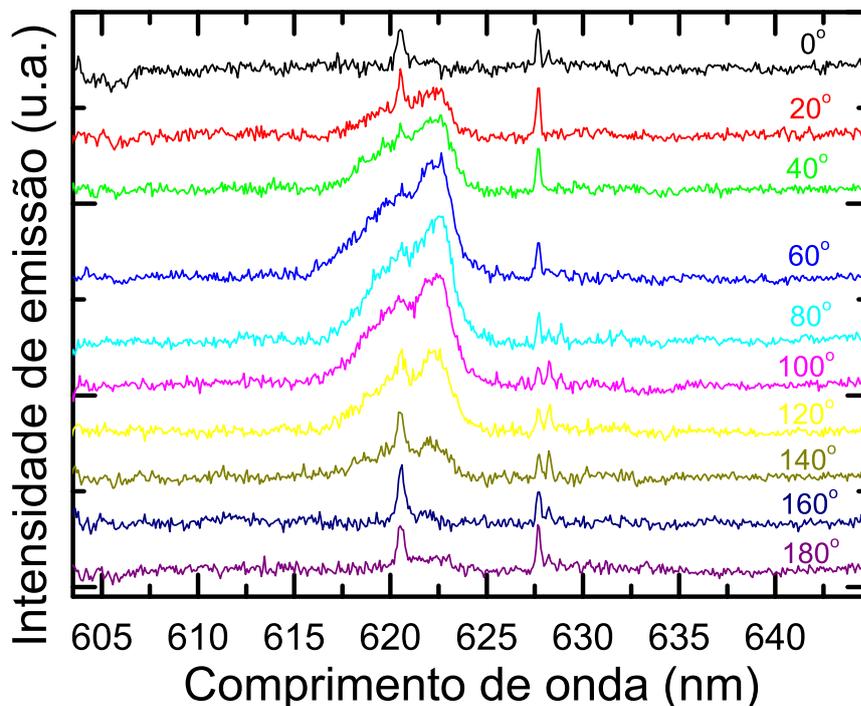


Figura 3.17: Espectros de emissão obtidos a partir de medidas de micro-fotoluminescência na membrana L2C3 com resolução de polarização. Os ângulos indicados na figura representam a posição da placa de meia-onda em relação ao polarizador linear fixo na direção perpendicular à orientação do guia-de-ondas do cristal fotônico.

Ao observarmos a Figura 3.17, são identificados quatro picos de emissão. O pico mais largo, localizado em  $\lambda = 622$  nm é linearmente polarizado. Por esse motivo e por se tratar do pico mais largo do espectro, podemos associá-lo ao *leaky mode* da heteroestrutura. Atribuímos os modos observados em  $\lambda = 621$  nm e  $\lambda = 627$  nm, respectivamente, ao modo *band-edge* e ao modo de cavidade. A posição espectral de cada pico corresponde ao que foi observado no diagrama de bandas da heteroestrutura, mostrado na Figura 2.12. Em algumas amostras o modo de cavidade se encontra duplicado. A origem desse pico ainda não é clara. Como a intensidade desse segundo pico é comparável com o nível de ruído dos espectros para a maioria das polarizações e sua posição espectral difere, em média, apenas cerca de 0,7 nm da posição espectral do modo de cavidade, esse pico foi atribuído às imperfeições inerentes ao processo de fabricação das amostras.

A polarização de cada pico é mostrada com mais detalhes na Figura 3.18 em gráficos polares da intensidade do pico (coordenada radial) em função do ângulo de coleta (coordenada angular). O ângulo de  $0^\circ$  corresponde à direção de máxima sensibilidade do espectrômetro. Em relação à posição da amostra no criostato, essa direção é perpendicular à direção do guia de onda.

Sendo assim, podemos ver, com o auxílio da figura, que os picos associados ao *leaky-mode* e ao *band-edge* são linearmente polarizados na direção do guia de onda. Os outros dois picos parecem ter polarização cruzada entre si.

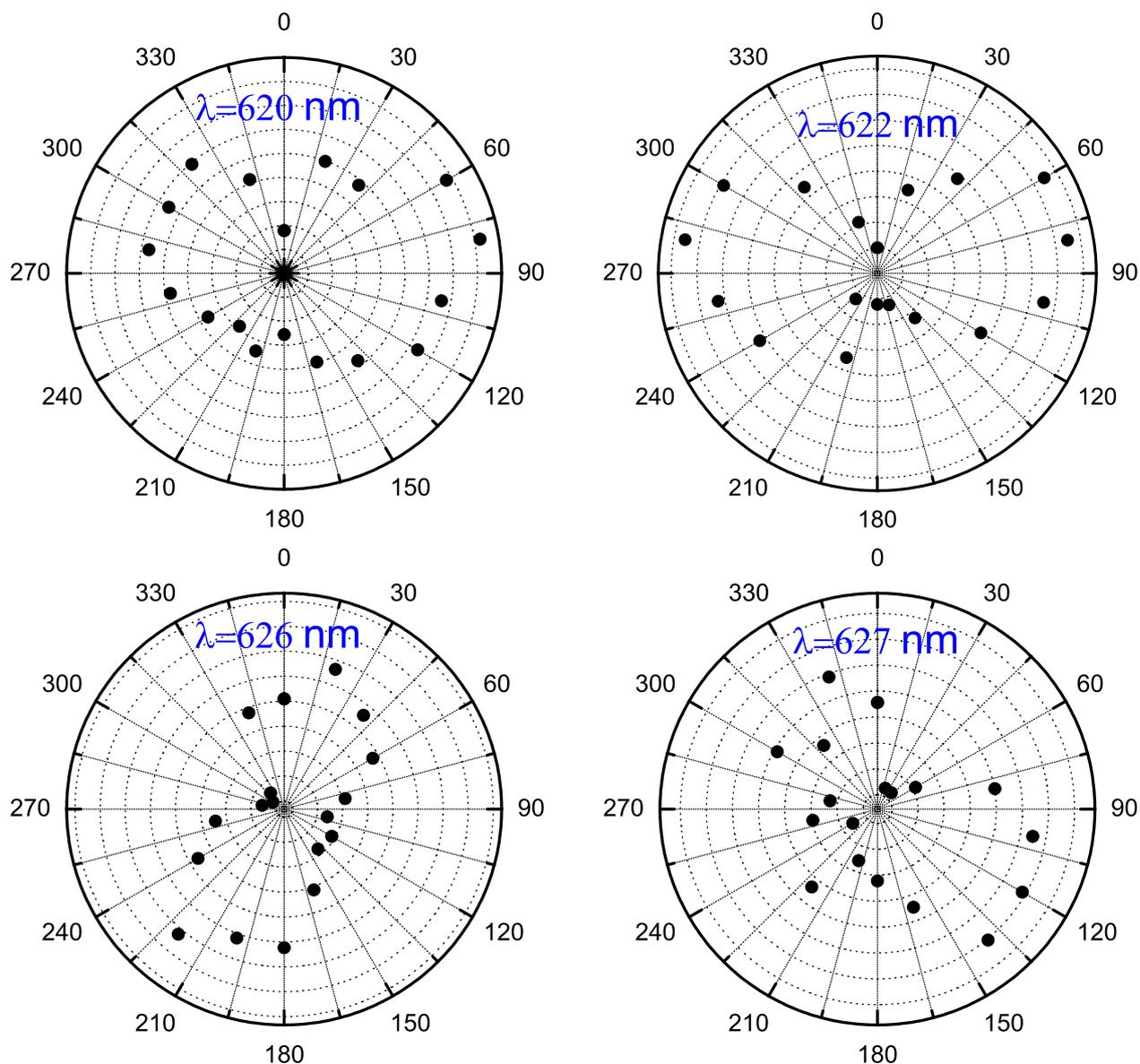


Figura 3.18: Gráficos polares de cada um dos quatro picos de emissão observados nas medidas de  $\mu - PL$ . A escala radial é mostrada em unidades arbitrárias

Os resultados experimentais discutidos nesta seção concordam com as simulações realizadas anteriormente à fabricação das membranas contendo microcavidades baseadas em cristais fotônicos. Concordam também com resultados anteriores encontrados na literatura. Sendo assim, os nanocristais de CdSe/CdS sintetizados em tolueno se mostraram adequados para atuar como emissores de luz na caracterização óptica das heteroestruturas à temperatura ambiente,

por meio de deposição do tipo *drop-cast*.

### Fator de Qualidade

O fator de qualidade do modo de cavidade das heteroestruturas duplas calculado a partir dos espectros de emissão mostrados na Figura 3.15 através da Equação 2.1, discutida no Capítulo 2, estão próximos a 3000. Esse valor é ainda muito menor que o valor teórico, encontrado a partir das simulações computacionais, de cerca de 45000.

Um motivo para essa divergência é o fato de que um filme contendo a solução de nanocristais é depositado sobre a membrana, alterando significativamente a distribuição de índices de refração ao longo do eixo perpendicular ao plano do cristal fotônico, o que contribui para uma queda no valor de  $Q$  [17]. Por esse motivo foi proposta a deposição controlada dos nanocristais sobre as membranas por meio de um microscópio de força atômica. Dessa forma, os nanocristais seriam posicionados apenas na região das microcavidades, minimizando as modificações na distribuição de índices de refração do sistema e aumentando o fator de qualidade efetivo da microcavidade. Essa proposta será discutida em maiores detalhes no Capítulo 4.

#### 3.4.2 CdTe/CdS

Os nanocristais coloidais de CdSe/CdS, usados inicialmente para caracterizar as microcavidades DH, foram sintetizados em Lecce, na Itália, durante o período Sanduíche deste doutorado. Uma vez terminado o período de pesquisa na instituição estrangeira, passaram a ser utilizados os nanocristais coloidais de CdTe/CdS sintetizados em solução aquosa. A síntese desses nanocristais é mais barata, menos tóxica e menos complexa. Com a ajuda do INCT Nanotubos de Carbono/UFMG, as amostras eram conseguidas junto ao NanoBio/UFPE.

Para estudar a viabilidade dos nanocristais de CdTe/CdS como emissores de luz, eles foram depositados seguindo o mesmo procedimento descrito nas seções anteriores para os nanocristais de CdSe/CdS. Uma gota contendo as nanopartículas foi depositada na superfície da mesma amostra que continha as membranas de cristal fotônico caracterizadas anteriormente. Antes da deposição dos nanocristais de CdTe/CdS a amostra foi limpa com tolueno, para remover os restos de nanocristais de CdSe/CdS. Além disso foram feitas medidas de micro-fotoluminescência para determinar o espectro de emissão das microcavidades depois da limpeza, antes da nova deposição. Foi constatado que as amostras foram limpas com sucesso, uma vez que o espectro de fotoluminescência não registrava nenhum pico de emissão.

Ao depositarmos os nanocristais de CdTe/CdS sobre as membranas, medidas de micro-fotoluminescência revelaram um espectro de emissão semelhante ao observado para os nanocristais de CdSe/CdS (Figura 3.15). As posições espectrais dos picos de emissão são idênticas, indicando que essas nanopartículas também podem ser usadas na caracterização óptica de microcavidades baseadas em cristais fotônicos bidimensionais. A Figura 3.19 mostra o espectro de emissão para a membrana L2C6, obtido após a deposição dos nanocristais de CdTe/CdS.

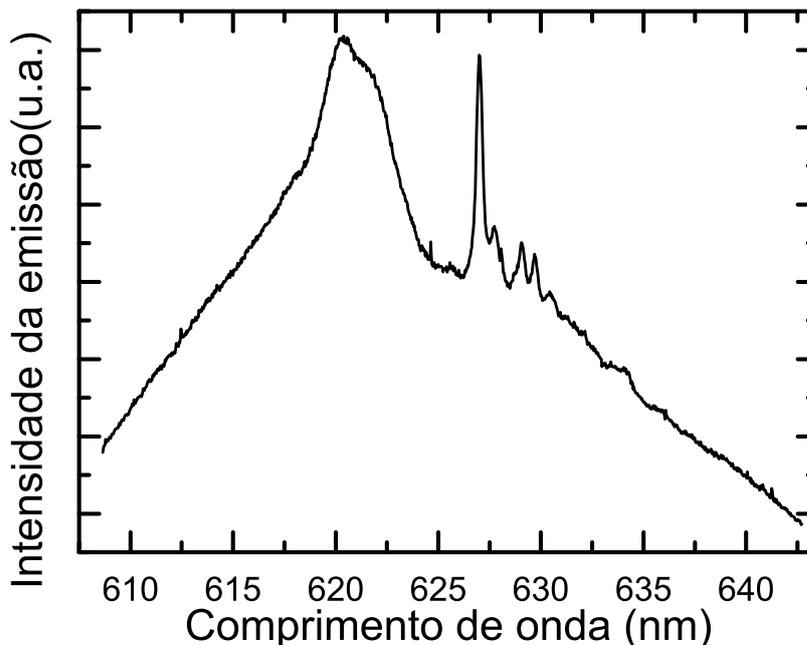


Figura 3.19: Espectro de micro-fotoluminescência da membrana L2C6, obtido após a deposição dos nanocristais de CdTe/CdS diluídos em solução aquosa. A posição espectral de cada pico concorda com o que foi observado anteriormente, quando foram usados os nanocristais de CdSe/CdS diluídos em tolueno.

Os picos de emissão correspondentes ao modo de cavidade apresentam fatores de qualidade próximos ao que foi obtido anteriormente, através dos nanocristais de CdSe/CdS. O modo de cavidade mostrado na Figura 3.19, em particular, possui um valor de  $Q$  próximo de 2000.

### 3.4.3 Variações de Temperatura

Além da comparação entre os fatores de qualidade observados ao utilizarmos CdSe/CdS ou CdTe/CdS como emissores de luz à temperatura ambiente, foi feita uma comparação da resposta dos sistemas a variações de temperatura. A amostra contendo as membranas de cristal fotônico foi colocada no interior de um criostato e analisada sob uma atmosfera de hélio líquido, a baixa temperatura (entre 4 e 10 K).

Em baixas temperaturas é esperado que os modos eletromagnéticos de uma microcavidade sofram um desvio espectral para comprimentos de onda mais baixos (*blueshift*) devido à modificações no índice de refração do material sobre o qual é fabricada a heteroestrutura. Essa característica pode ser entendida ao observarmos a relação entre a energia ( $E$ ) de um modo eletromagnético com seu respectivo comprimento de onda no vácuo ( $\lambda_0$ ):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda_0}, \quad (3.2)$$

em que  $h$  é constante de Planck,  $\nu$  e  $c$  são, respectivamente, a frequência associada ao modo eletromagnético e a velocidade da luz no vácuo. O índice de refração ( $n$ ) do material de que é constituída a microcavidade, por sua vez, é definido pela relação

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\lambda_0}{\lambda}. \quad (3.3)$$

Na equação 3.3  $v$  é a velocidade de propagação da luz em um meio específico e  $\lambda$  o comprimento de onda da luz dentro desse meio. Combinando as equações 3.2 e 3.3, vemos uma relação inversamente proporcional entre  $E$  e  $n$ :

$$E = \frac{hc}{n\lambda}. \quad (3.4)$$

Para um material, como o arseneto de gálio, por exemplo, o valor do índice de refração diminui com a temperatura. Dessa forma microcavidades construídas a partir desse material apresentam modos eletromagnéticos que se deslocam para regiões de energias mais altas (comprimentos de onda mais baixos) quando diminuirmos a temperatura, como observado por Daraei *et al.* [59].

O índice de refração do nitreto de silício também diminui quando a temperatura diminui. Como reportado recentemente por Zanatta *et al.* [60], a variação do índice de refração do nitreto de silício com a temperatura segue a relação (obtida empiricamente)

$$\frac{dn}{dT} = 5,663 \times 10^{-5} + 1,511 \times 10^{-9}T + 7,047 \times 10^{-11}T^2 \quad (3.5)$$

para comprimentos de onda próximos a 620 nm. Isso sugere que ao diminuirmos a temperatura das amostras estudadas deveríamos observar um deslocamento do espectro de emissão em direção a comprimentos de ondas mais baixos. Outro fator que contribui para que seja observado

um *blueshift* dos modos eletromagnéticos é a diminuição do volume modal da microcavidade devido à contração da heteroestrutura como resposta à diminuição de temperatura.

Foi observado, tanto para a caracterização óptica feita através dos nanocristais coloidais de CdSe/CdS quanto dos nanocristais de CdTe/CdS, que ao abaixarmos a temperatura do sistema para valores inferiores a 10 K é observado um desvio espectral dos picos de emissão correspondentes aos modos eletromagnéticos da microcavidade em direção à região do espectro de comprimentos de onda mais altos (*redshift*). Esses dados são mostrados na Figura 3.20 e indica que o sistema se comporta de maneira oposta ao esperado.

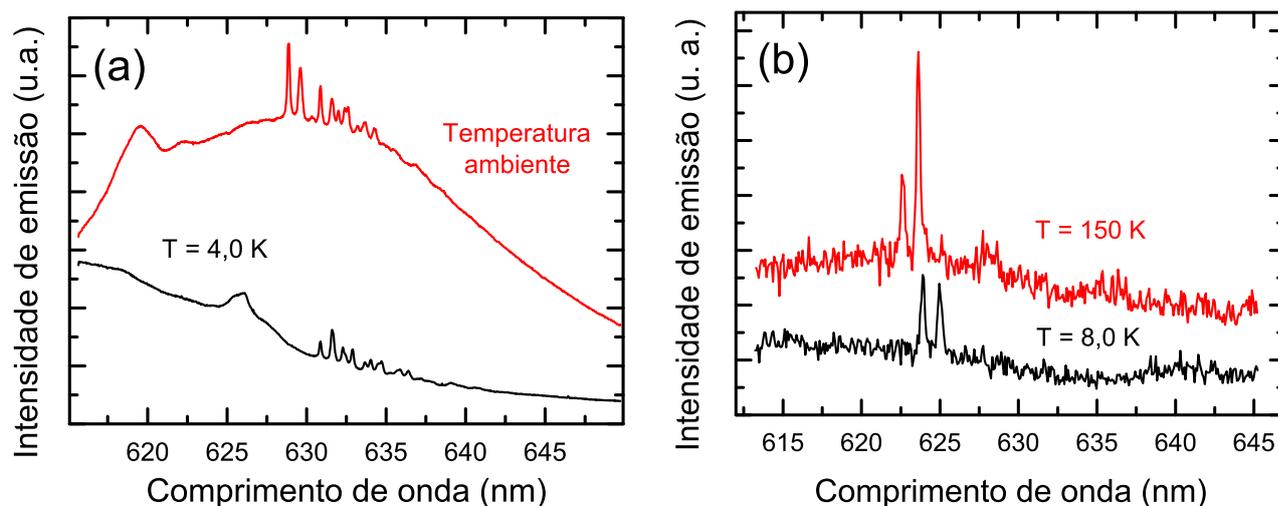


Figura 3.20: Variação do espectro de membranas de cristal fotônico contendo uma microcavidade DH pertencentes à mesma amostra. **(a)**: Medida realizada no sistema de  $\mu$ -PL do Laboratório de Semicondutores/UFMG. **(b)**: Medida realizada no sistema de  $\mu$ -PL do CNR/Lecce.

Um resultado semelhante foi encontrado por Strauf *et al.* [16]. Foi analisada a resposta de uma membrana de cristal fotônico bidimensional fabricada em arseneto de gálio à deposição de uma monocamada de um polímero sobre a heteroestrutura. A espessura da monocamada era de 2,0 nm, da mesma ordem de grandeza que o diâmetro dos nanocristais de CdSe/CdS e CdTe/CdS. Foi observado nesse sistema um *redshift* dos modos eletromagnéticos da heteroestrutura, atribuído à adsorção, pela monocamada polimérica, de gases residuais provenientes do sistema de vácuo do criostato utilizado nos experimentos (*cryo-gettering*).

Uma vez que a deposição de um filme de nanocristais sobre a membrana de cristal fotônico estudada nesta tese constitui um ambiente muito parecido ao investigado por Strauf e que o *cryo-gettering* é um efeito comum em vários tipos de criostatos, podemos supor que algo semelhante ocorre nos sistemas que foram descritos durante este capítulo.

De qualquer maneira, nenhuma modificação significativa nos valores dos fatores de qualidade das microcavidades caracterizadas opticamente foram observadas ao variarmos a temperatura do sistema. Para tal, deveria ser utilizado um outro procedimento de deposição dos nanocristais sobre as membranas que pudesse favorecer a observação de picos de emissão mais finos, com maior valor de  $Q$ .

### 3.4.4 Segundo Conjunto de Microcavidades

Uma maneira de aumentar o fator de qualidade seria depositar localmente os nanocristais apenas na região da microcavidade, minimizando alterações na distribuição de índices de refração na estrutura.

Após a fabricação de uma nova amostra por parte dos colaboradores do CNR-NANO e do CBN-IIT, ela foi enviada ao Laboratório de Semicondutores da UFMG para caracterização óptica. Outras 40 membranas contendo um cristal fotônico bidimensional com uma guia de onda e a microcavidade DH foram fabricadas. Os parâmetros estruturais do cristal fotônico foram os mesmos descritos no Capítulo 2. A área do cristal fotônico era de  $5,0 \times 7,0 \mu\text{m}$ . A diminuição do tamanho do cristal tinha como objetivo a otimização do tempo de fabricação das heteroestruturas. Além disso havia a suspeita de que a área excessivamente grande das membranas do primeiro conjunto pudessem estar afundando em sua parte central, dada a dificuldade em focalizar, ao mesmo tempo, o centro e a periferia da membrana que foi observada durante as medidas de micro-fotoluminescência com o microscópio confocal. Uma amostra menor, porém mais rígida em sua estrutura suspensa, poderia contribuir para a observação de um valor maior do fator de qualidade.

