



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

INSTITUTO DE FÍSICA - IF

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



CARLOS ALBERTO ALVES DE VASCONCELOS

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS, ÓPTICAS,
TÉRMICAS E ESTRUTURAIS DE NANOCRISTAIS DE SnTe E Sb_2S_3
DOPADOS COM Mn^{2+} CRESCIDOS NO SISTEMA VÍTREO SNAB:
 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$**

Maceió - AL

2024

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Cláudio Albuquerque Reis – CRB-4 – 1753

V331i Vasconcelos, Carlos Alberto Alves de.

Investigação das propriedades magnéticas, ópticas, térmicas e estruturais de nanocristais de SnTe e Sb₂S₃ dopados com Mn²⁺ crescidos no sistema vítreo SNAB: SiO₂-Na₂CO₃-Al₂O₃-B₂O₃ / Carlos Alberto Alves de Vasconcelos. – 2024.
89 f. : il.

Orientador: Noélio Oliveira Dantas.

Coorientador: Éder Vinícius Guimarães.

Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2024.

Bibliografia. f. 79-88.

Apêndice. f. 89.

1. Física. 2. Luminescência. 3. Vidro. 4. Espectroscopia. I. Título.

CDU: 535.37

CARLOS ALBERTO ALVES DE VASCONCELOS

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS, ÓPTICAS,
TÉRMICAS E ESTRUTURAIS DE NANOCRISTAIS DE SnTe E Sb₂S₃
DOPADOS COM Mn²⁺ CRESCIDOS NO SISTEMA VÍTREO SNAB:
SiO₂-Na₂CO₃-Al₂O₃-B₂O₃**

Tese de doutorado apresentada ao programa de
pós-graduação em Física da Universidade Federal
de Alagoas, como requisito para obter o grau de
Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas.
Coorientador: Dr. Éder Vinícius Guimarães.

Maceió - AL

2024



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL. Brasil
FONE : (82) 3214-1423

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE DOUTORADO

“Investigação das propriedades magnéticas, ópticas, térmicas e estruturais de nanocristais de SnTe e Sb₂S₃ dopados com Mn²⁺ crescidos no sistema vítreo SNAB: SiO₂-Na₂CO₃-Al₂O₃-B₂O₃”

por

Carlos Alberto Alves de Vasconcelos

A Banca Examinadora composta pelos professores Noélio Oliveira Dantas, como presidente da banca examinadora e orientador, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Éder Vinícius Guimarães, como coorientador, pós-doc da Universidade Federal de Alagoas, André de Lima Moura, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Tiago Homero Mariz do Nascimento, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Alessandra dos Santos Silva, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro; e Marcos Antônio Couto dos Santos, da Universidade Federal de Sergipe; consideram o **candidato aprovado com conceito “A”**.

Maceió, 22 de agosto de 2024.

Documento assinado digitalmente
gov.br NOELIO OLIVEIRA DANTAS
Data: 24/08/2024 10:47:48-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Noélio Oliveira Dantas

Documento assinado digitalmente
gov.br EDER VINICIUS GUIMARAES
Data: 26/08/2024 09:03:33-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Dr. Éder Vinícius Guimarães *Éder Vinícius Guimarães*

Prof. Dr. André de Lima Moura

Documento assinado digitalmente
gov.br ANDRE DE LIMA MOURA
Data: 22/08/2024 21:53:23-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Tiago Homero Mariz do Nascimento

Documento assinado digitalmente
gov.br TIAGO HOMERO MARIZ DO NASCIMENTO
Data: 22/08/2024 18:40:36-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Dr^a Alessandra dos Santos Silva

Documento assinado digitalmente
gov.br ALESSANDRA DOS SANTOS SILVA
Data: 22/08/2024 19:45:53-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Marcos Antônio Couto dos Santos

Documento assinado digitalmente
gov.br MARCOS ANTONIO COUTO DOS SANTOS
Data: 23/08/2024 10:10:01-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a Deus pela oportunidade de estar aqui concluindo este sonho, a minha mãe, Maria José Correia de Araújo, pelo amor que tem dado a mim e por todo o seu apoio para que eu atingisse este objetivo, ao meu pai José Alves de Vasconcelos (*in memoriam*) por permitir que eu estudasse ainda quando era jovem.

Ao Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas pela incrível orientação, paciência, apoio, conselhos e motivações.

Ao Prof. Dr. Élder Vinícius Guimarães pelo grande apoio, paciência, ensinamentos e muita compreensão e coorientação.

A Prof^a. Dr^a. Alessandra do Santos Silva por aceitar fazer parte da banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Marcelo Leite Lyra por acreditar em mim.

Ao Prof. Dr. Tiago Homero Mariz do Nascimento por ter disponibilidade e aceitar fazer parte da banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Marcos Antônio Coutos dos Santos por disponibilidade e aceitar fazer parte da banca examinadora.

Ao Prof. Dr. André de Lima Moura por disponibilidade e aceitar fazer parte da banca examinadora.

Aos professores do IF-UFAL que acreditaram em mim.

Aos colegas do IF que me ajudaram por meio de conselhos e conversas no IF-UFAL. Ao meu amigo, Alex Ferreira Fradique, por ter me ajudado e incentivado a ingressar no programa de pós-graduação em física. Enfim, a todos que me ajudaram de forma direta e indireta.

RESUMO

A busca por elementos abundantes na terra e não tóxicos são essenciais para a fabricação de dispositivos ópticos sustentáveis. Neste contexto, nanocristais (NCs) semicondutores magnéticos diluídos (SMD) de SnTe/Sb₂S₃ dopados com concentração xMn embebidos em vidro hospedeiro foram sintetizados, pelo método de fusão. A análise térmica diferencial mostra evidências do pico de cristalização da fase Sb₂S₃ e alterações nas temperaturas de transição vítrea e de cristalização do vidro hospedeiro com a presença de NCs Sb₂S₃ dopados com xMn. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão evidenciaram a formação de NCs SnTe/Sb₂S₃ dopados com concentração xMn com tamanho crescente (2,1 à 3,8 nm) para NCs Sb₂S₃, em função da concentração ($x = 0,00$ à $0,40$), bem como, a formação de pontos quânticos (PQs) de SnTe com tamanho médio de 5 nm, respectivamente. O padrão de difração de raios X e a difração de elétrons de área selecionada (DEAS) evidenciaram a estrutura cristalina de PQs de SnTe e de NCs Sb₂S₃, respectivamente. Análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios X sugere os elementos precursores S, Sb e Mn dos NCs SMD de Sb₂S₃, bem como, Sn, Mn e Te dos PQs SMD de SnTe. Medidas de microscopia de força atômica e magnética mostraram os padrões de contraste magnético, provenientes da incorporação do íon Mn na estrutura do Sb₂S₃. O Espectro de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) confirma a presença dos íons Mn²⁺ (3d⁵) localizados no campo cristalino dos semicondutores SnTe/Sb₂S₃, devido as seis transições hiperfinas, além do mais, espectros de RPE indicaram a incorporação de íons de Mn²⁺ no núcleo e na superfície da rede cristalina de PQs de SnTe. O *redshift* (deslocamento para o vermelho) do modo vibracional Raman (¹A_g), com a crescente concentração xMn, dá fortes evidências da presença de íons Mn²⁺ em vacâncias de enxofre (V_S) na célula unitária do Sb₂S₃, bem como, o blueshift (deslocamento para o azul) nos modos vibracionais A₁ e E_{TO} dão evidências da presença de íons de Mn²⁺ em sítios da célula unitária cúbica de PQs de SnTe. Medidas de espectroscopia de absorção óptica e fotoluminescência (FL) para NCs Sb₂S₃ dopados com xMn mostram o *redshift* sutil sintonizável do band gap e a recombinação excitônica na região verde-vermelho, com o aumento da concentração x. A FL confirma que os íons Mn²⁺ dopantes preenchem V_{S2} que são dominantes no Sb₂S₃. Portanto, a posição dos estados de energia após crescente concentração de íons dopantes Mn²⁺ dá origem a um melhor discernimento da luminescência para um futuro cenário de pesquisas e aplicações nanotecnológicas que envolvam NCs SMD sustentáveis.

Palavras-chave: Mn²⁺ dopante, Nanocristais, SnTe/Sb₂S₃, Luminescência, Vidro, Espectroscopia .

ABSTRACT

The search for earth-abundant and non-toxic elements is essential for the manufacture of sustainable optical devices. In this context, dilute magnetic semiconductor (DMS) nanocrystals (NCs) xMn-doped SnTe/Sb₂S₃ embedded in host glass were synthesized by the fusion method. Differential Thermal Analysis shows evidence of Sb₂S₃ phase crystallization peak and changes in glass transition and crystallization temperatures of the host glass with the presence of xMn-doped Sb₂S₃ NCs. Transmission electron microscopy images show the formation of xMn-doped Sb₂S₃ NCs with increasing size (2.1 to 3.8 nm) as a function of concentration ($x = 0.00$ to 0.40), as well as the formation of SnTe Quantum Dots (QDs) with an average size of 5 nm, respectively. X-ray diffraction measurements reinforced the evidence for the orthorhombic structure of xMn-doped Sb₂S₃ NCs embedded in glass and pattern observed in electron diffraction from selected area confirms the SnTe semiconductor crystal nature. Energy dispersive X-ray spectroscopy analyzes confirm the S, Sb and Mn precursor elements of DMS NCs as well as the Sn, Te and Mn precursor elements. Atomic and magnetic force microscopy measurements show the magnetic contrast patterns resulting from the incorporation of Mn atoms into the structure of Sb₂S₃. The electronic paramagnetic resonance spectrum (EPR) confirms the presence of Mn²⁺ ions (3d⁵) located in the crystal field of the SnTe and Sb₂S₃ semiconductors due to six hyperfine transitions. The redshift of the Raman vibrational mode (¹Ag) with increasing xMn concentration gives strong evidence for the presence of Mn²⁺ ions in sulfur vacancies (V_S) in the Sb₂S₃ unit cell. Optical absorption and photoluminescence (PL) spectroscopy measurements for xMn-doped Sb₂S₃ NCs show the subtle tunable redshift of the band gap and excitonic recombination in the green-red region, with increasing x concentration. PL confirms that dopant Mn²⁺ ions fill V_{S2} that are dominant in Sb₂S₃. Therefore, the position of the energy states after the increasing concentration of Mn²⁺ dopant ions gives rise to a luminescence insight for a future scenario of research and applications involving sustainable DMS NCs.

Keys-Words: Dopant Mn²⁺, SnTe/Sb₂S₃ NCs, Luminescence, glass, spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Célula unitária da estrutura cúbica do SnTe.	8
Figura 2	Célula unitária da estrutura cristalina ortorrômbica do Sb ₂ S ₃	8
Figura 3	(a) Estrutura de bandas do Sb ₂ S ₃ com propriedades de <i>bulk</i> . O zero da escala de energia corresponde ao topo da banda de valência. (b) Direções de alta simetria da zona de Brillouin para um cristal ortorrômbico.	10
Figura 4	(a) Estrutura de bandas do SnTe com propriedades de <i>bulk</i> . O zero da escala de energia corresponde ao topo da banda de valência. (b) Direções de alta simetria da zona de Brillouin para um cristal de sal de rocha (CFC).	10
Figura 5	Esquema representativo da estrutura de bandas de um semiconductor puro, dopado ‘tipo p’, dopado ‘tipo n’ bem como os níveis aceitadores, doadores e o nível de Fermi (E_f).	11
Figura 6	A estrutura cristalina da célula unitária Sb ₂ S ₃ de 20 átomos com bolas amarelas e roxas representando ânions S e cátions Sb, respectivamente.	12
Figura 7	Níveis de energia de transição de defeitos intrínsecos em diferentes sítios atômicos no band gap do Sb ₂ S ₃ .	13
Figura 8	Cadeia monoatômica linear com espaçamento a entre os átomos.	14
Figura 9	Cadeia diatômica linear com átomos de massas m_1 e m_2 formando uma base, e espaçamento entre as bases igual a a .	14
Figura 10	Modos de vibração dos átomos de uma cadeia diatômica linear em uma célula primitiva. Em que L representa o modo longitudinal, T o modo transversal e \vec{k} o vetor de onda das ondas progressivas de fônons.	16
Figura 11	Ilustração dos quatro modos normais de vibração ativos no Raman para o Sb ₂ S ₃ : (a) A_g , (b) B_{1g} , (c) B_{2g} e (d) B_{2g} .	17
Figura 12	Potencial periódico unidimensional. Ao sair da posição $d/4$ para $5d/4$ o elétron ficará submetido ao mesmo potencial cristalino devido à periodicidade da rede.	19
Figura 13	À esquerda tem-se um éxciton de Wannier-Mott e à direita um éxciton de Frenkel.	20
Figura 14	Representação do éxciton, bandas de energia e seus respectivos níveis de energia	22

Figura 15	Esquema mostrando o poço de potencial infinito e o espectro discreto de energia dos portadores confinados.	23
Figura 16	Variação da energia do éxciton em função do tamanho do nanocristal, apresentando propriedades de pontos quânticos e de bulk.	23
Figura 17	Espectro contínuo de um semicondutor bulk (a) e espectro discreto de um ponto quântico (b)	28
Figura 18	Divisão dos níveis de energia dos orbitais atômicos d do íon livre na presença do campo cristalino com simetrias esférica, octaédrica e tetraédrica	33
Figura 19	Diagrama de Tanabe-Sugano para configuração d^5 .	35
Figura 20	Fotografias das amostras de vidro SNAB hospedeira de NCs de SnTe dopados com concentrações xMn variando de 0,00 a 0,20. Todas as amostras foram tratadas termicamente a 500°C / 12h.	49
Figura 21	Imagens de MET de PQs $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ para concentrações de Mn $x = 0,00$ (a), $x = 0,05$ (d), $x = 0,10$ (g) e $x = 0,20$ (j). As fotografias das amostras encontram-se na parte inferior destas figuras. A informação do histograma de distribuição de tamanhos para $x = 0,00$ (b), $x = 0,05$ (e), $x = 0,10$ (h) e $x = 0,20$ (k). Medições de EDS mostrando a presença de Sn, Te e Mn para $x = 0,00$ (c), $x = 0,05$ (f), $x = 0,10$ (i) e $x = 0,20$ (l).	50
Figura 22	Imagens de MET de PQs $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ para concentrações de xMn de 0,00 (a), 0,05 (b), 0,10 (c) e 0,20 (d). As ampliações apresentam a distância d_{hkl} entre os planos cristalográficos dos PQs. Os painéis de MET do lado direito são ilustrações de células unitárias de PQs de SnTe no grupo espacial Fm-3m, mostrando o plano cristalino e possíveis cenários possíveis para a dopagem de Mn na rede cúbica.	51
Figura 23	Padrões de SAED para amostras de PQs $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com valores de x de (a) 0,00, (b) 0,05, (c) 0,10 e (d) 0,20 característicos da estrutura CFC.	52
Figura 24	(a) Espectros EPR na banda X, medidos à temperatura ambiente, mostrando PQs SMD de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ na matriz vítrea a $x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,20$ e $0,30$. O inset mostra as interações que satisfazem a regra de seleção das seis transições hiperfinas $\Delta M_S = 1$ e $\Delta M_I = 0$. (b) Distância média Mn-Mn estimada em função da concentração x nos PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.	53
Figura 25	(a) Espectros Raman de PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ para concentrações de xMn de $x = 0,00$ a $x = 0,20$. O inset mostra os esquemas de vibração dos modos A_1 e E_{TO} . (b) Deslocamento Raman dos modos A_1 e E_{TO} para a concentração de xMn em PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. (c) Apresentação esquemática da geometria Oh para SnTe e descentração devido à dopagem com Mn.	57
Figura 26	Fotografias das amostras de vidro SNAB hospedeira de NCs de Sb_2S_3 dopados com concentrações xMn variando de 0,00 a 0,40. Todas as amostras foram tratadas termicamente a 500°C / 12h.	59
Figura 27	Curvas DTA para matriz de vidro SNAB hospedeira de NCs de Sb_2S_3 dopados com xMn mostrando T_g , T_{SC} e T_{MC} . Curvas DTA para matriz de vidro SNAB hospedeira de NCs de Sb_2S_3 dopados com xMn mostrando T_g , T_{SC} e T_{MC} .	60

- Figura 28** Imagens de MET para NCs Sb_2S_3 NCs dopados com concentração x (a) 0,00, (b) 0,05, (c) 0,10, (d) 0,20, (e) 0,30 e (f) 0,40. O *inset* das figuras (a)–(f) apresentam ampliações com a distância d_{hkl} entre os planos cristalográficos, histograma de distribuição de tamanho e o espectro de EDS dos NCs. 62
- Figura 29** (a) Padrões de DRX dos NCs de Sb_2S_3 dopados com xMn incorporados em vidro SNAB com x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,20, 0,30 e 0,40. (b) Ampliação da região próxima ao pico (130) mostrando o deslocamento associado ao aumento da concentração do dopante xMn (x = 0,00 - 0,40). 63
- Figura 30** Imagens de MFA/MFM para NCs Sb_2S_3 dopados com concentrações xMn em vidro hospedeiro: (a) x = 0,00; (b) x = 0,10. Imagens de MFA / MFM do topográfico da amostra lado esquerdo e a fase magnética a direita identifica a orientação do momento magnético total dos NCs DMS. 64
- Figura 31** Espectro de RPE para NCs Sb_2S_3 NCs dopados com concentrações xMn : 0,00, 0,05, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40. No inset as regras de seleção $\Delta M_S = \pm 1$ e $\Delta M_I = 0$ indica seis transições da interação hiperfina do íon Mn^{2+} com uma constante de valor médio 8,0 mT. 65
- Figura 32** (a) Espectro Raman à temperatura ambiente e modos normais de vibração para NCs Sb_2S_3 dopados com xMn embebidos em vidro hospedeiro com concentração x variando de 0,00 a 0,40. (b) Ampliação da região próxima ao modo $^1\text{A}_g$ mostrando o redestilar Raman à medida que a concentração de x aumenta de 0,00 para 0,40. As linhas pontilhadas são um guia para os olhos. (c) Modo normal vibracional A_g representativo da célula unitária ortorrômbica para Sb_2S_3 NCs (abaixo: $\text{V}_{\text{S}_2}\text{-Sb}_2\text{S}_3$ NCs; acima: NCs Sb_2S_3 dopados com xMn). 67
- Figura 33** (a) Espectros de Fotoluminescência sob excitação de 450 nm e absorção óptica de NCs Sb_2S_3 dopados com xMn Sb_2S_3 embebidos em vidro hospedeiro SNAB para concentrações (x = 0,00 até x = 0,40); (b) Variação de band gap com concentração x em xMn-doped Sb_2S_3 NCs (c) Diagrama de Tanabe-Sugano $3d^5$ C/B = 4,5 para a configuração eletrônica dos íons Mn^{2+} com linha pontilhada vertical em B = 10,5. 72
- Figura 34** Diagrama de energia para diferentes estruturas eletrônicas relacionadas à AO e FL observadas em NCs Sb_2S_3 dopados com xMn para concentração (x = 0,00 — 0,40). Processos radiativos (setas retas) e não radiativos (setas curvas) mostram as transições dos estados envolvidos em NCs Sb_2S_3 dopados com xMn. 76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Valores das massas efetivas para elétrons e buracos de diversos semicondutores, bem como seus raios de Bohr do éxciton e suas respectivas constantes dielétricas.....	21
Tabela 2	Raízes das funções de Bessel.....	27
Tabela 3	Reagentes químicos utilizados na síntese dos NCs Sb_2S_3 dopados com Mn em matriz vítrea.....	37
Tabela 4	Composições das matrizes vítreas SNAB (mol/%) + 2,0% S (% massa em gramas de SNAB) + 2% Sb_2O_3 (% massa em gramas de SNAB) + xMn (% massa em gramas de Sb presente no Sb_2S_3), com $x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$, para obter NCs: de Sb_2S_3	40
Tabela 5	Comparação entre a energia (eV) medida nos espectros de AO e a calculada pelo modelo de aproximação de massa efetiva.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Δ ou 10Dq	Desdobramento do Campo Cristalino
\vec{k}	Vetor de Onda
a_{Bexc}	Raio de Bohr do Éxciton
BC	Banda de Condução
AO	Absorção Óptica
B e C	Parâmetros de Racah
<i>Blueshift</i>	Deslocamento para o azul
BV	Banda de Valência
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
DRX	Difração de Raios-X
E_{conf}	Energia de Confinamento do Éxciton
E_f	Energia de Fermi
E_{gBulk}	Energia do <i>Band Gap Bulk</i>
EED	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
FL	Fotoluminescência
HFS	Ombro de Alta Frequência
<i>Inset</i>	Algo que é colocada ou inserido.
LA	Longitudinal Acústico
LEDs	Diodos Emissores de Luz
LO	Longitudinal Óptico
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MFA	Microscopia de Força Atômica
MFM	Microscopia de Força Magnética
MT	Metal de Transição
NCs	Nanocristais
NIR	Infravermelho Próximo
O_h	Simetria Octaédrica
PQs	Pontos Quânticos

<i>Redshift</i>	Deslocamento para o vermelho
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
SMD	Semicondutores Magnéticos Diluídos
SNAB	Sistema Vítreo $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$
TA	Transversal Acústico
TCC	Teoria do Campo Cristalino
T_d	Simetria Tetraédrica
T_g	Temperatura de transição vítrea
TO	Transversal Óptico
UV	Ultravioleta
VIS	Visível
DEAS	Difração de Elétrons de Área Seleccionada
O_h	Simetria Octaédrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS DA PESQUISA.....	6
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	6
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	7
3.1	ESTRUTURA CRISTALINA	7
3.2	ESTRUTURA ELETRÔNICA DE BANDAS	9
3.3	SEMICONdutoRES.....	11
3.4	DEFEITOS PONTUAIS NATIVOS EM Sb_2S_3	13
3.5	MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO.....	14
3.6	MASSA EFETIVA.....	19
3.7	ÉXCITON.....	21
3.8	CONFINAMENTO QUÂNTICO: MODELO BASEADO NA APROXIMAÇÃO DA MASSA EIVA...	23
3.9	SEMICONdutoRES MAGNÉTICOS DILUÍDOS.....	31
3.10	INTERAÇÕES DE TROCA sp-d EM SMD.....	31
3.11	TEORIA DO CAMPO CRISTALINO.....	33
3.12	APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS DE NCs SMD EMBEBIDOS EM VIDROS.	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1	REAGENTES QUÍMICOS.....	38
4.2	MÉTODO DE FUSÃO E CRESCIMENTO DE NCs EM VIDROS.....	38
4.2.1	Preparação de Amostras e Síntese de NCs de SnTe dopados com xMn em Matriz Vítreas.....	39
4.2.2	Preparação de Amostras e Síntese de NCs de Sb_2S_3 dopados com xMn em Matriz Vítreas.....	40
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES.....	41
4.3.1	Análise Térmica Diferencial	41
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X.....	42
4.3.3	Difração de Raios-X (DRX) e Difração de Elétrons de área Seleccionada (DEAS).....	43

4.3.3	Microscopia de Força Atômica/Magnética (MFA/MFM).....	44
4.3.4	Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	45
4.3.5	Espectroscopia Raman.....	46
4.3.6	Espectroscopia de Absorção Óptica (AO).....	47
4.3.7	Fotoluminescência (FL).....	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA O SnTe.....	49
5.1	PRIMEIRAS EVIDÊNCIAS DE DOPAGEM E CRESCIMENTO DE NCs SnTe DOPADOS COM Mn.....	49
5.2	PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS.....	50
5.3	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	54
5.4	PROPRIEDADES VIBRACIONAIS.....	57
6	6. RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA O Sb₂S₃.....	60
6.1	PRIMEIRAS EVIDÊNCIAS DE DOPAGEM E CRESCIMENTO DE NCs Sb ₂ S ₃ DOPADOS COM Mn.....	60
6.2	PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	61
6.3	PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS.....	62
6.4	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....	65
6.5	PROPRIEDADES VIBRACIONAIS	68
6.6	PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	71
7	CONCLUSÃO.....	79
7.1	FUTUROS TRABALHOS.....	80
	REFERÊNCIAS.....	81
	APÊNDICE.....	91

1. INTRODUÇÃO

O telureto de estanho (SnTe) é um típico isolante topológico cristalino (ITC) com estados de superfície metálica. Neste sistema, o seu volume é isolante e os portadores na superfície, ou férmions de Dirac têm a tendência inerente de alinhar seu spin em relação à direção do momento linear, produzindo correntes de spins em sentidos opostos (PAL, S *et al.*, 2020.; OKAZAKI, A.; 2019). SnTe é um semiconductor do grupo IV-VI de band gap direto e estreito à temperatura ambiente na faixa de 0,8-0,18eV (S.M, CHAUHAN., A.B, HIRPARA e M.P, DESHPANDE., 2020.; TANWAR, P. *et al.*, 2020.; CGANDOMANI, S.K., KHOSHNEVISAN, B e YOUSEFI, R.2018.; KANNAUJIYA, R. M. *et al.* , 2022). O SnTe possui estrutura cristalina cúbica e propriedades optoeletrônicas que o tornam ideal para grandes aplicações (PAL, S *et al.*, 2020.; ZHAO, R. *et al.*, 2021.; TANWAR, P. *et al.*, 2020.; KANNAUJIYA, R. M. *et al.* , 2022.; BANIK, A. *et al.*,2019). Além do band gap, o semiconductor SnTe se destaca por possuir raio de Bohr do exciton (95 nm) e pequenas massas efetivas de elétron-buraco ($m_{eb} \approx 0,025m_0$) e uma elevada constante dielétrica ($\epsilon_{\infty} \approx 45$) (S.M, CHAUHAN., A.B, HIRPARA e M.P, DESHPANDE., 2020).

Como um semiconductor de gap estreito, o SnTe incentiva a pesquisa e a aplicabilidade na faixa do infravermelho médio (3–14 μm) (S.M, CHAUHAN., A.B, HIRPARA e M.P, DESHPANDE., 2020). Como o SnTe é altamente focado em aplicações fundamentais, pode ser amplamente utilizado em dispositivos optoeletrônicos, detectores infravermelhos, termoelétrica, comunicações ópticas de espaço livre células fotovoltaicas (PAL, S *et al.*, 2020.; ZHAO, R. *et al.*, 2021.; S.M, CHAUHAN., A.B, HIRPARA e M.P, D., 2020.; TANWAR, P. *et al.*, 2020.; CGANDOMANI, S.K., KHOSHNEVISAN, B e YOUSEFI, R.2018.; KANNAUJIYA, R. M. *et al.* , 2022.; BANIK, A. *et al.*,2019). Embora a semelhança ao PbTe e HgTe, o SnTe difere destes por ser um material não tóxico (BANIK, A. *et al.*,2019).

Cálculos iniciais concluíram que SnTe exibe propriedades semicondutoras sem magnetismo, enquanto SnTe dopado com Mn exibe propriedades magnéticas fundamentais. Tal momento magnético está associado com orbitais $3d^5$ de íons de Mn^{2+} ($S = 5/2$). Para o caso da dopagem com Mn, as propriedades do ITC permaneceram preservadas (ZHAO, R. *et al.*, 2021). A dopagem com íons magnéticos Mn em semicondutores proporciona uma alteração nas propriedades estruturais e eletrônicas, além de fornecer propriedades magnéticas. Semicondutores dopados com metais de transição até uma certa concentração limite são chamados de semicondutores magnéticos diluídos (SMD) (SILVA, R. S. *et al.*, 2019). A principal característica destes SMD é a interação de troca que ocorre entre

os elétrons do subnível d do metal de transição e os portadores (elétrons e buracos) das bandas de valência (BV) e de condução (BC). O fenômeno acontece através da hibridização entre os orbitais do subnível 3d incompleto do metal de transição e orbitais sp dos chamados íons ligantes do semicondutor (SILVA, R. S. *et al.*, 2019; SILVA, R.S.*et al.*, 2017.; SILVA, A. S. *et al.*, 2022.; RASTRELLO, L.R. *et al.*, 2020.; PAVANI, R.*et al.*, 2022.; BATISTA, E.A. *et al.*, 2021). O íon magnético dopante melhora e adiciona novas propriedades que o distinguem do semicondutor puro.

As propriedades eletrônicas, magnéticas, ópticas e estruturais de um SMD podem torná-lo ainda mais promissor como material de dimensão nanométrica (GUPTA, A.*et al.*, 2020). Os pontos quânticos (PQs) de SnTe têm diâmetros menores ou iguais a 95 nm, de acordo com o raio de Bohr do éxciton, e pode varrer a região do infravermelho médio devido a efeitos quânticos de tamanho (CGANDOMANI, S.K., KHOSHNEVISAN, B., YOUSEFI, R., 2018.; KOLESNIKOV, N. N. *et al.*, 2014.; KAFASHAN, H. *et al.*, 2016). Portanto, aumentar a razão área/volume é crucial para novas propriedades e aplicações de PQs (GARCÍA DE ARQUER, F. P. *et al.*, 2021). PQs de SnTe podem ser usados para óptica visível e infravermelha, fotodetectores e célula fotovoltaica.

Propriedades ópticas, estruturais e magnéticas podem ser modificadas por interações dependentes do tamanho e da concentração de íons magnéticos em PQs SMD (SILVA, R. S. *et al.*, 2019.; SILVA, A.S. *et al.*, 2022.; BATISTA, E.A. *et al.*, 2021). PQs SMD têm propriedades físicas intrínsecas de portadores de carga em níveis de íons magnéticos dopantes (BATISTA, E.A. *et al.*, 2021.; DANTAS, N.O. *et al.*, 2013). A incorporação e localização exata do íon paramagnético dopante na rede cristalina de PQs SMD e as mudanças resultantes na configuração dos ligantes vizinhos oferecem mecanismos interessantes para investigar a ressonância de spin do elétron (SILVA, R. S. *et al.*, 2019.; SILVA, A.S., 2022.; PAVANI, R. *et al.*, 2022). Isso abre a possibilidade de explorar aspectos optoeletrônicos e spintrônicos ainda não relatados em sítios dopantes na rede cristalina. Os efeitos do confinamento quântico sobre PQs SMD embebidos em vidro podem ser explorados por meio dos modos de vibração de fônons. Dopagem e formação de PQs SMD são evidenciados pelo deslocamento no pico Raman e o aparecimento de modos característicos, respectivamente (SILVA, R. S. *et al.*, 2019.; SILVA, A.S. *et al.*, 2022.; PAVANI, R. *et al.*, 2022).

Até o momento, os pesquisadores relataram o crescimento de SnTe em técnicas exigindo aparelhos avançados, como transporte de vapor químico (TVC), vapor-líquido-sólido (VLS) , transporte direto de vapor (TVP) (S.M, CHAUHAN., A.B, HIRPARA e M.P, D., 2020), técnicas de solidificação de direção vertical (SDV) (TANWAR, P.*et al.*, 2020) e

técnicas de célula eletroquímica de três eletrodos (KANNAUJIYA, R.M. *et al.*, 2022). Neste trabalho usamos os métodos de fusão e o tempo de tratamento térmico para a formação e crescimento de PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ em sistema vítreo hospedeiro denominado $\text{SNAB:SiO}_2\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$. Visto que, o controle e compreensão da formação, crescimento e condições de proteção dos PQs SMD são cruciais para aplicações que envolvem esses novos compostos. Provavelmente este método de síntese foi realizado pela primeira vez pelo nosso grupo de pesquisa, Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores Funcionais (LNMISF) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) cuja origem data do ano 2000 e teve início na Universidade Federal de Uberlândia (UFU) (DANTAS, 2005). A técnica usada em nossa pesquisa é relativamente barata se comparada com outras técnicas, como, por exemplo, Epitaxia por feixe Molecular em que os nanocristais são automontados em camadas de outro semicondutor usado como substrato, além de cara esta técnica exige um equipamento complexo, tal técnica é utilizada por um grupo de pesquisa do Laboratório de Nano e Biossensores (LNB) do Instituto de Física Gleb Wataghin. Cujas atividades iniciaram em 1967 liderada pela Professora Dra. Mônica Alonso Cotta.