Foram feitas medidas de  $\mu\text{-PL}$  na região central de cada um dos cristais fotônicos. A luminescência intrínseca do nitreto de silício, a exemplo do observado para primeiro conjunto de membranas, não era intensa o suficiente para que fossem observados modos confinados. Dessa forma, um filme contendo a solução de nanocristais de CdTe/CdS foi depositado sobre algumas membranas para que fosse verificada a qualidade óptica das microcavidades. Nenhuma amostra apresentou qualquer pico de emissão que pudesse ser associado aos modos da microcavidade DH. Dessa forma, foram feitas medidas de microscopia de varredura (SEM - *Scanning Electron Microscopy*) para verificar os parâmetros estruturais reais das membranas. O parâmetro de rede da heteroestrutura e o raio das colunas de ar do cristal fotônico foram considerados adequados, mas a espessura das membranas não estava próxima do valor desejado, de 200 nm, como pode

ser observado na Figura 3.21.

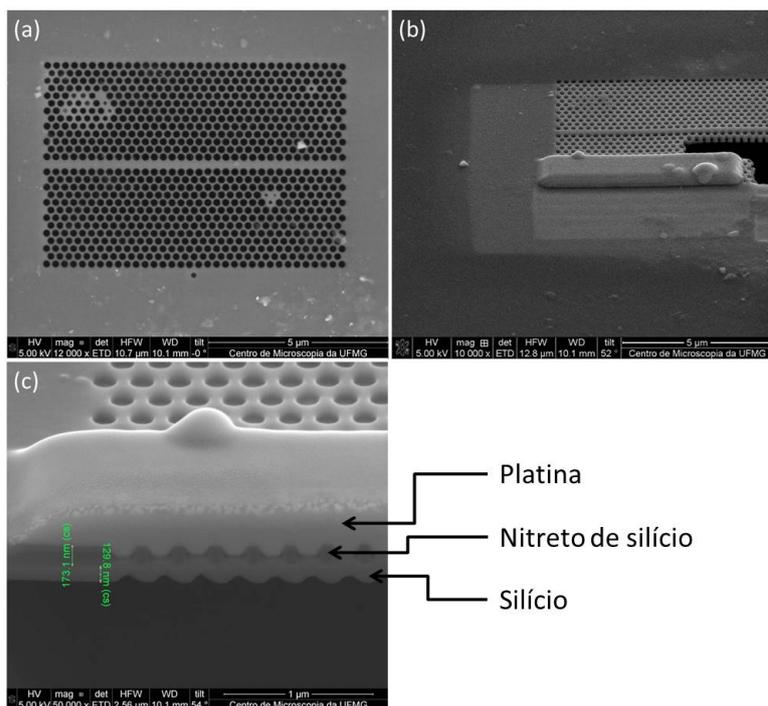


Figura 3.21: Imagens de SEM realizadas no Centro de Microscopia da UFMG mostram uma espessura de cerca de 173 nm para a camada de nitreto de silício, o que modifica severamente a posição espectral de qualquer modo eletromagnético confinado que possa existir na heteroestrutura.

Utilizando-se um elipsômetro, a estimativa de 173 nm para a espessura da membrana obtida através da imagem de SEM foi comprovada. A técnica de elipsometria consiste em medir as modificações na polarização da luz ao refleti-la em um meio material. Essas modificações são representadas por uma amplitude  $\Psi$  e por uma diferença de fase  $\Delta$ . O comportamento da luz refletida depende das propriedades ópticas e da espessura de cada material. Isso faz com que a elipsometria seja utilizada, principalmente, para determinar a espessura de um material e suas respectivas constantes ópticas. Outras propriedades relacionadas com a resposta óptica do feixe de luz, como rugosidade, composição e concentração de dopantes, também podem ser determinadas através de medidas de elipsometria [61]. Uma representação esquemática de um equipamento de elipsometria é ilustrada na Figura 3.22a.

A razão entre as componentes do campo elétrico do feixe de luz refletido (perpendicular e paralela ao plano de incidência da luz) é dada pela equação 3.6, em que  $r_p$  representa a componente paralela ou componente  $p$  (do alemão *parallel* - paralelo) e  $r_s$  representa a componente perpendicular ou componente  $s$  (do alemão *senkrecht* - perpendicular).

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \text{tg}(\Psi)e^{\Delta i} \quad (3.6)$$

Para determinar a espessura da camada de  $Si_3N_4$  crescida sobre silício, que corresponde à espessura das membranas, foi utilizado o elipsômetro do Laboratório de Nanomateriais da UFMG, operado pela estudante de doutorado Lígia Parreira. O resultado é mostrado na Figura 3.22b. O ajuste dos dados segundo, o modelo de Tauc-Lorentz [62], indica uma espessura de nitreto de silício de cerca 176 nm no centro da amostra, onde foram fabricados os cristais fotônicos e de 179 nm na borda, em boa concordância com os resultados obtidos das imagens de microscopia eletrônica.

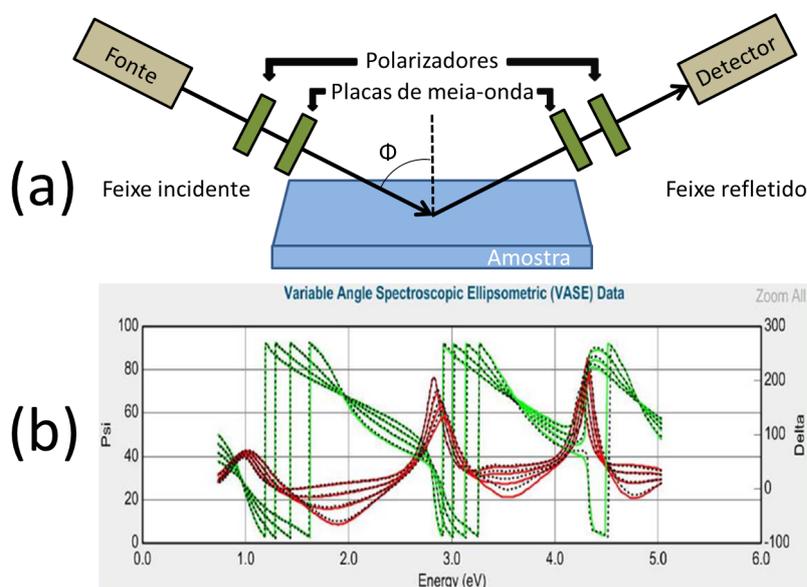


Figura 3.22: **(a)** Representação esquemática da montagem experimental utilizada na aplicação da técnica de elipsometria. Um analisador apto a girar em torno do eixo de incidência da luz coleta um feixe de luz branca previamente polarizado. **(b)** Ajuste dos dados. As linhas pontilhadas representam as curvas teóricas que descrevem a razão entre as componentes  $s$  e  $p$  da luz incidente como função dos parâmetros  $\Psi$  e  $\Delta$ , para quatro ângulos de coleta diferentes do analisador. As linhas sólidas representam as curvas obtidas experimentalmente,  $\Psi$  em vermelho,  $\Delta$  em verde.

Uma espessura mais fina do que o desejado para a membrana de cristal fotônico implica em uma maior energia de confinamento para os modos eletromagnéticos. Isso significa que qualquer modo eletromagnético que possa existir no sistema esteja localizado em um região de comprimentos de onda menores do que 620 nm e, portanto, fora da região de emissão dos nanocristais de CdTe/CdS. Além disso, como pode ser observado através da Figura 3.21 existe uma camada de cerca de 130 nm de silício que não foi removida com sucesso durante o processo de fabricação. Isso altera significativamente a distribuição de índices de refração da

heteroestrutura, o que também impede a existência de modos eletromagnéticos confinados na região de comprimentos de onda estudada.

### 3.5 Conclusões

Foram utilizados nanocristais coloidais de CdSe/CdS em tolueno e de CdTe/CdS em solução aquosa na caracterização óptica de microcavidades do tipo Heteroestrutura Dupla, baseadas em membranas de cristal fotônico bi-dimensional constituídas por uma rede hexagonal de colunas de ar fabricadas em um substrato de nitreto de silício crescido sobre silício. O espectro de emissão dos nanocristais tem intensidade máxima na região vermelha, próximo a 620 nm, coincidindo com a posição dos modos eletromagnéticos da heteroestrutura estudada.

A deposição de um filme de nanocristais sobre as microcavidades permitiu o acoplamento cavidade-emissor, tornando possível a determinação da posição espectral dos modos eletromagnéticos da microcavidade. Medidas de micro-fotoluminescência determinaram que tanto os nanocristais coloidais de CdSe/CdS quanto os de CdTe/CdS são adequados para atuarem como emissores de luz e as caracterizações ópticas relativas aos dois tipos de nanocristais apresentaram resultados semelhantes.

São observados quatro picos de emissão no espectro da heteroestrutura estudada. Apenas um deles, que corresponde a um comprimento de onda igual a 626 nm, foi associado a um modo confinado de cavidade. Outros dois, situados em  $\lambda = 620$  nm e  $\lambda = 622$  nm correspondem à alta densidade de estados na parte superior da banda de frequências localizada abaixo do *gap* fotônico (modo *band-edge*) e a um modo de vazamento, não completamente confinado e de baixo fator de qualidade (*leaky mode*). A origem do quarto pico ainda não é clara; provavelmente ocorre devido a defeitos de fabricação da estrutura, causando uma separação (*split*) do modo da cavidade. Uma outra hipótese é que esse quarto pico poderia corresponder ao *band-edge* inferior da estrutura. Essas conclusões foram tomadas com base em medidas de fotoluminescência em que a polarização de coleta da luz emitida pelo sistema foi variada. Observações semelhantes foram encontradas na literatura e confirmam as hipóteses apresentadas. Simulações computacionais realizadas anteriormente aos experimentos também estão em completo acordo com os resultados obtidos.

O fator de qualidade das microcavidades possui um valor  $Q = 3000$ , considerado aceitável para microcavidades baseadas em nitreto de silício, mas que pode ser melhorado através de

um processo mais controlado de deposição dos nanocristais sobre as membranas, uma vez que o filme de nanocristais representa uma modificação significativa na distribuição de índices de refração da heteroestrutura. O fator de qualidade não sofre nenhuma variação significativa ao abaixarmos a temperatura do sistema, para valores inferiores a 10 K. O comprimento de onda de emissão dos modos eletromagnéticos, em contrapartida, sofre um *redshift*, ao contrário do que seria esperado para uma microcavidade fabricada em nitreto de silício, cujo índice de refração diminui com a temperatura. A adsorção de moléculas de gás, provavelmente nitrogênio, no nitreto de silício pode explicar esse resultado inesperado. Este gás seria o gás residual no criostato, sendo adsorvido pela amostra durante o processo de resfriamento.

Os experimentos apresentados nesta seção indicaram que o passo seguinte deveria ser dominar alguma técnica de deposição para os nanocristais coloidais que tornasse possível a deposição controlada de um pequeno aglomerado dessas nanopartículas sobre as microcavidades. Os principais objetivos desse novo projeto seriam minimizar a perturbação dos nanocristais sobre a cavidade, maximizando o fator de qualidade do sistema, e o estudo do grau de acoplamento cavidade-emissor em função da posição espacial dos emissores de luz.

---

# Controle do posicionamento de nanocristais coloidais sobre cristais fotônicos

---

A deposição de nanocristais via *drop casting* é realizada sem nenhum controle da posição específica dos nanocristais na membrana de cristal fotônico e se apoia no fato de que vários nanocristais são distribuídos aleatoriamente sobre a superfície de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Dessa forma, a posição de alguns deles coincide com o centro da microcavidade e é possível realizar a caracterização óptica do sistema utilizando os nanocristais como emissores de luz. No entanto há uma considerável modificação da distribuição dos índices de refração no eixo perpendicular ao plano das membranas, o que ocasiona alterações indesejadas no fator de qualidade da microcavidade. Neste capítulo é apresentada uma técnica de deposição de nanocristais baseada na operação de um microscópio de varredura por sonda. Primeiramente é apresentado um referencial teórico sobre microscopia de varredura por sonda. Em seguida, é discutida a influência de variáveis como o tipo da sonda, a umidade relativa do ar e a matriz utilizada na síntese dos nanocristais no processo de deposição. São apresentados, na sequência, os principais resultados e conclusões.

## 4.1 Microscopia de força atômica

A Microscopia de Varredura por Sonda (SPM - *Scanning Probe Microscopy*) é uma técnica amplamente utilizada na visualização de superfícies e na manipulação de materiais em nível sub-molecular [63]. Microscopia de Força Atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*), Microscopia de Força Magnética (MFM - *Magnetic Force Microscopy*) e Microscopia de Força Elétrica (EFM - *Electric Force Microscopy*), por exemplo, fazem parte de uma família de técnicas de microscopia que podem ser realizadas com um microscópio de varredura por sonda.

Um mesmo equipamento de SPM pode funcionar em cada uma das técnicas citadas acima, diferindo apenas no tipo de interação entre a sonda e a amostra que é monitorada. O modo de operação é o AFM quando são monitoradas forças de interação entre sonda e amostra devido a um potencial do tipo Lennard-Jones, como será discutido mais adiante. Quando são monitoradas forças elétricas, no caso em que a sonda e/ou a amostra estão eletricamente carregadas, temos o modo de operação EFM. Quando a interação sonda-amostra é de origem magnética, o modo é o MFM. Um microscópio capaz de operar as técnicas de SPM possui elementos comuns a todas as configurações possíveis [64].

Um dos ramos da SPM é, como enumerado anteriormente, a Microscopia de Força Atômica. Essa foi a técnica utilizada para investigação e manipulação das amostras fabricadas durante o presente trabalho. Um esquema dos componentes de um AFM é indicado na Figura 4.1. Os componentes eletrônicos, o *scanner* piezoelétrico, a sonda e sua estrutura de sustentação são comuns a praticamente todas as técnicas de SPM. O laser e o detector formam a estrutura que monitora a interação entre sonda e amostra.

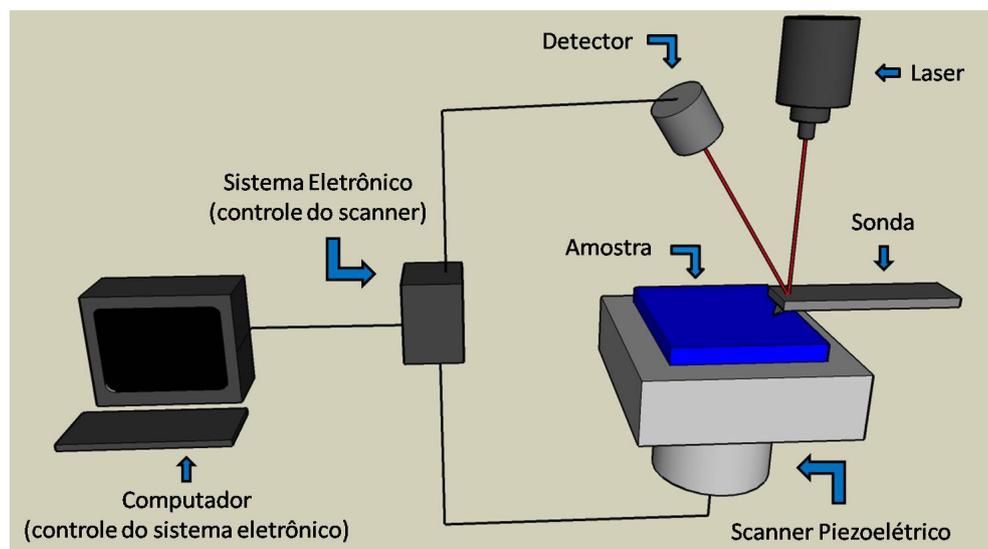


Figura 4.1: Componentes de um Microscópio de Força Atômica (AFM). O mecanismo de interação sonda-amostra é a atração (ou a repulsão) entre elas, medida através de um laser que incide sobre a sonda. O laser refletido é captado por um fotodetector. Esses dados são coletados por um sistema eletrônico conectado a um computador, também responsável pela movimentação do scanner.

Através da Microscopia de Força Atômica é possível realizar análises topográficas tridimensionais de uma superfície com resolução lateral de poucos nanômetros e resolução vertical da ordem de ângstrons. A sonda de um AFM é formada por uma ponta extremamente fina (normalmente de diamante, com cerca de 10 nm de diâmetro na extremidade da sonda) montada

sobre a extremidade livre de uma alavanca que mede entre 100 e 200  $\mu\text{m}$ . Essa alavanca é presa ao microscópio por um *chip*, que como pode ser observado na Figura 4.1, tem um laser incidindo sobre ele. O laser tem sua posição monitorada por um detector foto-sensível com o objetivo de monitorar a força de interação entre sonda e amostra.

A formação de um perfil topográfico é realizada através da movimentação relativa entre a sonda e a amostra. Em alguns equipamentos de SPM a amostra permanece fixa e a sonda se movimenta. Nos equipamentos utilizados na construção das imagens que serão apresentadas neste capítulo, a sonda permanece fixa e a amostra se movimenta. A posição relativa entre sonda e amostra é ajustada com a ajuda do *scanner* piezoelétrico, onde a amostra é fixada. A cerâmica piezoelétrica, da qual o *scanner* é constituído, tem a propriedade de deformar-se mecanicamente em resposta a uma diferença de potencial aplicada. Isso permite uma movimentação controlada e precisa da estrutura nas três dimensões do espaço, o que é de fundamental importância durante uma varredura [65].

Durante a formação de uma determinada imagem é fornecido ao *software* de controle do AFM um valor de referência da interação entre sonda e amostra (*set point*). Com isso, o sinal que o detector recebe do laser incidente na sonda deve ser fixo durante a varredura. O *scanner* piezoelétrico, então, move a amostra na direção vertical até que seja estabelecido o valor de referência escolhido. À medida que a amostra é varrida, a posição vertical do *scanner* varia de acordo com a rugosidade da superfície, de modo a manter constante as forças de interação sonda-amostra e o sinal no detector. Essa variação de posição do *scanner* corresponde justamente à variação de altura na superfície da amostra observada, gerando um perfil topográfico. Uma sucessão de perfis, arranjados lado a lado, formam uma imagem tridimensional da região estudada em escala micro e até nanométrica.

Os modos de operação de um AFM são definidos pela distância entre a ponta de diamante e a superfície da amostra, pois a interação pode ser atrativa ou repulsiva. Cada modo de operação se ajusta melhor a um determinado tipo de amostra. A Figura 4.2, extraída da referência [66], ilustra a variação da força de interação sonda-amostra em função da distância de separação entre as mesmas.

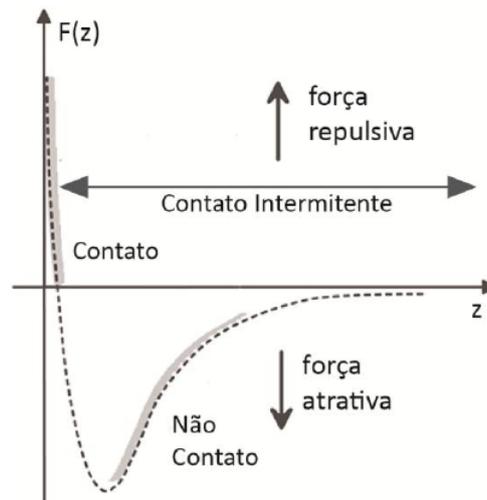


Figura 4.2: Força de interação entre sonda e amostra como função da distância vertical  $z$  entre as partes. Conforme a distância de separação entre sonda e amostra são definidos os modos de operação de um AFM. O modo contato (C) é repulsivo, o modo não-contato (NC) é atrativo e o modo contato-intermitente (CI) oscila entre atrativo e repulsivo [66].

A curva mostrada na Figura 4.2 é resultado de um potencial do tipo Lennard-Jones, representado pela equação 4.1.

$$U(r) = U_0 \left[ -2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 + \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} \right] \quad (4.1)$$

O primeiro termo dessa soma descreve a atração de longa distância causada por interações de van der Waals. O segundo termo leva em consideração a repulsão de curto alcance relacionada ao Princípio de Exclusão de Pauli [67]. Os modos de operação de um AFM são definidos conforme a distância de separação entre sonda e amostra.

### 4.1.1 Modo Contato

Quando a sonda do AFM é colocada a uma distância inferior a 1,0 nm, o caráter da interação é repulsivo e o modo de operação é chamado de **Modo Contato**. A interação sonda-amostra monitorada durante uma varredura em Modo Contato é a força de repulsão entre as partes. Uma relação entre a força de repulsão entre sonda e amostra e a deflexão na alavanca, que varia conforme a rugosidade da superfície investigada, pode ser estabelecida via Lei de Hooke:

$$\vec{F} = -k\Delta\vec{z} \quad (4.2)$$

Na equação acima,  $k$  (a constante de mola) e  $\Delta\vec{z}$  (deflexão) são valores relativos à alavanca, quando esta está próxima à amostra. As mudanças observadas pelo fotodetector são utilizadas pelo sistema eletrônico para a realimentação (ou *feedback*), ou seja, para reposicionar o *scanner* piezoelétrico na direção vertical de forma que a intensidade do sinal recebido seja mantida constante. Em uma varredura usando o AFM em Modo Contato monitora-se a deflexão da alavanca, portanto o valor do *set point* é relacionado diretamente a esse parâmetro. Valores de deflexão muito altos indicam uma proximidade muito grande da sonda em relação à superfície da amostra.