Futuras aplicações no âmbito tecnológico requerem novos materiais sustentáveis. O sulfeto de antimônio (Sb_2S_3) é um semicondutor calcogeneto abundante na terra e não tóxico (ZHAO, R. *et al.*, 2021.; KALANGESTANI, F. *et al.*, 2020). A riqueza mineral deste semicondutor inorgânico na crosta terrestre tem atraído muita atenção no campo optoeletrônico. A excelente absorção espectral solar mesmo em condições de baixa luminosidade, devido ao elevado coeficiente de absorção $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$, torna o Sb_2S_3 valioso na geração energética fotovoltaica (ZHAO, R *et al.*, 2021.; KALANGESTANI, F *et al.*, 2020.; HAN, J *et al.*, 2020.; WANG, Q *et al.*, 2019).

O Sb_2S_3 tem uma estrutura cristalina ortorrômbica na temperatura ambiente e sob pressão atmosférica. A célula unitária com simetria de grupo espacial ($Pnma$) possui 4 moléculas de Sb_2S_3 , com dois átomos de Sb e três de enxofre (S) não equivalentes, representadas pela cadeia: S3—Sb1—S1—Sb2—S2 (SORB, Y.A *et al.*, 2016.; SILVA, R.S *et al.*, 2019). As ligações na célula unitária têm o caráter covalente predominante e as interações entre as cadeias são governadas pelas forças de van der Waals (ZHAO, R *et al.*, 2021). O band gap de 1,7 eV está entre os estados eletrônicos dos orbitais 3p do S e 5s do Sb próximos ao máximo da banda de valência (BV) e 5p do Sb no mínimo da banda de condução (BC) (ZHAO, R *et al.*, 2021.; SILVA, R.S *et al.*, 2019). Outra propriedade eletrônica importante do Sb_2S_3 é o seu raio de Bohr do éxciton de 0,9 nm (SILVA, R.S *et al.*, 2019).

A aplicação de semicondutores em dispositivos optoeletrônicos, com melhor desempenho abrange uma compreensão física das propriedades de defeitos. A estrutura ortorrômbica do Sb_2S_3 possui defeitos, que introduzem estados de defeitos rasos e profundos no seu band gap ou banda proibida. Tal domínio de defeitos pontuais ocorre em todos os sítios não equivalentes, denominados vacâncias de enxofre (V_{S1} , V_{S2} , V_{S3}) e antimônio (V_{Sb1} e V_{Sb2}) (ZHAO, R. *et al.*, 2021.; TUMELERO, M. *et al.*, 2016). Portanto, para uma otimização das propriedades semicondutoras do Sb_2S_3 é importante um mapeamento da sua estrutura, para identificar possíveis defeitos. As propriedades de cristais Sb_2S_3 com propriedades de bulk a caminho de um regime em nanoescala, torna o material extremamente promissor para aplicações em dispositivos optoeletrônicos. A grande importância baseia-se no ajuste das propriedades ópticas e eletrônicas, em função da dimensão dos nanocristais (NCs) (SILVA, R.S *et al.*, 2019.; MISHRA, R *et al.*, 2013).

NCs de Sb_2S_3 apresentam propriedades de absorção e emissão na maior parte do espectro visível (KONDROTAS, R; CHEN, C., 2018). Portanto, NCs de Sb_2S_3 surgem como candidatos promissores para dispositivos fotovoltaicos (células solares) e demais optoeletrônicos (KONDROTAS, R; CHEN, C., 2018; MAVLONOV, A *et al.*, 2020). Uma forma de incluir e melhorar as propriedades de um nano-semicondutor puro, como NCs de SnTe e Sb_2S_3 , é através do processo de dopagem (SILVA, R.S *et al.*, 2019.; SILVA, R.S *et al.*, 2014; SILVA, R.S *et al.*, 2017.; SILVA, A.S *et al.*, 2021.; GUIMARAES, E.V *et al.*, 2020). A presença de íons metálicos na estrutura ortorrômbica dos NCs semicondutores pode atribuir propriedades magnéticas ao material. O magnetismo nestes novos materiais denominados NCs semicondutores magnéticos diluídos (SMD) surge devido ao fenômeno de interação de troca sp-d (RASTRELLO, L.R *et al.*, 2020). Além das propriedades magnéticas, a dopagem catiônica pode modificar e corrigir a densidade de defeitos e armadilhas no semicondutor, melhorando a sua qualidade cristalográfica e propriedades funcionais (ZHAO, R *et al.*, 2021.; SILVA, A.S *et al.*, 2021.; GUIMARAES, E.V *et al.*, 2023).

O desenvolvimento de novos materiais SMD e dispositivos sustentáveis depende de processos e métodos inovadores para possíveis aplicações futuras. Neste âmbito, NCs SMD embebidos em vidro hospedeiro e sintetizados pelo método de fusão seguido por tratamento térmico surgem como um material extremamente promissor tecnologicamente. Neste âmbito, NCs SMD de $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ (GUIMARAES, E.V. *et al.*, 2020), $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ (SILVA, A.S *et al.*, 2021), $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (NET, E.S.F *et al.*, 2013), $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (SILVA, A.S *et al.*, 2017), $\text{Sb}_{2-x}\text{Mn}_x\text{S}_3$ (SILVA, R.S *et al.*, 2019), $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ (RASTRELLO, L.R *et al.*, 2020), $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ e $\text{Sb}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ (PAVANI, R *et al.*, 2022) embebidos em vidros hospedeiros possuem aplicações

tecnológicas em diodos emissores de luz, células fotovoltaicas, dispositivos fotônicos, spintrônicos dentre outros.

Metais de transição, tais como Mn, Fe, Co, Cr, dentre outros, desempenham o papel de dopantes magnéticos em SMD. Os spins desemparelhados dos elétrons nos orbitais d sustentam o magnetismo em SMD (SILVA, R.S. *et al*, 2020.; GUIMARAES, E.V. *et al*, 2023). Em particular, Mn tem propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas que o qualificam como excelente metal de transição para NCs SMD (SILVA, R.S. *et al*, 2019.; MUCKEL, F. *et al*, 2018.; ANDO, K. Estudos magneto-ópticos das interações de troca sp-d em GaN:Mn com ferromagnetismo à temperatura ambiente, Appl. Phys. Lett. 82 (2003)). Íons paramagnéticos na rede semicondutora leva a um comportamento magnético e óptico interessante. Átomos de Mn dopa a estrutura de um semicondutor de calcogênio, provavelmente como Mn^{2+} cuja configuração eletrônica é $3d^5$ (SILVA, R.S. *et al*, 2019.; PAVANNI, R. *et al*, 2022.; BATISTA, E.A. *et al*, 2021.; GUIMARAES, E.V. *et al*, 2023).

O momento de spin $S = 5/2$ faz do íon Mn^{2+} dopante de configuração eletrônica $3d^5$ um metal de transição excelente para o desenvolvimento de propriedades magnéticas em NCs semicondutores puros (SILVA, R.S. *et al*, 2019.; SILVA, A.S *et al*, 2021.; BATISTA, E.A *et al*, 2021.; ANDO, K., 2023.; RAFH, A., 2021). O forte acoplamento de troca entre os portadores dos orbitais s e p do semicondutor com os elétrons d do metal dopante pode atribuir novas propriedades para aplicações em dispositivos magneto-ópticos (RASTRELLO, L.R *et al*, 2020.; GAO, Z. *et al*, 2019.; CHEN, W *et al*, 2018.; MUCKEL, F. *et al*, 2018). Em NCs semicondutores dopados com Mn, além dos efeitos quânticos de tamanho no band gap, temos os estados de energia característicos dos íons Mn na faixa das bandas de energia (RASTRELLO, L.R *et al*, 2020.; BATISTA, E.A *et al*, 2021). Íons Mn^{2+} em NCs SMD podem gerar estados excitados de Mn^{2+} no band gap e/ou na BC do semicondutor. Tais estados dentro e fora do band gap podem envolver processos de transferência de energia não radiativa e radiativa (RASTRELLO, L.R *et al*, 2020.; BATISTA, E.A *et al*, 2021.; DANTAS, N.O *et al*, 2021.; PENG, Y *et al*, 2019.; LOURENÇO, S *et al*, 2010). Assim, a incorporação de íons Mn^{2+} nos NCs semicondutores pode torná-los esses promissores para obter luminescência em nanomateriais.

Neste contexto, NCs de SnTe e Sb_2S_3 dopados com diferentes concentrações de xMn embebidos em matriz vítrea hospedeira foram sintetizados pelo método de fusão seguido por tratamento térmico. As propriedades estruturais, térmicas, magnéticas, eletrônicas e ópticas foram investigadas por técnicas de caracterização de materiais, como: microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EED), difração de

elétrons de área selecionada (DEAS), microscopia de força atômica/microscopia de força magnética (MFA/MFM), ressonância paramagnética eletrônica (RPE), espectroscopia Raman, absorção óptica (AO) e fotoluminescência (FL). Assim, compreender a estrutura de NCs SMD é de fundamental importância, para futuras aplicações de suas propriedades em dispositivos optoeletrônicos.

2. OBJETIVOS DA PESQUISA

O contexto desta tese busca uma pesquisa de caráter experimental, para sintetizar e crescer NCs de Sb_2S_3 e SnTe dopados com diferentes concentrações de $x\text{Mn}$ em matrizes vítreas, pelo método de fusão seguido por tratamento térmico. Os objetivos consistem em estudar os efeitos quânticos de tamanho e da concentração $x\text{Mn}$ variável de dopantes magnéticos, assim como, o comportamento das interações de troca sp-d nas propriedades estruturais, ópticas, magnéticas e eletrônicas destes novos NCs SMD e evidenciar a formação de PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ no sistema vítreo SNAB. O complemento das investigações visa potenciais aplicações tecnológicas que possibilitam o uso das propriedades dos NCs Sb_2S_3 e SnTe dopados com Mn.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Investigar possíveis mudanças nas propriedades ópticas e estruturais, considerando concentrações diferentes de $x\text{Mn}$ em NCs de $\text{SnTe/Sb}_2\text{S}_3$, bem como, estudar os efeitos da concentração de $x\text{Mn}$ nas interações de troca sp-d em NCs de $\text{SnTe/Sb}_2\text{S}_3$ embebidos em matriz vítrea. Investigar através das imagens de MET o tamanho, morfologia e a distância interplanar dos NCs de $\text{SnTe/Sb}_2\text{S}_3$. Comparar a distância entre os planos cristalinos medidos com padrões de difração de elétrons e de raios X, para evidenciar a estrutura ortorrômbica e cúbica de face centrada dos semicondutores $\text{SnTe/Sb}_2\text{S}_3$, respectivamente. Através da análise espectral obtida por EED, sugerir a composição química das amostras. Através das imagens de MFA/MFM determinar a presença de domínios magnéticas dos NCs SMD presentes nas amostras vítreas.

Evidenciar por RPE o estado de oxidação do íon Mn na estrutura dos NCs de $\text{SnTe/Sb}_2\text{S}_3$ por meio do sinal espectral de seis linhas hiperfinas, atribuídas à interação entre o spin do elétron e o spin do núcleo. Através da espectroscopia Raman, investigar os modos de vibração ativos da estrutura cristalina dos NCs de $\text{SnTe/Sb}_2\text{S}_3$ dopados com Mn, assim como,

possíveis dopagens substitucionais, intersticiais e preenchimento de vacâncias nas células unitárias dos semicondutores. Nos espectros de AO e FL evidenciar os efeitos da dopagem com Mn. Observar o deslocamento das bandas de absorção e emissão como evidências do efeito de confinamento quântico, dopagem e crescimento de NCs de Sb_2S_3 . Calcular o tamanho dos NCs de Sb_2S_3 através do modelo de massa efetiva e correlacionar com as imagens de MET. Aplicar o modelo simplificado $d_{\text{Mn-Mn}} \approx 0,63 \left(\frac{V_{u.c}}{x_{\text{Mn}}} \right)^{\frac{1}{3}}$ para calcular a distância Mn-Mn em PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Correlacionar a TCC com os espectros de AO e/ou FL, para evidenciar o campo cristalino dos íons Mn nos NCs de Sb_2S_3 . Investigar o efeito da concentração de íons Mn nas propriedades de luminescência para potenciais aplicações tecnológicas e avanço científico.

3. REVISÃO DA LITERATURA

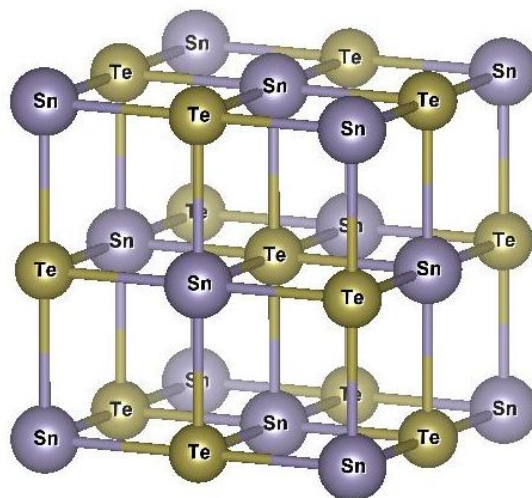
No próximo capítulo, serão apresentados os principais conceitos e modelos teóricos, utilizados para compreender as propriedades estruturais, vibracionais, eletrônicas, ópticas e magnéticas dos NCs SMD de $\text{SnTe/Sb}_2\text{S}_3$ dopados com Mn embebidos em matrizes vítreas, para potenciais aplicações nanotecnológicas.

3.1. ESTRUTURA CRISTALINA

Os semicondutores de gap estreito das famílias IV e VI, como o SnTe e o PbTe , se cristalizam na estrutura do cloreto de sódio com simetria da rede cúbica de face centrada (CFC), pertencente ao grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. A rede cristalina destes materiais pode ser vista como a combinação de duas sub-redes CFC interpostas, cada uma contendo apenas um tipo de átomo e dispostas na metade do comprimento da aresta em relação a outra, como ilustrado na Figura 1 (SPRINGHOLZ, 1994). O SnTe apresenta parâmetros de rede de $a = 6,327 \text{ \AA}$ em temperatura ambiente (NIMTZ; SCHLICHT, 1983 ; DALVEN, 1969).

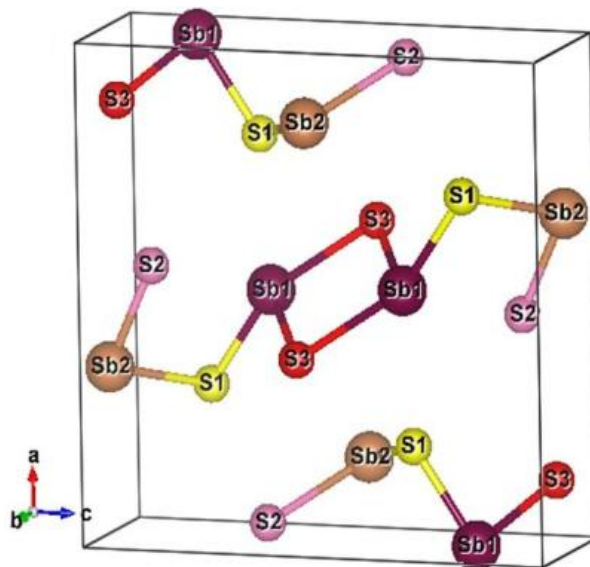
A Figura 2 mostra a célula unitária da estrutura cristalina ortorrômbica do Sb_2S_3 (TARACHAND *et al.*, 2016). Os parâmetros de rede (a , b e c) são: $11,303 \text{ \AA}$, $3,814 \text{ \AA}$, $11,196 \text{ \AA}$ (WANG, Y.*et al.*, 2018). O Sb_2S_3 é um semiconductor pertencente à família de compostos do grupo $\text{A}_2\text{VB}^{\text{VI}}_3$, possui estrutura cristalina ortorrômbica à temperatura ambiente e sob pressão atmosférica. Este composto é também conhecido como estibinita *et al.*, 2021.; EFTHIMIOPOULOS, I. *et al.*, 2016).

Figura 1. Célula unitária da estrutura cúbica do SnTe.



Fonte: Adaptação da referência TARACHAND *et al.*, 2016.

Figura 2. Célula unitária da estrutura cristalina ortorrômbica do Sb_2S_3



Fonte: adaptação da referência TARACHAND *et al.*, 2016.

3.2. ESTRUTURA ELETRÔNICA DE BANDAS

A estrutura de bandas de um semiconductor carrega informações fundamentais a respeito de vários parâmetros essenciais para a caracterização de um material, aplicação e

fabricação de dispositivos. Conhecer os extremos de energia das bandas de valência (BV) e de condução (BC), assim como, os valores das massas efetivas de elétrons (BC), buracos (BV) e a sua respectiva band gap, são fundamentais para o estudo das transições ópticas (ATKINS, P.W *et al.*, 2010.; KITTEL, 2006).

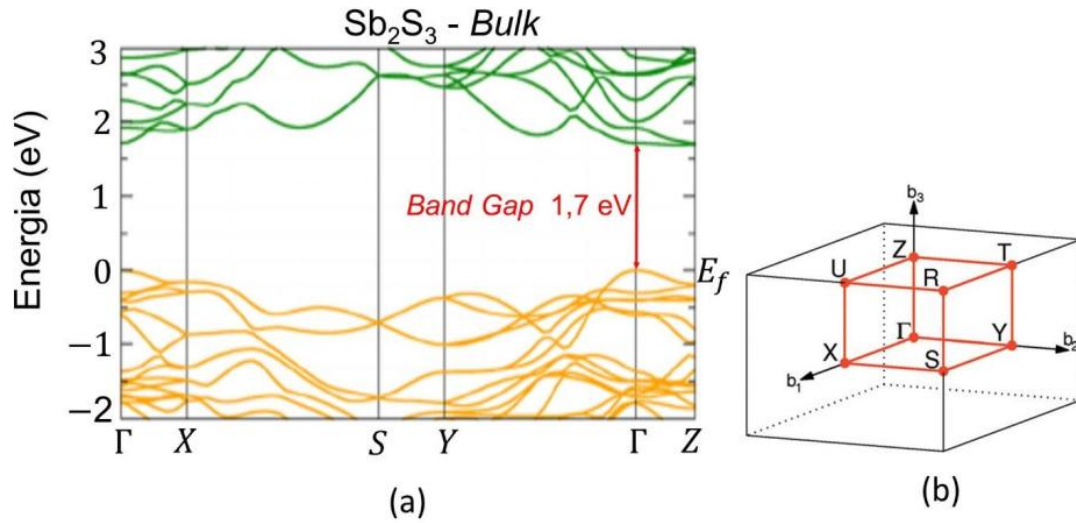
A estrutura de bandas eletrônicas do SnTe é formada principalmente pela sobreposição dos orbitais ($5s^25p^2$) do Sn e ($4d^{10}5p^4$) do Te. Assim, os orbitais 5p do Te são preenchidos pelos elétrons dos orbitais 5p do Sn. A BV deste semiconductor é mais preenchida pelos estados 5p do Te. Já a BC é formada pelos estados 5p do Sn. Deste modo as bandas de valência e de condução apresentam simetria p.

A estrutura de bandas eletrônicas do Sb_2S_3 é formada principalmente pela sobreposição dos orbitais ($5s^25p^3$) do Sb e ($3s^23p^4$) do S. Assim, os orbitais 3p do S são preenchidos pelos elétrons dos orbitais 5p do Sb. A BV desse semiconductor é mais preenchida pelos estados 3p do S. Já a BC é formada, essencialmente, por estados 5p do Sb (KOC, H *et al.*, 2014.; YANG, R *et al.*, 2015).

A Figura 3 (a) apresenta a estrutura eletrônica de bandas do Sb_2S_3 , na sua forma bulk (semiconductor cuja largura da banda proibida é fixo) (KOC, H *et al.*, 2014.; YANG *et al.*, 2015). Assim como o SnTe, o semiconductor Sb_2S_3 possui gap direto de 1,7 eV, que encontra-se no topo da BV e fundo da BC, localizado no ponto Γ da primeira zona de Brillouin (YANG, R *et al.*, 2015.; SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S., 2010). Em geral, a estrutura eletrônica de bandas é calculada ao longo do caminho $\Gamma - X - S - Y - \Gamma - Z - U - R - T - Z$, de linhas especiais que ligam os pontos de alta simetria $\Gamma = (0,0,0)$, $Y = (0, \frac{1}{2}, 0)$, $S = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $X = (\frac{1}{2}, 0,0)$, $Z = (0, 0, \frac{1}{2})$, $U = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $R = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ e $T = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ no espaço-k da primeira zona de Brillouin, na rede recíproca da estrutura ortorrômbica (Figura 3b).

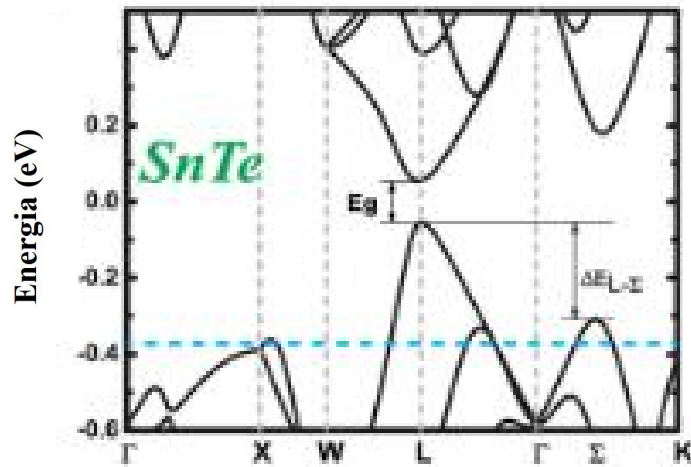
A figura 4 apresenta a estrutura eletrônica de bandas do SnTe, com propriedades de bulk. Este semiconductor apresenta gap direto, a exemplo do Sb_2S_3 , e estreito à temperatura ambiente na faixa de 0,8-1,8 eV (CHAUHAN, S.M; HIRPARA, A.B; DESHPANDE, M.P., 2020.; TANWAR, Praveen *et al.*, 2020.; CGANDOMANI, S.K; KHOSHNEVISAN, B; YOUSEFI, R.; 2018.; KANNAUJIYA, R. M. *et al.*, 2022).

Figura 3. (a) Estrutura de bandas do Sb_2S_3 com propriedades de *bulk*. O zero da escala de energia corresponde ao topo da banda de valência. (b) Direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin para um cristal ortorrômbico.



Fonte: Referência (a) (YANG, R.X *et al.*, 2015); (b) (SETYAWAN, W; CURTAROLO, S., 2010).

Figura 4. Estrutura de bandas do SnTe com propriedades de *bulk*. O zero da escala de energia corresponde ao topo da banda de valência.



Fonte: Referência MA, Z *et al.*, 2019.

3.3 SEMICONDUTORES

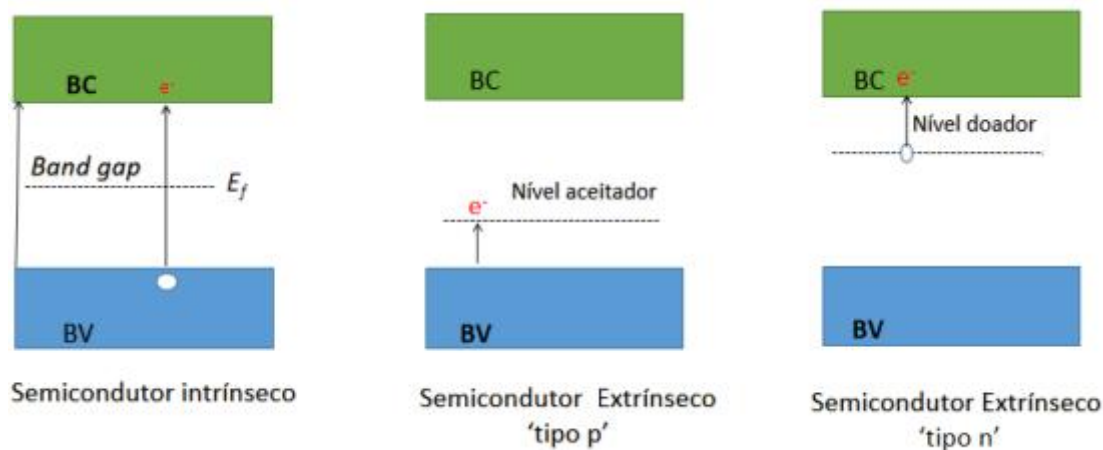
Semicondutores podem ser definidos com materiais cujo band gap de energia para excitações eletrônicas fica entre zero e cerca de 4 eV, à temperatura ambiente. Materiais com band gap zero (0 eV) são metais ou semimetais, enquanto, os maiores que 4 eV são mais

frequentemente conhecidos como isolantes (YU, P.Y; CARDONA, 2010.; WEST, A.R., 2014).

Os semicondutores que operam por excitação térmica são chamados de semicondutores intrínsecos (puros). Os elétrons de valência são termicamente excitados, cruzando o band gap de energia para os níveis de energia mais baixos da banda de condução. Para cada elétron excitado é deixado um buraco na banda de valência. Quando os fótons excitam elétrons da banda de valência para a banda de condução cria-se um par elétron-buraco em que ambos podem transportar carga e energia. Esse processo é conhecido como fotocondutividade sendo usado em fotocélulas (STEPHANOS, J.J; ADDISON, A.W., 2017.; SIRDESHMUKH, D.B *et al.*, 2014).

Semicondutores que têm seu gap efetivo reduzido por dopantes, são conhecidos como semicondutores extrínsecos. A adição de dopantes fornece portadores adicionais (elétrons ou buracos) no cristal hospedeiro, resultando em maior condutividade. Quanto maior a concentração de dopantes, maior é a condutividade. Se os portadores adicionais são elétrons, o semiconductor é chamado de 'tipo n'. Se os portadores adicionais são buracos, o semiconductor é chamado de 'tipo p'. Os dopantes que dão origem a elétrons adicionais, são chamados de "doadores" e, aqueles que dão origem a buracos, são chamadas de "aceitadores" (SIRDESHMUKH, D.B *et al.*, 2014.; ATKINS, P.W *et al.*, 2010.; KITTEL, 2006).

Figura 5. Esquema representativo da estrutura de bandas de um semiconductor puro, dopado 'tipo p', dopado 'tipo n' bem como os níveis aceitadores, doadores e o nível de Fermi (E_f).



Fonte: Adaptação de Referência SMART, L.E; MOORE, E.A., 2012.

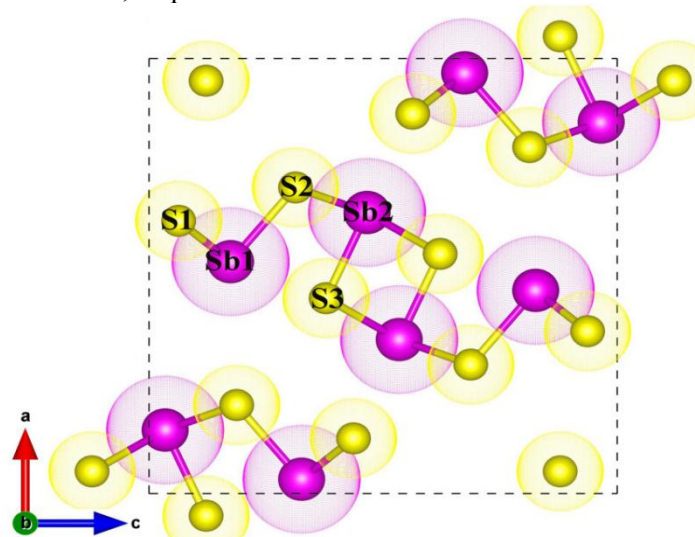
A Figura 5 mostra um diagrama de bandas de energia, para semicondutores intrínsecos, tipo n e tipo p (SMAR, L.E; MOORE, E.A., 2012.; SIRDESHMUKH, D.B *et al.*, 2014). O semiconductor Sb_2S_3 torna-se do tipo n, quando dopados por elementos extrínsecos, como: Cu,

Co, Mn, Cr, Br e Cl. Em contraste, a dopagem com Pb pode tornar o semicondutor Sb_2S_3 em tipo p, ou seja, o chumbo (Pb) fornece níveis aceitadores logo acima do máximo da banda de valência deste material (HAN, D *et al.*, 2017). Já o semicondutor SnTe é naturalmente tipo p, visto que apresenta uma elevada densidade de portadores tipo buraco.

3.4 DEFEITOS PONTUAIS NATIVOS EM Sb_2S_3

A estrutura cristalina do Sb_2S_3 apresenta três e dois sítios cristalográficos não equivalentes para S e Sb, respectivamente. Os defeitos pontuais estão em todos os sítios não equivalentes, conforme mostrado na Figura 6. Esses defeitos são denominados de vacâncias de enxofre (V_{S1} , V_{S2} , V_{S3}), vacância de cátion (V_{Sb1} e V_{Sb2}), antisítios (sítio ocupado por um átomo que normalmente é ocupado por outro) de cátion de substituição de anião (S_{Sb1} e S_{Sb2}), antisítio de ânion de substituição de cátion (Sb_{S1} , Sb_{S2} e Sb_{S3}), intersticial de enxofre (Si) e intersticial de antimônio (Sb). Os defeitos nativos mais importantes em Sb_2S_3 são as vacâncias, ou seja, V_{Sb} , atuando como aceitador, e V_{S} , atuando como doador (ZHAO, R *et al.*, 2021).

Figura 6. A estrutura cristalina da célula unitária Sb_2S_3 de 20 átomos com bolas amarelas e roxas representando ânions S e cátions Sb, respectivamente.

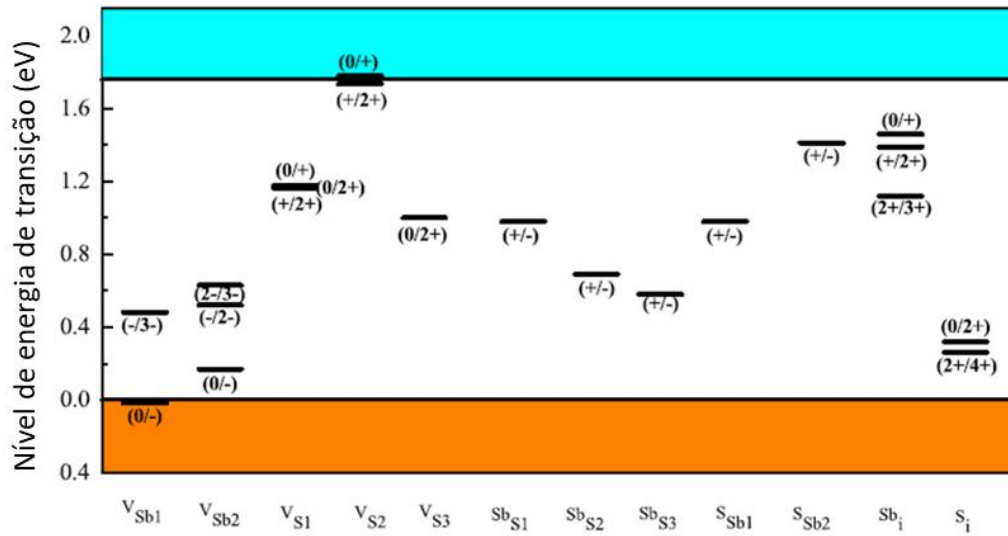


Fonte: Referência ZHAO, R *et al.*, 2021.

As energias de formação das vacâncias de enxofre nos três sítios são ligeiramente diferentes, sendo que V_{S2} é a vacância mais estável (necessita de menos energia para se formar) seguida por V_{S1} e V_{S3} . V_{S2} é um doador raso e V_{S1} e V_{S3} são doadores mais profundos

do que V_{S2} . A Figura 7, mostra os níveis de energia das vacâncias de enxofre e antimônio, bem como os valores de energia dos demais defeitos, respectivamente (ZHAO, R *et al.*, 2021). No diagrama de energia da figura 7 é possível notar que todos os defeitos, exceto V_{S2} introduzem estados profundos no band gap do Sb_2S_3 . Enfim, os níveis de energia de transição referentes a V_{S2} denotados por (0/+) e (+/2+) estão localizados em aproximadamente 1,7 eV em relação ao topo da BV.