Normalmente usa-se uma alavanca de constante de mola baixa, inferior a 1 N/m. Sua principal vantagem é que podem ser feitas imagens com resolução muito alta, da ordem da separação interatômica, mas o atrito contínuo entre sonda e amostra pode danificar a superfície e provocar distorção nas imagens.

### 4.1.2 Modo Contato Intermitente

Outro modo de operação utilizado durante a caracterização/manipulação dos sistemas que serão discutidos neste capítulo foi o **Modo Contato Intermitente**, também conhecido como *Tapping* ou como Semi-Contato.

No Modo Contato Intermitente a sonda oscila próxima à superfície durante o processo de varredura. Durante um ciclo da oscilação, a força de interação entre sonda e amostra varia conforme a sonda passa por regiões atrativas, repulsivas ou nulas. Dessa forma, o parâmetro utilizado para monitorar a interação sonda-amostra não pode ser a força entre as partes. O parâmetro medido pelo fotodetector nesse caso é o RMS (*Root Mean Square*) da amplitude de oscilação da sonda [66, 68].

Um atuador submete a extremidade do *chip* oposta àquela onde se encontra a alavanca a uma oscilação com frequência próxima ou igual à frequência natural de oscilação do conjunto. Para que seja estabelecido o valor de *set point*, deve ser feita uma varredura sobre os valores de frequência que o atuador é capaz de fornecer ao sistema, para que seja encontrada a frequência de ressonância da sonda ao ar livre. O valor do *setpoint* é determinado em função do valor da amplitude da oscilação nessas condições. Esse parâmetro é usado como sinal de controle para o sistema de *feedback* e é mantido constante durante a aquisição da imagem.

No modo Contato Intermitente a sonda toca a superfície de estudo durante um tempo finito em cada ciclo de oscilação, de forma que o regime de operação é ora atrativo ora repulsivo.

Quando a sonda passa por uma região rugosa da amostra sua amplitude de oscilação é alterada. Ela diminui se as forças de interação sonda-amostra aumentam e aumenta se as forças de interação diminuem. Essas modificações são percebidas pelo fotodetector e direcionadas ao sistema de *feedback* que, em resposta, ajusta o *scanner* piezoelétrico para que o sinal da amplitude seja retornado a seu valor de referência. Como dito anteriormente, a variação vertical do *scanner* corresponde à variação de altura na amostra, o que forma o perfil topográfico.

A principal vantagem do Modo Contato Intermitente é o fato de que a ponta toca periodicamente a superfície, o que possibilita a construção de imagens de alta resolução, da ordem de nanômetros. Como o contato não é constante, as forças de atrito são fortemente reduzidas, ocasionando menores riscos de danos à superfície investigada do que no Modo Contato. Isso faz do Contato Intermitente o modo de operação mais utilizado para a formação de imagens de topografia via AFM.

### 4.1.3 Modo Não-Contato

Um outro modo de operação de um AFM é o modo **Não-Contato**; a sonda é colocada a distâncias maiores do que 1,0 nm, onde a interação tem caráter atrativo. Usa-se uma alavanca de constante de mola mais alta, até 100 vezes maior do que no Modo Contato. A ponta é colocada para oscilar sobre a camada de contaminação da superfície, com menor amplitude em relação ao Modo Contato-Intermitente.

Como as forças de interação nesse modo são muito fracas, a intensidade do sinal captado pelo detector é baixa, resultando em uma baixa resolução na imagem formada. A vantagem do Modo Não-Contato é a ausência de atrito entre ponta e superfície, tornando o modo ideal para visualizar e manipular amostras mais frágeis. Embora o desgaste da sonda e da amostra seja minimizado no Modo Não-Contato, sua implementação fica praticamente restrita a um ambiente de vácuo, para que seja removida a camada de contaminação, que pode prejudicar a formação dos perfis topográficos.

O Modo Não-Contato não foi utilizado em nenhum dos trabalhos apresentados nesta tese.

### Equipamentos utilizados

Foram usados principalmente dois equipamentos de microscopia de varredura por sonda. O Solver Pro (NT-MDT) e o XE-100 (Park Systems). O XE-100 é um modelo mais novo, possui uma eletrônica mais sofisticada e ainda conta com um bom sistema de *closed loop*, que

permite ao usuário, após uma varredura em um determinado ponto da amostra, retornar a esse mesmo ponto com precisão nanométrica, sempre que necessário. Como será apresentado nas seções seguintes isso é crucial para a aplicação de qualquer técnica de litografia baseada em um SPM. O Solver Pro, por sua vez, tem uma interface de operação mais intuitiva e sua principal vantagem em relação ao XEI-100, no que diz respeito aos trabalhos que serão discutidos nesta tese, é a possibilidade de acoplar uma câmara de acrílico à “cabeça” do microscópio, com o objetivo de controlar a umidade local.

## 4.2 Deposição via nanolitografia tipo “caneta-tinteiro”

O posicionamento dos nanocristais coloidais no interior da microcavidade semicondutora foi feito seguindo uma técnica de deposição baseada em microscopia de varredura por sonda. A deposição por “caneta-tinteiro” (DPN - *dip-pen nanolithography*) foi desenvolvida no final dos anos 90 pelo professor da Northwestern University, Chad Mirkin [69]. O funcionamento da DPN acontece de maneira similar ao de uma caneta tinteiro (Figura 4.3(a)); a sonda do AFM (a “caneta”) é banhada em uma solução contendo o material a ser transferido (a “tinta”). Em seguida a sonda do AFM é aproximada à superfície sobre a qual se deseja realizar a deposição (o “papel”) para a gravação de um padrão de litografia. A Figura 4.3 mostra esquematicamente o processo de DPN.

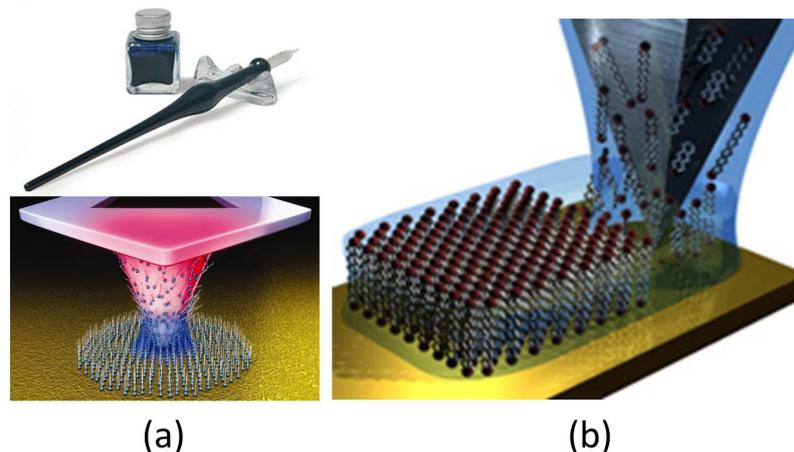


Figura 4.3: Deposição por caneta-tinteiro (DPN). Representação esquemática da visão frontal (a) e lateral (b) de uma sonda de AFM transferindo controladamente um material nanoestruturado aderido em sua superfície para uma amostra. Figuras extraídas das referências [70, 71].

Para posicionarmos os nanocristais coloidais sobre as membranas de cristal fotônico via

DPN, a sonda era mergulhada completamente na solução contendo os nanocristais durante um tempo de aproximadamente 10 minutos. Em seguida, a sonda era levada ao equipamento de AFM para que os nanocristais fossem transferidos à amostra de nitreto de silício. O processo de deposição é explicado com detalhes na próxima seção.

### 4.2.1 Parâmetros Importantes e Testes Preliminares

Após um estudo sistemático da aplicação da DPN no sistema estudado foi determinado que os parâmetros mais relevantes para a obtenção de uma boa reprodutibilidade no produto final da deposição eram a umidade relativa do ar, o solvente utilizado na síntese dos nanocristais e o tempo em que a sonda era mantida próxima à amostra durante a deposição. Outra escolha importante que deve ser feita antes da aplicação da técnica é a da sonda a ser utilizada. O material e os parâmetros estruturais da sonda também são parâmetros importantes na aplicação da DPN e serão discutidos nas seções subsequentes.

#### Umidade Relativa do Ar

A DPN depende de uma vasta gama de parâmetros que devem ser ajustados corretamente para que a transferência de material entre sonda e amostra ocorra. A presença de uma camada de contaminação na superfície a receber o material é essencial para o sucesso da técnica, uma vez que um menisco de água deve ser formado no entorno da sonda, quando esta se aproxima da superfície da amostra, como indicado na Figura 4.3 ((a) e (b)) [72].

É através desse meio aquoso que o material é retirado da sonda e posicionado em um ponto específico da amostra [73]. Nesse sentido, a umidade relativa do ar (RH - *Relative Humidity*) pode ser considerada o parâmetro mais importante da nanodeposição, uma vez que ela determina se o menisco de água será formado na interface sonda-amostra. Para esse fim é ideal manter a umidade do ar em torno de 60% [74]. Quanto maior for a umidade do ar, maiores são as chances de formação do menisco de água em torno da sonda, portanto o ideal seria trabalhar em uma atmosfera onde o valor de RH fosse próximo de 100%. No entanto, devido ao fato de que o scanner piezoelétrico e os outros componentes do AFM podem sofrer danos para  $RH \geq 70\%$ , a umidade relativa do ar é mantida, no máximo, a 60%.

Para o AFM Solver Pro, o valor de RH pode ser controlado com a ajuda de uma câmara de umidade caseira, colocada por cima da cabeça do microscópio. É injetada na câmara uma mistura de “ar seco” e “ar úmido”. O “ar seco” é constituído apenas por nitrogênio gasoso,

injetado diretamente. O “ar úmido” é obtido por meio da passagem de nitrogênio gasoso por um erlenmeyer contendo água deionizada e conectado à câmara de umidade. Controlando a quantidade de ar seco e ar úmido dentro da câmara pode-se controlar plenamente a umidade relativa do ar em seu interior.

No AFM XEI-100 o controle interno de umidade não é tão preciso quanto no Solver Pro. Pode-se aumentar a umidade relativa do ar nas proximidades do microscópio através da colocação de panos absorventes (próprios para uso em Sala Limpa) banhados com água deionizada o mais próximo possível do *scanner* piezoelétrico. Esse procedimento representou uma alternativa a utilização do equipamento apenas em dias úmidos e ainda um aumento na probabilidade de sucesso da aplicação da DPN.

### Sonda de AFM

A escolha da sonda de AFM a ser utilizada desempenha um papel importante no processo de DPN. A solução de nanocristais não pode ter maior afinidade com a sonda do que com a superfície de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , caso contrário há uma maior probabilidade de que os nanocristais, uma vez transferidos para a sonda, permaneçam aderidos a ela ao invés de serem depositados sobre o nitreto de silício. Tampouco é ideal uma situação em que a afinidade das nanoestruturas com a sonda seja excessivamente baixa, estabelecendo uma situação em que a transferência de material da solução para a sonda tenha baixa probabilidade de ocorrer. Nesse sentido, foram testadas sondas de silício e de nitreto de silício, materiais similares ao substrato utilizado na confecção das microcavidades.

Além do material de que é feita a sonda, deve ser analisado o modo de operação do AFM a ser utilizado. Foram necessárias imagens de topografia, prévias à deposição, para que pudesse ser localizado o centro geométrico da microcavidade com precisão nanométrica e isso é feito **após** a imersão da sonda na solução de nanocristais. Isso limita a operação do AFM ao **Modo Contato Intermitente** até que a posição correta seja atingida. Dessa forma, não há tempo hábil para a formação de um menisco de água, que consiga transportar material entre as partes. A deposição em si deve ser feita no **Modo Contato**, uma vez que é necessário que a sonda fique o mais perto possível da amostra para facilitar a formação do menisco e a consequente aglomeração de nanocristais na superfície de nitreto de silício. Sonda e amostra são mantidas em contato durante um certo intervalo de tempo, da ordem de alguns minutos.

A sonda CSC37, da empresa alemã Mikromasch, foi escolhida com base em todos esses pré-

requisitos (Figura 4.4). Por ser feita toda em silício (podendo ou não receber um revestimento de ouro, platina ou alumínio) e ter frequência natural de ressonância mais baixa, adequada para trabalhar tanto em modo contato quanto em modo Contato Intermitente, ela foi considerada a ideal para a aplicação da técnica de DPN desde o início do processo.

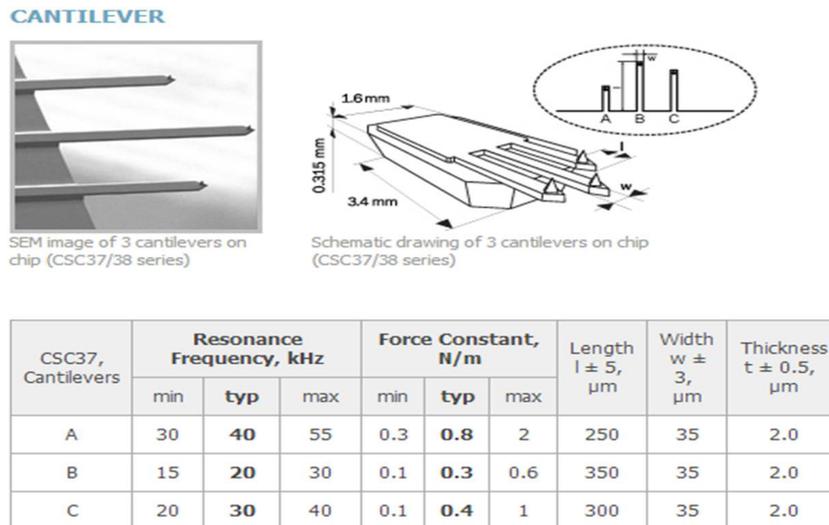


Figura 4.4: Representação esquemática da sonda de AFM escolhida para a execução da técnica de DPN. Fonte: Mikromasch Company

Foram realizados testes com outros tipos de sonda, de materiais e constantes de mola diferentes, mas não foi possível obter boa reprodutibilidade do processo. Inicialmente foi usada a CSC37 com revestimento de ouro, que possibilita uma melhor reflexão do laser do sistema de *feedback* do AFM, que favorece a formação de uma imagem de topografia com maior resolução. No entanto, a ponta em si também recebe uma camada de ouro e notou-se que, em sondas mais velhas, que perderam a camada de ouro depois de algum tempo de uso, a deposição ocorria de forma mais eficiente. Passou-se então, a utilizar a sonda CSC37 sem nenhum revestimento. A adesão dos nanocristais ao silício é maior do que ao ouro, mas por outro lado, a intensidade do laser refletido pelo cantilever de silício puro é menor. Isso obriga o sistema de AFM a trabalhar com uma amplitude de oscilação cerca de 10 vezes maior, para que o sinal eletrônico da topografia seja considerável. Esse regime de operação pode fazer com que os nanocristais se destaquem da sonda, mas em geral, não compromete o processo.

## Testes preliminares

A partir da escolha da sonda a ser utilizada e do controle da umidade relativa do ar, foram realizados testes preliminares, para que pudessemos ajustar as variáveis restantes do processo. Utilizando-se o equipamento Solver Pro, foram realizadas uma sequência de testes de deposição em substrato de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

A sonda Mikromasch CSC37 foi imersa na solução de nanocristais de CdTe/CdS e então levada ao AFM. Foi feita uma imagem de topografia em Modo Contato Intermitente. Dessa forma, não há tempo para que ocorra a formação do menisco de água, o que impede qualquer transferência de material entre sonda e amostra. Foi escolhida uma região da amostra de  $10 \times 10 \mu\text{m}$  em que houvessem algumas impurezas para atuarem como marcadores. O objetivo era depositar um aglomerado no centro dessa região. O modo de operação do AFM foi trocado para o Modo Contato para que a sonda pudesse ser mantida imóvel próxima a superfície da amostra por cerca de 3,0 minutos. A sonda foi afastada da amostra após esse tempo e o modo de operação foi trocado de volta para Contato Intermitente, para que fosse feita uma nova imagem de topografia. Uma imagem de topografia, se realizada em Modo Contato após a deposição, poderia remover o material depositado. Os resultados são mostrados na Figura 4.5 para os nanocristais de CdTe/CdS.

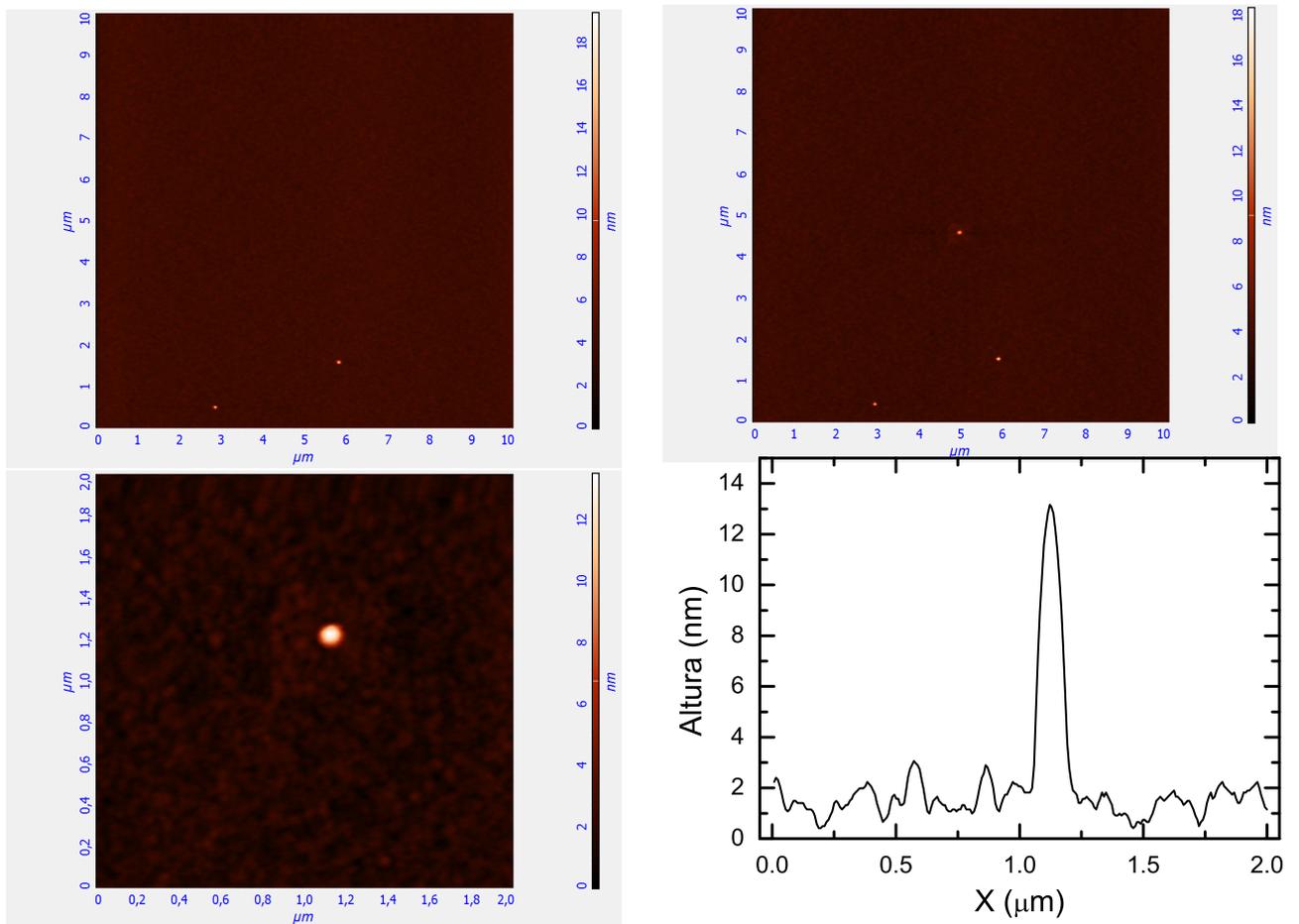


Figura 4.5: Sequência de imagens ilustrando um teste preliminar de aplicação da DPN. **Em cima:** Imagens de topografia de uma região de  $10 \times 10 \mu\text{m}$  de um substrato *bulk* de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  antes (à esquerda) e depois (à direita) da deposição. O ponto central da amostra, após a realização do procedimento de deposição, apresentou uma elevação de cerca de 12 nm em relação à superfície. A sonda do AFM foi mantida próxima a esse ponto por 3,0 minutos **Em baixo:** Imagem de topografia de uma região de  $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}$  detalhando o aglomerado formado após o teste da DPN (à esquerda) e perfil topográfico da linha horizontal central da imagem (à direita). Foram utilizados os nanocristais de CdTe/CdS.

De fato, foi observada a formação de um aglomerado exatamente no ponto em que a sonda se manteve próxima da superfície da amostra. Testes subsequentes revelaram a reprodutibilidade do processo, como retratado na Figura 4.6. Foram utilizados os mesmos parâmetros de deposição do caso anterior. As diferenças em relação à morfologia do aglomerado formado devem-se a variações na umidade relativa do ar e na quantidade de nanocristais aderidos à sonda após a imersão na solução que continha os QDs.