Figura 7. Níveis de energia de transição de defeitos intrínsecos em diferentes sítios atômicos no band gap do Sb_2S_3 .



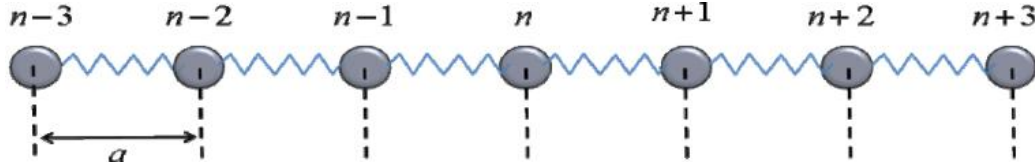
Fonte: Referência ZHAO, R *et al.*, 2021.

3.5 MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO

Sabe-se que a energia das ondas eletromagnéticas é quantizada através dos fótons. De modo semelhante é possível quantizar a energia de vibração de uma rede através de quase-partículas denominadas fônons. Um fônon é um quantum de um modo normal de vibração da rede. A sua energia é dada por $\hbar\omega_{ph}(\vec{k})$, em que ω_{ph} é a frequência do modo vibracional do qual ele pertence. A frequência de um fônon obedece a duas relações de dispersão distintas. Se ela obedecer a relação de dispersão $\omega = ka\left(\frac{c}{M}\right)^{1/2}$, o fônon é denominado acústico. Na expressão, M é a massa de um átomo em uma cadeia monoatômica linear cujos átomos estão separados por uma distância a (ver Figura 8). A denominada relação de dispersão acústica ocorre pelo fato de ser possível obter a velocidade de grupo. O resultado obtido é equivalente ao obtido da teoria de propagação de

ondas acústicas em meios contínuos. Assim, $v_g = \frac{d\omega}{dk}$ em que v_g é a velocidade de propagação do som v_s na cadeia (ASHCROFT, 1976.; KITTEL, 2005).

Figura 8. Cadeia monoatômica linear com espaçamento a entre os átomos.



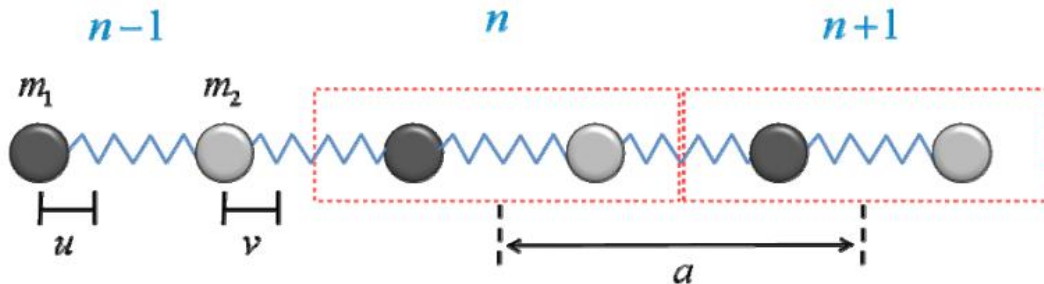
Fonte: Adaptação de referência ASHCROFT, 1976.

A relação

$$\omega^2 = \frac{c}{m_1 m_2} \left\{ (m_1 + m_2) \pm \left[m_1^2 + m_2^2 + 2m_1 m_2 \cdot \cos(ka) \right]^{1/2} \right\} \quad (1)$$

é denominada de dispersão óptica. O fônon cuja frequência satisfaz esta relação é chamado óptico. Os fônons ópticos são obtidos através da resolução de uma cadeia diatômica linear (Figura 9). Em que m_1 e m_2 são as massas dos átomos da cadeia que formam uma base. Esta relação de dispersão é obtida da resolução de uma cadeia diatômica linear com átomos formando uma base separadas por uma distância a . Através da análise dos seguintes casos limites é possível chegar nas relações de dispersão para fônons ópticos e acústicos (ASHCROFT, 1976.; KITTEL, 2005).

Figura 9. Cadeia diatômica linear com átomos de massas m_1 e m_2 formando uma base, e espaçamento entre as bases igual a a .



Fonte: Adaptação de referência ASHCROFT, 1976.

Partindo da expressão da relação de dispersão óptica é possível analisar alguns casos. No primeiro caso, para ondas de grandes comprimentos de onda que se propagam na cadeia diatômica linear, tem-se que $ka \ll 1$, logo para este caso é possível usar uma aproximação em série de Taylor: $\cos(ka) \approx 1 - \frac{1}{2}k^2a^2 + \dots$. Substituindo esta expansão na relação de dispersão dada pela equação 1 tem-se:

$$\omega^2 = \frac{c}{m_1 m_2} \left\{ (m_1 + m_2) \pm (m_1 + m_2) \left[1 - \frac{m_1 m_2 k^2 a^2}{(m_1 + m_2)^2} \right]^{1/2} \right\}. \quad (2)$$

O termo $\frac{m_1 m_2 k^2 a^2}{(m_1 + m_2)^2}$ da equação (2) é bastante pequeno, então pode-se usar a aproximação binomial: $(1 - x)^n \approx 1 - nx + \dots$, com $x \ll 1$, para escrever que:

$$\omega^2 = \frac{c}{m_1 m_2} \left\{ (m_1 + m_2) \pm (m_1 + m_2) \left[1 - \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2 k^2 a^2}{(m_1 + m_2)^2} \right] \right\}. \quad (3)$$

Como foi dito acima, através da relação de dispersão (3), é possível chegar em duas relações de dispersão, uma considerando o sinal negativo e outra considerando o sinal positivo. Desenvolve-se a seguir a relação de dispersão com o sinal negativo, obtendo-se:

$$\omega^2 = \frac{c}{2} \frac{k^2 a^2}{(m_1 + m_2)}. \quad (4)$$

A equação (4) é denominada Modo Acústico de Vibração, pois a partir dela é possível determinar a velocidade de grupo que é obtida da teoria de propagação de ondas acústicas em meios contínuos (GRAHN, 1999.; KITTEL, 2005).

No segundo caso, considera-se o sinal positivo na eq. (3), obtendo-se:

$$\omega^2 = \frac{2c(m_1 + m_2)}{m_1 m_2} \left\{ 1 - \frac{1}{4} \frac{m_1 m_2 k^2 a^2}{(m_1 + m_2)} \right\}. \quad (5)$$

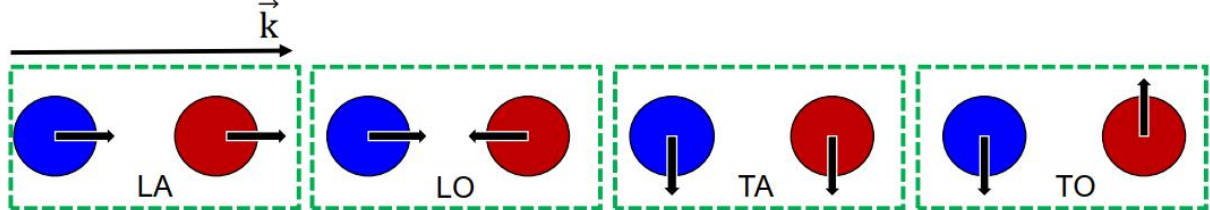
Como $ka \ll 1$, então o termo $\frac{1}{4} \frac{m_1 m_2 k^2 a^2}{(m_1 + m_2)}$ pode ser desprezado, obtendo-se:

$$\omega^2 = \frac{2C(m_1+m_2)}{m_1m_2}. \quad (6)$$

Esta relação de dispersão é denominada Modo Óptico de Vibração, pois nesta frequência os átomos com massas diferentes vibram uns contra os outros, caso eles tenham cargas elétricas opostas, é possível excitar este movimento através do campo elétrico de uma onda luminosa. Através da equação (6), pode-se notar que se a massa dos átomos em vibração forem pequenas, a frequência é grande e vice-versa (GRAHN, 1999.; KITTEL, 2005).

Os modos vibracionais são as formas pelas quais os átomos de um material podem vibrar, ou ainda, representam o movimento térmico destes átomos em torno de suas posições de equilíbrio. Como foi dito anteriormente, a energia associada aos modos de vibração são quantizadas por meio dos fônons. Os modos de vibração podem ser longitudinais (L) ou transversais (T), a depender da direção do vetor de onda \vec{k} em relação à vibração dos átomos, como mostra a Figura 10 (OKAMOTO, 2005). Os modos acústicos transversais e longitudinais são antissimétricos, ou seja, os átomos vibram no mesmo sentido. Já os modos ópticos transversais e longitudinais são simétricos, ou seja, os átomos vibram em sentidos opostos, ou ainda é como se um fosse a imagem do outro através de um plano ou eixo de simetria. Para uma célula primitiva com p átomos existem $(3p)$ modos normais de vibração, 3 acústicos e $(3p-3)$ ópticos (ASHCROFT, 1976.; KITTEL, 2005).

Figura 10. Modos de vibração dos átomos de uma cadeia diatômica linear em uma célula primitiva. Em que L representa o modo longitudinal, T o modo transversal e \vec{k} o vetor de onda das ondas progressivas de fônons.

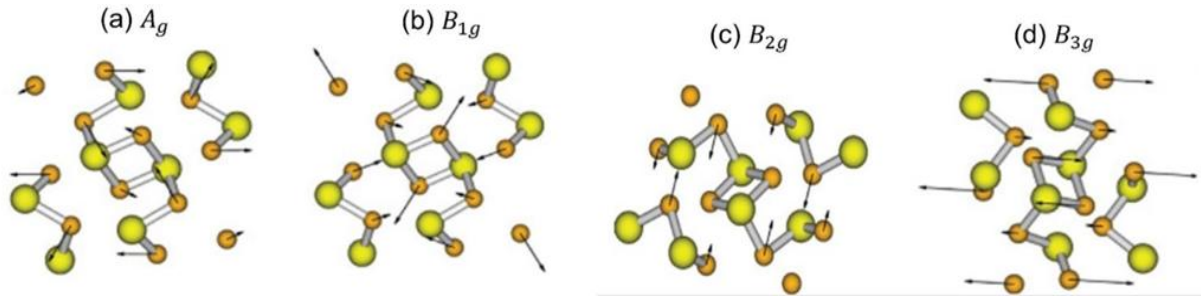


Fonte: Referência OKAMOTO, 2005.

De acordo com a teoria de grupos, a célula primitiva ortorrômbica do Sb_2S_3 apresenta 20 átomos, com simetria de grupo pontual D_{2h} possui 60 modos normais de vibração localizados no ponto Γ da primeira zona de Brillouin, ou seja, $(\Gamma^{3 \times 20} = 10 A_g + 10 B_{1g} + 5 B_{2g} + 5 B_{3g} + 5 A_u + 5 B_{1u} + 10 B_{2u} + 10 B_{3u})$. Dentre esses modos normais de vibração existem 30 modos normais de fônons ópticos ativos no Raman, 22 modos de fônons ópticos ativos no infravermelho que são $(\Gamma^{IR} = 4 B_{1u} + 9 B_{2u} + 9 B_{3u})$ e 5 modos ópticos silenciosos

($\Gamma^{\text{silencioso}} = 5A_u$). Já para os fônons acústicos existem 3 modos normais ($\Gamma^{\text{acústico}} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$) (ZHAO, R. *et al.*, 2011.; IBÁÑES, J *et al.*, 2016.; SORB, Y.A *et al.*, 2016). A Figura 11 ilustra os quatro modos normais de vibração ativos no Raman indicados por (A_g ; B_{1g} ; B_{2g} ; B_{3g}), para uma célula primitiva do Sb_2S_3 .

Figura 11. Ilustração dos quatro modos normais de vibração ativos no Raman para o Sb_2S_3 : (a) A_g , (b) B_{1g} , (c) B_{2g} e (d) B_{3g} .



Fonte: Adaptação de Referência ZHAO, Y *et al.*, 2011.

Os modos normais de vibração que aparecem em NCs são diferentes dos que aparecem no mesmo material com propriedades de *bulk*. Tal fenômeno ocorre devido ao efeito de confinamento quântico (WANG, J *et al.*, 2006.; XUE *et al.*, 2012.; SILVA, A. S *et al.*, 2017). Para NCs de Bi_2S_3 , por exemplo, as bandas do espectro Raman apresentam assimetria na largura e no pico de intensidade diferentes do seu material na versão *bulk* (ZUMETA-DUBE, I. *et al.*, 2014). Para NCs semicondutores incorporados em matriz amorfa, vidro por exemplo, os modos vibracionais variam com os efeitos de confinamento quântico e contração da rede, no qual estes são dependentes do tamanho dos NCs, no entanto para o material com propriedades *bulk* tais efeitos não são observados (CHAMBERLAIN *et al.*, 1995.; NETO, E.S.; DANTAS, N.O; SILVA, A.C *et al.*, 2012.; ZATRYB, G *et al.*, 2014). Os espectros Raman podem evidenciar processos de dopagem através do deslocamento das bandas, bem como o aparecimento de novos NCs por meio do surgimento de novas bandas (NETO, E.S.F; SILVA, A.C.A *et al.*, 2013.; NETO, E.S.F; SILVA, S.W *et al.*, 2013).

3.6 MASSA EFETIVA

Quando um elétron se move em uma rede cristalina formada por íons positivos, ele interage com esses íons através de forças elétricas. Tais interações produzem um potencial elétrico sobre o elétron, denominado potencial cristalino da rede. Como se sabe, um cristal apresenta uma rede periódica, logo essa propriedade se reflete no potencial cristalino, tornando este uma função periódica da posição (GRAHN, 1999.; KITTEL, 2005).

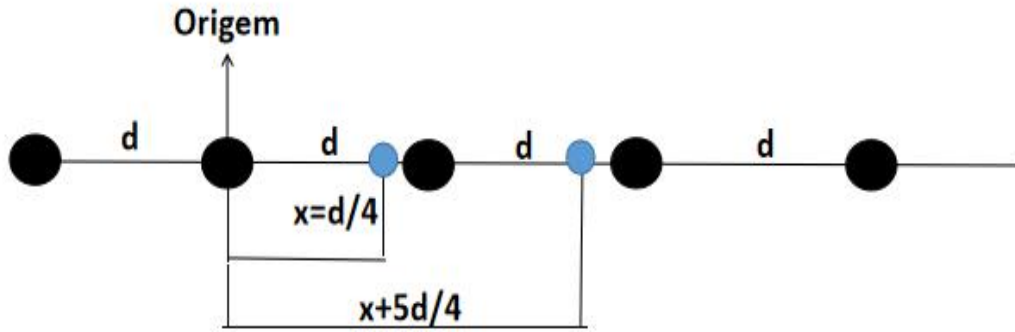
Considere uma rede cristalina unidimensional situada ao longo do eixo x , em que seus íons estão separados por uma distância d (ver Figura 12). A posição de um íon qualquer da rede será dada por $\vec{R} = nd\vec{i}$, com n inteiro. Um dado elétron que se move nessa rede e que se encontra numa posição x , por exemplo, $x = d/4$. O elétron nesta posição está submetido a um potencial cristalino. Ao passar desta posição para $x = 5d/4$ o potencial cristalino neste ponto será idêntico ao da posição inicial, visto que ele se deslocou de uma distância d , distância entre os íons da rede unidimensional. Portanto, toda vez que ele se deslocar de um ponto para outro separados por d , ele “sentirá” o mesmo potencial cristalino devido a sua periodicidade, apresentando a forma dada por:

$$V(x) = V(x + d). \quad (7)$$

Entretanto, os cristais reais não são unidimensionais, mas apresentam rede tridimensional, em que o elétron tem uma posição espacial \vec{r} e um íon uma posição \vec{R} , obtendo-se (GRAHN, 1999; KITTEL, 2005):

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}). \quad (8)$$

Figura 12. Potencial periódico unidimensional. Ao sair da posição $d/4$ para $5d/4$ o elétron ficará submetido ao mesmo potencial cristalino devido à periodicidade da rede.



Fonte: Adaptação de Referência KITELL, 2005.; GRIFFITHS, 2004.

É interessante ressaltar que a solução da equação de Schrödinger independente do tempo para um potencial periódico $V(\vec{r})$ é uma função de onda plana ou função de Bloch. Porém, o que interessa é que $V(\vec{r})$ seja uma função periódica de \vec{r} . Se o elétron estivesse movendo-se livremente, ele teria um espectro contínuo de energia, ou seja, seu vetor de onda \vec{k} teria qualquer valor, dado por,

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}. \quad (9)$$

Porém, ele movendo-se em um cristal fica submetido ao potencial cristalino, essa interação desdobra seu espectro de energia em regiões permitidas e proibidas (GRAHN, 1999).

Quando um elétron se encontra numa banda de energia, ele pode ser descrito como se fosse livre, desde que sua massa real m_e seja substituída por uma massa efetiva, denotada por m_e^* . Derivando a equação (9) é possível isolar a massa efetiva e obter:

$$m_e^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}}. \quad (10)$$

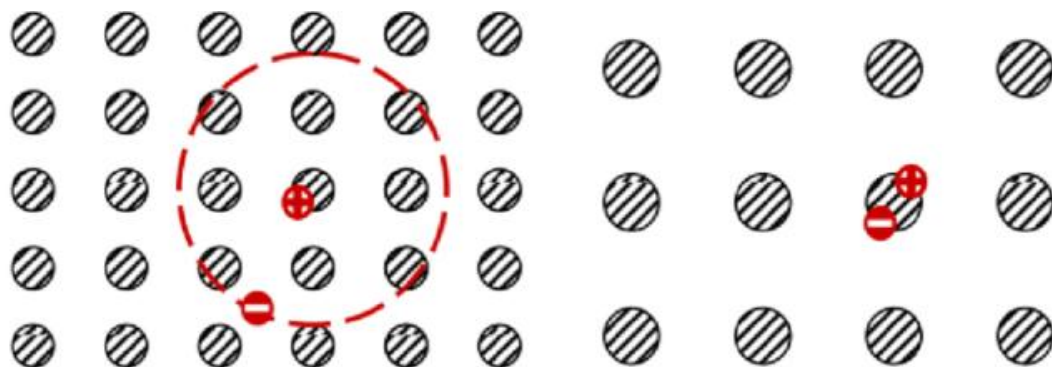
A massa efetiva é a massa real do elétron revestida das interações entre ele e o meio em que o elétron se encontra. Não se conhecem os detalhes dessas interações, por isso incluem-se tudo isso dentro da massa do elétron, passando a ter uma massa efetiva (GRAHN, 1999; KITTEL, 2005).

A massa efetiva de elétrons e buracos é uma propriedade intrínseca das bandas de energia, ou seja, cada banda apresenta sua própria massa efetiva. Esta por sua vez, depende da curvatura das bandas de energia, que depende da direção do vetor de onda \vec{k} . Portanto, existem vários valores de massas efetivas para elétrons e buracos (GRAHN, 1999; KITTEL, 2005).

3.7 ÉXCITON

A excitação óptica cria o mesmo número de elétrons e buracos nas bandas de condução e valência. Devido à interação entre elétrons e buracos, a energia necessária para criar um par elétron-buraco é ligeiramente menor do que a energia de gap do semiconductor. A diferença em a energia de gap e a energia de transição do par elétron-buraco pode variar consideravelmente entre diferentes materiais. Esse par está ligado por interação coulombiana, denominado éxciton. Existem dois tipos de éxcitons com respeito à interação eletrostática entre eles. Quando o material apresenta baixa constante dielétrica (ϵ), segundo a lei de Coulomb a interação é forte. Desta forma, tem-se um éxciton de Frenkel e esta intensa atração deixa os portadores próximos, da mesma ordem de grandeza do tamanho da célula unitária. Já quando a constante dielétrica do material é alta, a interação é fraca e tem-se um éxciton de Wannier-Mott, com o par bastante separado, comparado com um parâmetro da rede cristalina (GRHAN, 1999.; KITTEL, 2005). A Figura 13 mostra os respectivos éxcitons de Wannier-Mott e Frenkel (MURPHY, 2018).

Figura 13. À esquerda tem-se um éxciton de Wannier-Mott e à direita um éxciton de Frenkel.



Fonte: Adaptação de Referência KITTEL, 2005.; MURPHY, 2018.

Enquanto o elétron se desloca de maneira orbital em torno do buraco, os dois transladam na estrutura cristalina da rede semicondutora, formando assim um átomo hidrogenoide. O éxciton é semelhante a um átomo de hidrogênio e pode ser comparado ao estado eletrônico menos excitado de um sólido (GRHAN, 1999; KITTEL, 2005). A distância média entre o elétron e o buraco durante o movimento dos mesmos é denominada raio de Bohr do éxciton (a_{Bexc}),

$$a_{Bexc} = a_0 m_0 \varepsilon \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*} \right). \quad (11)$$

Nesta equação m_e^* é a massa efetiva do elétron e m_b^* a massa efetiva do buraco e a_0 o raio de Bohr para o átomo de hidrogênio no estado fundamental (0,05295 nm) (GRHAN, 1999).

A Tabela 1 mostra alguns valores para a_{Bexc} de alguns semicondutores compostos para efeitos de comparação entre seus a_{Bexc} e a_0 do átomo de hidrogênio, bem como, suas massas efetivas em função da massa de repouso do elétron (GRHAN, 1999).

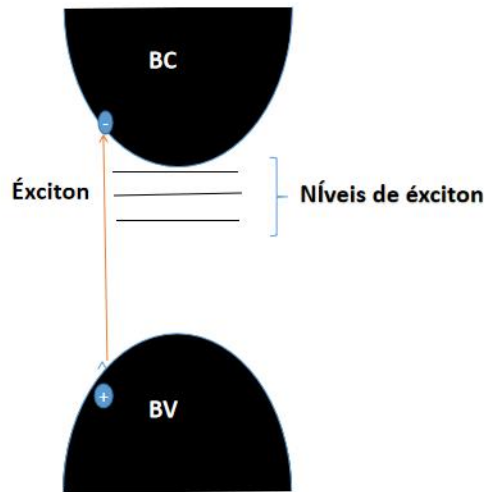
Tabela 1. Massas efetivas de elétrons e buracos para diversos semicondutores, bem como seus raios de Bohr do éxciton e suas respectivas constantes dielétricas.

Material	m_e^*	m_b^*	ε	a_{Bexc} (nm)
GaAs	0,063	0,50	13,2	12,5
InP	0,079	0,60	12,6	9,5
GaSb	0,041	0,28	15,7	23,2
InAs	0,024	0,41	15,2	35,5
InSb	0,014	0,42	17,3	67,5
Sb ₂ S ₃	1,035	1,843	11	0,9

Fonte: Adaptação de Referência GRAHN, 1999.

A formação do éxciton gera uma estrutura de níveis eletrônicos logo abaixo da BC do semicondutor. Tal fato modifica os espectros de absorção óptica do semicondutor (KITTEL, 2005). A Figura 14 mostra o éxciton e seus respectivos níveis de energia, logo abaixo da BC. Na seção 3.8, será visto que o aparecimento dos níveis de éxcitons ocorre para o confinamento fraco, em que apenas o movimento deste é quantizado. Além do mais, a depender da relação entre o raio do nanocristal semicondutor e o de Bohr do éxciton, este material pode ser classificado como ponto quântico (GRAHN, 1999.; KITTEL, 2005).

Figura 14. Representação do éxciton, bandas de energia e seus respectivos níveis de energia



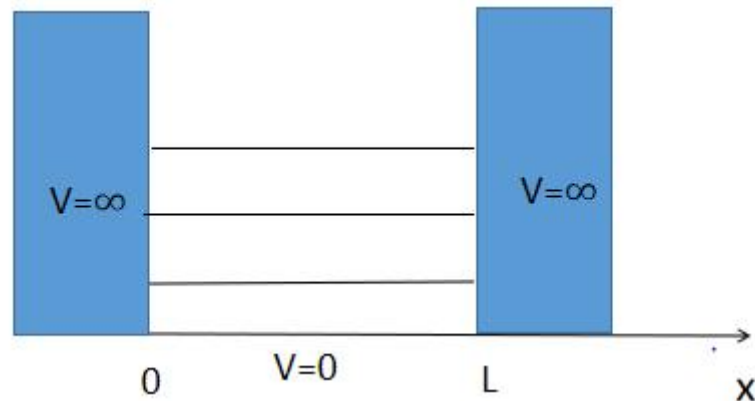
Fonte: Adaptação da Referência KITTEL, 2005.

3.8 CONFINAMENTO QUÂNTICO: MODELO BASEADO NA APROXIMAÇÃO DA MASSA EFETIVA

Quando o tamanho de um semicondutor é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda de De Broglie λ_B , os portadores de carga confinados nesse material passam a apresentar efeitos de confinamento quântico. Neste contexto, o espectro de energia dos portadores elétrons, buracos e éxcitons passa a ser discreto, e difere do espectro contínuo de um material com propriedades de bulk. Este efeito altera de forma significativa as propriedades de absorção óptica e eletrônica. O material passa a ter uma estrutura eletrônica que se parece com a de átomos e moléculas. (GAPONENKO, 2019.; EFROS; EFROS, 1982). Portanto, ao tornar restrito o movimento de portadores de cargas numa certa direção, os estados se tornam discretos e os níveis de energia ficam bem separados e definidos.

A figura 15 mostra os estados confinados para um elétron em poço de potencial infinito. Pela expressão $\Delta E_n = \frac{(2n+1)\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$ observa-se que a diferença entre os níveis de energia aumenta à medida que reduzimos a largura L do poço infinito. Esta é uma boa analogia que se pode fazer com os pontos quânticos semicondutores, no qual reduzindo o raio desses NCs a largura da sua band gap aumenta, permitindo que o éxciton absorva em menores comprimentos de onda, ou seja, as bandas de absorção óptica sofrem um *blueshift* modificando (deslocamento para o azul) suas propriedades ópticas e eletrônicas (GRIFFITHS, 2004.; GAPONENKO, 2019).

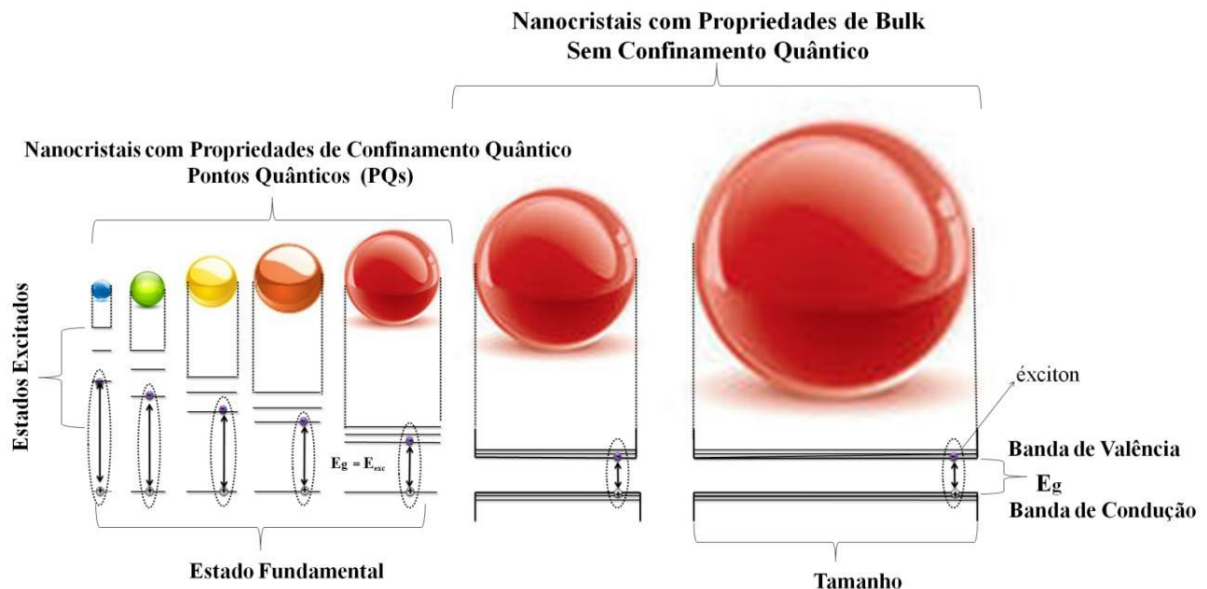
Figura 15. Esquema mostrando o poço de potencial infinito e o espectro discreto de energia dos portadores confinados.



Fonte: Adaptação de Referência GRIFFITHS, 2004.

A figura 16 mostra uma representação esquemática de NCs esféricos que apresentam propriedades de confinamento (pontos quânticos) e de bulk, bem como, a variação da energia do éxciton em função do tamanho do NC. Para um NC esférico com raio próximo do seu raio de Bohr do éxciton a_{exc} , o confinamento quântico não existe e o NC apresenta propriedade de bulk, ou seja, a largura da sua banda proibida é fixa (SILVA, A.C., 2014).

Figura 16. Variação da energia do éxciton em função do tamanho do nanocrystal, apresentando propriedades de pontos quânticos e de bulk.



Fonte: Referência SILVA, A.C.A., 2014.

Outra maneira de dimensionar e definir um nanocrystal como ponto quântico é através da relação entre o parâmetro de rede do semiconductor a_s e o raio do nanocrystal. Um

nanocristal de raio R é um ponto quântico se, $a_s < R \approx a_{Bexc}$. Dependendo da relação entre o raio de Bohr do éxciton e o raio do nanocristal pode-se definir três tipos de confinamento quântico (GAPONENKO, 2019):

- 1) $a_{Bexc} \gg R$, tem-se o confinamento forte no qual o movimento do elétron na banda de condução e o movimento do buraco na banda de valência são discretos, isto é, seus movimentos são quantizados individualmente e a energia de confinamento quântico é bem maior que a energia de interação coulombiana;
- 2) $a_{Bexc} \approx R$ tem-se o confinamento intermediário, no qual apenas o movimento do elétron na BC é quantizado;
- 3) $a_{Bexc} \ll R$, tem-se o confinamento fraco onde apenas o movimento global do éxciton é quantizado.

Os pontos quânticos apresentam tamanho de algumas ordens de grandeza de um parâmetro de rede, conseqüentemente os estados do sistema formado por elétrons e buracos são descritos por estado de Bloch, cujas funções de onda dos portadores são dadas por,

$$\Psi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r})u(\vec{r}). \quad (12)$$

Na equação (12), $\varphi(\vec{r})$ é a função envelope e $u(\vec{r})$ é a função de Bloch que descreve a periodicidade da rede, ou seja, $u(\vec{r} + \vec{n}) = u(\vec{r})$ em que \vec{n} é o vetor da rede de Bravais (GAPONENKO, 2019).

Pode-se entender por esta aproximação que, um nanocristal assemelha-se ao semicondutor com propriedades de *bulk* quando o seu tamanho é da ordem de alguns parâmetros de rede do cristal. Isto é, ainda que o confinamento quântico perturbe os estados eletrônicos, as posições dos núcleos atômicos permanecem essencialmente as mesmas que no semicondutor com propriedades de *bulk* (EFROS and EFROS, 1982). Sendo assim, a aproximação da massa efetiva é pertinente.

Para encontrar as autofunções e os autovalores (energias de confinamento dos portadores), deve-se resolver o seguinte Hamiltoniano:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 + V(\vec{r}_e) + V(\vec{r}_h) - \frac{e^2}{\varepsilon|\vec{r}_e - \vec{r}_h|}. \quad (13)$$

Os dois primeiros termos são as energias cinéticas do elétron e do buraco, o terceiro e o quarto são os potenciais que atuam sobre os portadores e o último termo indica a energia potencial elétrica do éxciton (elétron-buraco), ϵ é a constante dielétrica do semicondutor.

Para o caso do confinamento forte as energias de confinamento do elétron e do buraco são muito maiores que a energia de interação coulombiana, uma vez que a energia de confinamento depende de $1/R^2$ e a de interação elétron-buraco depende de $1/R$. Se o nanocristal for muito pequeno o termo de confinamento será muito maior que o termo de Coulomb, então, pode-se desprezar tal termo que depende de $1/R$ (GAPONENKO, 2019.; EFROS; EFROS, 1982). Assim, o Halmiltoniano do sistema é descrito pela expressão,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 + V(\vec{r}_e) + V(\vec{r}_b). \quad (14)$$

O movimento dos portadores é desacoplado e o problema se resume ao caso de um poço de potencial esférico infinito, definido pela seguinte função:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & |\vec{r}_{eb}| < R \\ \infty, & |\vec{r}_{eb}| > R \end{cases}. \quad (15)$$

Em que \vec{r}_{eb} é a posição do elétron ou do buraco na rede cristalina do ponto quântico.