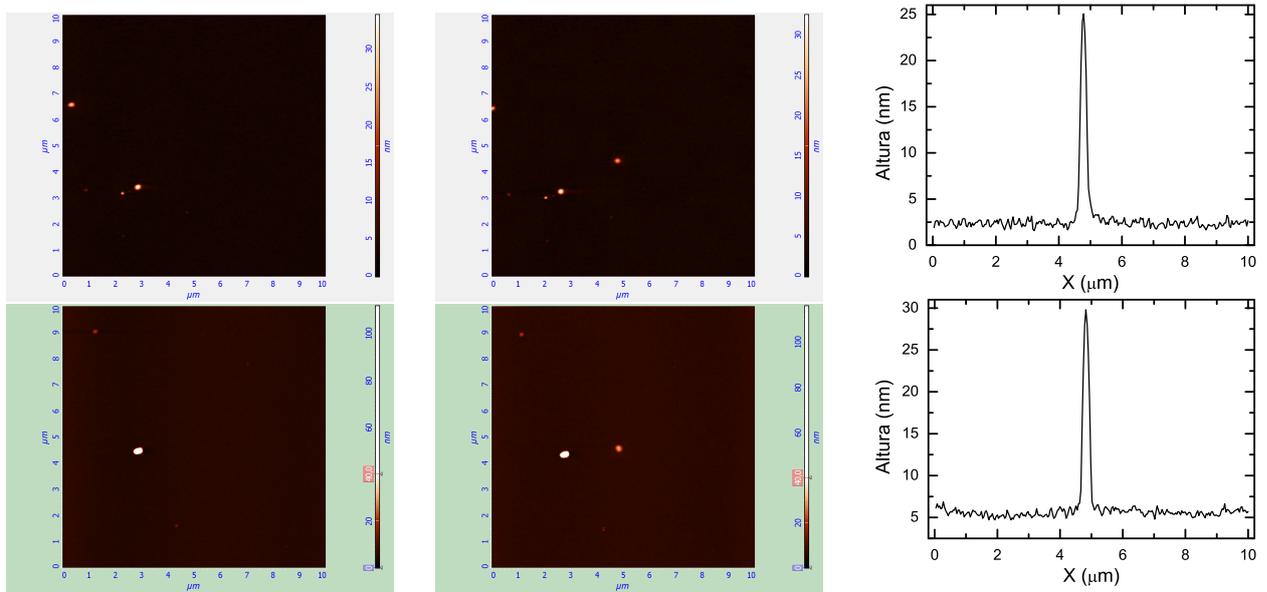


Figura 4.6: Testes subsequentes de implementação da DPN. **À esquerda:** Imagens de topografia de duas regiões diferentes de  $10 \times 10 \mu\text{m}$  do substrato de nitreto de silício, antes que fossem realizados os procedimentos de deposição. **Ao Centro:** Imagens de topografia das mesmas regiões depois da deposição. **À direita:** Perfil topográfico das linhas centrais das imagens mostradas ao centro.

A reprodutibilidade do processo, para os nanocristais de CdTe/CdS, foi comprovada a partir dos resultados obtidos.

### Morfologia e Matriz da Solução de Nanocristais Coloidais

As duas soluções de nanocristais coloidais estudadas, mencionadas no Capítulo 2, foram utilizadas nos testes preliminares envolvendo um substrato de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  *bulk*, sem nenhum padrão de litografia gravado anteriormente.

Como a DPN depende da formação do menisco de água, é ideal que a solução de nanocristais coloidais tenha uma matriz aquosa. Uma matriz apolar, como a de tolueno, usada na síntese dos nanocristais de CdSe/CdS, não favorece a transferência de material através do menisco de água (polar), como ficou comprovado após algumas tentativas de deposição utilizando a solução mencionada. Apesar de que foi observada transferência de material com essa solução em algumas ocasiões, foi determinado que o processo não apresentava boa reprodutibilidade. A geometria desses nanocristais é um outro fator que, em teoria, prejudica a sua utilização. Seu formato cilíndrico e seu tamanho médio da ordem de 20 nm não favorecem sua adesão à sonda.

A solução de nanocristais de CdTe/CdS, em contrapartida, apresentou boa reprodutibilidade durante o processo de deposição, como mostrado nas Figuras 4.5 e 4.6. Dessa forma, foi

determinado que esses eram os nanocristais a serem utilizados, para que, uma vez depositados sobre uma microcavidade semicondutora, houvessem maiores chances de sucesso de se observar o acoplamento cavidade-emissor.

### Tempo

O tempo em que a sonda permanece mergulhada na solução de nanocristais e o tempo em que a sonda permanece em contato com a amostra durante a aplicação da técnica foram parâmetros analisados extensivamente. Baseado em trabalhos anteriores [75], foi usado um tempo médio de 10 minutos, em que a sonda permanecia imóvel, mergulhada com a ajuda de uma pinça dentro de um eppendorf contendo um pouco da solução de nanocristais.

Para o tempo de contato entre sonda e amostra, foram testados tempos sucessivamente longos, partindo de 1,0 minuto. As deposições em que foram obtidos os maiores parâmetros estruturais (como altura e diâmetro) do aglomerado de nanocristais depositados foram realizadas com um tempo de contato de 3,0 minutos para o equipamento Solver Pro, onde foram realizados os testes preliminares.

#### 4.2.2 Aplicação da DPN sobre as membranas de cristal fotônico

Em resumo, após um estudo sistemático da deposição de nanocristais coloidais de CdSe/CdS e CdTe/CdS através da DPN, os parâmetros ótimos encontrados para a aplicação correta da técnica foram:

- Umidade Relativa do ar  $\Rightarrow$  60%;
- Solução de nanocristais  $\rightarrow$  síntese em matriz aquosa  $\Rightarrow$  CdTe/CdS;
- Sonda de AFM  $\rightarrow$  material: silício, deve operar em modo contato e contato-intermitente  $\Rightarrow$  Mikromasch CSC37 (sem revestimento);
- Tempo de imersão da sonda na solução de nanocristais  $\Rightarrow$  10 minutos;
- Tempo de contato entre a sonda e a amostra  $\Rightarrow$  3,0 minutos;

A DPN foi aplicada seguindo a descrição acima, mantendo sempre os parâmetros de deposição nos seus valores ótimos. Para comprovar a adesão dos nanocristais à sonda foi usado o microscópio confocal Olympus FV300 do Laboratório de Biofotônica da UFMG para que

fossem feitas imagens da sonda após o período em que ela foi mantida submersa na solução de nanocristais. A Figura 4.7 ilustra os resultados obtidos. O canal 1 do microscópio confocal exibiu as imagens de topografia, obtidas pelo espalhamento de elétrons e o canal 2 indicava os pontos de maior intensidade de fotoluminescência entre 550 nm e 600 nm.

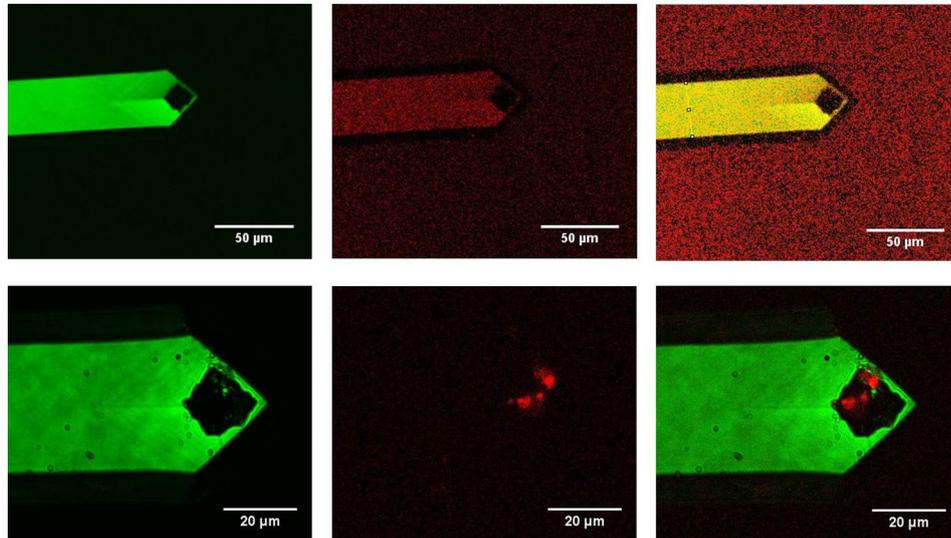


Figura 4.7: **(Linha superior)**: Imagem de topografia da sonda de AFM CSC37 **antes** da imersão na solução de nanocristais, feita com a ajuda de um microscópio confocal (Canal 1 - esquerda), imagem espacial da emissão de luz (fotoluminescência) pelos nanocristais entre 550 nm e 600 nm (Canal 2 - centro) e superposição entre os dois canais (direita). **(Linha inferior)**: Repetição das imagens descritas anteriormente **depois** da imersão da sonda na solução de nanocristais.

Como pode ser observado pela superposição dos canais de topografia e fotoluminescência das imagens obtidas pelo microscópio confocal, os nanocristais aderem à sonda de maneira satisfatória. Isso é visto claramente na imagem inferior direita da Figura 4.7 em que um intenso sinal de fotoluminescência (em vermelho) aparece exatamente em cima da posição espacial em que se encontra a sonda de AFM.

Uma vez comprovada a adesão dos nanocristais pela sonda, o AFM foi preparado para operação. Uma das membranas do Segundo Conjunto foi escolhida para receber os nanocristais e foram feitas imagens de topografia dessa membrana, com o objetivo de localizar o centro do cristal fotônico e posicionar a sonda, já revestida pelos nanocristais, na região central da microcavidade. Dessa vez foi utilizado o equipamento de AFM XEI-100, pois sua eletrônica permitia um posicionamento preciso da sonda sobre o centro da microcavidade. Como não era possível controlar a umidade do ar nesse equipamento, foram utilizados tempos maiores de contato entre sonda e amostra durante a deposição.

A Figura 4.8 mostra o resultado da DPN em uma das membranas de cristal fotônico do

Segundo Conjunto, a membrana L3C3. A implementação da DPN usando o equipamento XEI-100 também foi bem sucedida. Para compensar a falta de controle da umidade relativa do ar na região do experimento foi utilizado um tempo de aproximação entre sonda e amostra maior, de 10 minutos.

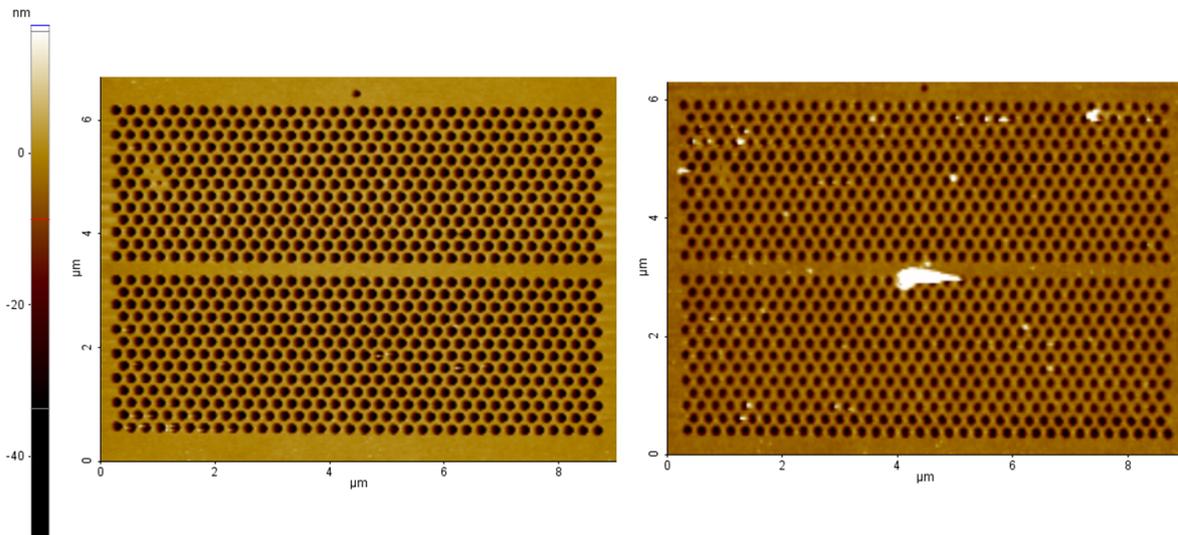


Figura 4.8: Imagem de topografia de um dos cristais fotônicos do Segundo Conjunto de membranas antes (esquerda) e depois da deposição via DPN (direita).

Para a formação da imagem de topografia mostrada na Figura 4.8 foi utilizada a mesma sonda utilizada na deposição. Isso pode ter contribuído para o artefato gerado na figura, uma mancha próxima a região onde foi depositado o aglomerado de nanocristais. A sonda utilizada foi então trocada por uma sonda Asylum PPP-FM, mais adequada para imagens de topografia, com o objetivo de caracterizar o aglomerado depositado.

Uma nova imagem de AFM do aglomerado depositado via DPN sobre uma das membranas de cristal fotônico é mostrada na Figura 4.9 juntamente com o perfil de topografia que contém o centro do aglomerado, na direção horizontal.

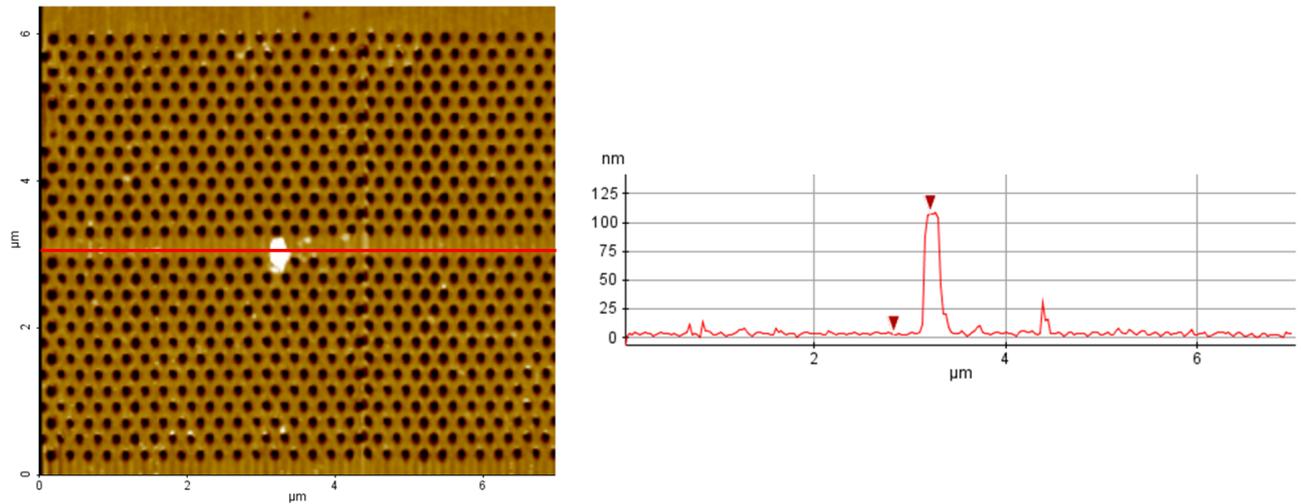


Figura 4.9: Imagens de topografia do aglomerado de nanocristais depositado no centro da membrana L3C3. Como pode ser visto pelo perfil da linha que passa pelo centro da estrutura nano-depositada, sua altura máxima é de cerca de 100 nm, como indicado pela distância vertical entre as duas setas vermelhas.

O aglomerado de nanocristais observado no centro da heteroestrutura, exatamente na região onde a sonda foi deixada durante 10 minutos em contato com a amostra, apresentou dimensões aproximadas de cerca de 100 nm de altura, com uma base circular de aproximadamente 200 nm de diâmetro. A estrutura dos aglomerados de nanocristais depositados sobre as membranas foi considerada adequada, tendo em vista o propósito da deposição controlada dessas nanoestruturas para obter emissores de luz capazes de alimentar os modos eletromagnéticos das microcavidades sem impor uma variação muito grande na distribuição de índices de refração na direção perpendicular ao plano dos cristais fotônicos.

O XEI-100 também apresentou boa reprodutibilidade dos resultados. Novas deposições foram realizadas seguindo o mesmo procedimento adotado para a formação do aglomerado mostrado nas Figuras 4.8 e 4.9. Como o processo é muito suscetível às variações de umidade, houve uma diferença relativamente grande entre a altura máxima e a altura mínima dos padrões obtidos. Como detalhado na Figura 4.10, a altura mínima foi de cerca de 75 nm enquanto a altura máxima chegou a 160 nm. As membranas utilizadas para essa deposição foram a L3C6 e a L3C4, respectivamente.

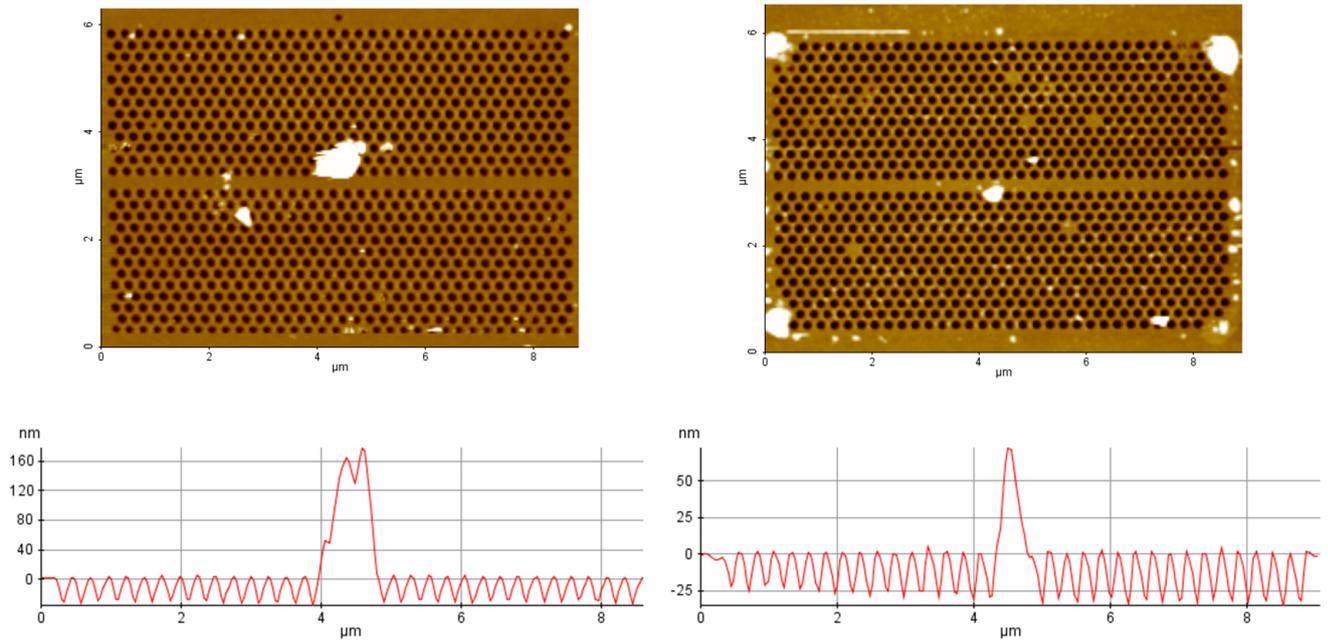


Figura 4.10: Imagens de topografia de aglomerados de nanocristais depositado no centro de duas das membranas do Segundo Conjunto. A altura máxima dentre as deposições bem-sucedidas foi de cerca de 160 nm. A deposição foi realizada na membrana L3C4 (à esquerda). A altura mínima foi de aproximadamente 75 nm, em deposição realizada na membrana L3C6 (à direita).

O controle preciso da morfologia dos aglomerados não foi possível, uma vez que a técnica depende de um número muito grande de variáveis difíceis de serem controladas por completo e de forma simultânea. Foi observado que um dos parâmetros mais difíceis de se controlar é a densidade de nanocristais que aderem à sonda a cada vez que ela é imersa na solução de nanocristais, o que torna cada tentativa de deposição praticamente única, de difícil reprodução. Dessa maneira, a implementação da técnica de DPN ficou restrita à formação de aglomerados com parâmetros estruturais tais como apresentados.

### Frequência de ressonância da sonda como indicador do sucesso da deposição de nanocristais via DPN

Para comprovar que os nanocristais estavam sendo transferidos da ponta do AFM para a amostra, como sugerido pela Figura 4.9, foram analisadas as variações na frequência de ressonância da sonda durante as etapas do processo de deposição. Quando a sonda é colocada para oscilar longe da superfície, podemos aproximar seu movimento ao de um oscilador harmônico simples, devido ao fato de o amortecimento em decorrência do atrito com o ar ser pequeno. De acordo com a equação 4.3, que relaciona a frequência de oscilação de um objeto em movimento

harmônico simples à massa desse objeto, uma variação na massa da sonda, causada pela adesão dos nanocristais, deveria implicar em uma alteração na frequência de ressonância da sonda,

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} . \quad (4.3)$$

A partir desse princípio, foi estudada a variação da frequência de ressonância de uma sonda nova após a imersão na solução contendo os nanocristais coloidais. Naturalmente, foi feito um estudo semelhante levando em consideração a variação da frequência de ressonância após a aplicação do procedimento de DPN. A Tabela 4.4 sintetiza as medições realizadas nas alavancas A, B e C da sonda CSC37 (Figura 4.4), da frequência de ressonância dessas alavancas antes da adesão dos nanocristais. As medições do valor desse parâmetro foram realizadas com a ajuda do *software* de controle do AFM XEI-100.

Tabela 4.1: Frequências de ressonância das três alavancas da sonda CSC37 após três sucessivos reposicionamentos da sonda no *tip-holder* do equipamento de AFM XEI-100. Esse procedimento foi realizado **antes** da imersão da sonda na solução de nanocristais. A incerteza da medida,  $\Delta f$ , foi calculada via desvio quadrático médio.