Para o movimento do elétron no interior do nanocristal, as autofunções e o autovalores são dados por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla^2 \varphi_e(\vec{r}) = (E_e - E_g) \varphi_e(\vec{r}). \quad (16)$$

Em que E_e é a energia do elétron confinado na banda de condução do nanocristal e E_g é a energia de gap do material com propriedades de bulk. De forma análoga, pode-se calcular as autofunções e os autovalores para o buraco, usando (GAPONENKO, 2019):

$$-\frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla^2 \varphi_b(\vec{r}) = E_b \varphi_b(\vec{r}). \quad (17)$$

Ao considerar as condições de contorno $\varphi_e(\vec{r}) = \varphi_b(\vec{r}) = 0$ para $|\vec{r}_{eb}| \geq R$, chega-se na seguinte autofunção:

$$\varphi_{nlm}(\vec{r}) = \left(\frac{1}{R}\right) \left(\frac{2}{r}\right)^{1/2} \frac{J_{l+1/2}(k_{nl}r)}{J_{l+3/2}(k_{nl}R)} Y_{lm}(\theta, \Phi), \quad (18)$$

em que $Y_{lm}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos, l é o número quântico orbital ou número quântico secundário que fornece o módulo do momento angular orbital, n é o número quântico principal que fornece o nível de energia do portador, m é o número quântico magnético orbital que fornece a projeção do momento angular orbital em uma certa direção e por fim J_l é a função de Bessel esférica de ordem l . Para satisfazer a condição de contorno $\varphi_e(\vec{r}) = \varphi_b(\vec{r}) = 0$, deve-se ter

$$J_l(k_{nl}R) = 0, \quad (19)$$

Ou seja, quando $r=R$ temos que as funções de onda para o elétron e para o buraco são nulas, tal como ocorre para o caso do poço de potencial infinito em que a função de onda da partícula dentro da caixa é nula quando $x=0$ e $x=L$. Se χ_{nl} é a raiz de J_l então se tem:

$$\chi_{nl} = k_{nl}R \rightarrow k_{nl} = \frac{\chi_{nl}}{R}. \quad (20)$$

Desta relação e usando a equação (16), é possível chegar nas seguintes relações:

$$k_{nl}^2 = \frac{2m_e^*(E_e - E_g)}{\hbar^2}, \quad (21)$$

e

$$E_e^{nl} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2m_e^* R^2}. \quad (22)$$

Esta expressão fornece a energia de confinamento do elétron. De forma bastante similar é possível determinar a energia de confinamento do buraco, como sendo,

$$E_b^{nl} = \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2m_b^* R^2}. \quad (23)$$

Com as equações (22) e (23) chega-se na energia total de confinamento quântico do par elétron-buraco para o confinamento forte,

$$E_{conf}^{nl} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{nl}^2}{2\mu R^2}. \quad (24)$$

Em que, $\frac{1}{\mu} = \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$ é a massa efetiva reduzida do par elétron-buraco. A Tabela 2 mostra alguns valores das raízes da função de Bessel (GAPONENKO, 2019).

Tabela 2. Raízes das funções de Bessel.

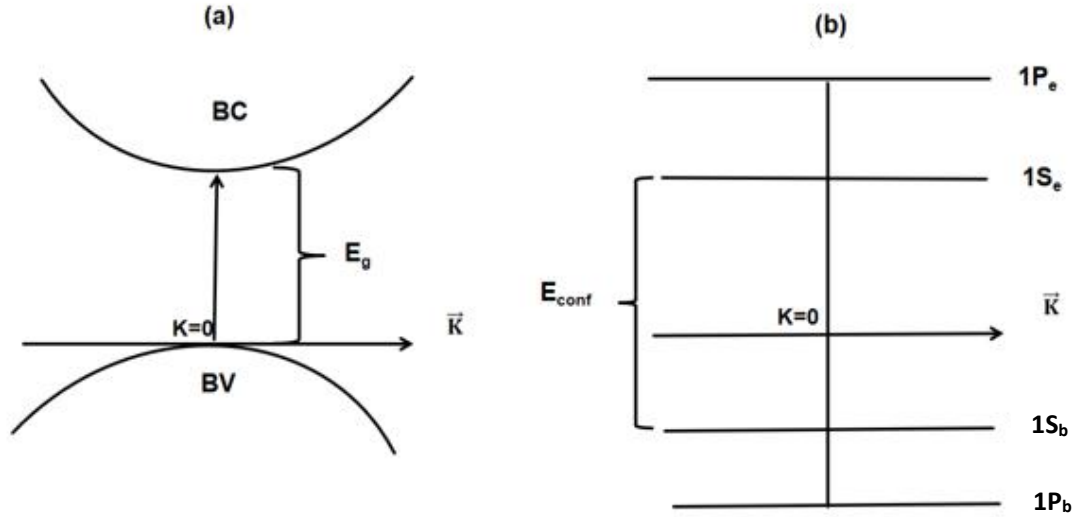
l	n=1	n=2	n=3
0	3,142	6,283	9,425
1	4,493	7,725	10,904
2	5,764	9,095	12,323
3	6,988	10,417	
4	8,183	11,705	
5	9,356		
6	10,513		
7	11,657		

Fonte: Referência GAPONENKO, 1998.

Normalmente os autoestados nl são indicados através da notação: $1S_i$, $1P_i$, $1D_i$, etc. Em que n representa o número quântico principal, l fornece a simetria do momento angular orbital do auto estado e i indica se o estado é de condução (e) ou de valência (h), ou seja, se o autoestado é do elétron da BC ou do buraco da BV.

O efeito de confinamento quântico faz com que o espectro de energia de um ponto quântico apresente um limiar de energia que é maior que o do material com propriedades de bulk em (transição em $k = 0$). Ou seja, a diferença de energia entre os primeiros estados de confinamento do ponto quântico, transição entre $1S_e$ e $1S_h$, é maior que o gap do material bulk (ver Figura 17) (GAPONENKO, 1998).

Figura 17. Espectro contínuo de um semiconductor com propriedades de bulk (a) e espectro discreto de um ponto quântico (b).



Fonte: Adaptado de GAPONENKO, 1998.

No confinamento intermediário apenas o movimento eletrônico é quantizado. Este caso é mais complicado do que o anterior, pois o potencial coulombiano não pode ser ignorado em relação à energia de confinamento. Para esta situação de confinamento dos portadores, considera-se que o elétron é mais leve que o buraco, logo tem uma energia cinética maior. O potencial sobre o buraco é visto como uma média sobre o movimento do elétron (EFROS e EFROS, 1982). A energia de interação coulombiana foi avaliada utilizando as funções de onda para o caso de confinamento forte, como uma primeira aproximação. Este obteve uma equação para a energia da transição entre os primeiros estados confinados, dada por (BRUS, 1984)

$$E_{conf} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1,8e^2}{\epsilon R}. \quad (25)$$

Por fim, no confinamento fraco, os portadores elétrons e buracos não apresentam seus movimentos quantizados, ou seja, eles apresentam um comportamento semelhante aos estados do semiconductor com propriedades de bulk. Ou seja, dependendo do tamanho do nanocristal, o mesmo apresenta propriedade de bulk. Portanto, para ser bulk não precisa ter tamanho

macroscópico, apenas que seus portadores apresentem espectro contínuo. Para este caso, apenas os éxcitons têm seus movimentos quantizados, cuja função de onda do éxciton é dada por

$$\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_b) = \varphi(\vec{r})\psi(\vec{R}). \quad (26)$$

Em que $\varphi(\vec{r})$ descreve a função de onda do movimento relativo ao estado fundamental ou excitado do éxciton, \vec{R} indica a posição do centro de massa, dada por

$$\vec{R} = \frac{m_e^* \vec{r}_e + m_b^* \vec{r}_b}{m_e^* + m_b^*}. \quad (27)$$

$\psi(\vec{R})$ é a função envelope que descreve o movimento do centro de massa dentro das condições de contorno impostas pela superfície do nanocristal. As energias das transições são governadas pela massa total do éxciton, logo a energia da transição é dada por (BRUS, 1984; GAPONENKO, 1998)

$$E_{conf} = E_g - E_{exc} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2}, \quad (28)$$

em que E_{ex} é a energia de ligação do éxciton no material bulk e $M = m_e^* + m_b^*$.

Para os semicondutores CdS e CdSe a energia de ligação é fraca (28 meV para o CdS e 15 meV para o CdSe). Assim é mais provável que a superfície provoque uma separação ou dissociação dos portadores do que a ocorrência de um confinamento notável do seu movimento de translação (EFROS; EFROS, 1982).

Experimentalmente, a energia de confinamento pode ser determinada apartir da posição da banda de energia de absorção óptica. Portanto, conhecendo esta posição é possível calcular o raio médio do ponto quântico, assim como estudar sua cinética de crescimento em função do tempo de tratamento térmico ou em função da concentração de dopantes.

3.9 SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS

As propriedades magnéticas de semicondutores magnéticos diluídos (SMD) são determinadas basicamente por quatro contribuições importantes (KOSSUT, GAJ, 2010.; JAIN, 1991):

1) A interação de troca $sp-d$ que envolve os elétrons d do metal de transição (MT) e os elétrons sp da banda de condução ou buracos sp da banda de valência do semicondutor hospedeiro.

2) A interação de troca $d-d$ que ocorre entre íons MT vizinhos mais próximos.

3) O tipo de configuração do íon MT introduzido no SMD. Por exemplo, a configuração eletrônica local dos íons Mn é $3d^5 4s^2$.

4) As concentrações dos íons magnéticos, que influenciam os parâmetros de rede cristalina dos SMD e o seu comportamento magnético. A interação e a competição entre essas contribuições dão origem aos vários tipos de comportamentos magnéticos: paramagnetismo, ferromagnetismo e antiferromagnetismo (FURDYNA, 1988.; OHNO, 1998).

3.10 INTERAÇÕES DE TROCA $sp-d$ EM SMD

Quando íons de metal de transição são inseridos em nanocristais semicondutores, os seus elétrons d passam a interagir com os elétrons s e p das bandas de valência e de condução do meio semicondutor hospedeiro, denominada interação de troca $sp-d$. A origem dessa interação de troca é devido à função de onda dos elétrons d do metal de transição, estendida espacialmente, que se sobrepõe com as funções de onda dos portadores de carga (elétron ou buraco) das bandas do semicondutor. Ao aplicar um campo magnético sobre o SMD ocorre um alinhamento dos momentos de spin magnéticos locais. Desse modo, o hamiltoniano de um éxciton em um NC semimagnético pode ser descrito pela seguinte equação

$$H = H_0 + H_{int} + H_{sp-d} + H_{d-d}. \quad (29)$$

Em que H_0 representa a energia cinética do éxciton somada à energia potencial, H_{int} indica o hamiltoniano de interação entre o éxciton e o campo magnético externo ou hamiltoniano do efeito Zeeman. Esse termo não depende da concentração de íons magnéticos, ele é responsável pelo desdobramento dos níveis de spins dos portadores, H_{sp-d} é o

hamiltoniano devido à interação entre os elétrons d e os elétrons s e p da banda de condução e buracos da banda de valência e por fim, H_{d-d} representa o hamiltoniano de dupla troca entre íons magnéticos vizinhos (BEAULAC *et al.*, 2010.; KOSSUT; GAJ, 2010).

O termo H_{sp-d} é claramente dependente da presença dos íons magnéticos, sendo dado por :

$$H_{sp-d} = \sum_i J_{sp-d} (\vec{r} - \vec{R}) \vec{S}_i \cdot \vec{\sigma}_{e,b}, \quad (30)$$

J_{sp-d} representa a constante de interação de troca de Heisenberg, \vec{r} é a posição do portador (elétron ou buraco do semiconductor), $\vec{\sigma}_{e,b}$ é o spin do referido portador localizado na posição \vec{r} , \vec{R} é a posição do íon magnético na rede cristalina do NC e \vec{S}_i é o spin do metal central. A soma de interação $sp-d$ é realizada considerando todos os sítios onde estão localizados os íons magnéticos. Esta soma não possui a simetria completa da rede, ou seja, ela não é a mesma para todas as direções da estrutura do NC. É possível obter uma expressão simples para a contribuição da interação de troca $sp-d$ para o desdobramento Zeeman total considerando uma aproximação de campo médio logo, o desdobramento Zeeman excitônico total (intrínseco + $sp-d$) é dado por (BEAULAC *et al.*, 2010):

$$\Delta E_{zeeman} = \Delta E_{int} + \Delta E_{sp-d} = g_{exc} \mu_B B + x \langle S_z \rangle N_0 (\alpha - \beta). \quad (31)$$

g_{exc} é a razão giromagnética ou fator-g do éxciton, μ_B é o magneton de Bohr, B o campo magnético externo aplicado, x é a fração molar de íons magnéticos, $\langle S_z \rangle$ o valor esperado do spin do íon magnético ao longo da direção do campo B , N_0 a densidade de cátions da rede do semiconductor, α é a constante de troca entre o elétron d e os elétrons da banda de condução do semiconductor e por fim, β é a constante de troca entre os elétrons d e os buracos da banda de valência do meio hospedeiro cristalino.

Quando o campo $\vec{B} = \vec{0}$, os spins dos íons magnéticos estão orientados de forma aleatória de modo que o termo de interação de troca $sp-d$ é nulo. Porém, ao aplicar um campo magnético externo ocorre um alinhamento dos spins desses íons, de maneira que $\Delta E_{sp-d} \neq 0$, ou seja, ocorre uma soma construtiva das energias de troca fazendo com que o efeito zeeman excitônico total seja totalmente dependente da fração x e portanto, sendo dependente do valor esperado de spin ao longo da direção de \vec{B} . A depender da concentração x o hamiltoniano H_{sp-d} domina o termo H_{d-d} . Porém, para determinada concentração x (altas concentrações) as

distâncias entre os íons MT são tão curtas que as energias de troca magnética entre esses íons MT superam o termo H_{sp-d} (BEAULAC *et al.*, 2010). Tal fenômeno pode ser acompanhado por uma situação que ocorre quando surge um pico amplo no espectro de ressonância paramagnética eletrônica. Mais detalhes será apresentado nos resultados e discussões desta tese.

3.11 TEORIA DO CAMPO CRISTALINO

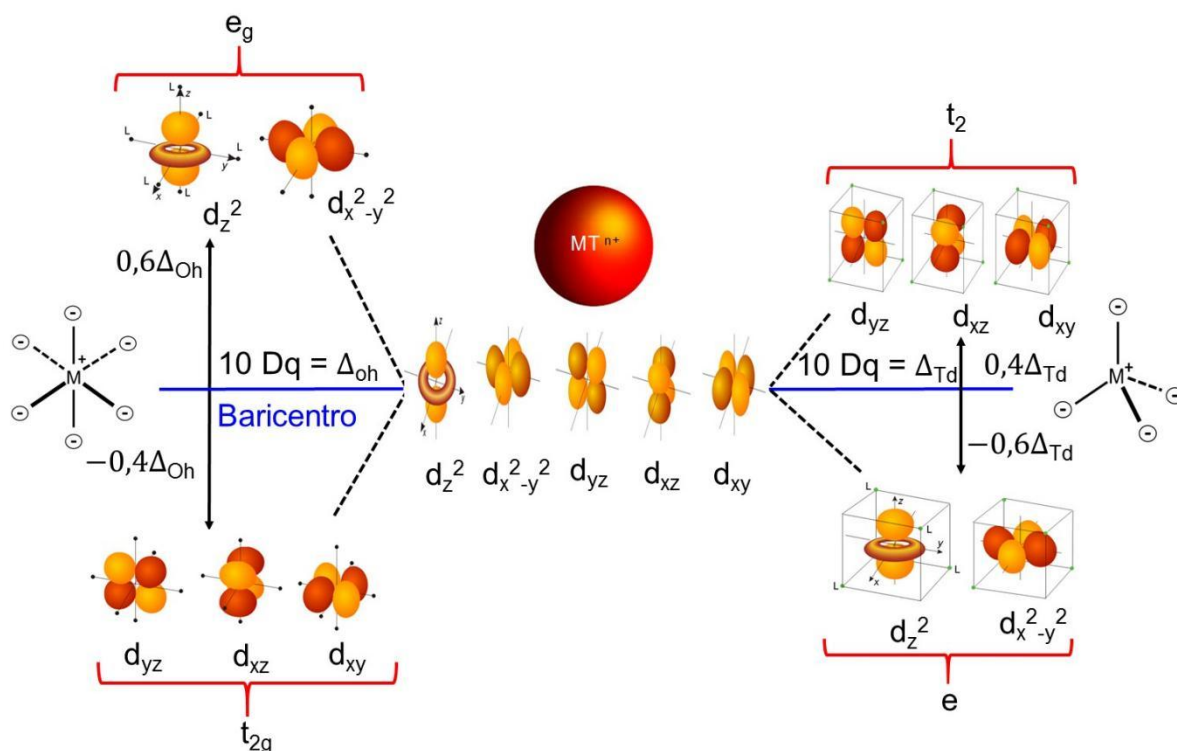
Os MT apresentam o subnível 3d da penúltima camada mais energético. Tal fato ocorre devido à repulsão elétrica entre os elétrons dos orbitais 3d ser maior que a repulsão entre os elétrons dos orbitais 4s. Os MT são elementos interessantes, visto que eles apresentam propriedade paramagnética e fornecem cores quando estão inseridos em vidros transparentes na faixa do infravermelho ao ultravioleta (VARSHNEYA, 1994). Tendo seus orbitais 3d incompletos, MT apresentam elétrons desemparelhados, resultando num spin total diferente de zero. Por conseguinte, os átomos desses MT apresentam um momento magnético. Metais desse grupo apresentam configuração eletrônica fundamental denotada por d^n ($n = 1, 2, 3, \dots, 10$). Assim, MT podem formar cátions, pelo fato de terem os orbitais 3d incompletos (HOUSECROFT, 2013).

Na teoria do campo cristalino, a ligação coordenada é considerada puramente iônica, na qual os ânions e cátions são esferas rígidas e não polarizáveis de cargas pontuais (STEPHANOS; ADDISON, 2017). A mecânica quântica descreve a existência de cinco orbitais d denominados de d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} . Estes pertencem a estados estacionários da função de onda de um elétron, dados pela equação de Schrödinger (STEPHANOS; ADDISON, 2017.; ATKINS *et al.*, 2010). Em átomos ou íons isolados, esses cinco orbitais d são degenerados. Entretanto, no momento em que os orbitais atômicos d do íon magnético central sentem a existência da carga dos ligantes, ocorre um desdobramento (divisão) em novos grupos com diferentes energias originando o origem ao campo cristalino. A Figura 16 mostra a divisão dos níveis de energia dos orbitais atômicos d do íon livre, na presença do campo cristalino com simetrias esférica, octaédrica (O_h) e tetraédrica (T_d) (ATKINS *et al.*, 2010.; HOUSECROFT, 2013).

Em um campo cristalino esférico de ligantes ao redor do átomo central, a energia de todos os orbitais seria aumentada igualmente (Baricentro). No caso da simetria O_h , os ligantes exercem interação mais forte com os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , uma vez que estes possuem maior densidade sobre os eixos cartesianos. A interação torna menos acentuada com os orbitais d_{xy} ,

dxz e dyz , que ficam entre os eixos cartesianos. O desdobramento do campo cristalino ($\Delta = 10 Dq$) é a força de interação metal-ligante que divide os orbitais d , em orbitais degenerados simbolizados por t_{2g} (dxy , dxz e dyz) e e_g (dx^2-y^2 e dz^2). Nos compostos com coordenação Td , os quatro ligantes simetricamente em torno do átomo central e entre os orbitais dxy , dxz e dyz interagem mais intensamente com esses elétrons, do que com os dx^2-y^2 e dz^2 . Por conseguinte, com relação as simetrias Oh e Td , os orbitais d desdobram-se inversamente, conforme descreve o diagrama da Figura 18 (ATKINS *et al.*, 2010; HOUSECROFT, 2013.; STEPHANOS; ADDISON., 2017).

Figura 18. Divisão dos níveis de energia dos orbitais atômicos d do íon livre na presença do campo cristalino com simetrias esférica, octaédrica e tetraédrica.



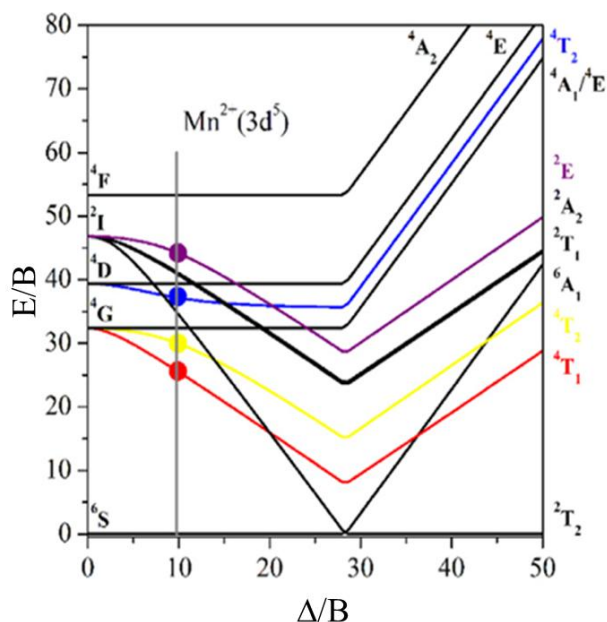
Fonte: Adaptado de ATKINS *et al.*, 2010; HOUSECROFT, 2013.

A magnitude de Δ eleva-se com o aumento da carga iônica do metal, uma vez que este, manifestando uma carga positiva maior, atrai os ligantes com mais força, intensificando desta forma a interação eletrostática entre os elétrons dos ligantes e os elétrons nos orbitais d . Outro fator que aumenta a magnitude do campo cristalino é a carga iônica do átomo central, quanto maior for essa carga mais o metal central atrai os ligantes, aproximando-os dos orbitais d e desta forma aumentando a repulsão eletrônica entre os elétrons dos ânions ligantes e os elétrons d . Quanto maior o número de ligantes maior será o desdobramento do campo

cristalino, ou seja, em um complexo octaédrico o campo tem intensidade de aproximadamente o dobro do complexo tetraédrico. Assim, a intensidade $\Delta = \frac{1}{6} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{eff}e^2 \langle r^4 \rangle}{R^5}$ do campo cristalino depende da carga efetiva dos ligantes Z_{eff} (a carga sentida pelo íon magnético), carga dos elétrons e , raio médio dos elétrons no orbital d do metal r , distância entre os ligantes e o íon central R e a permissividade elétrica do vácuo ϵ_0 (MARFUIN, 1979.; STEPHANOS, J.J e ADDISON., 2017).

É possível calcular o valor de Δ para compostos de coordenação que apresentam mais de um elétron d , por meio do seu espectro de absorção óptica. Esse cálculo é feito por meio de diagramas de energia, denominados de Tanabe-Sugano. Nesse diagrama o eixo horizontal indica o estado espectroscópico fundamental do íon, sob a ação do campo cristalino, e o eixo vertical representa as energias relativas dos estados espectroscópicos excitados, também sob a ação do campo cristalino. Usam-se os diagramas de Tanabe-Sugano em Química de Coordenação para estudar as transições eletrônicas de centros metálicos que envolvem os orbitais d , denominadas transições $d-d$ (STEPHANOS; ADDISON, 2017). Sendo assim, é possível prever absorções eletromagnéticas de vários complexos de coordenação. É possível calcular as energias de transições em função da intensidade Δ e de parâmetros que medem a repulsão eletrônica da configuração, sob a ação do campo cristalino em relação ao elétron livre. Esses parâmetros são chamados de parâmetros de Racah B e C. Em suma, eles medem a energia de repulsão entre os elétrons d e são maiores quando os íons magnéticos estão livres (STEPHANOS; ADDISON, 2017). A figura 19 apresenta um diagrama de energia de Tanabe-Sugano para o íon Mn^{2+} de configuração $3d^5$. No *inset* do diagrama, a linha sólida vertical em aproximadamente ($\Delta/B = 10$) indica as transições proibidas por spin, a partir do estado fundamental 6S para os demais excitados (4T_1 , 4T_2 , 4T_2 e 2E) (STEPHANOS; ADDISON, 2017; BATISTA, E.A *et al.*, 2021).

Figura 19. Diagrama de Tanabe-Sugano para configuração d^5 .



Fonte: BATISTA, E.A *et al.*, 2021.

Nesta tese, os parâmetros de desdobramento Δ e de Racah B, correspondentes às transições características dos íons de Mn^{2+} , observadas experimentalmente a partir dos espectros de absorção óptica (AO), foram obtidos por meio do diagrama de Tanabe-Sugano d^5 .

3.9 APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS DE NCs SMD EMBEBIDOS EM VIDROS

Para melhorar a estabilidade a longo prazo dos NCs SMD, é essencial evitar o uso de ligantes orgânicos. Para aplicações práticas, isto pode ser realizado usando uma matriz química, térmica e mecanicamente estável de vidro inorgânica. As propriedades luminescentes dos NCs SMD combinadas a estabilidade dos vidros, supera o gargalo da instabilidade e facilita suas aplicações (DANTAS *et al.*, 2012; GUERETTE *et al.*, 2015; RODRIGUES *et al.*, 2018).

Devido à emissão UV-VIS-NIR sintonizável de banda larga, através do controle do tamanho e distribuição dos cristais, os vidros dopados com NCs são potencialmente aplicados em dispositivos fotoelétricos. Esses materiais mostram aplicações promissoras, como meio de ganho de amplificadores de fibra de banda larga e lasers sintonizáveis (LOURENÇO *et al.*, 2016). NCs SMD embebidos em vidros tem sido desenvolvido para aplicações em *lasers* [LOURENÇO *et al.*, 2016], LEDs (DANTAS, N.O. *et al.*, 2012), amplificadores de fibra

óptica (SILVA, R.S. *et al.*, 2015), células solares (SILVA, R.S. *et al.*, 2014), dispositivos optoeletrônicos (RASTRELLO, L. *et al.*, 2020) e sensores (SILVA, A. S *et al.*, 2017) devido à fluorescência multicolorida dependentes do tamanho, controle do campo cristalino, alta transparência, estabilidade e sensibilidade a alta temperatura.

NCs SMD têm propriedades semicondutoras e magnéticas, o que fornece a possibilidade de manipular a carga do elétron e spin ao mesmo tempo. Deste modo, surge um novo campo em tecnologia de semicondutores, para inventar novos dispositivos eletrônicos (LIU *et al.*, 2016). Dispositivos baseados em SMD possuem alta qualidade cristalográfica e eletrônica. O espectro amplo de novos efeitos físicos que ocorrem nesses materiais, promove novas aplicações práticas (PANMAND, R.P *et al.*, 2013).

NCs SMD são materiais ideais para a spintrônica e, conseqüentemente, reduzir o tamanho dos dispositivos microeletrônicos atuais, para a dimensão nanométrica. A realização de dispositivos spintrônicos funcionais requer materiais com ordenação ferromagnética, em temperaturas operacionais compatíveis com os materiais semicondutores existentes (LIU *et al.*, 2016; SILVA, R.S *et al.*, 2017). Os NCs SMD atendem de forma promissora a essa necessidade.

Na prática, ao inserir um metal magnético em um semicondutor, ocorre acoplamento dependente do spin, entre as bandas semicondutoras e os estados localizados do íon MT. Isto faz com que portadores de carga com polarização de spin possam ser ejetados em um semicondutor não magnético. Esta técnica, pode ser aplicada para fazer dispositivos eletrônicos com adição de spin, como: um diodo emissor de luz polarizada de spin, *lasers* de spin, dispositivos lógicos de transistor de spin, sensores de corrente de spin. Portanto, NCs SMD em vidros faz parte de um novo nanosistema de baixo custo, com alto impacto na fabricação de dispositivos magneto-ópticos e eletrônicos de alto desempenho (PANMAND *et al.*, 2013.; SILVA, R.S *et al.*, 2012).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são descritos os reagentes químicos e metodologias utilizadas na preparação de amostras e síntese dos NCs SMD de Sb_2S_3 e SnTe dopados com concentração $x\text{Mn}$ embebidos em matriz vítrea, bem como, as técnicas instrumentais de caracterização dos NCs.

4.1 REAGENTES QUÍMICOS

A tabela 3 apresenta a massa molar, pontos de fusão e ebulição e os reagentes químicos usados na síntese dos NCs SMD de Sb_2S_3 dopados com Mn em matriz vítrea SNAB ($\text{SiO}_2.\text{Na}_2\text{CO}_3.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{B}_2\text{O}_3$).

Tabela 3. Reagentes químicos utilizados na síntese dos NCs SMD em matrizes vítreas.

Reagentes	Massa Molar (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)
SiO_2	60,080	1722	2230
Na_2CO_3	105,99	856	1600
Al_2O_3	101,96	2072	2977
B_2O_3	69,620	450	1860
Sb_2O_3	291,52	656	1425
S	32,065	112,9	444,7
SnO	134,699	1080	1425
Te	127,6	449,5	987,8

Fonte: Referência HAYNES, 2011.

4.2 MÉTODO DE FUSÃO E CRESCIMENTO DE NCs EM VIDROS

A metodologia de fusão do vidro envolve a seleção dos compostos que irão formar o vidro, seguido da pesagem de cada composto. Os compostos são misturados e em seguida homogeneizados. Tal mistura é colocada em um cadinho de platina para ser fundida em um forno de alta temperatura. Durante o processo de fusão ocorrem processos físicos e químicos para produzir o material fundido (SHELBY, 2005.; ANIMESH, 20016). A fusão em uma atmosfera controlada e rica em carbono é importante, visto que reduz a oxidação dos precursores dos NCs na matriz vítrea (SILVA, R. S. *et al.*, 2021).

O resfriamento rápido é realizado para se evitar a precipitação dos íons precursores Te^{2-} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , S^{2-} e Mn^{2+} bem como o crescimento descontrolado das nanoestruturas. Caso isso não seja feito, o resfriamento lento favorece a rápida nucleação, o que torna impossível o controle do crescimento dos NCs (SILVA, R.S. *et al.*, 2021).

Obtido o fundido, ele é solidificado rapidamente formando um sólido não cristalino que apresenta o fenômeno da transição vítrea. A dopagem é realizada quando se pulveriza o vidro e a ele é adicionado o material precursor dos NCs. A mistura (matriz pulverizada+dopantes) é levada a fornos de altas temperaturas com elementos de aquecimento tais como, resistência elétrica. Em seguida é vertido sobre uma chapa metálica para que ele seja resfriado rapidamente e assim formar um vidro dopado com os íons precursores (SILVA, R.S *et al.*, 20210).

Os NCs crescem em meios vítreos pela transição de fase, que ocorre na solução viscosa e supersaturada. Este processo ocorre na faixa das temperaturas de transição vítrea em que os íons precursores adquirem energia suficiente para ter difusão na matriz vítrea. Normalmente, para vidros borossilicato, a temperatura de difusão está na faixa de 550°C a 700°C, dependendo do tamanho dos NCs do qual se deseja ter e da composição química da matriz (GAPONENKO, 2019).

O crescimento pode ser controlado por difusão, a partir de uma solução sólida supersaturada de uma matriz vítrea dopada. Tal crescimento é descrito pelos seguintes estágios: Nucleação, crescimento normal e crescimento competitivo. No primeiro estágio, há a formação de núcleos pequenos. No segundo estágio os NCs crescem a partir de saltos atômicos, através da interface núcleo-matriz. Nesta etapa a supersaturação diminui com o decorrer do tempo e o volume dos NCs aumenta. Quando os NCs apresentam um tamanho suficientemente grande, todos os íons estão incorporados nos NCs. A partir desse momento, ocorre o crescimento competitivo em que os NCs menores transferem massa, por difusão, para os maiores (GAPONENKO, 2019).

4.2.1 Preparação de Amostras e Síntese de NCs de SnTe dopados com xMn em Matriz Vítrea

PQs SMD $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ foram sintetizados pelos métodos de fusão seguido de tempo de tratamento térmico em uma matriz vítrea hospedeira. A matriz vítrea $40\text{SiO}_2.30\text{Na}_2\text{CO}_3.1\text{Al}_2\text{O}_3.29\text{B}_2\text{O}_3$ (%mol), denominada SNAB, constitui o ambiente hospedeiro onde os PQs SMD estão incorporados. A seleção dos componentes da amostra segue a composição química estequiométrica: peso (g) do vidro SNAB, mais 2% de SnO e Te

(% em peso de vidro SNAB) com concentração $x\text{Mn}$ dopante relativo à quantidade de Sn, de $x = 0\%$, 5% , 10% , 20% e 30% . A amostra em pó é misturada em um cadinho de alumina e fundida a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 min. O fundido resultante é resfriado rapidamente à temperatura ambiente para a formação da matriz vítrea. O tratamento térmico a 500°C por 12 h permite a difusão iônica, dando origem aos PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

4.2.2 Preparação de Amostras e Síntese de NCs de Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$ em Matriz Vítrea

Os reagentes químicos utilizados na síntese NCs Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$ foram fornecidos pela empresa Sigma-Aldrich. Os compostos possuem o seguinte padrão de pureza: SiO_2 (99,9%), Na_2CO_3 (99,5%), Al_2O_3 (99,9%), B_2O_3 (99,98%), Sb_2O_3 (99%), Mn (99,9%) e S (99%). NCs SMD de Sb_2S_3 dopados com concentrações $x\text{Mn}$ embebidos em vidro hospedeiro foram sintetizados pelo método de fusão. O template vítreo hospedeiro de borossilicato denominado SNAB para os NCs semicondutores é composto por $40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 29\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%). O vidro SNAB apresenta boa estabilidade térmica, resistência a corrosão e propriedades ópticas indispensáveis para investigação dos NCs SMD (SILVA *et al*, 2021; SERQUEIRA *et al*, 2011).

Uma quantidade de seis amostras contendo NCs de Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$ em vidro SNAB, foram preparadas com a seguinte composição nominal: massa da matriz SNAB (g) mais 2% de Sb_2O_3 e 2% de S (com relação à massa da matriz SNAB) e o teores de $x\text{Mn}$ ($x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,20, 0,30$ e $0,40$) com relação estequiométrica proporcional ao Sb presente no Sb_2O_3 . A preparação das amostras inicia com a medida da massa de cada um componentes do vidro SNAB de acordo com a proporção mol%. Tais componentes são misturados e homogeneizados. A mistura homogênea em cadinho de alumina é colocada em um forno com temperatura de 1200°C por um período de 30 min. O fundido resultante é resfriado rapidamente até a temperatura ambiente para a formação do vidro SNAB. A próxima etapa consiste na medida da massa da SNAB em pó recém preparada com as quantidades nominais dos reagentes precursores dos NCs $\text{Sb}_2\text{Mn}_x\text{S}_3$. Em seguida amostras homogêneas contendo (SNAB+ Sb_2O_3 +S+Mn) em cadinho de alumina são colocadas em um forno com a temperatura de $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por um período de 30 min. A mistura fundida resultante é resfriada rapidamente até a temperatura ambiente para a formação dos NCs $\text{Sb}_2\text{Mn}_x\text{S}_3$ embebidos no vidro SNAB. Uma fração dessas amostras foram polidas para caracterizações (AO, PL e RPE). Outra fração da amostra foi triturada em um pó bem fino para caracterização (Raman, TEM, EDS e MFA/MFM). Cem miligramas de amostras em pó foram usados para cada

caracterização das amostras vítreas contendo os NCs $\text{Sb}_2\text{Mn}_x\text{S}_3$. A Tabela 4 descreve a composição química das amostras sintetizadas com o objetivo de formar NCs de Sb_2S_3 dopado com $x\text{Mn}$.

Tabela 4. Composições das matrizes vítreas SNAB (mol/%) + 2,0% S (% massa em gramas de SNAB) + 2% Sb_2O_3 (% massa em gramas de SNAB) + $x\text{Mn}$ (% massa em gramas de Sb presente no Sb_2S_3), com $x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$, para obter NCs de Sb_2S_3 .

Concentração x	SNAB (g)	S (g)	Sb_2O_3 (g)	Sb em Sb_2O_3 (g)	Mn (g)
0,00	10	0,2	0,2	0,1668	0,00000
0,05	10	0,2	0,2	0,1668	0,00834
0,10	10	0,2	0,2	0,1668	0,01668
0,20	10	0,2	0,2	0,1668	0,03336
0,30	10	0,2	0,2	0,1668	0,05000
0,40	10	0,2	0,2	0,1668	0,06672

Fonte: Autor, 2024.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES

Neste capítulo são descritos os equipamentos e as técnicas de caracterização dos materiais. As investigações foram utilizadas para determinar as propriedades morfológicas, estruturais, magnéticas, eletrônicas e ópticas dos NCs de $\text{SnT/Sb}_2\text{S}_3$ bem como, evidenciar a formação dos NCs de SnTe dopados com concentração $x\text{Mn}$, embebidos em matriz vítrea SNAB, respectivamente.

4.3.1 Análise Térmica Diferencial

A Análise Térmica Diferencial (ATD) é uma das mais populares técnicas de análise térmica, que integra o estudo de diversas propriedades dos materiais em função da temperatura. De modo geral, um experimento de análise térmica equivale em observar as propriedades do material analisado, à medida que se varia a temperatura (SAMPAIO, 1997). Tal equipamento utiliza um pequeno forno para o aquecimento da amostra a ser investigada, e uma referência. Ambas são colocadas em cadinhos situados sobre termopares, logo é dessa forma que as mudanças de entalpia são registradas. As temperaturas da amostra (T_A) e da referência (T_R) são detectadas (a partir do potencial termoelétrico) e quando uma amostra sofre uma transição de fase, a temperatura desta varia ao passo que a temperatura da

referência permanece seguindo uma taxa de aquecimento programada. Com isto, surge uma variação de temperatura $\Delta T = T_A - T_R$ registrada pelo calorímetro como um pico sobre uma linha de base (VAN DER PLAATS, 1990). Para esta tese de doutorado, as medidas de análise térmica diferencial (ATD) foram realizadas em amostras contendo NCs de Sb_2S_3 em atmosfera rica em nitrogênio com um analisador HITACHI modelo STA7300, com cadinhos de platina de diâmetro e altura de 5 mm a uma taxa de aquecimento de 20°C/min.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) emprega um feixe de elétrons de alta tensão, para criar uma imagem. Um canhão de elétrons no topo do microscópio eletrônico de transmissão, emite elétrons, que viajam através do tubo de vácuo do equipamento. Em vez de ter uma lente de vidro focalizando a luz (como no caso dos microscópios ópticos), o microscópio eletrônico de transmissão emprega uma lente eletromagnética, que concentra os elétrons em um feixe muito fino. Esse feixe passa pela amostra (cerca de 20-100 nm de espessura), onde os elétrons se espalham ou atingem uma tela fluorescente, na parte inferior do microscópio. Uma imagem do espécime em várias partes, aparece na tela, mostrando diferentes tons de acordo com sua densidade. As áreas mais escuras e claras da imagem representam a amostra, com menos e mais elétrons transmitidos. Esta imagem pode ser estudada, diretamente no microscópio eletrônico de transmissão ou fotografada (KUMAR *et al.*, 2019).

Após a obtenção das imagens de MET, analisamos as áreas (regiões) de interesse, para proceder com a medida de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EED). A determinação da região compreende ao foco do feixe de elétrons nas amostras. Na análise de EDS, o feixe de elétrons atinge a camada interna de um átomo, arrancando um elétron, enquanto deixa um buraco carregado positivamente. Quando o elétron é retirado, um outro de uma camada externa preenche a vaga. À medida que o elétron se move da camada externa de energia superior, para a camada interna de energia inferior do átomo, essa diferença de energia pode ser liberada na forma de um raio-X. Medindo a quantidade de corrente produzida por cada fóton, a energia original do raio-X pode ser calculada. A análise é em forma de espectro, a partir do qual é possível identificar os picos característicos do elemento (HODOROABA, 2019).

Como as imagens de MET de matrizes vítreas são difíceis de obter, as amostras foram pulverizadas em um pó fino cujos grãos apresentam um tamanho de aproximadamente (53 μm). Soluções contendo 100 mg de amostra em pó dispersas em líquido inerte (álcool isopropílico), foram preparadas. Estas soluções foram levadas ao ultrassom por 15 min, para serem homogeneizadas. Uma alíquota dos sobrenadantes foi gotejada numa tela de cobre revestida com carbono. Após a secagem, o filme com a amostra foi colocado no equipamento para análise.

Nesta tese, a MET foi utilizada para investigar e evidenciar a morfologia, o tamanho, o crescimento, os planos cristalinos (dhkl) e a estrutura cristalina dos NCs Sb_2S_3 dopados com xMn. Para obter as imagens e a composição química dos NCs crescidos na matriz vítrea SNAB, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Transmissão, modelo JEOL JEM-2100, com uma tensão de 200 kV, no modo de imagem e equipado com detector de energia dispersiva de raios-X, marca Thermo Scientific. A EED foi utilizada para uma avaliação qualitativa, dos elementos presentes nas amostras vítreas embebidas com os NCs.

4.3.3 Difração de Raios-X (DRX) e Difração de Elétrons de área Seleccionada (DEAS)

A técnica de Difração de Raios-X (DRX) é baseada na interferência construtiva de raios-X monocromáticos em uma amostra cristalina. Esses raios-X são gerados por um tubo de raios catódicos, filtrados para produzir radiação monocromática, colimados e direcionados para a amostra. A interação dos raios incidentes com a amostra produz interferência construtiva (e um raio difratado), quando as condições satisfazem a Lei de Bragg ($2d \sin \theta$). Esta lei relaciona o comprimento de onda da radiação eletromagnética, ao ângulo de difração e ao espaçamento da rede em uma amostra cristalina. Ao escanear a amostra através de uma faixa de ângulos 2θ , todas as direções de difração possíveis da rede devem ser atingidas, devido à orientação aleatória do material em pó. A conversão dos picos de difração em espaçamentos (hkl), permite a identificação do mineral. Normalmente, isso é obtido pela comparação com padrões referência de DRX (MOORE, D. M.; REYNOLDS, Jr. R. C, 1997). A estrutura cristalina dos NCs de Sb_2S_3 dopados com xMn foi identificada usando padrões de DRX obtidos com um difratômetro XRD-6000 (Shimadzu) na linha de radiação monocromática $\text{Cu-K}\alpha 1$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$).

A difração de elétrons de área seleccionada (DEAS) é uma técnica empregada para estudar a estrutura de materiais, em geral materiais sólidos cristalinos. Tal técnica é realizada em MET, em que um feixe de elétrons de alta energia é posto a atravessar uma amostra. As

amostras que são utilizadas em MET têm uma espessura da ordem de 100 nm, e os elétrons apresentam energia de 100 a 400 keV, logo eles conseguem atravessar facilmente a amostra. Tal como ocorre na difração de Raios-X, os elétrons são refletidos nos planos atômicos da amostra em várias direções ao passo que alguns atravessam sem deflexão, os elétrons que sofrem reflexão nos planos cristalinos, a depender da diferença de percurso, podem gerar uma figura de difração ou padrão de difração. Neste caso os planos atômicos fazem um papel de rede de difração, esse padrão só é possível graças ao comportamento ondulatório apresentados pelos elétrons, e também, pelo fato de que as distâncias interatômicas apresentam a mesma ordem de grandeza do comprimento de onda de de Broglie (WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B, 2009.; HAGUENAU, F. *et al.*, 2003) A difração de elétrons de área selecionada (DEAS) foi obtida usando um JEM-2100 (JEOL, 200 kV) para investigar a estrutura dos PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

4.3.5 Microscopia de Força Atômica/Magnética (MFA/MFM)

A técnica de microscopia de força atômica (MFA) permite determinar o raio médio dos NCs SMD em uma determinada área nanométrica das amostras dopadas. Nesta técnica, uma sonda (agulha) extremamente fina (~ 100 Å de diâmetro na extremidade da sonda) percorre a superfície da amostra em estudo. A agulha é montada sobre a extremidade livre de uma alavanca (cantilever) que mede entre 100 e 200 μm de comprimento. Ao se aproximar da superfície, interações começam a surgir entre a agulha e a amostra. Essas interações podem ser atrativas ou repulsivas dependendo da distância entre a agulha e a amostra. Tais forças provocam uma deflexão na agulha, ao passo que um detector monitora essas deflexões à medida que a agulha varre a superfície da amostra em estudo. O sinal gerado na deflexão é registrado num computador e assim gerando um mapa topográfico da superfície da amostra. Já a técnica Microscopia de Força Magnética (MFM) segue o mesmo princípio, exceto pelo fato da agulha está magnetizada em sua ponta por um ímã, geralmente no modo dinâmico (tocando a amostra ou ponta levantada). Se a amostra apresenta algum domínio magnético, ela vai responder de alguma forma ao campo magnético que emana da ponta (EATON; WEST, 2010; DANTAS; SILVA *et al.*, 2012).

- 1) Contrastes escuros: NCs estão magnetizados numa direção paralela à magnetização da sonda, ou seja, existe uma força de atração magnética entre a amostra e a sonda;

- 2) Contrastes claro: antiparalelo, ou seja, existe uma força de repulsão magnética entre a sonda e a amostra.

Nesta tese, a MFA / MFM foi utilizada para investigar e evidenciar a orientação do momento magnético total, de íons Mn dopantes nos NCs de Sb_2S_3 embebidos em matriz vítrea. As imagens de MFA / MFM foram obtidas com um microscópio Shimadzu (SPM-9600), com resolução nominal na direção vertical para o modo topográfico de 0,01 nm e horizontal de 0,2 nm. O Scanning Probe Microscope (SPM-9600) Shimadzu foi utilizado nos modos dinâmicos, tocando a amostra (tapping mode) para obter a topografia da superfície e, levantado (lift mode) para ter a fase magnética. No lift mode, a distância entre a ponta magnética e a amostra variou em torno de dezenas a centenas de nanômetros.

4.3.6 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é uma técnica espectroscópica pela qual a radiação, na frequência de microondas, é absorvida por moléculas, íons ou átomos que possuem elétrons com spins desemparelhados, quando estes são submetidos a um campo magnético. Os materiais que têm elétrons desemparelhados são chamados de paramagnéticos e, incluem os íons de metais de transição. Na presença de um campo magnético H (aplicado na direção do eixo z), o momento magnético do elétron tende a se alinhar com a direção do campo aplicado (efeito Zeeman). A ressonância ocorre quando se excita o sistema magnético, de modo a induzir transições de nível de energia mais baixo para o mais alto. Isso ocorre, quando se aplica um quantum de energia ($h\nu$), igual a diferença entre os níveis (ΔE). A diferença de energia entre os dois estados é $\Delta E = h\nu = g \cdot \mu_B \cdot H$. Em que, g é o fator giromagnético e μ_B o magnéton de Bohr (STOLL, 2018; ROESSLER; SALVADORI, 2018).

A energia $h\nu$ normalmente é fornecida à amostra, através da exposição a um campo de microondas perpendicular ao campo magnético H , que é variado até que ocorra a transição. A transição ocorre quando a amostra absorve energia do campo de microondas. Essa absorção, ou geralmente sua derivada, é então detectada. Por questões práticas, mantém-se a frequência da radiação de microondas e varia-se o campo magnético. Isso ocorre porque a amostra é colocada dentro de uma cavidade ressonante, cujas dimensões são ajustadas à frequência de microondas utilizada, sendo assim, impossível variar essa frequência sem variar as dimensões da cavidade (ROESSLER; SALVADORI, 2018; STOLL, 2018).

Nesta tese a espectroscopia de RPE foi utilizada para investigar as propriedades magnéticas dos NCs Sb_2S_3 dopados com xMn embebidos em matriz vítrea. Deste modo, os estados eletrônicos dos elétrons desemparelhados dos íons magnéticos Mn^{2+} no campo cristalino dos NCs Sb_2S_3 em função da concentração xMn puderam ser determinados, através das chamadas linhas finas do spin nos espectros.

As amostras vítreas embebidas com os NCs Sb_2S_3 dopados com xMn foram analisadas a 300 K, utilizando um espectrômetro EMX Bruker ST ER4102. As medidas foram feitas em frequência de 9,75 GHz (banda X), com cavidade retangular, potência de 20 mW e modulação de campo de 100 kHz.

4.3.7 Espectroscopia Raman

Um espectro de ressonância Raman é um instrumento que mede a mudança na frequência do fóton. O fenômeno acontece quando o fóton da luz incidente é aproximadamente semelhante à energia necessária para a transição eletrônica (SMITH; DENT., 2005). Na espectroscopia Raman, a amostra é iluminada com um feixe de laser monocromático, que interage com as moléculas da amostra e origina uma luz espalhada. A luz espalhada, com uma frequência diferente da luz incidente (espalhamento inelástico) é usada para construir um espectro Raman. Os espectros Raman surgem devido ao espalhamento inelástico, entre a radiação monocromática incidente e as moléculas da amostra. A diferença entre a energia do fóton incidente e a energia do fóton espalhado é chamada de deslocamento Raman (BUMBRAH; SHARMA., 2016).

Um espectro Raman apresenta vários picos, mostrando a intensidade e a posição do comprimento de onda da luz espalhada Raman. Cada pico corresponde a uma vibração da ligação molecular específica, incluindo ligações individuais, grupos de ligações, modos de rede. Bibliotecas espectrais Raman são frequentemente pesquisadas e usadas, para uma correspondente identificação de um material (analito), com base em seu espectro Raman (BUMBRAH; SHARMA., 2016).

A espectroscopia Raman foi utilizada para investigar as propriedades estruturais e vibracionais dos NCs Sb_2S_3 dopados com xMn embebidos em matriz vítrea. Deste modo, a dopagem com átomos de Mn possibilita investigar possíveis defeitos estruturais, sítios dopantes e a qualidade cristalográfica das estruturas pelos espectros Raman. A mudança nas

bandas dos modos vibracionais ativos Raman ocorrem em função da concentração x do íon dopantes Mn.

Os espectros Raman foram obtidos a temperatura ambiente, com um espectrômetro micro-Raman JY-T64000, com laser de Ar^+ linha 514 nm, detector de dispositivo de acoplamento de carga (CCD), lente objetiva de 50x para focalizar um diâmetro de 1,5 μm , potência de 10 mW e densidade de potência de $3 \times 10^5 \text{ W cm}^{-2}$.

4.3.8 Absorção Óptica (AO)

Um espectrofotômetro de Absorção Óptica (AO) é um instrumento que mede a absorvância de uma amostra. A absorção ocorre quando a frequência da luz incidente for igual à diferença de energia, entre os estados fundamental e excitados do analito. Se a radiação de um comprimento de onda particular e discreto for usada para iluminar uma amostra, então, pode haver uma absorção dessa energia. A diferença de energia de cada par de estado fundamental/excitado corresponde a uma banda de absorção. A relação entre a diferença de energia e o comprimento de onda é descrita pela equação de Planck, $E = h\nu$. Em que E é a energia necessária para promover um elétron do estado fundamental para o estado excitado, h é a constante de Planck e ν é a frequência da onda. É esse fenômeno de absorção, que se utiliza para caracterizar os materiais. Um gráfico de absorção versus comprimento de onda é chamado de espectro (HOLLER *et al.*, 2009.; SOLÉ *et al.*, 2005).

A Espectroscopia de AO foi utilizada para investigar as propriedades ópticas dos NCs Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$ embebidos em vidro SNAB. Com esta técnica espectroscópica foi possível obter a energia de confinamento quântico da cinética de crescimento em função da concentração $x\text{Mn}$ de íons dopante em NCs Sb_2S_3 . Com as informações dos espectros de AO e dos histogramas de distribuição de tamanho, a energia de confinamento baseado no raio médio dos NCs Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$ puderam ser calculados, através de um modelo teórico baseado na aproximação da massa efetiva (GAPONENKO, 1998; BRUS, 1984).

Os espectros de AO foram obtidos com um espectrômetro Shimadzu UV-VIS, modelo UV-2600, operando entre 200 – 1400 nm.

4.3.9 Fotoluminescência (FL)

Fotoluminescência é o fenômeno pelo qual um material emite luz ao ser excitado por uma fonte luminosa. A técnica de FL consiste basicamente em criar um par elétron-buraco, por meio da absorção de luz incidente em um cristal. A energia do fóton incidente deve ser no mínimo igual à energia de band gap do cristal, ou seja, deve ser suficiente para que consiga excitar um elétron da BV para a BC. Assim, o cristal se torna excitado, uma vez que, o elétron da BC e o buraco da BV apresentam excesso de energia em relação ao estado fundamental do sistema. O comportamento inicial do elétron e do buraco envolve processos de transferência de energia não-radiativa (recombinações elétron-buraco envolvendo emissões de fônons para a rede). Nesse processo, o elétron relaxa para o fundo da banda de condução e o buraco relaxa para o topo da banda de valência, criando fônons na rede cristalina. Ao atingir o fundo e o topo das bandas, os portadores se recombinam de forma radiativa e emitem fótons característicos do material, com energia igual ou não ao valor do band gap (GFROERER, 2000).

O fóton emitido é selecionado por um aparato experimental chamado monocromador. Em seguida, sua intensidade é medida por um detector acoplado ao mesmo. Finalmente, um software associa a intensidade da luz com o comprimento de onda, resultando em um espectro de emissão. A exemplo dos espectros de AO, é possível acompanhar a cinética de crescimento dos NCs, por meio da fotoluminescência. Isto acontece, observando a evolução das bandas quanto à posição, largura e forma.

A Espectroscopia de FL foi utilizada para investigar as propriedades de luminescência dos NCs Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$ embebidos em vidro SNAB. Com esta técnica espectroscópica foi possível um discernimento detalhado da luminescência perante a estrutura rica em defeitos dos NCs Sb_2S_3 .

Os espectros de FL foram obtidos utilizando um laser contínuo com linha de excitação de 450 nm (2,75 eV), focalizado em uma região de raio de 200 μm e com uma potência de excitação de 12 mW. Os espectros foram registrados com um espectrômetro multicanal, modelo Avantes e operando entre 200 e 1100 nm.

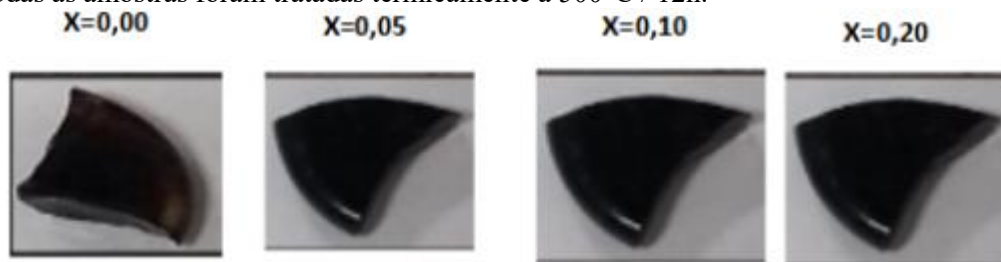
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA O SnTe

Neste capítulo são apresentados os resultados e as discussões obtidas nesta tese de doutorado. Os NCs SMD de SnTe dopados com xMn embebidos em matriz vítrea tiveram suas propriedades morfológicas/estruturais, magnéticas e vibracionais investigadas por técnicas de caracterização de nanomateriais.

5.1 PRIMEIRAS EVIDÊNCIAS DE DOPAGEM E CRESCIMENTO DE NCs SnTe DOPADOS COM Mn

As primeiras evidências de dopagem, formação e crescimento dos NCs SnTe dopados com xMn em matriz vítrea SNAB são observadas pela transmissão óptica das inclusões semicondutoras na faixa do visível e, diminuição da sua tonalidade transparente com o aumento do tamanho dos NCs. O fenômeno ocorre quando a matriz vítrea SNAB hospedeira dos íons precursores dos NCs é submetida a um tratamento térmico, na faixa da temperatura de transição vítrea T_g (500-550 °C) (SERQUEIRA, E.O. *et al.*, 2011.; NETO, E.S.F; SILVA, A. C.A. *et al.*, 2013). O crescimento dos NCs SnTe dopados com Mn é o resultado do processo termodinâmico dos íons precursores Sn^{2+} , Te^{2-} e Mn^{2+} (solutos) em uma matriz vítrea SNAB (solvente). O resultado é o precipitado (NCs de SnTe dopados com Mn) numa solução sólida supersaturada. Logo, os NCs formados podem absorver e emitir na região UV–NIR do espectro eletromagnético. A matriz vítrea SNAB utilizada como meio hospedeiro dos NCs SnTe dopados com Mn possui uma banda de absorção óptica em torno de 4 eV (300 nm) (GAPONENKO; DEMIR, 2019.; NETO, E.S.F *et al.*, 2013). A Figura 20 revela as imagens fotográficas das amostras sintetizadas nesta tese.

Figura 20. Imagens das amostras estudadas nesta tese com concentrações $x\text{Mn}$ variando de 0,00 a 0,20. Todas as amostras foram tratadas termicamente a $500^\circ\text{C} / 12\text{h}$.



Fonte: Autor, 2024.

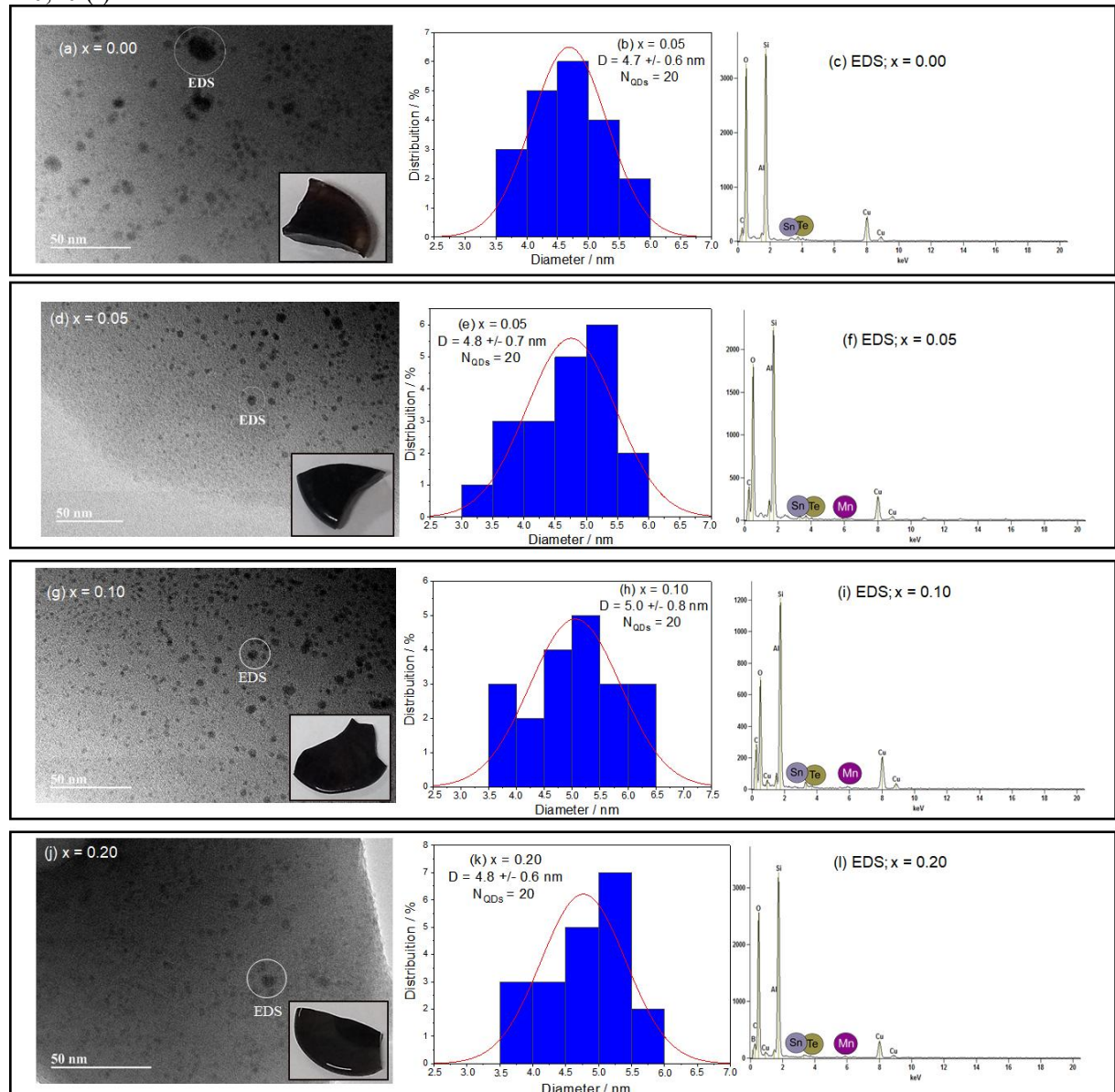
5.2 PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS

A formação de PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, distribuição de tamanho e composição química em função da concentração de $x\text{Mn}$ foram evidenciadas com imagens de MET e análises de EED (ver Fig. 21). A partir das imagens de MET, constata-se a presença de uma grande quantidade de nanopartículas pequenas, de forma esférica e uniformemente distribuídas na matriz vítrea foram verificadas. As nanopartículas visualizadas nas imagens de MET em $x = 0,00$ (a), $x = 0,05$ (d), $x = 0,10$ (g) e $x = 0,20$ (j) pertencem às amostras da matriz vítrea SNAB embebidas com nanocristais $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. O inset de cada Fig. 21 (a), (d), (g) e (j) mostra uma imagem fotográfica da amostra vítrea. Da Figura 21 (a), (d), (g) e (j), 20 nanocristais (NPQs) foram selecionados para construir a montagem dos histogramas da Fig. 21 (b), (e), (h) e (k). O histograma de distribuição de tamanho obtido por ajuste aproximadamente gaussiano mostra PQs com diâmetro médio $D = 4,7 \text{ nm} \pm 0,6 \text{ nm}$ ($x = 0,00$), $D = 4,8 \text{ nm} \pm 0,7 \text{ nm}$ ($x = 0,05$), $D = 5,0 \text{ nm} \pm 0,8 \text{ nm}$ ($x = 0,10$) e $D = 4,8 \text{ nm} \pm 0,6 \text{ nm}$ ($x = 0,20$). O tamanho médio (5 nm) dos nanocristais menores que o raio de Bohr do éxciton SnTe (95 nm) confirma o forte confinamento dos portadores de carga e a formação de PQs. Assim, átomos de Mn dopantes na estrutura cristalina de PQs de SnTe não afetam seu tamanho, sua morfologia ou o parâmetro de rede da célula unitária.

A análise de EED apresentada na Figura 21 (c), (f), (i) e (l) corresponde à área da região circular em branco dentro da Fig. 21 (a), (d), (g) e (j). Medições de EED mostram picos característicos dos elementos precursores dos PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ em que os picos de energia na faixa de 3,5 - 4,0 keV pertencem aos elementos Sn e Te para $x = 0,00$. Para $x \geq 0,05$, os resultados de EED nos mostram, além dos elementos Sn e Te, picos característicos da camada $K\alpha_1$ de átomos de Mn em 5,89 KeV. Isto fornece fortes evidências de íons Mn^{2+} dopantes em substituição aos íons Sn^{2+} , formando PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Além disso, nas amostras dopadas

com Mn, o pico em 5,89 keV torna-se um pouco mais evidente nos espectros da Fig.21 (i) e (l) para concentrações $x = 0,10$ e $x = 0,20$. Picos diferentes dos Sn, Te e Mn são observados no espectro EDS. A presença de C, Si, O, Al e átomos B estão relacionados à composição da matriz vítrea SNAB. A presença de átomos de Cu está relacionada ao porta-amostra.