Alavanca	$f_1$ (kHz)	$f_2$ (kHz)	$f_3$ (kHz)	$\bar{f} \pm \Delta f$ (kHz)
A	42,020	41,999	42,015	$42,011 \pm 0,009$
B	22,198	22,185	22,185	$22,189 \pm 0,006$
C	29,818	29,815	29,772	$29,801 \pm 0,016$

Devido a necessidade de se retirar a sonda do *tip-holder* durante o processo de deposição, o objetivo da Tabela 4.4 foi analisar a variação, na mesma sonda, da frequência de ressonância das alavancas depois de o *chip* ter sido colocado e retirado do *tip-holder* três vezes. Dessa forma, pôde-se constatar variações na frequência inerentes à manipulação da sonda pelo usuário do equipamento. Observou-se que as variações na alavanca C eram muito maiores do que nas alavancas A e B e foi considerado que tais variações poderiam ser confundidas a variações de massa aderida na sonda após a deposição. Dessa forma, a alavanca C foi pouco utilizada na implementação da técnica de deposição via DPN.

A sonda foi, então, imersa na solução contendo os nanocristais de CdTe/CdS e o procedimento descrito acima foi repetido. A Tabela 4.2 mostra os resultados obtidos para a frequência de ressonância da sonda após a imersão. A última coluna mostra a diferença entre a média dos valores desse parâmetro antes da imersão ( $\bar{f}_{AI}$ ) e depois da imersão ( $\bar{f}_{DI}$ ).

Tabela 4.2: Frequências de ressonância das três alavancas da sonda CSC37 após três sucessivos reposicionamentos da sonda no *tip-holder* do equipamento de AFM XEI-100. Esse procedimento foi realizado **após** a imersão da sonda na solução de nanocristais. A incerteza da medida,  $\Delta\lambda$ , foi calculada via desvio quadrático médio.

Alavanca	$f_1$ (kHz)	$f_2$ (kHz)	$f_3$ (kHz)	$\bar{f} \pm \Delta f$ (kHz)	$\bar{f}_{AI} - \bar{f}_{DI}$ (kHz)
A	41,729	41,729	41,735	$41,731 \pm 0,003$	0,280
B	22,165	22,170	22,168	$22,168 \pm 0,002$	0,021
C	29,762	29,762	29,767	$29,764 \pm 0,002$	0,037

Foi observada uma diferença significativa na frequência de ressonância da sonda quando comparamos seu valor antes e depois da imersão na solução de nanocristais, principalmente para a alavanca A. A alavanca C apresentou uma diferença entre as frequências da mesma ordem de grandeza da incerteza do valor de  $f$  ao tirarmos e recolocarmos a sonda no *tip-holder* e, como já mencionando anteriormente, seu uso para a DPN foi limitado. Como esperado, a frequência de ressonância das alavancas A, B e C diminuiu após a adesão das nanopartículas em toda a sua estrutura, indicando um aumento de massa (equação 4.3) ocasionado pela adesão dos nanocristais às alavancas.

Quando os procedimentos de deposição de nanocristais via DPN mostrados na seção anterior foram realizados, as frequências de ressonâncias das sondas utilizadas foram medidas antes e depois do processo. Uma vez que não é necessário que a sonda seja retirada do *tip-holder* nesta fase da DPN, foi usada apenas uma comparação direta dos valores de frequência antes e depois da deposição dos nanocristais no substrato. Entre uma tentativa de deposição e outra a sonda era imersa novamente na solução de nanocristais. A Tabela 4.3 exemplifica a diferença na frequência de ressonância nas sondas utilizada nos processos de deposição mostrados nas Figuras 4.9 e 4.10.

Tabela 4.3: Variação das frequências de ressonância nas alavancas da sonda CSC37 para as deposições mostradas nas Figuras 4.9 e 4.10, realizadas com sucesso.  $\Delta\lambda$  representa a variação do valor da frequência de ressonância em cada caso.

Deposição	Membrana	Alavanca	$f_{antes}$ (kHz)	$f_{depois}$ (kHz)	$\Delta f$ (kHz)
1	L03C03	A	42,090	42,157	0,067
2	L03C04	A	41,318	41,368	0,050
3	L03C06	A	42,120	42,140	0,020

Embora tenham sido feitas deposições bem-sucedidas com as três alavancas, a alavanca A

foi a mais utilizada. Sempre que uma deposição era bem-sucedida, era observado um pequeno aumento na frequência de ressonância, resultado que concorda novamente com a variação esperada de massa da ponta. A variação observada na frequência de ressonância das sondas foi sempre bem maior que a incerteza no valor dessa variável mostrada na Tabela 4.4. Dessa forma, excluem-se quaisquer variações que possam ocorrer na medida desse parâmetro inerentes à movimentação da sonda pelo sistema eletrônico do equipamento. De acordo com a equação 4.3 a frequência de ressonância da sonda deve aumentar quando a massa do conjunto diminuir e diminuir quando a massa do conjunto aumentar. A pequena diferença observada no aumento da frequência de ressonância das alavancas após os procedimentos de DPN reflete o fato de que a variação de massa da sonda é pequena, pois apenas os nanocristais aderidos à ponta da sonda se destacam durante o processo.

Podemos estimar a quantidade de massa que se desprende da sonda no processo através da equação 4.3. Associando-se a frequência inicial de ressonância da sonda ( $f_i$ ) à massa inicial do conjunto formado pela sonda, pela alavanca e pelo material aderido ( $m_i$ ), associando-se a frequência final de ressonância da sonda ( $f_f$ ) à massa final do conjunto ( $m_i - \Delta m$ ) através da equação 4.3 e dividindo-se as duas equações resultantes, temos, para a variação de massa  $\Delta m$  ocorrida durante o processo, a equação:

$$\Delta m = \left( 1 - \left( \frac{f_i}{f_f} \right)^2 \right) m_i \quad . \quad (4.4)$$

O valor da massa inicial  $m_i$  foi estimado utilizando-se o valor nominal da constante de mola  $k$ , para a alavanca A, de 0,8 N/m. Esse valor foi conferido utilizando-se o *script* de cálculo da constante  $k$  do *software* de controle do AFM XEI-100. Com os dados de variação de frequência mostrados na Tabela 4.3 as variações de massa aderida à sonda para cada uma das três deposições discutidas anteriormente foram calculadas e organizadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Estimativa da variação de massa nas alavancas da sonda CSC37 para as deposições mostradas nas Figuras 4.9 e 4.10 a partir da variação na frequência de ressonância da sonda.

Deposição	Membrana	Alavanca	$f_i$ (kHz)	$f_f$ (kHz)	$\Delta m$ (kg)
1	L03C03	A	42,090	42,157	$3,633 \times 10^{-14}$
2	L03C04	A	41,318	41,368	$2,868 \times 10^{-14}$
3	L03C06	A	42,120	42,140	$1,165 \times 10^{-14}$

Como esperado, a variação de massa se mostrou proporcional à variação da frequência de

ressonância das alavancas utilizadas no processo, sempre dentro da mesma ordem de grandeza, de  $10^{-14}$  kg. Em seguida foi feita uma estimativa da massa de nanocristais contida nos volumes dos aglomerados observados nas Figuras 4.9 e 4.10 com a ajuda da interface de análise de grãos do *software* de tratamento de imagens do AFM XEI-100. Os resultados são mostrados na Tabela 4.5. A massa foi calculada aproximando-se a densidade do aglomerado de nanocristais da densidade do CdTe, de  $5,85 \text{ g/cm}^3$ .

Tabela 4.5: Estimativa da variação de massa nas alavancas da sonda CSC37 para as deposições mostradas nas Figuras 4.9 e 4.10 a partir do volume de material depositado, observado nas imagens de AFM.

Deposição	Membrana	Alavanca	$f_i$ (kHz)	$f_f$ (kHz)	Volume ( $\mu\text{m}^3$ )	$\Delta m$ (kg)
1	L03C03	A	42,090	42,157	$1,008 \times 10^{-2}$	$0,587 \times 10^{-16}$
2	L03C04	A	41,318	41,368	$1,945 \times 10^{-2}$	$1,128 \times 10^{-16}$
3	L03C06	A	42,120	42,140	$4,284 \times 10^{-2}$	$2,484 \times 10^{-16}$

Podemos observar que o aglomerado com maior volume não pertence à alavanca que sofreu maior variação na frequência de ressonância. Além disso, vemos uma estimativa de massa depositada duas ordens de grandeza menor do que a massa que se desprende da alavanca. Isso nos leva a concluir que a massa que se desprende da sonda durante a deposição não é inteiramente depositada no local onde a sonda foi aproximada da amostra. Apenas cerca de um centésimo do material que se desprende da sonda foi depositado sobre as membranas. O restante pode ter se desprendido do conjunto durante a aproximação/afastamento da sonda em relação à superfície ou durante as medições da frequência de ressonância, em que a sonda é colocada para oscilar com frequências próximas a 40 kHz.

Por último, foram feitos testes de deposição **sem que a sonda fosse imersa nos nanocristais**. O objetivo era mostrar que partículas em suspensão na região de operação do AFM ou impurezas que fossem arrastadas pela sonda para o topo das membranas de cristal fotônico de maneira **não intencional** não originaria o padrão de deposição mostrado anteriormente. Esse teste foi realizado tanto no AFM Solver-Pro, com umidade controlada, quanto no XEI-100 e nenhum padrão de deposição foi formado. Além disso, não foram observadas alterações na frequência de ressonância da alavanca utilizada (CSC37-B).

Após a obtenção e a cuidadosa análise e interpretação desses resultados, a implementação do procedimento de deposição controlada de nanocristais de CTe/CdS via DPN foi considerada completa.

## 4.3 Micro-fotoluminescência

As membranas em que foram depositados os aglomerados de nanocristais foram levadas ao sistema de medidas de micro-fotoluminescência (*setup* experimental mostrado na Figura 3.12) do Laboratório de Semicondutores da UFMG para que fosse obtido o espectro de emissão do aglomerado de nanocristais depositado via DPN, o que comprovaria definitivamente o sucesso da aplicação da técnica e a utilidade de tal processo no aumento do fator de qualidade do sistema constituído pela microcavidade semicondutora e os pontos quânticos coloidais.

No entanto, não foram observados picos de emissão no espectro de  $\mu$ -PL do sistema que pudessem ser atribuídos aos nanocristais. Outros sistemas de caracterização óptica foram utilizados na tentativa de detectar a luz emitida pelos aglomerado, incluindo o microscópio confocal do Laboratório de Biofotônica e a montagem óptica do Laboratório de Espectroscopia Raman da UFMG, sempre sem sucesso.

Roy *et al.* [76] é uma das poucas referências encontradas na literatura em que nanocristais coloidais foram depositados com sucesso e permaneceram opticamente ativos após a conclusão da deposição. Os nanocristais utilizados nesse trabalho eram de CdSe/ZnS, sintetizados e comprados junto à empresa Evident Technologies e, portanto, muito mais eficientes como emissores de luz do que os nanocristais de CdTe/CdS que foram utilizados nos trabalhos desta tese. O restante dos parâmetros de deposição, incluindo a sonda de AFM, eram muito similares aos que foram apresentados nas seções anteriores.

Dessa forma, foi formulada a hipótese de que os nanocristais estavam sendo, de fato, depositados via DPN como comprovado pelas imagens de AFM posteriores ao processo de deposição, mas que por algum motivo os QDs estavam se degradando durante as medidas de fotoluminescência, o que estaria afetando suas propriedades ópticas e diminuindo a probabilidade de que a luz emitida por eles em um processo de fotoluminescência fosse detectada. A partir desse resultado, foi estabelecida uma nova linha de pesquisa com o objetivo de compreender o motivo pelo qual os nanocristais não estavam emitindo luz após a deposição via DPN.

## 4.4 Conclusões

Nanocristais coloidais de CdTe/CdS foram depositados de maneira controlada em cima de uma microcavidade de heteroestrutura dupla baseada em um cristal fotônico construído em uma membrana suspensa de nitreto de silício. Foi implementada com sucesso a técnica de

nanolitografia por caneta-tinteiro (DPN), uma vez que foram identificados, através de imagens de AFM, aglomerados de nanocristais depositados precisamente onde a ponta do AFM, banhada pela solução de nanocristais, foi aproximada da superfície de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Para a implementação da técnica foi feito um estudo preliminar para que fossem ajustados os parâmetros mais relevantes do processo, de forma a obter um resultado final reprodutível. Foram analisados o material e a constante de mola da alavanca utilizados na confecção da sonda, a umidade relativa do ar na região onde foram realizados os experimentos, o tempo de imersão da sonda na solução de nanocristais, o tempo de contato entre a sonda e a superfície da amostra e as características da solução de nanocristais utilizada.

As variações na frequência de ressonância da sonda durante o processo foram analisadas e, como esperado para um objeto em movimento harmônico simples, foram observadas diferenças significativas no valor da frequência de ressonância das sondas utilizadas sempre que havia uma alteração na massa da alavanca, provocada pela adesão dos nanocristais após a imersão da sonda na solução ou pela deposição de nanocristais presos a ela durante a deposição por DPN. A frequência de ressonância da sonda sempre diminuía após a imersão na solução e sempre aumentava após uma deposição realizada com sucesso. Quando a deposição dos nanocristais não ocorria, por qualquer motivo, a frequência de ressonância se mantinha aproximadamente constante. As medições desse parâmetro foram realizadas com a ajuda do *software* de controle dos equipamentos de SPM utilizados.

Não foram observados picos de emissão nas medidas de micro-fotoluminescência realizadas nos aglomerados de nanocristais formados através da DPN. Outros sistemas de caracterização óptica foram utilizados dentro do Departamento de Física da UFMG para que fossem realizadas novas tentativas de detecção da luz emitida pelos aglomerados de nanocristais, sem sucesso. Diante desse resultado e de todos os indícios de que as deposições estavam, de fato, sendo realizadas com sucesso, foi formulada a hipótese que os nanocristais de CdTe/CdS estavam, de alguma forma, se degradando e se tornando opticamente inativos. Um estudo da degradação da fotoluminescência dos nanocristais induzida por laser é apresentado no próximo capítulo.

---

# Estudo dos efeitos da degradação induzida por laser em nanocristais de CdTe/CdS

---

Após a deposição localizada dos nanocristais de CdTe/CdS no interior da microcavidade semicondutora ter sido realizada com sucesso, houve uma grande dificuldade em medir o espectro de emissão de um conjunto de nanocristais depositado via DPN. Dessa forma, fez-se necessário um estudo mais detalhado da influência da potência de excitação do laser utilizado nas medidas de microfotoluminescência, uma vez que a hipótese inicial era de que os nanocristais estavam se deteriorando durante o processo de medida, devido à exposição prolongada ao laser. Nesse capítulo são discutidos os principais efeitos da potência de excitação do laser utilizado em processos simples de microfotoluminescência sobre nanocristais coloidais de CdTe/CdS, depositados via *drop-casting* sobre um substrato tipo *bulk* de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. É analisado o comportamento do espectro de emissão dessas nanopartículas a diferentes intensidades de excitação e a influência de fatores secundários, como a concentração de QDs e atmosfera na qual os experimentos são conduzidos. É ainda estabelecida uma condição ótima de trabalho, de modo a minimizar a deterioração dos nanocristais, quando iluminados por um laser, durante uma medida óptica. Os resultados apresentados nesse capítulo originaram um artigo científico, já publicado [77].

## 5.1 Deposição por *drop-cast* e fotoluminescência

Para as medidas de fotoluminescência em um ensemble de nanocristais de CdTe/CdS, foram depositadas algumas gotas da solução concentrada dessas nanopartículas (4.0  $\mu\text{M}$ ) sobre substrato *bulk* de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. O volume das gotas era de cerca de 5,0  $\mu\text{L}$ . Ao serem depositadas

com a ajuda de uma pipeta e com o substrato em repouso (*drop cast*), as nanoparticulas se reorganizam à medida que o solvente evapora, formando uma região central de baixa densidade de nanocristais e um anel externo de alta densidade [78, 79], como mostrado na Figura 5.1.

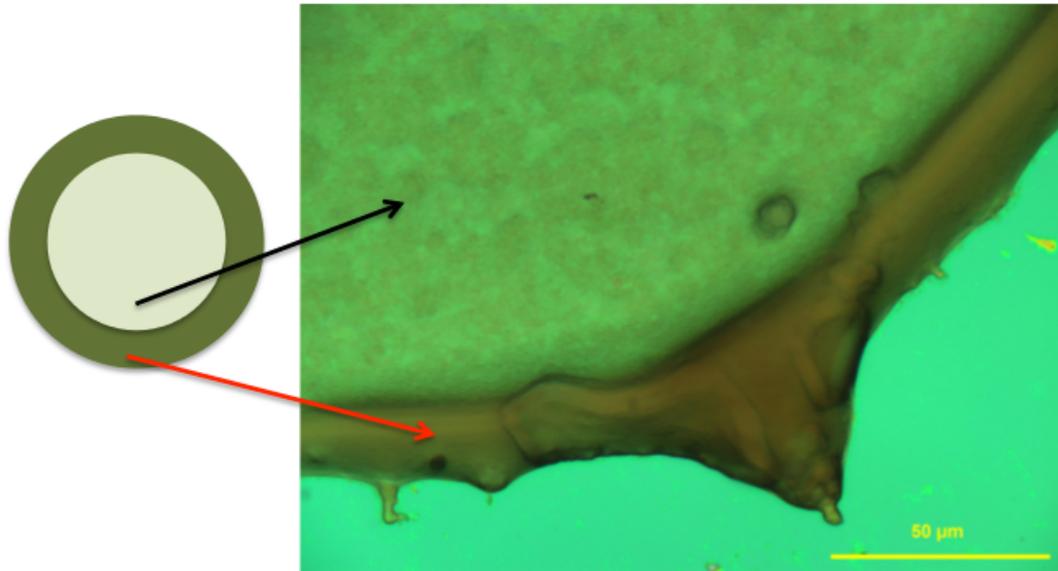


Figura 5.1: Após a deposição de uma gota de solução contendo os nanocristais de CdTe/CdS em um substrato de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são formadas duas regiões de diferentes concentrações. A região central (verde claro) tem uma concentração mais parecida com a da amostra em suspensão enquanto a borda (verde escuro) recebe um maior número de nanocristais graças à processos de difusão que ocorrem enquanto o solvente evapora.

Embora já tenham sido feitos alguns estudos desses nanocristais em ambiente seco [80, 81], os resultados que serão apresentadas a seguir foram obtidos no intuito de esclarecer como se comportam essas nanopartículas, do ponto de vista de sua fotoluminescência, quando depositadas em ambiente seco. Foi observado ainda como se comportam aglomerados macroscópicos de nanocristais, delineando um cenário parecido com o que foi estudado durante as tentativas de deposição via DPN e ajudando a compreender quais seriam as condições ótimas para que uma deposição dessa natureza seja realizada com sucesso.

Quando foram analisados espectros de fotoluminescência na região central (baixa concentração) da gota, dois parâmetros foram observados com maior atenção: a intensidade da fotoluminescência e o comprimento de onda central do espectro de emissão. O controle desses parâmetros é de extrema importância caso o objetivo seja utilizar essas nanopartículas como fontes de luz, como foi discutido no capítulo anterior.

As medidas de micro-fotoluminescência ( $\mu$ -PL) foram feitas com o auxílio de um laser de

argônio multimodos (com linha mais intensa a 488 nm), focado diretamente sobre a gota por uma objetiva de ampliação igual a  $50\times$ , à temperatura ambiente. A luz emitida pela amostra foi coletada por uma rede de difração de 1200 linhas/mm e direcionada até uma CCD  $256 \times 1024$  pixels através de um espectrômetro (iHR 550 - Horiba-Jobin Yvon). Uma representação esquemática da montagem experimental utilizada é mostrada na Figura 5.2.

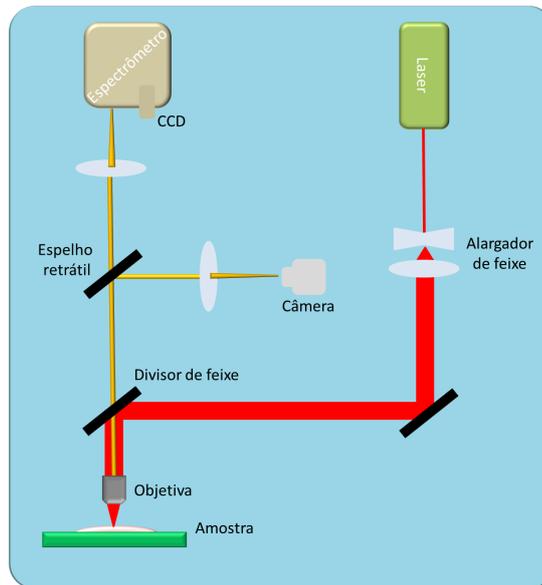


Figura 5.2: Representação esquemática da montagem experimental utilizada nas medidas de  $\mu$ -PL realizadas no Laboratório de Semicondutores da UFMG. Um arranjo contendo uma lente divergente foi utilizado para abrir o feixe proveniente do laser e preencher toda a entrada da objetiva, concentrando o laser incidido em um *spot* de cerca de  $1,0 \mu\text{m}$  de diâmetro.

Primeiramente, foi feita uma sequência de espectros de fotoluminescência sobre a região central da gota com o objetivo de estudar as variações na intensidade da emissão dos nanocristais com o tempo. Os resultados são mostrados na Figura 5.3a, para baixa potência de excitação e na Figura 5.3b, para alta potência de excitação.