Figura 21. Imagens de MET de PQs $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ para concentrações de Mn $x = 0,00$ (a), $x = 0,05$ (d), $x = 0,10$ (g) e $x = 0,20$ (j). As fotografias das amostras encontram-se na parte inferior destas figuras. Histogramas de distribuição de tamanhos para $x = 0,00$ (b), $x = 0,05$ (e), $x = 0,10$ (h) e $x = 0,20$ (k). Medições de EED mostrando a presença de Sn, Te e Mn para $x = 0,00$ (c), $x = 0,05$ (f), $x = 0,10$ (i) e $x = 0,20$ (l).

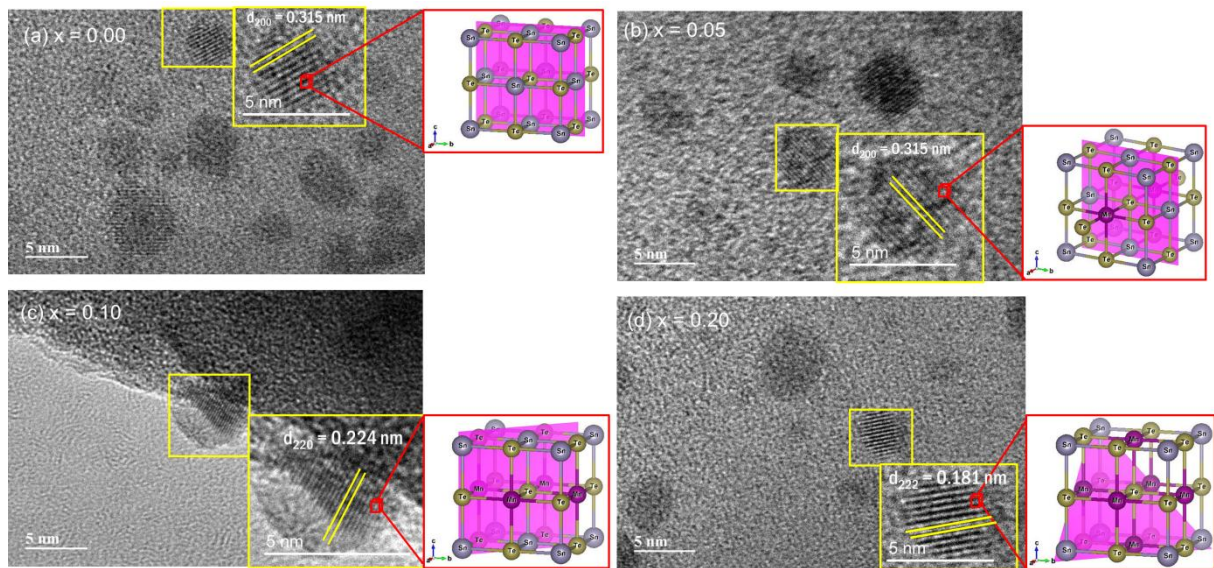


Fonte: Autor, 2024.

As imagens de MET na Fig. 22 (a-d) mostram PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com um tamanho médio de 5 nm para concentrações x (0,00-0,20). Imagens de PQs de SnTe com tamanho médio de 5,0 nm são amplificadas e exibidas no da Fig. 22 (a-d). O espaçamento interplanar

dos PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ calculado a partir da região ampliada na imagem de MET corresponde ao plano mais denso (200), (220) e (222) do sistema cristalino cúbico de face centrada SnTe. A ilustração das células unitárias do grupo espacial Fm-3m possuindo uma estrutura cúbica de face centrada e os respectivos planos cristalinos medidos para o SnTe pode ser encontrado à direita das imagens de MET. As distâncias medidas d_{hkl} correspondem a $d_{200} = 0,315 \text{ nm}$ ($x = 0,00$), $d_{200} = 0,315 \text{ nm}$ ($x = 0,05$), $d_{220} = 0,224 \text{ nm}$ ($x = 0,10$) e $d_{222} = 0,181 \text{ nm}$ ($x = 0,20$). Portanto, a análise morfológica dos PQs de SnTe está em boa concordância com os dados de difração de raios X (DRX) do SnTe com propriedades de bulk (cartão JCPDS N° 08–0487).

Figura 22. Imagens de MET de PQs $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ para concentrações de xMn de 0,00 (a), 0,05 (b), 0,10 (c) e 0,20 (d). As ampliações apresentam a distância d_{hkl} entre os planos cristalográficos dos PQs. Os painéis de MET do lado direito são ilustrações de células unitárias de PQs de SnTe no grupo espacial Fm-3m, mostrando o plano cristalino e possíveis cenários para a dopagem de Mn na rede cúbica.

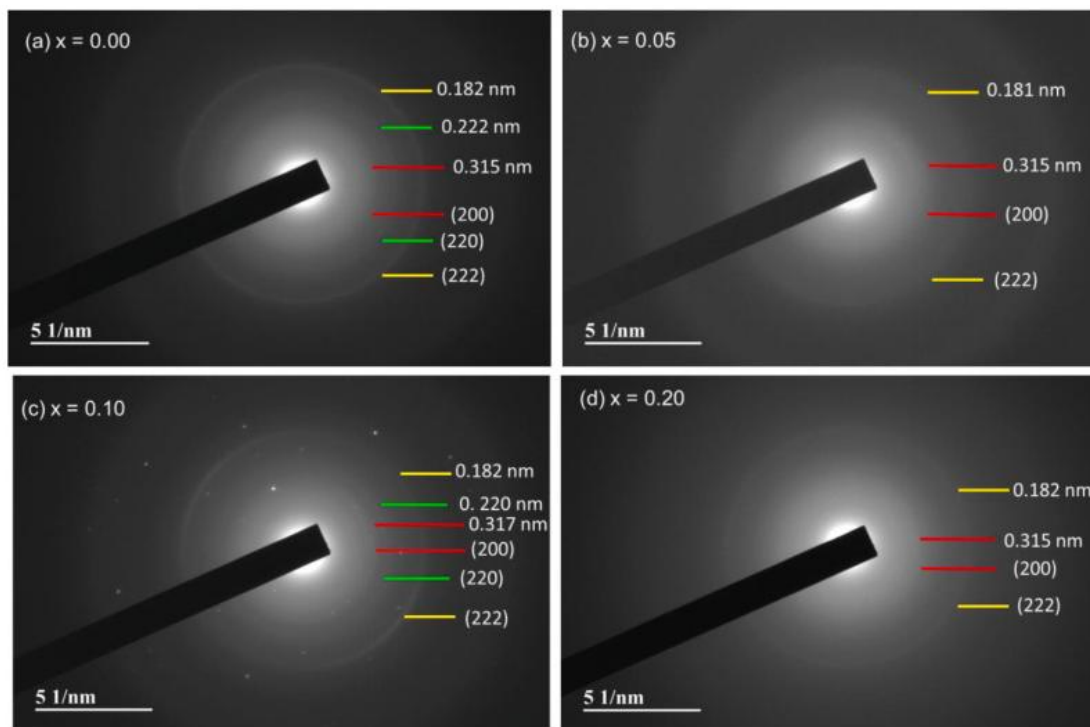


Fonte: Autor, 2024.

A Figura 23 apresenta o padrão de difração de elétrons de área selecionada (DEAS) para concentrações $x = 0,00$ (a), $x = 0,05$ (b), $x = 0,10$ (c) e $x = 0,20$ (d) em PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. O padrão de DEAS mostra a natureza policristalina dos PQs. Análise detalhada do padrão de DEAS, conforme mostrado na Figura 22, revelou a existência dos planos (200), (220) e (222) e as distâncias interplanares correspondentes em torno de 0,315 nm, 0,222 nm e 0,182 nm, respectivamente. Portanto, os picos de maior intensidade dos padrões de DRX do SnTe (S.M, CHAUHAN., A.B, HIRPARA e M.P, D., 2020.; TANWAR, P. *et al.*, 2020.;

ACHARYA, S., PANDEY, J., SONI, A., 2016) correspondem àqueles encontrados no DEAS (ver Figura 23). No padrão da figura 23 (a) e (c) os planos (200), (220) (222) foram evidenciados, e portanto, na figura 23 (b) e (d) os planos (220) e (222). As imagens de MET e os planos de difração, como revelado nos padrões de DEAS, retratam que a natureza policristalina dos PQs está em boa concordância com os padrões do Cartão JCPDS N° 08–0487. Os resultados sugerem a formação de PQs de SnTe de boa qualidade. PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ em amostras de vidro hospedeiro têm praticamente as mesmas distâncias interplanares para todas as concentrações ($x=0,00$ a $x=0,20$). Os resultados mostram que os parâmetros de rede da célula unitária do SnTe não são modificados por átomos dopantes de Mn. Imagens de MET e padrões de DEAS foram analisados pelo software Image J.

Figura 23. Padrões de DEAS para amostras de PQs $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com valores de x de (a) 0,00, (b) 0,05, (c) 0,10 e (d) 0,20 característicos da estrutura CFC.

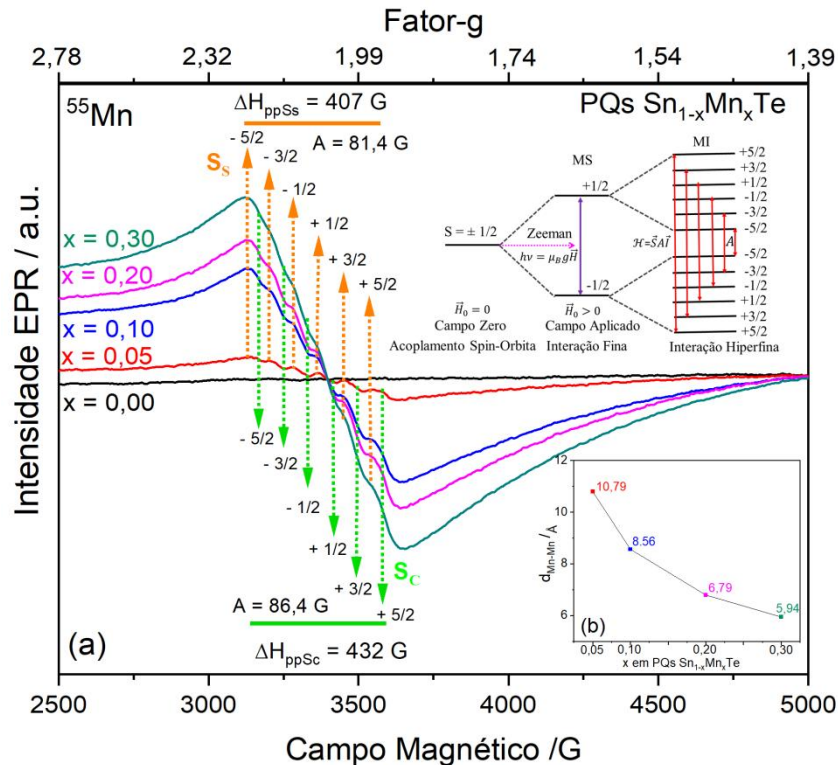


Fonte: Autor, 2024.

5.3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Os espectros de RPE registrados para amostras de PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ incorporados na matriz vítrea SNAB são mostrados na Fig.24 (a) Para concentrações de $x\text{Mn}$, $x=0,00$ a $0,30$. Não foi identificado nenhum sinal do íon Mn^{2+} dopante para $x=0,00$ em PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Para $x = 0,05$ a $x = 0,30$ o espectro é composto por dois conjuntos de sinais RPE semelhantes. A presença de íons metálicos dopantes em nanoestruturas semicondutoras pode ocorrer em locais próximos ao núcleo e na superfície ou em ambos (SILVA, R. S.*et al.*,2014.; BATISTA, E. A. *et al.*,2021.; DANTAS, N.O. *et al.*,2014.; DANTAS, N.O. *et al.*, 2012). O aspecto experimental do espectro de RPE fornece evidências de íons Mn^{2+} em dois sítios cristalinos diferentes na estrutura de PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Os sítios de coordenação do íon dopante Mn^{2+} são chamados de Sc (Sítio central) e Ss (Sítio superficial). O sexteto de Ss ($\Delta_{pp} = 407\text{G}$) e Sc ($\Delta_{pp}=432\text{G}$) pertencente ao grupo de sinais denotados como $-5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2, +5/2$.

Figura 24. (a) Espectros RPE na banda X, medidos à temperatura ambiente, mostrando PQs SMD de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ na matriz vítrea a $x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,20$ e $0,30$. Mostra as interações que satisfazem a regra de seleção das seis transições hiperfinas $\Delta M_S = 1$ e $\Delta M_I = 0$. (b) Distância média Mn-Mn estimada em função da concentração x nos PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.



Fonte:Autor, 2024.

A intensidade do sinal RPE Ss permanece fora da intensidade do sinal Sc. Os sinais Ss também prevalecem sobre o sinal Sc à medida que a concentração x aumenta de $x = 0,05$ a $x = 0,30$. O fenômeno mostra que há uma fração molar maior de íons Mn^{2+} em sítios cristalinos na superfície do que no núcleo. Os valores calculados pico a pico para as cinco separações das constantes hiperfinas (A) referentes aos sinais RPE são $ASc=86,4G$ e $ASs=81,4G$. Constantes hiperfinas diferentes reforçam a ideia de um ambiente cristalino diferente para cada íon Mn^{2+} (SILVA, R. S. *et al.*, 2014.; BATISTA, E. A. *et al.*, 2021.; DANTAS, N.O. *et al.*, 2014.; DANTAS, N.O. *et al.*, 2012). Íons de Mn^{2+} em PQs de SnTe mostram dois valores médios; $g_c=1,923$ (sítios centrais) e $g_s=1,957$ (sítios superficiais) para o fator-g, respectivamente. Os fatores-g diferentes para o elétron livre (2,002) dão evidências de dopagem e da substituição de Mn^{2+} nas células unitárias de PQs de SnTe. A figura 24 mostra que a intensidade RPE cresce em função de x em PQs de $Sn_{1-x}Mn_xTe$. O aumento da interação dipolar Mn-Mn leva a um declive do espectro e o aspecto do sinal do íon Mn^{2+} isolado começa a aparecer (SILVA, R. S. *et al.*, 2014.; SILVA, A.S. *et al.*, 2022.; PAVANI, R. *et al.*, 2022). O sinal central intenso das interações d-d acaba saturando o conjunto de sinais das interações de troca sp-d. Evidências adicionais das interações Mn-Mn podem ser medidas com o aumento na concentração de Mn. Portanto, aglomerados de Mn formados em PQs de $Sn_{1-x}Mn_xTe$ diminuem a distância de ligação Mn-Mn (d_{Mn-Mn}) (SILVA, R. S. *et al.*, 2014.; SILVA, A.S. *et al.*, 2022.; PAVANI, R. *et al.*, 2022).

O decréscimo na distância manganês-manganês d_{Mn-Mn} é diretamente proporcional à sobreposição dos sinais hiperfinos dos íons Mn^{2+} no campo cristalino em PQs de $Sn_{1-x}Mn_xTe$. O modelo simplificado $d_{Mn-Mn} \approx 0,63 \left(\frac{V_{uc}}{x_{Mn}} \right)^{\frac{1}{3}}$ foi usado para estimar a distância média Mn-Mn (SILVA, R. S. *et al.*, 2019.; PAVANI, R. *et al.*, 2022). Vale a pena notar que o modelo aplica-se a uma dopagem substitucional homogênea de átomos de Mn ao longo dos sítios de Sn na célula unitária. O volume da célula unitária dos PQs de SnTe é equivalente ao da do material bulk ($V_{uc}=a^3=251,23 \text{ \AA}^3$, para os parâmetros $a=6,31 \text{ \AA}$ (S.M, CHAUHAN., A.B, HIRPARA e M.P, D., 2020). O número de células ($N_{c,u}$) no volume do PQ segue como $N_{c,u} = \frac{V_{PQ}}{V_{c,u}}$. A fração molar x_{Mn} é igual a $x_{Mn} = \frac{n_{MnPQ}}{4N_{c,u}}$, em que 4 é o fator numérico dos sítios de Sn na célula unitária e o número de Mn no PQ. Por isso, a d_{Mn-Mn} pode ser obtida do volume médio ocupado por cada Mn no PQ, $\frac{V_{PQ}}{n_{Mn}} = \frac{V_{c,u}}{4x_{Mn}}$. Na figura 24, a d_{Mn-Mn} é estimada para a dopagem substitucional em função da concentração x em PQs de $Sn_{1-x}Mn_xTe$ (figura 24b). A

distância $d_{\text{Mn-Mn}}$ calculada para concentrações $x=0,05$ a $x=0,30$ corresponde às distâncias de 10,79 a 5,94 Å, respectivamente. Nós enfatizamos que para $x > 0,20$, a $d_{\text{Mn-Mn}}$ é da ordem do parâmetro de rede da célula unitária do SnTe por isso, as interações d-d sobrepõe as interações sp-d provenientes de íons de Mn^{2+} presentes no campo cristalino de PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

As seis linhas hiperfinas bem definidas que aparecem no espectro RPE resultam da interação entre o spin eletrônico ($S=5/2$) e o spin nuclear ($I=5/2$) dos íons Mn^{2+} ($3d^5$) procedentes do elemento ^{55}Mn . O colapso das seis linhas hiperfinas obedece às regras de seleção $\Delta M_S = \pm 1$ e $\Delta M_I = 0$ (SILVA, R.S. *et al.*, 2019.; SILVA, R.S. *et al.*, 2014.; SILVA, A.S. *et al.*, 2021.; GUPTA, A. *et al.*, 2020). A ressonância associada às transições permitidas por dipolo é atribuída aos estados eletrônicos $M_S=1/2$ e $M_S=-1/2$. As linhas hiperfinas oriundas da ressonância constataam íons de Mn^{2+} em sítios cristalinos de PQs de SnTe. O comportamento observado é coerente com a presença de íons de Mn^{2+} em sítios Oh nos PQs de SnTe, mostrando uma influência do campo cristalino. A princípio cálculos demonstraram que o sistema SnTe dopado com Mn exibia estados fundamentais magnéticos com uma concentração de Mn dopante de 3.125% (ZHAO, R. *et al.*, 2018). O espectro RPE deste trabalho evidenciou os estados magnéticos e propriedades magnéticas para concentrações x de $\text{Mn} \geq 5\%$ e reforça a dopagem bem sucedida de íons de Mn^{2+} em PQs semicondutores de SnTe. Portanto, baseados nesse resultado, podemos afirmar que os espectros de linhas hiperfinas de PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ são consistentes com aqueles da literatura (SILVA, A.S. *et al.*, 2022.; SILVA, A.S. *et al.*, 20218.; PAVANI, R. *et al.*, 2022.; BATISTA, E.A. *et al.*, 2021.; DANTAS, N.O. *et al.*, 2014.; NISTOR, S. V. *et al.*, 2010.; DANTAS, N.O. *et al.*, 2012).

A fig.24 mostra um diagrama de níveis para uma representação didática dos seis sinais hiperfinos no espectro RPE. O estado fundamental 6S do íon Mn^{2+} livre em um campo cristalino de baixa simetria se desdobra para o termo 6A_1 (PAVANI, R. *et al.*, 2022.; KARAR, N.; SINGH, F.; MEHTA, B. R., 2004.; NORMAN, T.J., *et al.*, 2003). O acoplamento spin-órbita em nível de campo zero ($H_0 = 0$) remove a degenerescência do estado fundamental 6A_1 . O fenômeno leva a dois estados de spin eletrônico duplamente degenerados $M_S = \pm 1/2$. O efeito Zeeman ao aplicar o campo magnético ($H > 0$) divide o estado $M_S = \pm 1/2$ em dois singletos ($M_S = + 1/2$ e $M_S = - 1/2$). Os estados estão agora sob a interação fina e a transição acontece quando temos a condição ($h\nu = \mu_B g \vec{H}$). Em que, g é o fator de Landè (para o elétron livre $g = 2,002319$), $\mu_B = -9,2741 \times 10^{-24} \text{J/T}$ magneton de Bohr, \vec{H} o campo magnético aplicado (2500 a 5000 G), h é a constante de Planck e ν a frequência aplicada na faixa de 9,75 GHz

(banda X). As interações energéticas resultantes do spin do elétron com o spin nuclear ($H = \vec{S}\vec{A}\vec{I}$) para ^{55}Mn dividem cada linha fina em seis hiperfinas denominadas $-5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2, +5/2$. O termo no Hamiltoniano (H) corresponde ao spin eletrônico (S), ao spin nuclear (I) e à constante hiperfina (A) (SILVA, R.S.*et al.*, 2014.; DANTAS, N.O.*et al.*,2012.; DANTAS, N.O.*et al.*,2012.; KARAR, N.; SINGH, F.; MEHTA, B. R., 2004.; NORMAN, T.J. *et al.*,2003.; DANTAS, N.O.*et al.*,2009.; ZHOU, H. *et al.*, 2006.; ZHENG, W. *et al.*, 2011).

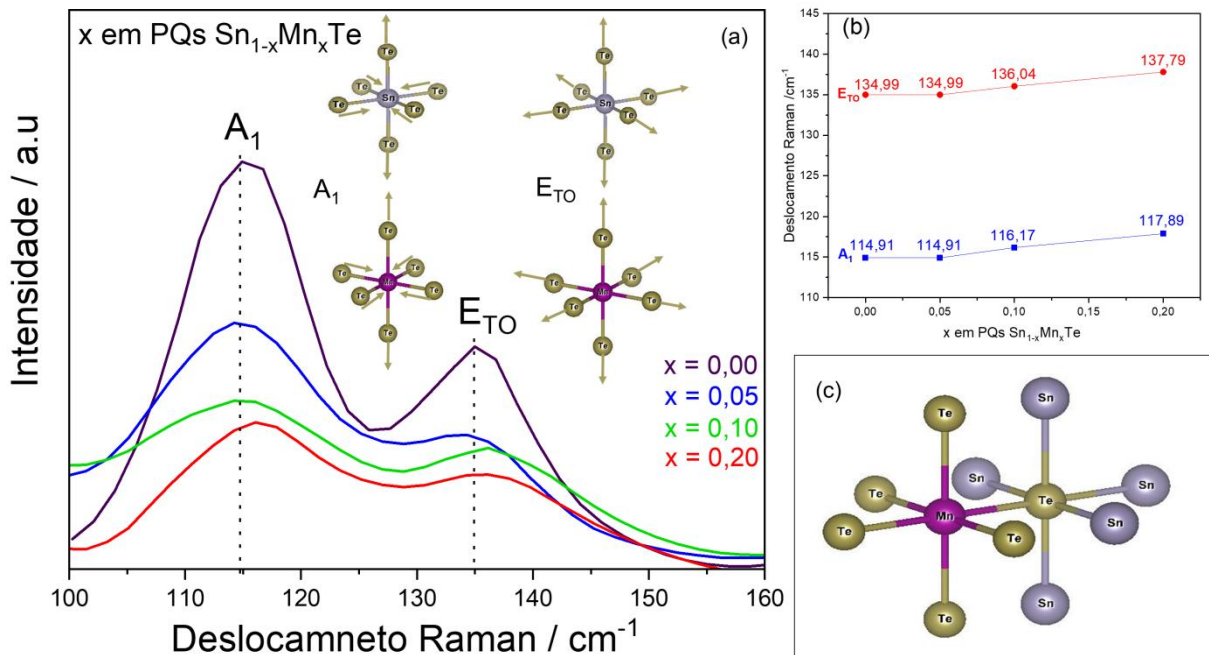
5.4 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS

Para caracterizar melhor estas regiões com dopante Mn, efetuamos medições Raman em PQs SMD de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ incorporados em matriz vítrea hospedeira. Os espectros Raman registrados são mostrados na fig.25 (a) para concentrações $x=0,00$ a $0,20$ em PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Investigações por MET e DEAS mostram-nos PQs de SnTe com estrutura cúbica de face centrada de grupo espacial $Fm-3m$. De acordo com a simetria de grupo de pontos O_h , os modos Raman de primeira ordem são inativos à temperatura ambiente para SnTe (PAL, S *et al.*, 2020.; ACHARYA, S; PANDEY, J; SONI, A., 2016). Na literatura, os modos Raman de simetria A_1 (fônon óptico longitudinal) e E_{TO} (fônon óptico transversal) para SnTe são geralmente observados (PAL, S *et al.*, 2020.; CHAUHAN, S.M.; HIRPARA, A.B.; DESHPANDE, M.P.,2020.; ACHARYA, S; PANDEY, J; SONI, A., 2016.; BANIK, A. *et al.*,2019). Medidas Raman resultaram em dois picos em 119 cm^{-1} e 139 cm^{-1} em granulados de SnTe (ACHARYA, S; PANDEY, J; SONI, A., 2016) e $123,17\text{ cm}^{-1}$ e 139 cm^{-1} em cristais simples de SnTe (KANNAUJIYA, R.M., 2022). Estes modos designados como A_1 e E_{TO} pertencem aos modos de respiração do "Te" no SnTe (ACHARYA, S; PANDEY, J; SONI, A., 2016)] Além disso, estudos iniciais do semicondutor SnTe encontraram picos de pressão de 0 GPa a $126,5$ e $144,5\text{ cm}^{-1}$ atribuídos a modos Raman de primeira ordem induzidos por desordem e ao processo Raman de dois fônons (PAL, S *et al.*, 2020), respectivamente. A ausência de um momento de dipolo pode geralmente resultar numa polarizabilidade líquida estabelecida pela quebra da simetria O_h no SnTe durante o processo de dopagem (ACHARYA, S; PANDEY, J; SONI, A., 2016). A Fig. 25 (a) mostra dois picos associados aos modos Raman A_1 e E_{TO} para as concentrações $x = 0,00, 0,05, 0,10$ e $0,20$ nos PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. O inset da figura 25 (a) mostra a simetria O_h e os modos de respiração do elemento Te em torno do Sn e do Mn para A_1 e E_{TO} . Os picos A_1 ($114,91\text{ cm}^{-1}$) e E_{TO} ($134,99\text{ cm}^{-1}$) para $x = 0,00$ correspondem a PQs de SnTe não dopados. Aumentando a concentração de xMn

dopante (0,05-0,20) nos PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ desloca os dois picos referentes aos modos A_1 e E_{TO} .

A Fig. 25 (b) mostra o gráfico do desvio Raman em função da concentração x nos PQs $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Para baixas concentrações de Mn ($x=0,50$) o deslocamento permanece constante dentro do erro do instrumento. A mudança para um número de onda mais elevado indica uma alteração da constante de força (força de ligação) após a substituição do Sn pelo Mn. O blueshift (deslocamento para o azul) indica uma dopagem substitucional de MnSn num ambiente químico rodeado por átomos de Te com simetria Oh. Os átomos de Mn que substituem o Sn diminuem a massa do complexo coordenado, aumentando consequentemente a frequência de vibração e a energia do sistema.

Figura 25. (a) Espectros Raman de PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ para concentrações de $x\text{Mn}$ de $x = 0,00$ a $x = 0,20$. O interior mostra os esquemas de vibração dos modos A_1 e E_{TO} . (b) Deslocamento Raman dos modos A_1 e E_{TO} para a concentração de $x\text{Mn}$ em PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. (c) Apresentação esquemática da geometria Oh para SnTe e descentralização devido à dopagem com Mn.



Fonte: Autor, 2024.

A Fig.25 (c) mostra o íon de Mn^{2+} descentralizado devido à dopagem no SnTe. O sistema Sn-Te-Mn-Te permite um momento de dipolo total devido à diferença de polarizabilidade com uma quebra de simetria do centro de inversão em torno do Te e, consequentemente, as regras de seleção Raman. Além disso, o esquema na geometria Oh

indica uma anarmonicidade na rede em que o Mn^{2+} substitui um dos íons Sn^{2+} . As medições Raman apoiam os dados obtidos nas análises de MET, EDS, SAED e RPE e reafirmam a formação de PQs SMD de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ na matriz vítrea hospedeira. Por conseguinte, pode-se confirmar que os PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ foram crescidos numa matriz vítrea SNAB através do método de fusão seguido por tratamento térmico.

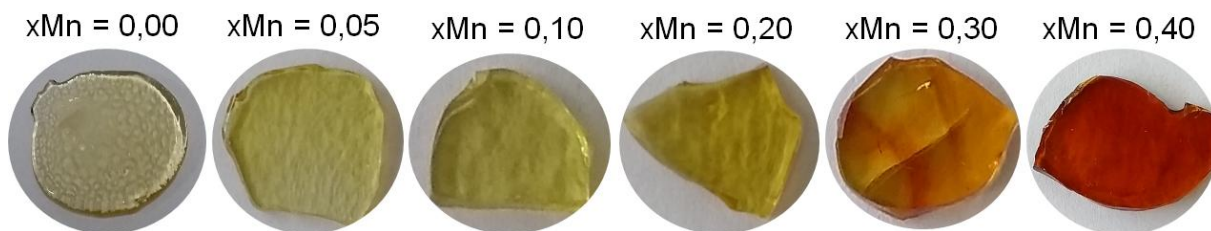
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES PARA O Sb_2S_3

Neste capítulo são apresentadas os resultados e as discussões obtidas nesta tese de doutorado. Os NCs SMD de Sb_2S_3 dopados com xMn embebidos em matriz vítrea tiveram suas propriedades morfológicas, ópticas, magnéticas e estruturais investigadas por técnicas de caracterização de nanomateriais.

6.1 PRIMEIRAS EVIDÊNCIAS DE DOPAGEM E CRESCIMENTO DE NCs Sb_2S_3 DOPADOS COM Mn

As primeiras evidências de dopagem, formação e crescimento dos NCs de Sb_2S_3 dopados com xMn em matriz vítrea SNAB são observadas pela transmissão óptica das inclusões semicondutoras na faixa do visível e, diminuição da sua tonalidade transparente com o aumento do tamanho dos NCs. O fenômeno ocorre quando os íons precursores dos NCs sofrem difusão quando as amostras são submetidas a um tratamento térmico, na faixa da temperatura de transição vítrea T_g (500-550 °C) (SERQUEIRA, E.O. *et al.*, 2011.; NETO, E.S.F.; SILVA, A. C.A. *et al.*, 2013). O crescimento dos NCs Sb_2S_3 dopados com Mn é o resultado do processo termodinâmico dos íons precursores Sb^{3+} , S^{2-} e Mn^{2+} . O resultado é o precipitado (NCs Sb_2S_3 dopados com Mn) numa solução sólida supersaturada. Logo, os NCs formados podem absorver e emitir na região UV–NIR (GAPONENKO; DEMIR, 2019.; NETO, E.S.F. *et al.*, 20130). A Figura 26 revela as imagens fotográficas das amostras sintetizadas nesta tese.

Figura 26. Fotografias das amostras contendo NCs de Sb_2S_3 dopados com concentrações $x\text{Mn}$ variando de 0,00 a 0,40. Todas as amostras foram tratadas termicamente a $500^\circ\text{C} / 12\text{h}$.

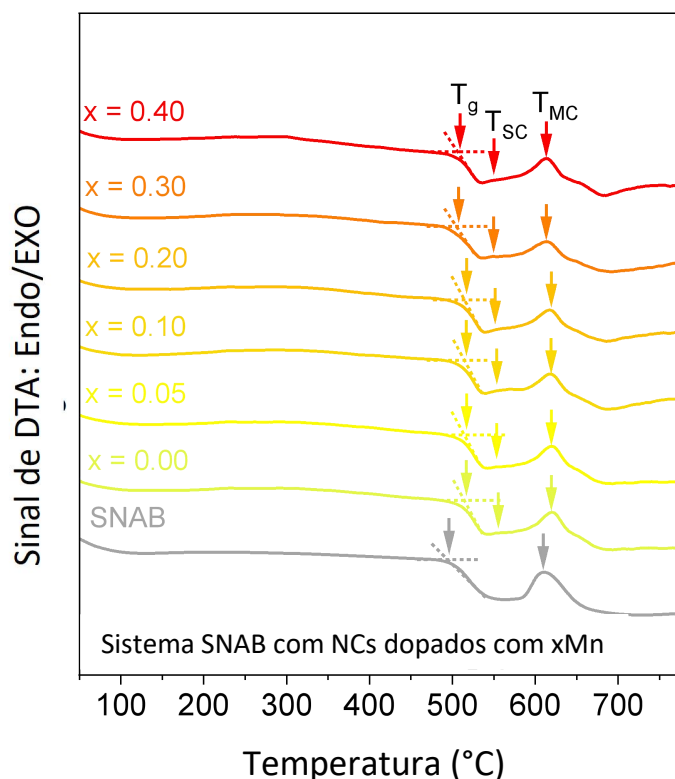


Fonte: Autor, 2024.