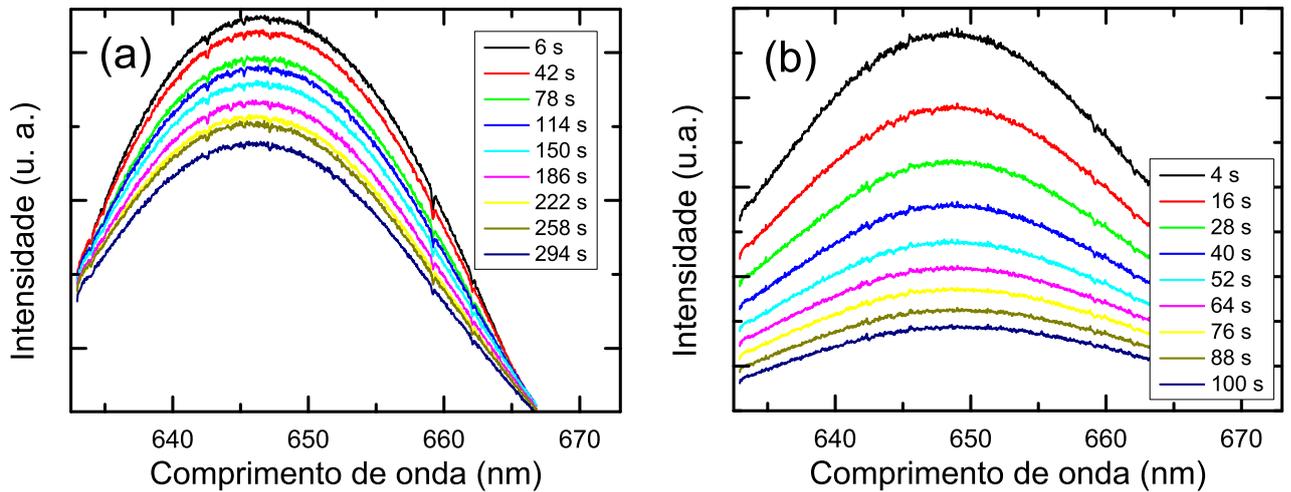


Figura 5.3: **(a)** Sequência de espectros de  $\mu$ -PL da região central de uma gota de nanocristais de CdTe/CdS depositada em substrato de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Os dados foram coletados a partir da exposição contínua dos nanocristais ao laser, com baixa intensidade de excitação, igual a  $5.3 \text{ kW/cm}^2$ . **(b)** O procedimento foi repetido, para uma intensidade de excitação consideravelmente mais alta, igual a  $75 \text{ kW/cm}^2$ . Os tempos indicados na legenda são os tempos totais de exposição ao laser, para cada espectro. O tempo de aquisição de cada espectro é de 1,0 segundo.

Em ambos os casos é possível notar que a intensidade da emissão diminui com o tempo. A fim de caracterizar esse decaimento, foi feito um ajuste gaussiano para cada uma das curvas de maneira a localizar o ponto em que era observada a intensidade máxima de emissão e qual o seu respectivo valor. A Figura 5.4 mostra a variação da intensidade de emissão dos nanocristais ao longo do tempo, para baixa (Fig. 5.4a) e alta (Fig. 5.4b) intensidade de excitação. O melhor ajuste obtido para ambos os conjuntos de dados foi uma bi-exponencial.

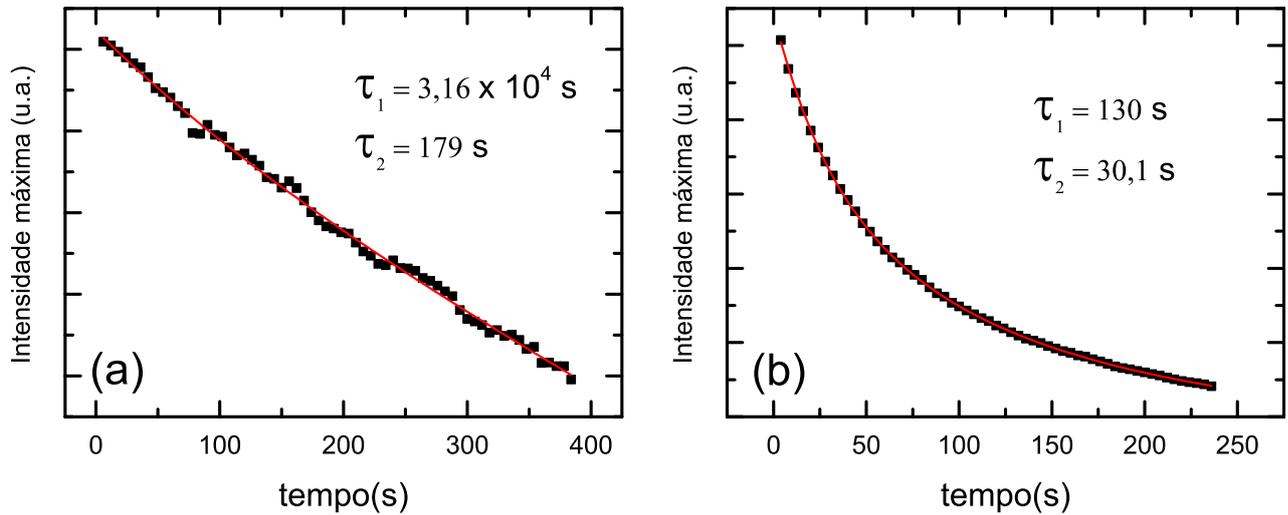


Figura 5.4: Variação da intensidade de emissão da região central da amostra de nanocristais de CdTe/CdS ao longo do tempo. **(a)**: Baixa intensidade de excitação (5.3 kW/cm<sup>2</sup>). **(b)**: Alta intensidade de excitação (75 kW/cm<sup>2</sup>). O ajuste dos pontos foi feito através de uma curva bi-exponencial, com os tempos de decaimento indicados.

O ajuste bi-exponencial sugere que dois mecanismos diferentes são responsáveis pelo decaimento da intensidade de emissão dos nanocristais, um processo rápido e outro lento. Para que fosse possível determinar quais fenômenos físicos estavam associados a esses dois mecanismos foram analisadas as variações do comprimento de onda central da emissão.

## 5.2 Variação do comprimento de onda central de emissão com a potência de excitação

A amostra de nanocristais de CdTe/CdS em suspensão, antes da deposição *drop-cast*, possui um espectro de emissão centrado em um comprimento de onda igual a 648 nm, como mostrado no Capítulo 3. Para que as variações, em relação a esse valor, do comprimento de onda central do espectro de emissão dos QDs fossem estudados, usou-se o ajuste gaussiano mencionado na seção anterior. Dessa vez, foram observados para quais comprimentos de onda cada curva de emissão tinha intensidade máxima. Dessa forma, foi possível estabelecer uma relação entre a posição do comprimento de onda central da emissão em função do tempo.

A Figura 5.5 exibe dois gráficos que mostram as variações no comprimento de onda central da emissão ao longo do tempo, para uma exposição contínua das amostras ao laser. Nota-se um deslocamento em direção a valores menores do que 648 nm (*blueshift*) quando a amostra é

excitada a baixa potência. Quando a excitação é realizada usando uma potência de excitação maior o comprimento de onda central do ensemble se desloca para valores maiores do que 648 nm (*redshift*).

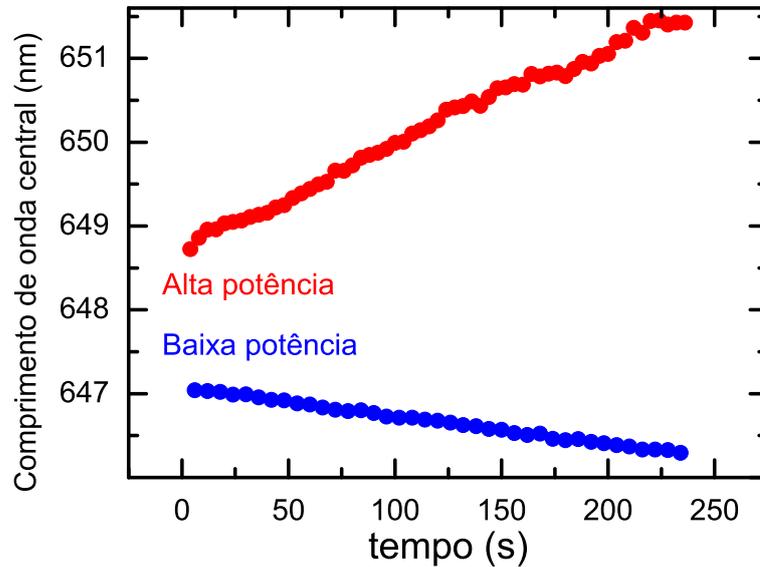


Figura 5.5: Variação do comprimento de onda central da emissão dos nanocristais de CdTe/CdS (região central da gota) ao longo do tempo. **Em azul:** Para um valor baixo da intensidade de excitação ( $5.3 \text{ kW/cm}^2$ ) é observado *blueshift*. **Em vermelho:** Para um valor alto da intensidade de excitação ( $75 \text{ kW/cm}^2$ ) é observado *redshift*.

Um mapeamento completo dos dois regimes de variação do comprimento de onda fez-se necessário e para esse fim foi feito um novo conjunto de medidas, variando-se progressivamente a intensidade de excitação fornecida pelo laser. O objetivo foi determinar para qual valor de potência ocorria a transição do regime de *blueshift* para o regime de *redshift*.

Foi escolhido um valor inicial para a intensidade de excitação. A região central da gota foi, então, iluminada por 300 s. Durante esse período de tempo, a cada 3,0 s era coletado um espectro de emissão, com tempo de integração igual a 1,0 s. Após o ajuste gaussiano de cada espectro, determinou-se a variação da posição do comprimento de onda central de emissão durante esse intervalo de tempo (300 s). A variação do comprimento de onda ( $\lambda_{final} - \lambda_{inicial}$ ) durante os 300 s foi chamada  $\Delta\lambda$ . Em seguida, a posição do *spot* do laser em relação à amostra foi levemente modificada e o procedimento foi repetido para um novo valor da intensidade de excitação. Dessa forma, a cada variação na potência de excitação do laser, um novo conjunto de nanocristais era iluminado.

Na Figura 5.6a é mostrada a variação do parâmetro  $\Delta\lambda$  durante o intervalo de tempo de 300 s para diferentes intensidades de excitação. Nota-se que para valores inferiores a  $5.3 \text{ kW/cm}^2$  de

intensidade a variação do comprimento de onda central da emissão é negativa, indicando um *blueshift*. Por outro lado, para valores progressivamente maiores da intensidade de excitação, passa a ocorrer *redshift*.

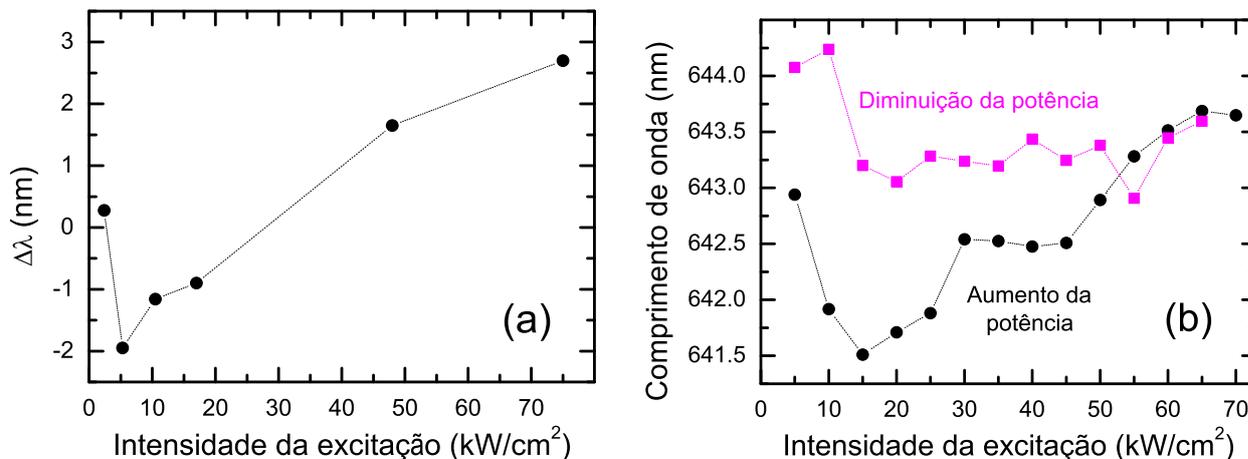


Figura 5.6: **(a)**: Variação absoluta do comprimento de onda de emissão ( $\Delta\lambda$ ) em um intervalo de tempo de 300 s, com excitação contínua, em diferentes conjuntos de nanocristais. **(b)**: Variação instantânea do comprimento de onda de emissão em um mesmo conjunto de nanocristais. A intensidade de excitação foi aumentada progressivamente entre 5,0 e 70  $\text{kW}/\text{cm}^2$  e depois foi diminuída de volta a 5,0  $\text{kW}/\text{cm}^2$ .

Para caracterizar o comportamento instantâneo dos nanocristais foi feita uma série de medições variando-se a potência de excitação do laser sobre o mesmo conjunto de nanocristais. Para evitar a degradação dos nanocristais durante o processo, o laser era bloqueado sempre que a potência de excitação do laser era modificada. Assim, a mesma área foi iluminada durante todo o processo, mas apenas nos intervalos de tempo em que o espectro de emissão estivesse sendo coletado e não mais de forma contínua. A intensidade de excitação foi aumentada progressivamente e, uma vez atingidos 70  $\text{kW}/\text{cm}^2$ , a potência do laser passou a ser diminuída. Esse procedimento nos permitiu testar a reversibilidade desses deslocamentos espectrais. Foi verificado se, uma vez que iluminássemos um conjunto de nanocristais e induzíssemos uma variação espectral em seu comprimento de onda, era possível que a emissão dos nanocristais retornasse a seu comprimento de onda original.

A Figura 5.6b mostra que, mesmo avaliando as alterações no espectro de emissão dos nanocristais em um curto intervalo de tempo, é possível observar que para baixas potências de excitação há uma tendência de que ocorra *blueshift*, ocorrendo *redshift* apenas para potências suficientemente grandes. Além disso, os resultados apresentados na figura sugerem que uma vez que a emissão dos nanocristais atinge o regime de *redshift*, seu comprimento de onda não

retorna ao valor inicial.

### 5.3 Decaimento da intensidade e variações espectrais do espectro de emissão: Discussão dos resultados.

Como mostrado nas duas seções anteriores, deslocamentos espectrais no comprimento de onda de emissão dos nanocristais de CdTe/CdS ocorrem simultaneamente a um decaimento bi-exponencial na intensidade da fotoluminescência dessas nanopartículas ao longo do tempo [82]. É possível observar tanto *blueshift* quanto *redshift* em um mesmo conjunto de QDs por meio do controle da intensidade de excitação do laser utilizado para iluminá-las. Esse conjunto de fenômenos indica que a interação dessas nanopartículas com a luz é complexa e não está relacionada apenas à absorção e emissão de fótons. Os diferentes processos que determinam esse tipo de comportamento serão discutidos nesta seção, em maiores detalhes.

Primeiramente, atribuímos tanto o decaimento exponencial da intensidade da fotoluminescência quanto o *blueshift* do comprimento de onda de emissão ao processo de foto-oxidação do núcleo de CdTe, mesmo que uma camada de CdS esteja presente [83, 84]. Esse processo decorre do fato de que ocorre a difusão do oxigênio para dentro da estrutura, através de eventuais defeitos presentes na superfície dos nanocristais [85]. O núcleo do nanocristal, ao ter uma parte oxidada, diminui de tamanho, aumentando o confinamento (e, portanto, a energia) de um portador de carga em seu interior e deslocando o comprimento de onda de emissão para valores mais baixos.

Propomos dois outros processos que influenciam o comportamento da fotoluminescência dos QDs. Uma combinação entre efeitos de temperatura [86] e aglomeração dos nanocristais [87, 88] contribuem para que ocorra *redshift* do comprimento de onda de emissão. Ambos os processos se intensificam com o aumento da potência do laser e para valores suficientemente grandes da intensidade de excitação se tornam mais pronunciados do que a foto-oxidação do núcleo de CdTe e atuam de forma a diminuir a energia de confinamento dos portadores de carga, fazendo que seja observado um aumento do comprimento de onda de emissão. Isso explica a mudança de um regime de *blueshift* para um regime de *redshift* a partir de 30 kW/cm<sup>2</sup> de intensidade de excitação, como observado na Figura 5.6a.

A simples expansão térmica decorrente do aumento de temperatura explica parte do *redshift* observado para altas intensidades de excitação. Simulações computacionais realizadas através da

interface COMSOL<sup>1</sup> [89,90] mostram que os valores obtidos para a variação do comprimento de onda de emissão ( $\Delta\lambda$ ) na região da gota de baixa concentração de nanocristais são consistentes com um aumento de temperatura de 10 K acima da temperatura ambiente [91, 92]. Essa é a variação máxima de temperatura esperada levando em consideração as magnitudes das intensidades de excitação escolhidas e o tamanho do *spot* do laser utilizado. Além disso, foi levada em conta a dissipação do calor ao longo de parte do substrato de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, supondo que apenas regiões fora de um raio de 5,0  $\mu\text{m}$  do ponto de incidência do laser permanecem à temperatura ambiente. Esses dados indicam que a expansão térmica dos nanocristais devido a aumentos de temperatura induzidos pela incidência do laser pode ser tratada como um processo reversível.

No entanto, pode ser observado na Figura 5.6b que se iluminarmos os nanocristais por um tempo relativamente grande o comprimento de onda central de seu espectro de fotoluminescência não retorna ao seu valor inicial. Esse fato sugere que existe um processo irreversível relacionado ao *redshift*, além da expansão térmica.

Na região exposta ao laser ocorre a evaporação do solvente que ainda restava no local. Para potências suficientemente altas pode ocorrer, além da evaporação do solvente, a deterioração do agente funcionalizante/estabilizante (MSA). Sua ausência favorece a saturação da solução de nanocristais. Esses fatores devem contribuir para uma aglomeração progressiva dos nanocristais, formando uma série de *clusters* ao longo da região iluminada pelo laser. Em um aglomerado de nanocristais a distância entre QDs vizinhos é muito pequena, delocalizando a função de onda dos éxcitons gerados durante o processo de fotoluminescência. A exemplo do que acontece quando um nanocristal expande termicamente, a energia de confinamento diminui e um *redshift* do comprimento de onda de emissão é observado. Um alinhamento de bandas de energia tipo-II, como proposto por Dai *et al.* [36] contribui para a delocalização dos éxcitons. O *redshift* pode ser ocasionado também pela transferência de éxcitons de QDs menores para QDs maiores [93].

Para completar a caracterização dos nanocristais de CdTe/CdS depositados sobre substrato de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o procedimento experimental descrito nas duas seções anteriores foi repetido em uma gota diferente e em regiões de diferentes concentrações de nanocristais para que fosse determinado como a concentração dessas nanopartículas afeta a fotoluminescência.

---

<sup>1</sup>Foi usado o Módulo de Transferência de Calor da interface. As simulações foram realizadas pelo pós-doutorando da UFMG Pierre-Louis de Assis.

## 5.4 Influência da concentração de nanocristais

Uma segunda amostra foi preparada contendo uma nova gota de solução de nanocristais coloidais de CdTe/CdS depositada sobre substrato de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Antes que a gota secasse completamente foi coletada uma sequência de espectros de micro-fotoluminescência segundo o procedimento descrito na seção 5.1. O objetivo era caracterizar a fotoluminescência da região central da gota antes de que parte dos nanocristais difundisse para a periferia. Dessa forma as medidas foram realizadas com uma concentração de nanocristais mais próxima da concentração original, da amostra em suspensão, igual a  $4,0 \mu\text{M}$ .

Em seguida, foi deixado que a gota secasse à temperatura ambiente. Depois de algumas horas foram coletadas duas novas sequências de espectros de micro-fotoluminescência, para a região central da gota seca e para a periferia da gota, onde a concentração de nanocristais é maior. Foi feito um ajuste gaussiano para cada espectro de fotoluminescência registrado e os dados foram organizados segundo o procedimento descrito na seção 5.2, de maneira a evidenciar o comportamento do comprimento de onda central da emissão em cada caso.

Os resultados são mostrados na Figura 5.7. Curvas mostrando a variação do comprimento de onda de emissão,  $\Delta\lambda$  determinado ao longo de um tempo de 300 s (assim como na Figura 5.6a), para os três conjuntos de dados são mostradas na Figura 5.7a.