6.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS

Medidas de DTA para concentrações $x=0,00-0,40$ são mostradas na figura 27. A partir das curvas de DTA pode-se observar a temperatura de transição vítrea (T_g) e dois eventos exotérmicos marcados como temperaturas de cristalização T_{SC} (fase do Sb_2S_3) e T_{MC} (matriz vítrea). A temperatura $T_{SC} = 550^\circ\text{C}$ mostra sinais do pico de cristalização da fase Sb_2S_3 (ŽIVKOVIĆ, Ž. *et al.*, 2002). O evento exotérmico está associado aos NCs de Sb_2S_3 incorporados na matriz vítrea. Este pico de cristalização em T_{SC} não é observado para a matriz de vidro SNAB sem a presença de NCS de Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$. As temperaturas T_g e T_{MC} (pico de cristalização) foram determinadas como sendo de cerca de 495°C e 610°C . O que indica que o vidro SNAB tem uma elevada estabilidade contra a cristalização (SERQUEIRA, E.O. *et al.*, 2011.; DANTAS, N.O. *et al.*, 2008.; DANTAS, N.O. *et al.*, 2012). Verifica-se que as temperaturas T_g e T_{MC} aumentam em função da concentração $x\text{Mn}$. As temperaturas de T_g ($\approx 517^\circ\text{C}$) e T_{MC} (619°C) são aproximadamente constantes até a concentração $x = 0,20$ do dopante Mn. A T_g e a T_{MC} mais elevadas devem-se ao aumento da força de ligação dos componentes na matriz vítrea (DANTAS, N.O. *et al.*, 2011.; DANTAS, N.O. *et al.*, 2012). Para concentrações $x \geq 0,20$, T_g e T_{MC} diminuem no sistema SNAB hospedeiro de NCs de Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$ para 507°C e 611°C , respetivamente. Estudos relativos ao efeito dos íons Fe^{3+} diretamente no sistema vítreo $\text{SiO}_2.\text{Na}_2\text{CO}_3.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{B}_2\text{O}_3$ mostraram que a T_g e a temperatura de cristalização diminuem com o aumento da concentração do metal de transição (DANTAS, N.O. *et al.*, 2011). Portanto, podemos sugerir que para as concentrações ($x = 0,30$ e $x = 0,40$) temos um excesso de Mn ocupando sítios na matriz vítrea SNAB. Estes resultados indicam que para concentrações $x > 0,20$ a tendência é o enfraquecimento do sistema vítreo SNAB. Conclui-se que o sistema vítreo é termicamente estável à temperatura ambiente e um excelente meio hospedeiro para NCs de Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$.

Figura 27. Curvas de DTA para matriz vítrea SNAB hospedeira de NCs de Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$, bem como mostrando as temperaturas T_g , T_{SC} e T_{MC} .



Fonte: Autor, 2024.

6.3. PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS

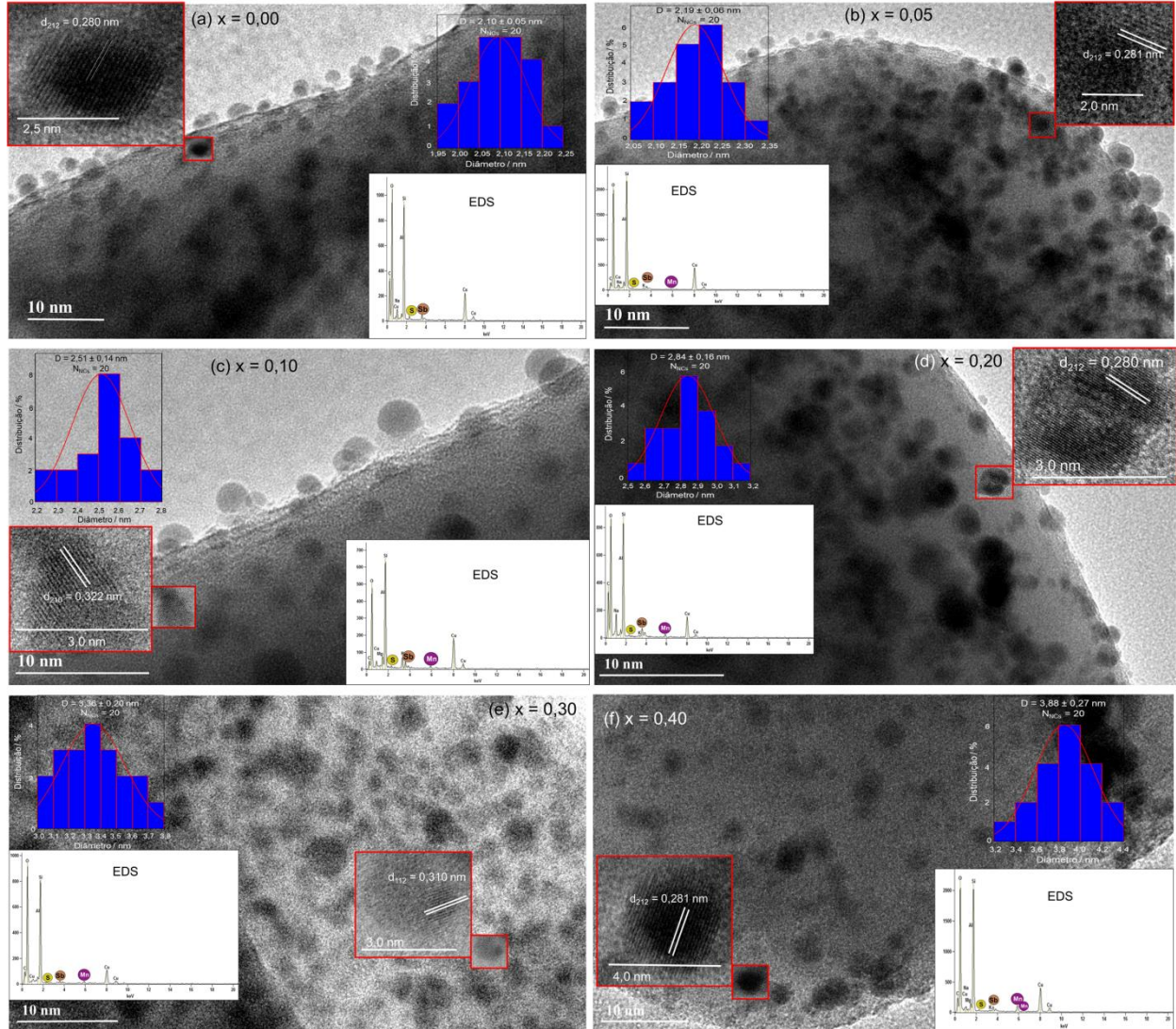
Esta investigação tem como principal objetivo evidenciar a formação dos NCs, bem como, determinar sua morfologia, distribuição no volume e a depender da resolução do equipamento, também, determinar a distância entre os planos cristalinos. Já os resultados de EED podem qualitativamente determinar a presença dos elementos químicos formadores dos NCs. Por meio da difração de Raios-X é possível identificar as fases cristalinas e processos de dopagem por meio do deslocamento dos picos de difração, ou seja, é uma técnica importante para estudar as fases de um material composto.

Imagens de MET para NCs Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$ embebidos em vidro SNAB são mostrados no painel da Figura 28, com concentrações x (a) 0,00; (b) 0,05; (c) 0,10; (d) 0,20; (e) 0,30; (f) 0,40. No interior da Figura 28 estão os histogramas de distribuição de tamanho, imagens amplificadas dos NCs e o espectro de EED para cada concentração $x\text{Mn}$, respectivamente. As imagens de MET evidenciam a formação das nanopartículas esféricas dos NCs Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$. O diâmetro médio e o espaço interplanar dos NCs nas

imagens de MET foram analisados com o software Image J (RASBAND, W.S., 2018). Os histogramas foram montados com uma seleção de 20 NCs, em ambas Figuras 28 (a) — (f). Os histogramas de distribuição de tamanho obtidos por ajuste gaussiano, mostra NCs Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$ e diâmetros médios em torno de $D \approx 2,65 \pm 0,71$ nm ($x = 0,00$), $D \approx 3,45 \pm 1,44$ nm ($x = 0,05$), $D \approx 3,90 \pm 1,44$ nm ($x = 0,10$), $D \approx 4,74 \pm 1,64$ nm ($x = 0,20$), $D \approx 5,25 \pm 1,44$ nm ($x = 0,30$) e $D \approx 6,53 \pm 1,76$ nm ($x = 0,40$). Os histogramas mostram que o tamanho dos NCs alteram com a crescente concentração de íons dopantes. Portanto, as mesmas condições termodinâmicas de síntese das amostras fornecem fortes evidências de que, o aumento de tamanho dos NCs ocorre em função da dopagem dos átomos $x\text{Mn}$ na estrutura do Sb_2S_3 .

Nas imagens amplificadas é possível identificar o espaço atribuído ao plano cristalino dos NCs. Os planos cristalinos (212), (210) e (112) evidenciam a estrutura do mineral Stibnite (Sb_2S_3). Consequentemente, as distâncias interplanares $d_{212} = 0,280$ nm ($x = 0,00$), $d_{212} = 0,281$ nm ($x = 0,05$), $d_{210} = 0,322$ nm ($x = 0,10$), $d_{212} = 0,280$ nm ($x = 0,20$), $d_{112} = 0,310$ nm ($x = 0,30$), $d_{212} = 0,281$ nm ($x = 0,40$), confirma a fase ortorrômbica para Sb_2S_3 , de acordo com o arquivo JCPDS No.: 42-1393. As análises de EDS mostram a presença dos elementos S e Sb que originam os NCs de Sb_2S_3 . Para concentrações $x\text{Mn}$ (Figuras 28 (b) — (f)) a análise de EED evidencia os elementos que compoem os NCs de Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$, com um pico característico do elemento Mn em 5,89 KeV. Os demais sinais de EED encontrados para outros elementos (C, O, Al, Si e Cu), provêm da composição do vidro hospedeiro SNAB e de materiais utilizados durante a síntese analítica.

Figura 28. Imagens de MET para NCs Sb_2S_3 dopados com concentração x (a) 0,00, (b) 0,05, (c) 0,10, (d) 0,20, (e) 0,30 e (f) 0,40. O interior das figuras (a)–(f) apresentam ampliações com a distância d_{hkl} entre os planos cristalográficos, histograma de distribuição de tamanho e o espectro de EED dos NCs.

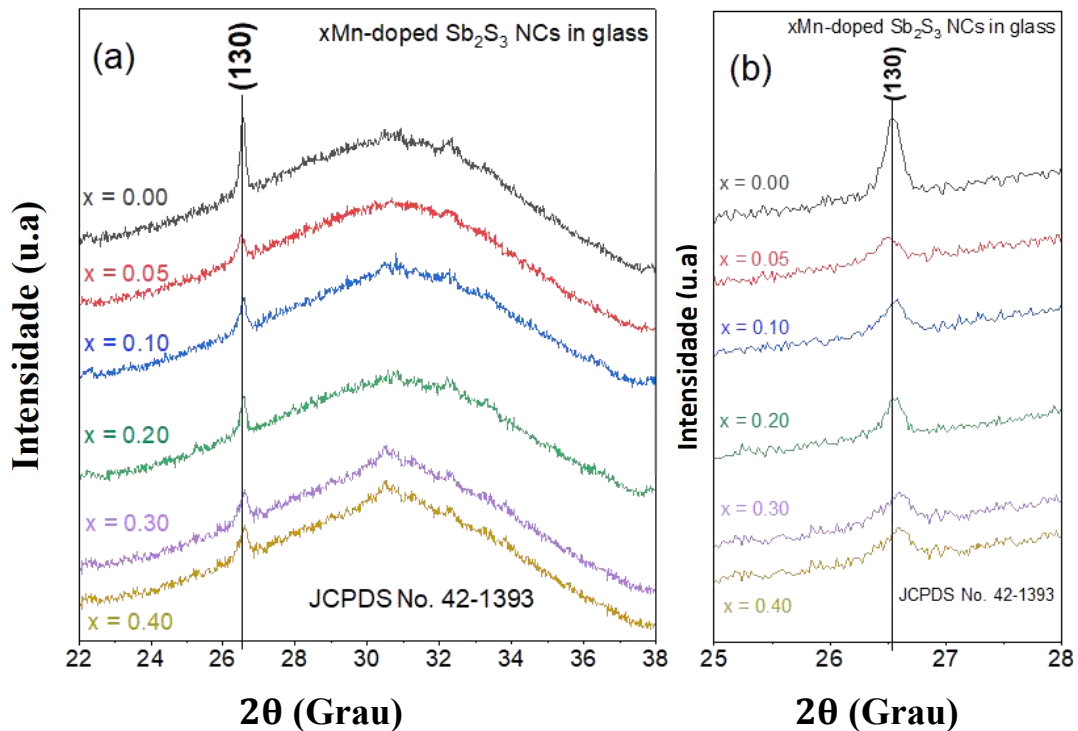


Fonte: Autor, 2024.

A Figura 29 (a) mostra as medições de DRX com $x\text{Mn}$ ($x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,20, 0,30$ e $0,40$). A banda larga em torno de $20 \leq 2\theta \leq 38$ graus está relacionada com as características amorfas do vidro SNAB. O pico identificado (130), sobreposto à banda amorfa do vidro, evidencia a estrutura cristalina ortorrômbica dos NCs de Sb_2S_3 , (JCPDS No. 42-1393). A figura 29 (b) mostra uma mudança sutil para ângulos maiores do pico de difração (130) à medida que a concentração de Mn aumenta. A mudança nos picos de difração é causada por uma alteração no parâmetro de rede gerada pela incorporação de íons dopantes de Mn na célula unitária dos NCs de Sb_2S_3 . No entanto, a estrutura cristalina ortorrômbica permanece

preservada. Este comportamento é esperado e está em excelente concordância com as imagens MET (Figura 28). A análise do padrão de DRX apresentado está de acordo com a literatura para os NCs SMD (SILVA, R.S. *et al.*, 2014.; GUIMARAES, E.V. *et al.*, 2023.; SILVA, R.S. *et al.*, 2015).

Figura 29.(a) Padrões de DRX dos NCs de Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$ incorporados em vidro SNAB com $x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,20, 0,30$ e $0,40$. (b) Ampliação da região próxima ao pico (130) mostrando o deslocamento associado ao aumento da concentração do dopante $x\text{Mn}$ ($x = 0,00 - 0,40$).



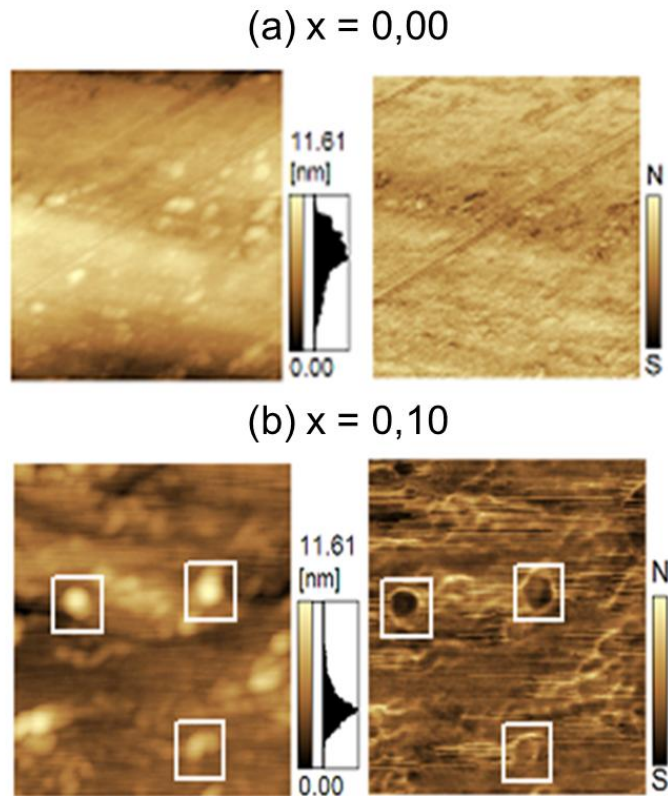
Fonte: Autor, 2024.

6.4 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

A Figura 30 mostra imagens de MFA/MFM 2-D (400 x 400 nm) usadas para investigar o momento magnético total presente nos NCs. O contraste claro (escuro) é devido à repulsão (atração) induzida pela ponta magnetizada aos NCs Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$, representados na barra vertical como polos norte (N) e sul (S) (SILVA, R.S *et al.*, 2017, Silva, R.S *et al.*, 2021). As imagens topográficas e a fases magnéticas são mostrados nos painéis esquerdo e direito, respectivamente. O contraste brilhante/escuro estão bem pronunciados nos locais marcados com retângulos brancos nas imagens da Figura 30 (b) para ($x = 0,10$). O resultado obtido faz parte do momento magnético total presente no nanocristal. A fase

magnética ocorre devido às interações de troca sp-d entre spins dos átomos de Mn dominantes na superfície dos NCs Sb_2S_3 . O contraste de fase magnética não aparece nas imagens da Figura 30 (a) para a amostra contendo NCs Sb_2S_3 não dopados ($x\text{Mn} = 0,00$).

Figura 30. Imagens de MFA/MFM para NCs Sb_2S_3 dopados com concentrações $x\text{Mn}$ em vidro hospedeiro: (a) $x = 0,00$; (b) $x = 0,10$. Imagens de MFA / MFM do topográfico da amostra lado esquerdo e a fase magnética à direita identifica a orientação do momento magnético total dos NCs SMD.

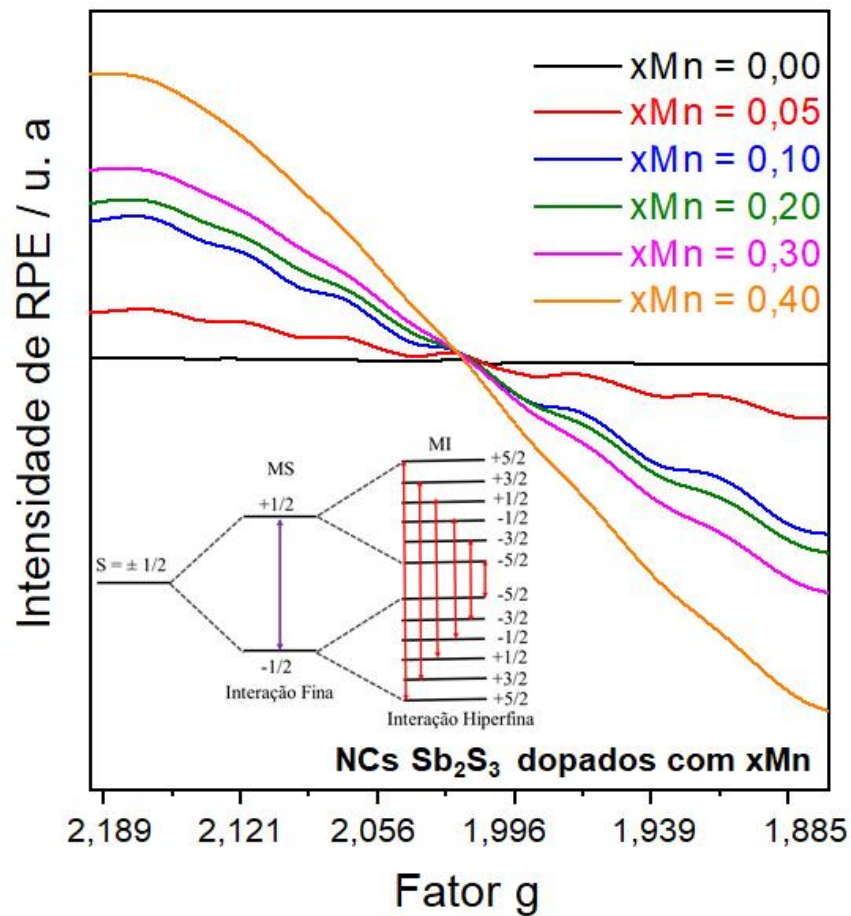


Fonte: Autor, 2024.

Espectros de RPE para concentração crescente de dopantes entre $x = 0,00$ à $0,40$ são mostrados na Figura 31. Nenhum sinal proveniente do íon dopante foi identificado no espectro de RPE para concentração $x = 0,00$. Íons metálicos dopantes são predominantemente incorporados em sítios de baixa simetria e no estado de oxidação $2+$ no semiconductor cristalino Sb_2S_3 (SILVA, A.S *et al.*, 2021; PAVANI, R. *et al.*, 2022). A RPE mostra seis sinais que indicam as transições hiperfinas. As hiperfinas surgem a partir de interações entre o spin do elétron ($S = 5/2$) e o spin nuclear ($I = 5/2$), característicos de íons Mn^{2+} em um campo cristalino. Os sinais correspondem a absorções e transições entre os estados do spin eletrônico $M_S = \pm 1/2$, que obedecem as regras de seleção $\Delta M_S = \pm 1$ e $\Delta M_I = 0$ (SILVA, R.S *et al.*, 2019.; SILVA, A.S *et al.*, 2021.; PAVANI, R. *et al.*, 2022.; DANTAS, N.O *et al.*, 2008). No

espectro cinco separações pico a pico são observadas para um valor da constante hiperfina A em torno de 8,0 mT. O *inset* da Figura 31 mostra um diagrama de energia e as seis interações hiperfinas, provenientes da aplicação do campo magnético sobre a interação fina $M_S = \pm \frac{1}{2}$ (SILVA, R.S *et al.*, 2019.; SILVA, A.S *et al.*, 2021.; PAVANI, R *et al.*, 2022.; CALVO, R *et al.*, 2011).

Figura 31. Espectro de RPE para NCs Sb_2S_3 NCs dopados com concentrações xMn : 0,00, 0,05, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40. No interior as regras de seleção $\Delta M_S = \pm 1$ e $\Delta M_I = 0$ indica seis transições da interação hiperfina do íon Mn^{2+} com uma constante de valor médio 8,0 mT.



Fonte: Autor, 2024.

A inclinação do espectro está relacionada com o aumento das interações Mn-Mn. O aumento da concentração xMn possibilita a formação de aglomerados iônicos, entre as cadeias do Sb_2S_3 que interagem por forças de van der Waals (vdW). Consequentemente, ocorre a diminuição da distância de separação Mn-Mn (SILVA, R.S *et al.*, 2019.; PAVANI, R *et al.*, 2022.; ZHOU, R. *et al.*, 2006). Portanto, o sinal central intenso está relacionado as interações d-d, que leva a saturação das seis linhas hiperfinas provenientes da hibridização

dos orbitais sp-d. Os fator-g diferentes para o elétron livre ($g = 2,002$) dão fortes evidências da incorporação de Mn^{2+} na célula unitária dos NCs Sb_2S_3 . O resultado apresentam indícios de que os íons Mn^{2+} estão mais incorporados na superfície dos NCs (BATISTA, E.A *et al.*, 2021). As propriedades magnéticas fornecidas pela RPE no campo cristalino reforça o sucesso da dopagem no semiconductor Sb_2S_3 , com a incorporação de íons Mn^{2+} .

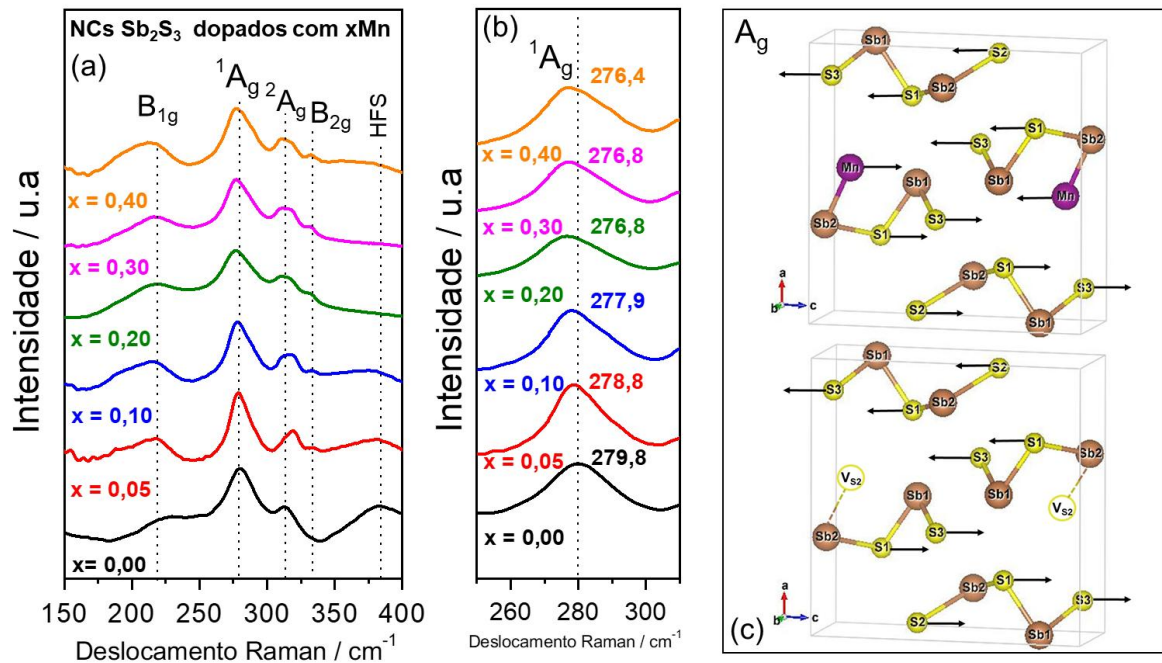
6.5 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS

Espectros Raman das amostras são mostrados na Figura 22. O Sb_2S_3 de grupo espacial $Pnma$ centrossimétrico apresenta um grupo de modos ópticos longitudinais ativos no Raman, ou seja, modos que alteram a polarizabilidade da molécula quando espalham os fótons. Em geral, no ponto Γ da zona de Brillouin para uma célula unitária ortorrômbica de Sb_2S_3 são identificados 30 modos de vibração Raman. De acordo com a teoria de grupos, os fônons ópticos ativos no Raman são designados por representações irreduzíveis $10 A_g$, $5 B_{1g}$, $10 B_{2g}$ e $5 B_{3g}$ (LIU, Y *et al.*, 2014.; IBANEZ, J.*et al.*, 2016.; SORB, Y.A *et al.*, 2016). No presente estudo, 4 modos normais de vibração de fônons ativos B_{1g} , 1A_g , 2A_g e B_{2g} foram indicados no espectro Raman da Figura 32 (a), para NCs Sb_2S_3 em boa concordância com a literatura (SILVA, R.S *et al.*, 2019.; LIU, Y *et al.*, 2014.; SORB, Y.A *et al.*, 2016). Na Figura 32 (a), o espectro Raman dos NCs de Sb_2S_3 ($x = 0,00$) mostra bandas nos modos ativo B_{1g} ($218,6 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$), 1A_g ($279,8 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$) e 2A_g ($313,4 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$). As bandas bem definidas dos modos normais para os NCs DMS embebidos em vidro hospedeiro evidência uma pequena contração da rede e dispersão de tamanho dos NCs. Isto contribui para qualidade cristalográfica dos NCs (NETO, E.S.F. *et al.*, 2012.; ZATRYB, G. *et al.*, 2014). A sensibilidade da técnica de espectroscopia Raman pode ser visualizada na Figura 32 (b), com a amplificação da região em que se encontra o modo de vibração normal 1A_g . As alterações do espectro de fônons para NCs de Sb_2S_3 dopados com xMn tornam bem pronunciadas com a incorporação xMn na rede cristalina (SILVA, R.S. *et al.*, 2019.; SILVA, A.S *et al.*, 2021.; GUIMARAES, E.V. *et al.*, 2020.; PAVANI, R *et al.*, 2022). O processo de dopagem é evidenciado no espectro Raman pelo deslocamento da banda referente ao modo 1A_g .

A banda em torno de $279,8 \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ (modo 1A_g) apresenta um redshift de aproximadamente $3,4 \text{ cm}^{-1}$, com a incorporação e aumento na dopagem magnética de íons Mn^{2+} , a partir de $x = 0,00$ até $x = 0,40$. A diminuição do número de onda de vibração do modo normal 1A_g é uma forte evidência da incorporação de íons Mn^{2+} em vacâncias de enxofre (V_{S2}) presentes na nanoestrutura do Sb_2S_3 . O deslocamento observado é devido ao aumento da

massa atômica, diminuição do número de onda e consequentemente da energia envolvida no sistema vibracional. Contribuem para o redshift, a relaxação da tensão compressiva e a redução da densidade de defeitos estruturais (vacâncias) pelos átomos de Mn dopante (SILVA, A.S. *et al.*, 2021.; NETO, E.S.F. *et al.*, 2013). A incorporação de átomos Mn melhora a qualidade cristalográfica da rede do Sb_2S_3 , uma vez que, os modos de fônons B_{1g} e 2A_g permanecem com número de onda inalterado para concentração $x \geq 0,20$. Informação adicional atribuído à diminuição dos defeitos estruturais causados por vacâncias, pode ser observado no modo Raman B_{2g} . A banda em torno de $333,3 \text{ cm}^{-1}$ torna-se evidente para $x > 0,00$. Tal fenômeno fornece forte evidência de ocupação de vacâncias, pelos íons Mn^{2+} durante o processo de dopagem.

Figura 32. (a) Espectro Raman à temperatura ambiente e modos normais de vibração para NCs Sb_2S_3 dopados com xMn embebidos em vidro hospedeiro com concentração x variando de 0,00 a 0,40. (b) Ampliação da região próxima ao modo 1A_g mostrando o redshift Raman à medida que a concentração de x aumenta de 0,00 para 0,40. As linhas pontilhadas são um guia para os olhos. (c) Modo normal vibracional A_g representativo da célula unitária ortorrômbica para Sb_2S_3 NCs (abaixo: V_{S_2} - Sb_2S_3 NCs; acima: NCs Sb_2S_3 dopados com xMn).



Fonte: Autor, 2024.

O modo vibracional Raman específico A_g pertencente aos NCs Sb_2S_3 estão esquematizados na célula unitária da estrutura ortorrômbica na Figura 32 (c). O modo de vibração A_g é atribuído ao alongamento simétrico em direções opostas. (LIU, Y *et al.*, 2014.; ZHAO, Y. *et al.*, 2011). Embaixo, a imagem da célula unitária de NCs $Sb_2S_3-V_{S2}$, representando uma vacância de enxofre (V_{S2}), ao longo do plano monoatômico $S3 - Sb1 - S1 - Sb2 - V_{S2}$. Em cima, a célula unitária de NCs Sb_2S_3 com átomos Mn dopantes na posição de $S2$, e preenchimento do defeito conforme representado pelo plano $S3 - Sb1 - S1 - Sb2 - Mn$. Os resultados da espectroscopia Raman confirmam a dopagem magnética e suporta os dados de TEM, EED, MFA/MFA e EPR. Maiores informações sobre a incorporação de Mn e a ocupação de defeitos na rede cristalina dos NCs Sb_2S_3 , serão discutidas pelas técnicas de absorção óptica e fotoluminescência.

Na Figura 32 (a), os espectros Raman para NCs Sb_2S_3 dopados com xMn apresentam no número de onda $383,6\text{ cm}^{-1}$, uma participação acústica no processo de espalhamento dos fônons. Os denominados “ombros” de alta frequência (HFS) sugerem um grande acoplamento elétron-fônon-acústico (SILVA, R.S *et al.*, 2019.; NETO, E.S *et al.*, 2013.; DZHAGAN, V. *et al.*, 2009). Estes HFS podem estar associados a defeitos estruturais, em concentrações $xMn \leq 0,20$. Em concentrações $xMn \geq 0,20$, a presença de aglomerados de íons Mn e possíveis correções de vacâncias atômicas inibem grande parte dos fônons acústicos. Isto pode ser evidenciado no espectro da Figura 32 (a) com o alinhamento do HFS. Fônons de HFS de certa forma similares já foram identificados em caracterizações Raman para NCs $Sb_2Mn_xS_3$ até a concentração $xMn = 0,20$ (SILVA, R.S *et al.*, 2019) e em NCs de $Cd_{1-x}Co_xS$ (NETO, E.S.F *et al.*, 2013). Acreditamos que mais estudos são necessários para uma maior compreensão do fenômeno em função da concentração de dopantes, sobre o acoplamento de fônons óptico-acústico para NCs SMD embebidos em vidros.