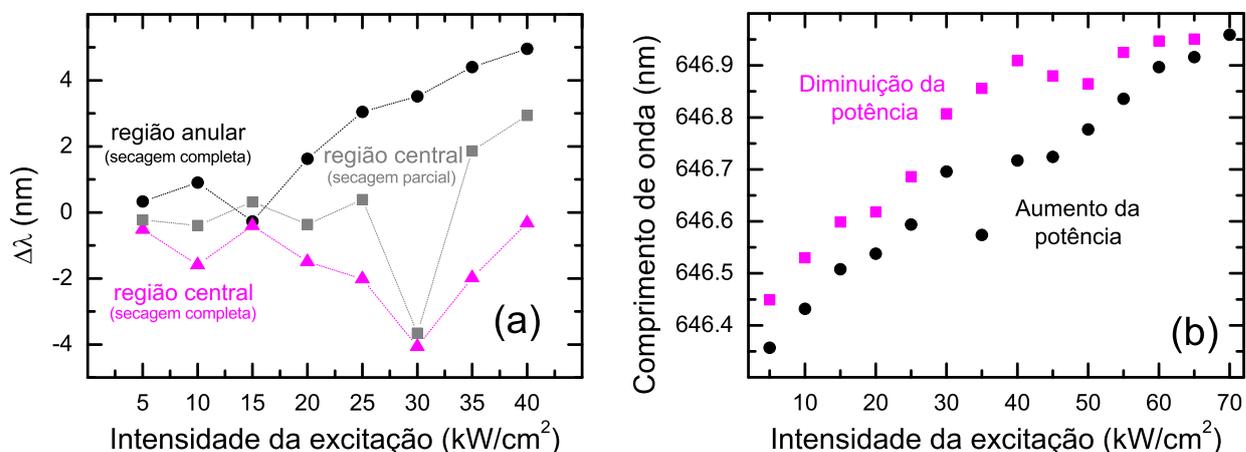


Figura 5.7: **(a)**: Variação absoluta do comprimento de onda de emissão ( $\Delta\lambda$ ) em um intervalo de tempo de 300 s, com excitação contínua, em diferentes conjuntos de nanocristais. **(b)**: Variação instantânea do comprimento de onda de emissão em um mesmo conjunto de nanocristais, na região anular da gota seca. A intensidade de excitação foi aumentada progressivamente entre 5,0 e  $70 \text{ kW}/\text{cm}^2$  e depois foi diminuída de volta a  $5,0 \text{ kW}/\text{cm}^2$ .

A região central da gota seca se comporta de acordo com o que havia sido observado previamente. Potências baixas induzem o *blueshift* do comprimento de onda e potências suficien-

temente grandes tendem a fazer com a emissão dos nanocristais transicionem para o regime de *redshift*. No entanto, o regime de *blueshift* não é observado para a região anular da gota. É seguro assumir que nessa região a concentração dos nanocristais é significativamente maior do que na região central da gota e que uma quantidade maior de solvente ainda está presente. A gota parcialmente seca apresenta um comportamento intermediário. Como os nanocristais tem maior mobilidade dentro de uma gota que ainda não secou completamente, a foto-oxidação dos QDs ocorre à uma taxa mais lenta e o regime de *blueshift* observado é mais discreto, mas não é completamente suprimido como acontece na periferia da gota.

Na região anular, além da ausência do regime de *blueshift*, o *redshift* induzido pela incidência do laser é reversível, como pode ser observado na Figura 5.7b. Os dados foram coletados segundo o procedimento descrito na seção 5.2, para a Figura 5.6b. Foi observado que, após o aumento progressivo da intensidade de excitação até um máximo de  $70 \text{ kW/cm}^2$ , ao diminuirmos a potência de excitação, o espectro de emissão dos nanocristais vai retomando aos poucos as suas características iniciais, no que diz respeito à posição do comprimento de onda central da emissão. Esse resultado sugere que a aglomeração dos QDs ocorre mais lentamente nessa região. Dessa forma, a expansão térmica é o principal processo envolvido no *redshift* observado nessa região. A energia de confinamento diminui à uma taxa maior do que a foto-oxidação e o *blueshift* não é observado na periferia da gota, mesmo para as intensidades de excitação mais baixas.

Para os três novos conjunto de espectros foi observado que a intensidade da emissão mantém o comportamento observado no primeiro conjunto de medidas, ou seja, a intensidade decai exponencialmente em função do tempo. Isso pode ser explicado pela presença constante do mecanismo de foto-oxidação, que existe para todas as potências de excitação e continua a degradar o núcleo de CdTe. Entretanto, esse mecanismo é dominado pelos processos relacionados ao regime de *redshift*, ou seja, à potências de excitação muito altas ou quando a concentração dos nanocristais é relativamente grande. Para confirmar essa hipótese foram feitas medidas de micro-fotoluminescência em uma terceira gota, dessa vez sob atmosfera de nitrogênio.

## 5.5 Medidas em atmosfera seca ( $N_2$ )

Para confirmar a influência do oxigênio, determinante para que ocorra a foto-oxidação do núcleo de CdTe, no decaimento da intensidade da fotoluminescência e no *blueshift* observado

para baixas potências na região central de uma gota de solução de nanocristais de CdTe/CdS depositada sobre substrato de  $Si_3N_4$ , as medidas de micro-fotoluminescência foram refeitas, dessa vez em uma atmosfera de nitrogênio ( $N_2$ ).

A Figura 5.8 mostra a curva de decaimento da intensidade de emissão dos nanocristais em função do tempo e estabelece uma comparação com o comportamento dos QDs ao ar livre. Pode ser observado que o decaimento é mais lento quando os nanocristais são iluminados sob atmosfera de nitrogênio. Nessas condições, o melhor ajuste para a curva de decaimento da intensidade da emissão é uma exponencial simples.

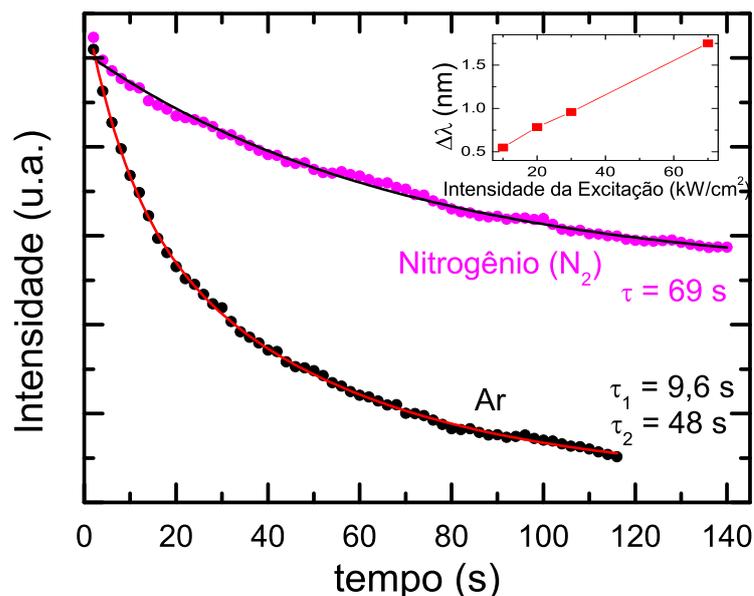


Figura 5.8: Decaimento da intensidade da fotoluminescência dos nanocristais de CdTe/CdS ao longo do tempo. É mostrado um comparativo do comportamento em atmosfera de nitrogênio (exponencial) com o que foi observado anteriormente, ao ar livre. A potência de excitação é  $30 \text{ kW/cm}^2$  para as duas medidas. *Inset*: Variação do comprimento de onda central da emissão em função da potência de excitação em atmosfera de nitrogênio. Como esperado, o *blueshift* é suprimido nessas condições.

A curva bi-exponencial ajustada para o decaimento observado na atmosfera de ar sugere, como mencionado na seção 5.1, que existem dois mecanismos responsáveis por esse decaimento. Após o estudo das variações espectrais do comprimento de onda de emissão dos nanocristais e da compreensão de quais processos são determinantes para o comportamento dos QDs quando iluminados por laser, fica claro que o mecanismo rápido pode ser atribuído à foto-oxidação do núcleo de CdTe, pois essa característica não é observada quando iluminamos os QDs em atmosfera seca, sem oxigênio.

O *inset* da Figura 5.8 mostra que nessas condições o *blueshift* espectral dos nanocristais da região central da gota é suprimido completamente, comprovando a hipótese anterior de

que a presença do oxigênio é determinante para as variações observadas na intensidade e nos deslocamentos espectrais do comprimento de onda da emissão dos nanocristais. Esse resultado está de acordo com o que foi encontrado em trabalhos anteriores, realizados em ambientes similares [94].

O mecanismo lento de decaimento pode ser relacionado aos efeitos de temperatura ou qualquer outro efeito decorrente da excitação via laser, como por exemplo a aglomeração dos nanocristais induzida pelo deterioramento do MSA ou à evaporação de solvente. Como esse mecanismo não pode ser suprimido uma vez que é inerente ao processo de micro-fotoluminescência ele ainda contribui para o decaimento da intensidade de emissão, como observado na Figura 5.8, mesmo para o conjunto de medidas feito em atmosfera seca. No entanto, o decaimento ocorre à uma taxa mais lenta e o ajuste exponencial simples é o mais adequado para descrever o processo.

## 5.6 Conclusões

Nanocristais coloidais de CdTe/CdS, quando sintetizados em solução aquosa, comportam-se de maneira particular quando depositados em um substrato. O solvente no qual as nanopartículas se encontram previamente em suspensão é deixado evaporar total ou parcialmente e isso constitui um ambiente muito diferente dos quais esses QDs são normalmente empregados, por exemplo, o interior de uma célula, para construção de imagens.

Condições semelhantes às que um agregado de nanocristais depositado via DPN estaria submetido foram simuladas através de macro-deposição de gotas de solução concentrada de nanocristais sobre substrato de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  no intuito de entender como a ausência de solvente e a distância entre nanocristais vizinhos influencia na intensidade da emissão e na posição do comprimento de onda central do espectro de emissão das nanopartículas.

Os resultados mostrados neste capítulo mostram que o espectro de micro-fotoluminescência de um mesmo conjunto de nanocristais pode sofrer tanto *blueshift* quanto *redshift*, dependendo da intensidade do laser utilizado no processo. Para baixas potências de excitação é observado o *blueshift* do espectro. Para intensidades suficientemente altas, tipicamente superiores a  $30 \text{ kW/cm}^2$ , um regime de *redshift* é observado. Experimentos realizados em uma atmosfera seca ( $\text{N}_2$ ) comprovam a hipótese de que o mecanismo responsável pelo *blueshift* é a foto-oxidação do núcleo de CdTe, enquanto o *redshift* está relacionado à aglomeração e à expansão térmica

dos nanocristais, ambos efeitos induzidos pela incidência prolongada do laser. No regime de alta potência os mecanismos responsáveis pelo *redshift* do espectro prevalecem sobre a foto-oxidação do núcleo dos QDs e uma transição entre os dois regimes é observada.

A foto-oxidação do núcleo de CdTe também está relacionada ao decaimento exponencial da intensidade de emissão dos QDs ao longo do tempo. Um comparativo entre a evolução da intensidade do espectro de fotoluminescência dos nanocristais ao ar livre e em atmosfera de nitrogênio comprova esse fato. Enquanto em uma atmosfera de ar o decaimento da emissão dos nanocristais ocorre segundo dois mecanismos diferentes, sugeridos por um ajuste bi-exponencial da curva de decaimento, na atmosfera de nitrogênio, o processo mais rápido, relacionado à foto-oxidação do núcleo, é suprimido completamente. Entre os mecanismos que induzem a queda de intensidade de emissão, mas que são inerentes ao processo experimental e não podem ser suprimidos, destacam-se a evaporação de solvente induzida pela incidência de laser e consequente aglomeração de nanocristais. A deterioração do MSA durante o processo não está descartada e também pode ser determinante no *redshift* do comprimento de onda de emissão.

Todos os efeitos caracterizados neste capítulo devem ser levados em consideração ao empregarmos os nanocristais coloidais de CdTe/CdS como fontes de luz. Para a utilização dessas nanopartículas em sistemas como os descrito no Capítulo 4 é primordial que sejam levados em consideração os possíveis desvios espectrais que um conjunto de nanocristais pode sofrer para que ocorra sintonia entre o comprimento de onda cuja intensidade de emissão é máxima com os modos eletromagnéticos da microcavidade em questão. Além disso, a intensidade de excitação utilizada deve ser otimizada para que a emissão seja intensa o suficiente para que não ocorram restrições relacionadas à sensibilidade do equipamento utilizado na coleta da luz emitida pela amostra de nanocristais depositados.

Levando em conta todos os parâmetros que devem ser cuidadosamente controlados para que possa haver uma boa captação da luz emitida por pequenos aglomerados de nanocristais coloidais de CdTe/CdS e a deterioração que essas nanopartículas estão sujeitas uma vez depositadas em substrato semiconductor com pouca quantidade de solvente e de agente funcionalizante/estabilizante em seus arredores, entende-se a dificuldade na realização de medidas de fotoluminescência conclusivas sobre aglomerados desses QDs via DPN. Conclui-se, então, que os nanocristais coloidais baseados em solução aquosa não são ideais para serem depositados via DPN sobre microcavidades semiconductoras para funcionarem como emissores de luz.

---

# Conclusões Gerais e Perspectivas

---

Após a apresentação de um referencial teórico, sucedido pelas discussões a respeito dos três principais trabalhos realizados durante o período deste doutorado, são apresentadas neste último capítulo as conclusões gerais da tese, seguido de uma discussão a cerca das perspectivas em relação à continuação de trabalhos que ainda não foram concluídos e da formulação de potenciais novos projetos, estabelecidos pelos resultados obtidos até aqui.

## 6.1 Conclusões Gerais

Foram apresentados ao longo do texto desta tese três dos trabalhos realizados durante o período de doutorado. Esses trabalhos estão todos interconectados pelo objetivo final de posicionar nanocristais coloidais de maneira controlada sobre microcavidades semicondutoras baseadas em cristais fotônicos bidimensionais. O tipo de microcavidade estudado foi a DH (*Double Heterostructure*), a microcavidade de heteroestrutura dupla.

A fabricação de microcavidades do tipo DH (heteroestrutura dupla) e sua posterior caracterização utilizando-se os nanocristais coloidais de CdSe/CdS e CdTe/CdS depositados via *drop-cast* tiveram como objetivo mostrar a viabilidade desse tipo de nanoestrutura para dispositivos fotônicos operando na região visível do espectro eletromagnético e desses nanocristais coloidais de atuarem como emissores de luz quando depositados diretamente sobre as membranas de cristal fotônico. Os espectros de emissão obtidos durante a caracterização experimental, via micro-fotoluminescência, das amostras fabricadas no CNR (Lecce, Itália) estão em boa concordância com a teoria, como sugerido pelas simulações computacionais realizadas via GME (*Guided Modes Expansion*). O valor experimental do fator de qualidade da microcavidade estudada, no entanto, sofre uma significativa redução, quando comparado com seu valor teórico, devido à variação da distribuição de índices de refração imposta pela deposição aleatória de pontos quânticos coloidais sobre todo o cristal fotônico.

Uma alternativa à deposição do tipo *drop-cast* foi estudada no intuito de se obter um maior controle no posicionamento dos pontos quânticos coloidais de CdTe/CdS sobre as microcavidades semicondutoras. A nanolitografia por caneta-tinteiro, ou DPN (*Dip-Pen Nanolithography*), foi implementada para que fossem depositados aglomerados de nanocristais sobre um ponto central da membrana de cristal fotônico contendo as microcavidades DH de maneira precisa e controlada. Um microscópio de força atômica (AFM - *Atomic Force Microscope*) foi utilizado no processo de deposição. A sonda do AFM era imersa em uma solução de nanocristais e em seguida levada ao equipamento de AFM para que os nanocristais coloidais, aderidos à ponta, fossem depositados sobre as membranas de cristal fotônico por meio de uma simples aproximação entre sonda e amostra.

A sonda Mikromasch CSC37 foi utilizada na implementação da técnica devido à afinidade dos nanocristais de aderirem ao silício, material de que é feita a sonda, e de sua capacidade de realizar imagens tanto em Modo Contato, quanto em Modo Contato Intermitente. O processo foi otimizado estabelecendo-se valores ótimos para a umidade relativa do ar, para o tempo de imersão da sonda na solução de nanocristais e para o tempo de contato entre sonda e amostra durante a deposição. Imagens de AFM posteriores à realização do processo de DPN juntamente com a análise da variação da frequência de ressonância da sonda durante as etapas do processo foram utilizadas para a conclusão final de que o procedimento foi implementado com sucesso. Aglomerados de nanocristais de aproximadamente 100 nm de altura e 200 nm de diâmetro foram identificados no centro das membranas. Além disso, sempre que uma deposição ocorria, a frequência natural de oscilação da sonda aumentava, como consequência da diminuição de massa do conjunto, de acordo com o esperado para um objeto em movimento harmônico simples.

Não foram observados picos de emissão no espectro de micro-fotoluminescência dos aglomerados de nanocristais depositados via DPN. Esse resultado deu início a um estudo da degradação dos nanocristais de CdTe/CdS pelo laser utilizado durante as medidas. Foi constatado que a intensidade de emissão dos QDs decai de acordo com um função bi-exponencial. Uma das constantes de decaimento dessa curva bi-exponencial (decaimento rápido) está relacionada à foto-oxidação que ocorre quando um laser de argônio ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) é utilizado para excitar os nanocristais, à temperatura ambiente e ao ar livre. Medidas em atmosfera de nitrogênio comprovaram essa hipótese, uma vez que intensidade de emissão dos nanocristais em função do tempo passou a ser ajustada por um decaimento exponencial simples, dependente apenas do termo de decaimento lento. O decaimento rápido, devido à foto-oxidação foi totalmente

suprimido.

O decaimento da intensidade de emissão dos nanocristais de CdTe/CdS induzido pela incidência do laser não foi a única particularidade observada nas medidas de micro-fotoluminescência. Um deslocamento espectral dependente da intensidade da excitação também foi observado. Quando a intensidade de excitação é baixa o suficiente, o espectro de emissão se desloca para a região de mais alta energia (*blueshift*) em decorrência da foto-oxidação do núcleo de CdTe do ponto quântico, o que aumenta a energia de confinamento de um portador de carga. Esse regime é observado para valores de intensidade de excitação abaixo de aproximadamente 30 kW/cm<sup>2</sup>. Acima desse valor é observado um deslocamento do espectro de emissão para valores de energias mais baixos (*redshift*). Se a intensidade de excitação for suficientemente alta efeitos relacionados ao aumento de temperatura da região iluminada pelo laser predominam sobre a foto-oxidação. Dependendo da concentração de nanocristais nessa região, podem ainda ocorrer a aglomeração dos QDs, que também contribui para que seja observado o regime de *redshift* nessas condições.

Os resultados obtidos no estudo da degradação dos nanocristais de CdTe/CdS induzida por laser indicam que eles não são ideais para serem depositados via DPN sobre microcavidades semicondutoras para funcionarem como emissores de luz. A emissão desse tipo de ponto quântico coloidal é extremamente suscetível a variações de temperatura e degrada com facilidade. O fato de seu comprimento de onda de emissão depender fortemente da intensidade de excitação do laser utilizado é um ponto positivo pelo fato de que é possível sintonizar o comprimento de onda central da emissão quando necessário. A aplicação desse composto na caracterização óptica de microcavidades fica restrita a sistemas em que não há a necessidade de um controle absoluto da posição espectral do comprimento de onda de emissão do material a ser utilizado como fonte de luz.

## 6.2 Perspectivas

A caracterização da microcavidade DH através dos nanocristais coloidais depositados sobre as membranas de cristal fotônico via *drop-cast* sugeriu a possibilidade de que fossem observados picos de emissão associados aos dois *band-edges* do *gap* fotônico da heteroestrutura. Isso abre a possibilidade para que sejam construídas novas membranas, com parâmetros de rede e espessuras ligeiramente diferentes entre si para que essa hipótese possa ser confirmada.

Em relação à implementação da técnica de deposição de nanopartículas por DPN, fica aberta

a possibilidade de que sejam encontrados outros tipos de nanopartículas que, após a deposição por DPN, permaneçam opticamente ativas. Isso abriria a possibilidade de que seja investigado o grau de acoplamento cavidade-emissor dessas nanopartículas, quando depositadas sobre uma microcavidade semicondutora. Dentre os recursos prontamente disponíveis no Departamento de Física da UFMG podem ser citadas as nanopartículas de carbono e as nanopartículas de polímero, sintetizadas no Laboratório de Nanomateriais.

Outra possibilidade de estudo do acoplamento cavidade-emissor envolvendo microcavidades baseadas em cristais fotônicos seria a nano-deposição de monocamadas de  $\text{MoS}_2$  sobre as membranas. Como a emissão do  $\text{MoS}_2$  está na mesma região de comprimentos de ondas dos modos eletromagnéticos das microcavidades estudadas nesta tese, poderia ser uma outra fonte de luz adequada para as nanocavidades.

Os resultados obtidos via XPS para a caracterização da camada de CdS que envolve o núcleo de CdTe nos nanocristais de CdTe/CdS abrem a possibilidade de que sejam realizados estudos na área de síntese de nanocristais envolvendo a caracterização completa da morfologia dessas nanoestruturas e suas modificações em função do tempo de síntese.

---

# BIBLIOGRAFIA

---

- [1] Alexey V. Kavokin, Jeremy J. Baumberg, Guillaume Malpuech, Fabrice P. Laussy. *Microcavities*. Oxford University Press, Oxford, UK, (2007).
- [2] Yoshihisa Yamamoto, Francesco Tassone, Hui Cao. *Semiconductor Cavity Quantum Electrodynamics*. Number 169 in Springer Tracts in Modern Physics. Springer, Berlin, (2000).
- [3] Kerry J. Vahala. Optical Microcavities. *Nature*, **424**, p. 839–846, (2003).
- [4] (*Developments in Dielectric Materials and Electronic Devices: Proceedings of the 106th Annual Meeting of The American Ceramic Society, Indianapolis, Indiana, USA 2004, Ceramic Transactions*).
- [5] Déborah R. Alvarenga, Carlos Parra-Murillo, Rudy Kawabata, Paulo S. S. Guimarães, K. Unterrainer, Mauricio P. Pires, Gustavo S. Vieira, José M. Villas-Boas, Marcelo Z. Maialle, Marcos H. Degani, Paulo F. Farinas, Nelson Studart, P. L. Souza. Exceptionally narrow-band quantum dot infrared photodetector. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, **48(10)**, 1360–1366, (2012).
- [6] D. Alvarenga, C. A. Parra-Murillo, G. M. Penello, R. Kawabata, W. N. Rodrigues, D. R. Miquita, W. Schmidt, P. S. S. Guimarães, M. P. Pires, K. Unterrainer, P. L. Souza. Simultaneous positive and negative photocurrent response in asymmetric quantum dot infrared photodetectors. *Journal of Applied Physics*, **113(4)**, 043721, (2013).
- [7] Ming-Xing Luo Xiaojun Wang. Parallel Photonic Quantum Computation Assisted by Quantum Dots in One-Side Optical Microcavities. *Scientific reports*, **4**, (2014).
- [8] Dmitry Solenov, Sophia E Economou, TL Reinecke. Fast two-qubit gates for quantum computing in semiconductor quantum dots using a photonic microcavity. *Physical Review B*, **87(3)**, 035308, (2013).

- 
- [9] P. Lalanne and C. Sauvan and J. P. Hugonin. Photon confinement in photonic crystal nanocavities. *Laser & Photonics Reviews*, **2(6)**, p. 514–526, (2008).
- [10] Andreza Germana da Silva. *Propriedades Ópticas de pontos quânticos semicondutores de InAs*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, (2008).
- [11] Albert Einstein. Quantentheorie der Strahlung. *Physikalische Zeitschrift*, **18**, p. 121–128, (1917).
- [12] E. M. Purcell. Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies. *Physical Review*, **69(11)**, p. 681, (1946).
- [13] Pablo Thiago Valentim. *Um estudo sobre cristais fotônicos 1D e 2D*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, (2013).
- [14] Min-Kyo Seo, Hong-Gyu Park, Jin-Kyu Yang, Ju-Young Kim, Se-Heon Kim, Yong-Hee Lee. Controlled sub-nanometer tuning of photonic crystal resonator by carbonaceous nanodots. *Optics Express*, **16(13)**, p. 9829–9837, (2008).
- [15] Kevin Hennessy, Antonio Badolato, M Winger, D Gerace, Mete Atatüre, S Gulde, S Fält, Evelyn L Hu, A Imamoğlu. Quantum nature of a strongly coupled single quantum dot-cavity system. *Nature*, **445(7130)**, 896–899, (2007).
- [16] Stefan Strauf, Matthew T. Rakher, Itai Carmeli, Kevin Hennessy, Cedrik Meier, Antonio Badolato, Michiel J.A. DeDood, Pierre M. Petroff, Evelyn L. Hu, E.G. Gwinn, D. Bouwmeester. Frequency control of photonic crystal membrane resonators by monolayer deposition. *Applied Physics Letters*, **88(4)**, 043116, (2006).
- [17] John D. Joannopoulos, R. D. Meade, J. N. Winn. *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*. Princeton University Press, Princeton, USA, (1995).
- [18] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, Inc, New York, USA, (1976).
- [19] A. Quattieri, F. Pisanello, M. Grande, T. Stomeo, L. Martiradonna, G. Epifani, A. Fiore, A. Passaseo, M. De Vittorio. Emission control of colloidal nanocrystals embedded in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photonic crystal H1 nanocavity. *Microelectronic Engineering*, **87**, p. 1435–1438, (2010).

- 
- [20] Maria Makarova, Jelena Vuckovic, Hiroyuki Sanda, Yoshio Nishi. Silicon-based photonic crystal nanocavity light emitters. *Applied Physics Letters*, **89(22)**, 221101, (2006).
- [21] Michael Barth, Josef Kouba, Johannes Stingl, Bernd Löchel, Oliver Benson. Modification of visible spontaneous emission with silicon nitride photonic crystal nanocavities. *Optics Express*, **15(25)**, 17231–17240, (2007).
- [22] Kazuhiro Ikeda, Robert E Saperstein, Nikola Alic, Yeshaiahu Fainman. Thermal and Kerr nonlinear properties of plasma-deposited silicon nitride/silicon dioxide waveguides. *Optics express*, **16(17)**, 12987–12994, (2008).
- [23] Alexander Gondarenko, Jacob S. Levy, Michal Lipson. High confinement micron-scale silicon nitride high Q ring resonator. *Optics Express*, **14(7)**, p. 11366, (2009).
- [24] Bong-Shik Song, Susumu Noda, Takashi Asano, Yoshihiro Akahane. Ultra-high-Q photonic double-heterostructure nanocavity. *Nature Materials*, **4(13)**, p. 944–947, (2005).
- [25] L. C. Andreani D. Gerace. Photonic-crystal slabs with a triangular lattice of triangular holes investigated using a guided-mode expansion method. *Physical Review B*, **73(23)**, 235114, (2006).
- [26] R. Lo Savio, S.L. Portalupi, D. Gerace, A. Shakoor, T.F. Krauss, L. O’Faolain, L.C. Andreani, M. Galli. Room-temperature emission at telecom wavelengths from silicon photonic crystal nanocavities. *Applied Physics Letters*, **98(20)**, 201106, (2011).
- [27] Warren C. W. Chan Shuming Nie. Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection. *Science*, **281(5385)**, p. 2016–2018, (1998).
- [28] Nir Tessler and Vlad Medvedev, Miri Kazes, ShiHai Kan, Uri Banini. Efficient Near-Infrared Polymer Nanocrystal Light-Emitting Diodes. *Science*, **295(5559)**, p. 1506–1508, (2002).
- [29] Miri Kazes, David Y. Lewis, Yuval Ebenstein, Taleb Mokari, Uri Banin. Lasing from Semiconductor Quantum Rods in a Cylindrical Microcavity. *Advanced Materials*, **14(4)**, p. 317–321, (2002).
- [30] Wendy U. Huynh, Janke J. Dittmer, A. Paul Alivisatos. Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells. *Science*, **295(5564)**, p. 2425–2427, (2002).
-

- 
- [31] Y. P. Rakovich, L. Yang, E. M. McCabe, J. F. Donegan, T. Perova, A. Moore, N. Gaponik, A. Rogach. Whispering gallery mode emission from a composite system of CdTe nanocrystals and a spherical microcavity. *Semiconductor Science and Technology*, **18**(11), p. 914, (2003).
- [32] Yury P. Rakovich. *Chapter 5. Emission of CdTe Nanocrystals Coupled to Microcavities em Cadmium Telluride Quantum Dots: Advances and Applications*, editado por John F. Donegan. Pan Stanford Publisher, Stanford, USA, (2013).
- [33] Ralph H. Petrucci, F. Geoffrey Herring, Jeffry D. Madura, Carey Bissonnette. *General Chemistry: Principles and Modern Applications*. Prentice Hall, (2010).
- [34] Yadong Yin A. Paul Alivisatos. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface. *Nature*, **437**, p. 664–670, (2005).
- [35] Beate Saegesser Santos, Patrícia Maria Albuquerque de Farias, Adriana Fontes. *Semiconductor Quantum dots For Biological Applications*. Handbook of Self Assembled Semiconductor Nanostructures for Novel Devices in Photonics and Electronics. Elsevier, (2008).
- [36] Meng-Qiao Dai, Wei Zheng, Zhiwei Huang, Lin-Yue Lanry Yung. Aqueous phase synthesis of widely tunable photoluminescence emission CdTe/CdS core/shell quantum dots under a totally ambient atmosphere. *J. Mater. Chem.*, **22**, p. 16336–16345, (2012).
- [37] Luigi Carbone, Concetta Nobile, Milena De Giorgi, Fabio Della Sala, Giovanni Morello, Pierpaolo Pompa, Martin Hytch, Etienne Snoeck, Angela Fiore, Isabella R. Franchini, Monica Nadasan, Albert F. Silvestre, Letizia Chiodo, Stefan Kudera, Roberto Cingolani, Roman Krahn, Liberato Manna. Synthesis and Micrometer-Scale Assembly of Colloidal CdSe/CdS Nanorods Prepared by a Seeded Growth Approach. *Nano Letters*, **7**(10), p. 2942–2950, (2007).
- [38] Hagai Eshet, Michael Grünwald, Eran Rabani. The Electronic Structure of CdSe/CdS Core/Shell Seeded Nanorods: Type-I or Quasi-Type-II? *Nano Letters*, **13**(12), p. 5880–5885, (2013).
- [39] J. Müller, J. M. Lupton, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin, H. Weller. Monitoring Surface Charge Movement in Single Elongated Semiconductor Nanocrystals. *Physical Review Letters*, **93**, p. 167402, (2004).
-

- 
- [40] J. Müller, J. M. Lupton, P. G. Lagoudakis, F. Schindler, R. Koeppe, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin, H. Weller. Wave Function Engineering in Elongated Semiconductor Nanocrystals with Heterogeneous Carrier Confinement. *Nano Letters*, **5(10)**, p. 2044–2049, (2005).
- [41] Dov Steiner, Dirk Dorfs, Uri Banin, Fabio Della Sala, Liberato Manna, Oded Millo. Determination of Band Offsets in Heterostructured Colloidal Nanorods Using Scanning Tunneling Spectroscopy. *Nano Letters*, **8(9)**, p. 2954–2958, (2008).
- [42] Xiaoming Wen, Amit Sitt, Pyng Yu, Yon-Rui Toh, Jau Tang. Temperature dependent spectral properties of type-I and quasi type-II CdSe/CdS dot-in-rod nanocrystals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, p. 3505–3512, (2012).
- [43] Amit Sitt, Fabio Della Sala, Gabi Menagen, Uri Banin. Multiexciton Engineering in Seeded Core/Shell Nanorods: Transfer from Type-I to Quasi-type-II Regimes. *Nano Letters*, **9(10)**, p. 3470–3476, (2009).
- [44] B.S. Santos, P.M.A. Farias, F.D. Menezes, A.G. Brasil Jr., A. Fontes, L. Romão, J.O. Amaral, V. Moura-Neto, D.P.L.A. Tenório, C.L. Cesar, L.C. Barbosa, R. Ferreira. New highly fluorescent biolabels based on II-VI semiconductor hybrid organic-inorganic nanostructures for bioimaging. *Applied Surface Science*, **255(3)**, p. 790, (2008).
- [45] Camila G. Andrade, Paulo E. Cabral Filho, Denise P. L. Tenório, Beate Saesseger Santos, Eduardo I. C. Beltrão, Adriana Fontes, Luiz B. Carvalho Jr. Evaluation of glycophenotype in breast cancer by quantum dot-lectin histochemistry. *International Journal of Nanomedicine*, **8**, p. 4623, (2013).
- [46] Erbo Ying, Dan Li, Shaojun Guo, Shaojun Dong, Jin Wang. Synthesis and Bio-Imaging Application of Highly Luminescent Mercaptosuccinic Acid-Coated CdTe Nanocrystals. *PLoS ONE*, **3(5)**, e2222, (2008).
- [47] Pinar Dagtepe, Viktor Chikan, Jacek Jasinski, Valerie J. Leppert. Quantized Growth of CdTe Quantum Dots; Observation of Magic-Sized CdTe Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111(41)**, p. 14977–14983, (2007).
-

- 
- [48] W. William Yu, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo, Xiaogang Peng. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. *Chemistry of Materials*, **15**(14), p. 2854–2860, (2003).
- [49] F. Müller. XPS Setup - Experimental Physics - Saarland University website, (2015).
- [50] B.J. Kowalski, B.A. Orłowski, J. Ghijsen. XPS study of CdTe (110) surface oxidation process. *Surface science*, **412**, 544–554, (1998).
- [51] D.N. Bose, M.S. Hedge, S. Basu, K.C. Mandal. XPS investigation of CdTe surfaces: effect of Ru modification. *Semiconductor Science and Technology*, **4**(10), 866, (1989).
- [52] D.M. Poirier J.H. Weaver. CdS by XPS. *Surface Science Spectra*, **2**(3), 249–255, (1993).
- [53] H.L. Lee, A.M. Issam, M. Belmahi, M.B. Assouar, H. Rinnert, M. Alnot. Synthesis and characterizations of bare CdS nanocrystals using chemical precipitation method for photoluminescence application. *Journal of Nanomaterials*, 2009, 41, (2009).
- [54] J Nanda, Beena Annie Kuruvilla, DD Sarma. Photoelectron spectroscopic study of CdS nanocrystallites. *Physical Review B*, **59**(11), 7473, (1999).
- [55] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, L. H. Gale. Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. *Surface and Interface Analysis*, **3**(5), 211–225, 1981.
- [56] Rohan D. Kekatpure Mark L. Brongersma. Quantification of Free-Carrier Absorption in Silicon Nanocrystals with an Optical Microcavity. *Nano Letters*, **8**(11), p. 3787–3793, (2008).
- [57] Michael Barthl, Nils Nüsse, Johannes Stingl, Bernd Löche, Oliver Benson. Emission properties of high-Q silicon nitride photonic crystal heterostructure cavities. *Applied Physics Letters*, **93**(2), (2008).
- [58] Wolfgang C. Stumpf, Masayuki Fujita, Makoto Yamaguchi, Takashi Asano, Susumu Noda. Light-emission properties of quantum dots embedded in a photonic double-heterostructure nanocavity. *Applied Physics Letters*, **90**(23), (2007).

- 
- [59] A. Daraei, A. Tahraoui, D. Sanvitto, J. A. Timpson, P. W. Fry, M. Hopkinson, P. S. S. Guimarães, H. Vinck, D. M. Whittaker, M. S. Skolnick, A. M. Fox. Control of polarized single quantum dot emission in high-quality-factor microcavity pillars. *Applied Physics Letters*, **88**(5), (2006).
- [60] Antonio R. Zanatta Ivan B. Gallo. The thermo optic coefficient of amorphous SiN films in the near-infrared and visible regions and its experimental determination. *Applied Physics Express*, **6**(4), 042402, (2013).
- [61] D. E. Aspnes. *The Accurate Determination of Optical Properties by Ellipsometry em: Handbook of Optical Constants of Solids*, editado por E. D. Palik. Academic Press, Orlando, USA, (1985).
- [62] G.E. Jellison Jr F.A. Modine. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Applied Physics Letters*, **69**(3), 371–373, (1996).
- [63] Roland Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and applications*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, (1994).
- [64] Elisângela Silva Pinto. Nanolitografia por Microscopia de Varredura por Sonda. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, (2005).
- [65] Henrique Duarte da Fonseca-Filho. *Fabricação de Nanoestruturas Semicondutoras em Defeitos Produzidos por Microscopia de Força Atômica*. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, (2008).
- [66] Mariana de Castro Prado. *Utilização de Ácidos Fosfônicos para Decoração e Crescimento de Nanoestruturas*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, (2013).
- [67] V. L. Mironov. *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. The Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia, (2004).
- [68] B. R. A. Neves, J. M. C. Vilela, M. S. Andrade. Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução. *Cerâmica*, **44**, p. 212–219, (1998).
- [69] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu., S. Hong, C. Mirkin. “Dip-Pen” nanolithography. *Science*, **283**, p. 661–663, (1999).
-

- 
- [70] Mirkin Research Group website. Dip-pen Nanolithography, (2011).
- [71] A. Risbud. Thermal Dip-pen Nanolithography - Berkeley Lab website, (2011).
- [72] Sergey Rozhok, Peng Sun, Richard Piner, Marya Lieberman, Chad A. Mirkin. AFM Study of Water Meniscus Formation between an AFM Tip and NaCl Substrate. *The Journal of Physical Chemistry B*, **108(23)**, p. 7814–7819, (2004).
- [73] Khalid Salaita, Yuhuang Wang, Chad A. Mirkin. Applications of Dip-pen Nanolithography. *Nature Immunology*, **2**, p. 145–155, (2007).
- [74] Carlos Gabriel Pankiewicz. Localização de pontos quânticos semicondutores via nanolitografia por oxidação anódica. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, (2009).
- [75] David S. Ginger, Hua Zhang, Chad A. Mirkin. The Evolution of Dip-Pen Nanolithography. *Angewandte Chemie International Edition*, **43(1)**, p. 30–45, (2004).
- [76] Debdulal Roy, Martin Munz, Paolo Colombi, Sanjib Bhattacharyya, Jean-Paul Salvetat, PJ Cumpson, Marie-Louise Saboungi. Directly writing with nanoparticles at the nanoscale using dip-pen nanolithography. *Applied Surface Science*, 254(5), 1394–1398, 2007.
- [77] C.G. Pankiewicz, P.-L. de Assis, P.E.Cabral Filho, C.R. Chaves, E.N.D. de Araújo, R. Paniago, P.S.S. Guimarães. Characterization of the Dynamics of Photoluminescence Degradation in Aqueous CdTe/CdS Core-Shell Quantum Dots. *Journal of Fluorescence*, pages 1–7, 2015.
- [78] Robert D. Deegan, Olgica Bakajin Todd F. Dupont, Greb Huber, Sidney R. Nagel, Thomas A. Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, **389**, p. 827–829, (1997).
- [79] Eran Rabani, David R. Reichman, Phillip L. Geissler, Louis E. Brus. Drying-mediated self-assembly of nanoparticles. *Nature*, **426**, p. 271–274, (2003).
- [80] Lasantha Korala, Zhijie Wang, Yi Liu, Stephen Maldonado, Stephanie Brock. Uniform Thin Films of CdSe and CdSe(ZnS) Core(Shell) Quantum Dots by SolGel Assembly: Enabling Photoelectrochemical Characterization and Electronic Applications. *ACS Nano*, **7(2)**, p. 1215–1223, (2013).
-

- 
- [81] I. Visoly-Fisher, K.D. Dobson, J. Nair, E. Bezalel, G. Hodes, D. Cahen. Factors Affecting the Stability of CdTe/CdS Solar Cells Deduced from Stress Tests at Elevated Temperature. *Advanced Functional Materials*, **13**(4), p. 289–299, (2003).
- [82] Robert M. Kraus, Pavlos G. Lagoudakis, Josef M $\tilde{A}$  $\frac{1}{4}$ ller, Andrey L. Rogach, John M. Lupton, Jochen Feldmann, Dimitri V. Talapin, Horst Weller. Interplay between Auger and Ionization Processes in Nanocrystal Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**(39), p. 18214–18217, (2005).
- [83] Saim Emin, Alexandre Loukanov, Masanobu Wakasa, Seiichiro Nakabayashi, Yasuko Kaneko. Photostability of Water-dispersible CdTe Quantum Dots: Capping Ligands and Oxygen. *Chemistry Letters*, **39**, p. 654–656, (2010).
- [84] J. Ma, Ji-Yao Chen, J. Guo, C. C. Wang, W. L. Yang, L. Xu, P. N. Wang. Photostability of thiol-capped CdTe quantum dots in living cells: the effect of photo-oxidation. *Nanotechnology*, **17**(9), p. 2083, (2006).
- [85] Yueran Yan, Gang Chen, P. Gregory Van Patten. Ultrafast Exciton Dynamics in CdTe Nanocrystals and Core/Shell CdTe/CdS Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**(46), p. 22717–22728, (2011).
- [86] A.M. Saad, M.M. Bakr, I.M. Azzouz, Maram T.H. Abou Kana. Effect of temperature and pumping power on the photoluminescence properties of type-II CdTe/CdSe core-shell QDs. *Applied Surface Science*, **257**(20), p. 8634 – 8639, (2011).
- [87] Vilius Poderys and Marija Matulionyte and Algirdas Selskis and Ricardas Rotomskis. Interaction of Water-Soluble CdTe Quantum Dots with Bovine Serum Albumin. *Nanoscale Research Letters*, **6**(1), (2010).
- [88] Dae I. Kim, Mohammad A. Islam, Luis Avila, Irving P. Herman. Contribution of the Loss of Nanocrystal Ligands to Interdot Coupling in Films of Small CdSe/1-Thioglycerol Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**(26), p. 6318–6323, (2003).
- [89] Comsol 3.5. *Heat Transfer Module - Model Library*. Comsol Multiphysics, Oxford, UK, (2008).
- [90] Comsol 4.3. *Heat Transfer Module - User's Guide*. Comsol Multiphysics, Oxford, UK, (2012).
-

- 
- [91] G. Fonthal, L. Tirado-Mejía, J.I. Marín-Hurtado, H. Ariza-Calderón, J.G. Mendoza-Alvarez. Temperature dependence of the band gap energy of crystalline CdTe. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **61**(4), p. 579–583, (2000).
- [92] Ç. Allahverdi M. H. Yükselici. Temperature dependence of absorption band edge of CdTe nanocrystals in glass. *New Journal of Physics*, **10**, p. 103029, (2008).
- [93] V.I. Boev, S.A. Filonovich, M.I. Vasilevskiy, C.J. Silva, M.J.M. Gomes, D.V. Talapin, A.L. Rogach. Dipole-dipole interaction effect on the optical response of quantum dot ensembles. *Physica B: Condensed Matter*, **338**(1-4), p. 347–352, (2003). Proceedings of the Sixth International Conference on Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media.
- [94] Wilfried G. J. H. M. van Sark, Patrick L. T. M. Frederix, Dave J. Van den Heuvel, Hans C. Gerritsen, Ageeth A. Bol, Joost N. J. van Lingen, Celso de Mello Donegá, Andries Meijerink. Photooxidation and Photobleaching of Single CdSe/ZnS Quantum Dots Probed by Room-Temperature Time-Resolved Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, **105**(35), p. 8281–8284, (2001).