6.6 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Espectros de absorção óptica (AO) e fotoluminescência (FL) para NCs de Sb_2S_3 dopados com concentração xMn ($x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$) embebidos em vidro SNAB são mostrados na Figura 33 (a). Os espectros de AO e FL da Figura 33 (a) foram medidos na faixa de comprimento de onda de 350-1100 nm. Os espectros de absorção e emissão demonstram claramente o forte efeito do confinamento quântico, alta qualidade das amostras sintetizadas e distribuição de tamanho relativamente pequena dos NCs (RASTRELLO, L.R *et al.*, 2020.; GUIMARAES, E.V *et al.*, 2023.; BATISTA, E.A *et al.*,

2021). Para todas as concentrações xMn, a borda de absorção e o pico de emissão de bandas espectrais bem definidas, propriamente ditas, são observadas na faixa eletromagnética verde-vermelho no visível. O comportamento da borda de AO e do pico de emissão FL das bandas mostraram transições semelhantes em ambas as amostras de NCs Sb₂S₃ dopados com xMn embebidos em vidro hospedeiro, exceto o redshift sutil em função da concentração x.

A borda e o pico de bandas AO e FL sofrem redshift de 2,23 eV–1,85 eV (região verde-vermelho) e 1,85 eV–1,72 eV (região vermelho) com o aumento da concentração x nos NCs Sb₂S₃ dopados com xMn, respectivamente. A dopagem com Mn reduz a energia de confinamento quântico entre os portadores de cargas no gap óptico. Os átomos de Mn ao preencher possíveis vacâncias de enxofre rasos formam um alinhamento aceitador no mínimo da borda da banda de condução. O resultado é uma diminuição do band gap. Um potencial sítio cristalino de baixa simetria em torno do íon metálico Mn²⁺ criam estados de energia próximos à borda da banda de condução, levando a uma diminuição do gap óptico (SILVA, R.S. *et al.*, 2013, BEAULAC, R. *et al.*, 2008.; DZHAGAN, V.M *et al.*, 2009). Tal fenômeno surge da forte interação de troca sp-d que leva a incorporação de íons Mn²⁺ em NCs Sb₂S₃ (RASTRELLO, L.R *et al.*, 2020,.; DZAGHAN, V. *et al.*, 2009).

A partir das bordas das bandas no espectro de AO determinou o band gap para os NCs Sb₂S₃ dopados com xMn. A transição eletrônica referente à absorção óptica do éxciton (AOexc) a partir do estado fundamental para BC (band gap) é calculada em função da crescente concentração de dopagem de íons Mn nos NCs Sb₂S₃. A Figura 23 (b) mostra a variação do band gap em função da concentração de xMn. NCs sem dopantes Mn apresentaram band gap de aproximadamente 2,23 eV na faixa verde. Os valores de gap óptico para as amostras foram encontrados na faixa de (2,17 eV verde claro; 2,06 eV amarelo; 2,02 eV laranja; 1,90 eV vermelho; 1,85 eV vermelho escuro), respectivamente.

A energia de confinamento medida a partir dos espectros de AO está de acordo com o modelo baseado na aproximação de massa efetiva, $E_{conf} = E_{gap} + \hbar^2 \pi^2 / 2\mu R^2 - 1.8e^2 / \epsilon R$ (BRUS, 1984). Nesta expressão, E_{conf} é a energia AOexc de confinamento dos NCs. Para o Sb₂S₃, E_{gap} é o band gap do material bulk (1,7 eV), μ é a massa efetiva reduzida ($6,04 \times 10^{-31}$ Kg), ϵ é a constante dielétrica do material (VALIDZIC, I.L., 2014), e a carga ($1,6 \times 10^{-19}$ C) e R o raio médio dos NCs. O raio médio R dos NCs foram calculados a partir das medidas de MET e dos histogramas de distribuição de tamanho (ver seção 5.2; Figura 19). A Tabela comparativa 5 mostra o quanto são concordantes os resultados experimentais de AO e o calculado pela equação de aproximação de massa efetiva (EFRO; EFROS, 1982). Uma vez

que os NCs foram crescidos sobre as mesmas condições termodinâmicas, espera-se que tenham praticamente os mesmos tamanhos médios. Assim, o redshift AO é uma real evidência da incorporação de íons Mn nos NCs Sb_2S_3 e consequentemente aumento sutil das dimensões nano [RASTRELLO, L.R *et al.*, 2020.; GUIMARAES, E.V *et al.*; 2023.; SILVA, R.S *et al.*, 2013]. O redshift mencionado está de comum acordo com as investigações realizadas por TEM e Raman. A excelente absorção óptica na região do visível pelos NCs sugere que este novo material possa ter potenciais aplicações fotovoltaicas (ZHAO, R *et al.*, 2021.; KALANGESTANI, F.; GHODSI, F. e BAZHAN, Z., 2020.; KONDROTAS, R.; CHEN, C.; NETO, E.S.F *et al.*, 2013).

Tabela 5. Comparação entre a energia (eV) medida nos espectros de AO e a calculada pelo modelo de aproximação da massa efetiva.

NCs Sb_2S_3 dopados com xMn	Energia (eV) de AO experimental	Energia (eV) pelo modelo de aproximação de massa efetiva (BRUS, 1984)
x = 0,00	2,23	2,21
x = 0,05	2,17	2,16
x = 0,10	2,06	2,07
x = 0,20	2,02	1,98
x = 0,30	1,90	1,89
x = 0,40	1,85	1,85

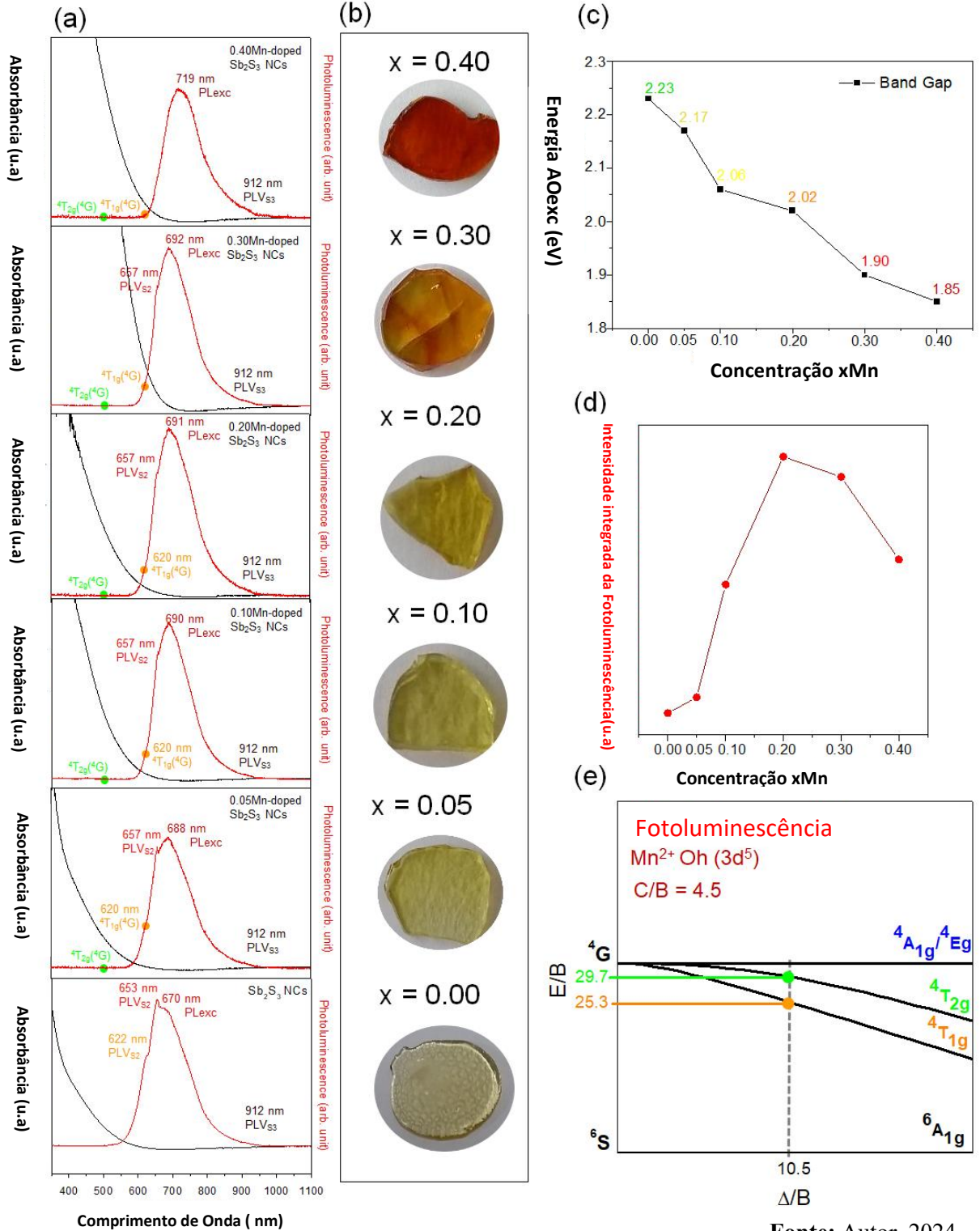
Fonte: Autor, 2024.

O espectro FL para NCs mostra uma banda ampla de emissão intensa na faixa de 500–1000 nm. O pico centrado de maior intensidade é atribuído a recombinação do par elétron-buraco do éxciton (FLexc) para NCs Sb_2S_3 . A banda de emissão no vermelho é devido à recombinação FLexc em estados de armadilhas rasos nos NCs Sb_2S_3 . Os picos nos quais estão as emissões laranja (FLV_{S2} 622 nm), vermelho (FLV_{S2} 653 nm) e infravermelho (FLV_{S3} 912 nm) na banda são atribuídos a vacâncias de enxofre na célula unitária da estrutura ortorrômbica do Sb_2S_3 . As emissões FLV_{S2}, FLexc e FLV_{S3} associadas ao espectros de FL para NCs Sb_2S_3 correspondem às transições não radiativas e radiativas, da BC para estados de armadilhas e consequentemente para o nível fundamental eletrônico. Como pode ser visto na literatura, o Sb_2S_3 tem em sua estrutura cristalina grandes estados de armadilhas (ZHAO, R *et al.*, 2021.; TUMELERO, M.; FACCIO, R.; PASA, A.A, 2016). As vacâncias são os defeitos nativos mais importantes no Sb_2S_3 . As vacâncias V_{Sb} (aceitador) e V_S (doador) introduzem

armadilhas profundas e rasas, que se destacam nas condições ricas em Sb e S [ZHAO, R *et al.*, 2021]. Em geral, vacâncias aniônicas são defeitos doadores em compostos semicondutores (BEAULAC, R., 2008). No Sb_2S_3 com propriedades de bulk, entre os três sítios de S, a $V_{\text{S}2}$ é a mais estável e os níveis de transição da $V_{\text{S}2}$ localizam em aproximadamente 1,7–1,8 eV acima do máximo da BV. Tal estado caracteriza a natureza doadora superficial para $V_{\text{S}2}$ (ZHAO, R *et al.*, 2021). No espectro FL da figura 33 (a), o confinamento quântico forte dos NCs Sb_2S_3 apresenta os níveis de energia de transição da vacância nativa $V_{\text{S}2}$ da ordem de 1,99 eV e 1,88 eV. Já vimos que o aumento da concentração x estreita sutilmente o band gap. Observa-se, também, que o aumento na concentração $x\text{Mn}$ favorece a sobreposição dos picos de emissão denominados $\text{FLV}_{\text{S}2}$, devido a diminuição do gap. Para a amostra de NCs Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$ ($x = 0,40$) são observadas apenas as transições referentes a recombinação do éxciton (FLexc) e a armadilha doadora profunda ($\text{FLV}_{\text{S}3}$). Isto fornece forte evidência de diminuição da densidade de defeitos com a incorporação dos íons Mn^{2+} em vacâncias presentes nos NCs de Sb_2S_3 .

Observa-se, nos espectros de AO e FL da Figura 33 (a) um redshift sutil dos estados de absorção e emissão do semicondutor, com o aumento da concentração de íons dopantes Mn. No processo de fusão, o acúmulo de íons dopantes Mn na superfície dos NCs Sb_2S_3 ou próximos dela corrige possíveis defeitos rasos, melhora a qualidade cristalográfica e aumenta as dimensões nanocristalinas (SILVA, R.S *et al.*, 2019.; GUIMARAES, E.V *et al.*, 2020). Os efeitos quânticos envolvidos “autopurifica” os NCs Sb_2S_3 com o preenchimento de vacâncias difusas (RASTRELLO, L.R *et al.*, 2020.; DALPIAN, G.; CHELIKOWSKY, J., 2006). Tal fenômeno é evidenciado com a aniquilação dos picos de emissão denominados $\text{FLV}_{\text{S}2}$ em torno da faixa laranja-vermelho no espectro de PL com o aumento da concentração $x\text{Mn}$.

Figura 33. (a) Espectros de Fotoluminescência sob excitação de 450 nm e absorção óptica de NCs Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$ Sb_2S_3 embebidos em vidro hospedeiro SNAB para concentrações ($x = 0,00$ até $x = 0,40$); (b) Fotografias das amostras vítreas hospedeiras SNAB de NCS de Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$ com concentração x variando de 0,00 a 0,40. (c) Variação de band gap com concentração x em NCs de Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$. (d) Intensidade da fotoluminescência em função da concentração x de NCs de Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$ (e) diagramas de Tanabe-Sugano $3d^5$ $C/B=4,5$ para a configuração eletrônica dos íons Mn^{2+} com linha pontilhada vertical em $\Delta/B=10,5$



As transições proibidas por spin no espectro de AO para o Mn^{2+} ($3d^5$) não foram observadas por causa do coeficiente de extinção molar das bandas serem muito baixos. A borda da banda referente aos Sb_2S_3 NCs são observadas uma vez que, nanosemicondutores possuem coeficientes de extinção molar da ordem de $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ maior que os centrados complexos Mn^{2+} (BEAULAC, R; ARCHER, P; GAMELIN, D., 2008). Por outro lado, as transições proibidas de spins transmitem pequenas taxas radiativas que combinam com baixas energia de fônons da rede dos NCs Sb_2S_3 (BATISTA, E.A *et al.*, 2021.; BEAULAC, R; ARCHER, P; GAMELIN, D., 2008). Tal eficiência quântica pode ser visualizada no espectro FL da Figura 33 (a) para NCs Sb_2S_3 dopados com xMn. A emissão proibida por spin ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ pode ser observada no espectro FL para concentração xMn a partir de $x = 0,05$. O nível do estado de energia ${}^4T_{1g}({}^4G)$ na faixa laranja de 620 nm é uma forte evidencia da ocupação de V_{S2} por parte dos íons Mn^{2+} dopantes na célula unitária dos NCs Sb_2S_3 .

A energia da transição FLe_{exc} depende fortemente do tamanho dos NCs, mas as referentes aos estados localizados do íon Mn^{2+} no campo cristalino não. O estado excitado ${}^4T_{1g}({}^4G)$ do íon Mn^{2+} em NCs Sb_2S_3 dopados com xMn para ($x = 0,05 - 0,20$), permanece localizado no band gap próximo ao mínimo da BC do semiconductor. Para concentrações ($x \geq 0,30$) o estado ${}^4T_{1g}({}^4G)$ se encontra na BC dos Sb_2S_3 NCs. Assim, a emissão ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ não é mais observada no espectro FL. Os demais estados tais como o ${}^4T_{2g}({}^4G)$ e ${}^4T_{1g}/{}^4E_g$ do íon Mn^{2+} na rede cristalina se encontram em faixas de energia dentro da BC para todas as concentrações xMn dopantes (SILVA, R.S *et al.*, 2013.; BEAULAC, R., ARCHER, P.; GAMELIN, D., 2008). Essas emissões características dos estados de energia acima do nível ${}^4T_{1g}({}^4G)$ não foram observadas nos espectros FL. As emissões radiativa de Mn^{2+} acabam sendo inibidas por processo de transferência de energia dos estados 4T_1 por exemplo para as bandas de condução de NCs Sb_2S_3 (RASTRELLO, L.R *et al.*, 2020, SILVA, R.S *et al.*, 2013.; BATISTA, E.A *et al.*, 2021). Portanto, a emissão radiativa observada na Figura 33 (a) de maior intensidade é devido à transição FLe_{exc}. Além disso, a emissão laranja-vermelho pode estar associada à presença de íons Mn^{2+} em geometria de coordenação octaédrica (Oh) (BATISTA, E. *et al.*, 2021, WANG, K. *et al.*, 2018). A densidade de íons Mn dopantes mais pronunciada na superfície dos NCs semicondutores favorece o sítio Oh (BATISTA, E.A *et al.*, 2021.; BALL, J; PETROZZA, A.A., 2016). O resultado do redshift na FLe_{exc} observado na região laranja-vermelho reforça a presença do complexo campo ligante de centrados íons Mn^{2+} na superfície dos NCs Sb_2S_3 .

As transições proibidas por spin ${}^4T_{1g}({}^4G)$ e ${}^4T_{2g}({}^4G)$ pertencentes ao campo ligante em NCs de Sb_2S_3 dopados com xMn estão descritas no espectro FL (Figura 33a). A investigação

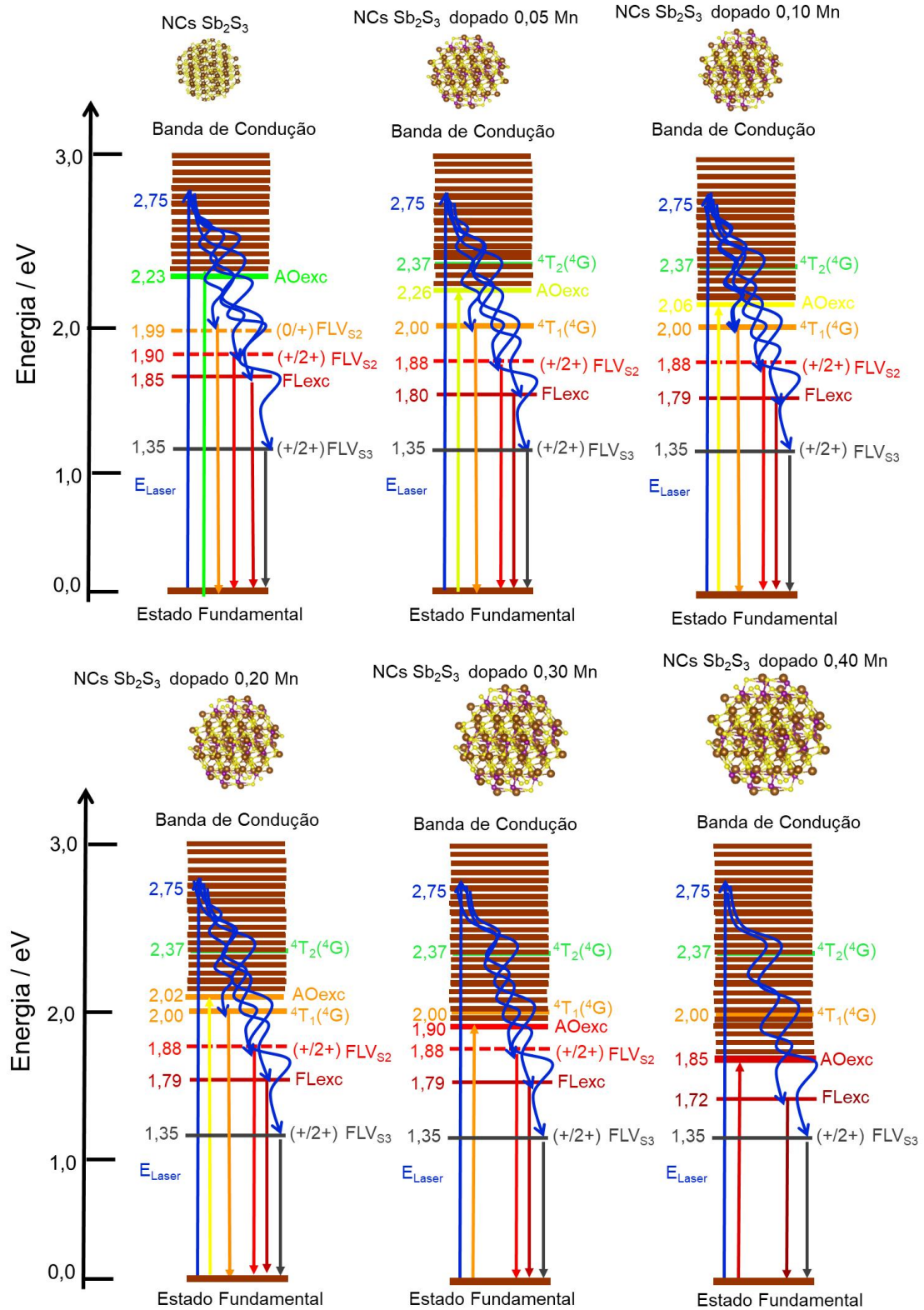
das transições e do ambiente simétrico dos íons Mn^{2+} foram de acordo com o diagrama de nível de energia de Tanabe-Sugano, para $C/B = 4,50$, de íons Mn^{2+} ($3d^5$) em geometria octaédrica (Oh) da teoria do campo cristalino (BATISTA, E.A *et al.*, 2021, KARAR, N., SINGH, F. e MEHTA, B., 2004). Diagramas de Tanabe-Sugano para NCs semicondutores dopados com Mn^{2+} indicam a transição ${}^4T_{1g}({}^4G) \rightarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$, em um campo cristalino com desdobramento Δ normalizado pelo parâmetro de Racah B, na intensidade $\Delta/B \approx 10,0$ (BATISTA, E. *et al.*, 2021.; BEAULAC, R.; ARCHER, P.; GAMELIN, D., 2008). Consequentemente, a emissão FL ${}^4T_{1g}({}^4G)$ em 620 nm indica os parâmetros $\Delta = 6694 \text{ cm}^{-1}$ e $B = 637,5 \text{ cm}^{-1}$, calculados sob a linha vertical sólida em $\Delta/B = 10,5$ de acordo com o diagrama da Figura 33 (c). Os parâmetros do campo cristalino e da repulsão intereletrônica para o íon Mn^{2+} dopante em NCs Sb_2S_3 embebidos em vidro estão em excelente acurácia com outros NCs semicondutores dopados com Mn (BATISTA, E.A *et al.*, 2021.; KARAR, N.; SINGH, F.; MEHTA, B., 2004.; BATISTA, E.A *et al.*, 2021.; BALL, J.; PETROZZA, A., 2016.; KARAR, N.; SINGH, F.; MEHTA, B., 2004.; NORRIS, D *et al.*, 2001.; NORMAN, T *et al.*, 2003).

O diagrama da Figura 34 descreve os fenômenos investigados nos espectros de AO e FL da Figura 33 (a) para as amostras de NCs Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$ ($x = 0,00$ à $0,40$) embebidos em vidro. O diagrama em geral apresenta o *laser* de excitação azul ($E_{\text{Laser}} = 2,75 \text{ eV}$), a AOexc do estado fundamental para a BC e os processos de emissão radiativa que envolvem os níveis FLV_{S2} , FLV_{S3} , FLexc e ${}^4T_{1g}({}^4G)$ e não radiativa (setas curvas azuis), para todas concentrações x . É possível visualizar no diagrama da Figura 34 o aumento de tamanho dos NCs, com a crescente concentração x dopante ($x = 0,00$ à $0,40$). Consequentemente, as energias do band gap de AOexc e da FLexc diminuem da ordem de $2,23 - 1,85 \text{ eV}$ e $1,85 - 1,72 \text{ eV}$, respectivamente. Os estados de energia para NCs Sb_2S_3 identifica no mínimo da BC AOexc ($2,23 \text{ eV}$) e um cenário de fotoluminescências nos níveis laranja ($0/+$) FLV_{S2} ($1,99 \text{ eV}$), vermelho ($+ / 2 +$) FLV_{S2} ($1,90 \text{ eV}$), vermelho-escuro FLexc ($1,85 \text{ eV}$) e infravermelho ($+ / 2 +$) FLV_{S3} ($1,35 \text{ eV}$) dentro do band gap. Para NCs Sb_2S_3 dopados com $0,05\text{Mn}$, o nível laranja ($0/+$) FLV_{S2} ($1,99 \text{ eV}$) é ocupado pelo estado de energia do campo ligante de íons $\text{Mn}^{2+} {}^4T_{1g}({}^4G)$. Na concentração $x\text{Mn} = 0,05$, o próximo estado excitado do $\text{Mn}^{2+} {}^4T_{2g}({}^4G)$ em $2,37 \text{ eV}$ está dentro da BC e sobreposto nesta faixa de energia. A emissão laranja característica do campo ligante de íons $\text{Mn}^{2+} {}^4T_{1g}({}^4G)$ é aniquilada pela sobreposição da BC, para NCs Sb_2S_3 dopados com $0,30\text{Mn}$ e band gap de $1,90 \text{ eV}$. Para NCs Sb_2S_3 dopados com $0,40\text{Mn}$, o band gap na faixa de $1,85 \text{ eV}$ sobrepõe o nível de energia ($+ / 2 +$) FLV_{S2} ($1,88 \text{ eV}$) e aniquila a emissão vermelha proveniente. Portanto, a emissão FLexc observada nas amostras

predomina para os NCs semicondutores não dopados. A emissão ajustável por tamanho proporciona a manutenção de propriedades fotônicas dos NCs Sb_2S_3 a partir da introdução dos íons Mn dopantes. Mesmo assim, as propriedades dessa luminescência ainda são alteradas pela presença dos íons Mn^{2+} . O redshift FL_{exc} é proporcional ao diâmetro dos NCs, que aumenta sutilmente com a incorporação de íons Mn^{2+} dopantes, que preenchem preferencialmente V_{S_2} e aglomeram na superfície nanocristalina.

Tivemos a possibilidade de investigar propriedades que envolvem o processo de dopagem com metais de transição em nanosistemas semicondutores, para um novo cenário de luminescência. O provável controle da concentração x propõe novos mecanismos para trabalhar o gap de energia, e consequentemente, a luminescência. Os resultados reforçam uma melhora cristalográfica com o aumento da incorporação de íons Mn^{2+} dopantes na estrutura cristalina dos NCs Sb_2S_3 . Na crescente concentração ($x = 0,00$ à $0,40$) as propriedades fundamentais são preservadas e aprimoradas. Ou seja, a possibilidade de ajustar os estados de absorção e emissão e a capacidade da luminescência com o controle da concentração de íons dopantes projeta novos materiais SMD nanométricos. Portanto, novos experimentos e descobertas mergulha profundamente nas aplicações optoeletrônicas que envolvem discernimento da luminescência em NCs SMD embebidos em vidro hospedeiro.

Figura 34. Diagrama de energia para diferentes estruturas eletrônicas relacionadas à AO e FL observadas em NCs Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$ para concentração ($x = 0,00 - 0,40$). Processos radiativos (setas retas) e não radiativos (setas curvas) mostram as transições dos estados envolvidos em NCs Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$.



Fonte: Autor, 2024.

7. Conclusão

PQs SMD de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com um diâmetro médio de 5,0 nm foram sintetizados numa matriz vítrea hospedeira pelo método de fusão seguido por tempo de tratamento térmico. As imagens de MET evidenciaram e o SAED confirmou as distâncias interplanares características da estrutura CFC do grupo espacial Fm-3m dos PQs de SnTe. Os padrões de estrutura hiperfina obtidos nos espectros de RPE mostram dois ambientes cristalinos distintos que indicam interações sp-d de íons de Mn^{2+} substitucionais preferencialmente localizados na superfície dos PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Além disso, as interações d-d sobrepõem-se às interações sp-d à medida que a concentração x nos PQs de $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ aumenta. A espectroscopia Raman evidencia os modos de respiração de Te em torno do átomo central de Sn/Mn em simetria Oh. Os modos Raman confirmam a dopagem com Mn e mudanças na estrutura cristalina dos PQs de SnTe. O blueshift resultante do momento de dipolo líquido dos modos A_1 e E_{TO} mostra a influência da concentração de xMn na quebra da simetria do centro de inversão nos PQs $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. As técnicas de caracterização confirmaram a formação de PQs de SnTe e a dopagem substitucional de MnSb nos sítios cristalinos de Oh. A investigação dos PQs SMD neste trabalho fornece fortes indícios de interações de troca sp-d entre os íons magnéticos Mn^{2+} e os PQs de SnTe. Acreditamos que este trabalho pode contribuir para a investigação avançada sobre semicondutores ambientalmente benignos e potenciais aplicações tecnológicas.

As propriedades foram aprimoradas e preservadas pelas interações de troca sp-d, entre NCs Sb_2S_3 e íons Mn^{2+} . As imagens de TEM mostraram a formação de NCs, com tamanho médio crescente (2,1 à 3,8 nm) em função da concentração ($x = 0,00$ à $0,40$), respectivamente. Os espaços interplanares identificados correspondem a célula unitária ortorrômbica do Sb_2S_3 . As análises de EDS sugerem a presença dos elementos químicos precursores S, Sb e Mn dos NCs de Sb_2S_3 dopados com xMn. As imagens AFM/MFM mostraram a formação da fase magnética dos NCs SMD. Os espectros RPE confirmaram as propriedades magnéticas presentes com incorporação de íons Mn^{2+} nos NCs Sb_2S_3 . O conhecido sexteto de linhas hiperfinas do Mn^{2+} no campo cristalino foi observado. O aumento da concentração xMn evidenciou o aglomerado iônico Mn–Mn. Os modos vibracionais ativos Raman e o deslocamento para números de onda menores da representação 1A_g evidenciaram a incorporação de íons Mn^{2+} nos NCs Sb_2S_3 . Os *redshifts* da borda e do pico das bandas de AOexc e PLe_{exc}, também confirmaram a hipótese da influência da concentração x, em NCs de Sb_2S_3 dopados com xMn. Os espectros PL mostraram que a crescente concentração de íons Mn^{2+} aprimora as propriedades de luminescência, indicando o preenchimento de V_{S2}

dominante nos NCs Sb_2S_3 . As propriedades ópticas e as luminescências obtidas em NCs de Sb_2S_3 dopados com $x\text{Mn}$, revelaram um nanosistema adequado para aplicações fotônicas. Portanto, acreditamos que o trabalho pode contribuir com novas investigações e aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

7.1.FUTUROS TRABALHOS

Para a continuidade do trabalho, propomos:

- Modelos teóricos e computacionais para entender melhor as propriedades dos SMD;
- Crescer NCs SMD de Sb_2S_3 dopados e co-dopados com MT (Cr; Co; Ni) em template vítreo e investigar as propriedades físicas;
- Estudar semicondutores abundantes e ambientalmente benignos (Sb_2Se_3 ; SnSe ; SnTe) com potenciais propriedades para aplicações tecnológicas;

REFERÊNCIAS

- ACHARYA, Somnath; PANDEY, Juhi; SONI, Ajay. Soft phonon modes driven reduced thermal conductivity in self-compensated Sn_{1-x}Te with Mn doping. **Applied Physics Letters**, v. 109, n. 13, p. 133904, 2016.
- ANDO, K. Magneto-Optics of Diluted Magnetic Semiconductors: New Materials and Applications in Magneto-Optics. In: SUGANO, S.; KOJIMA, N. **Magneto-Optics**. New York: Springer-Verlag, 2000, cap. 7, p. 211-244.
- ANIMESH, J. **Inorganic glasses for photonics: Fundamentals, Engineering, and Applications**. New Jersey : John Wiley & Sons, 2016.
- ARCHER, P.I; SANTANGELO, S.A.; GAMELIN, D.R. Direct Observation of sp-d exchange interactions in colloidal Mn^{2+} - and Co^{2+} -doped CdSe quantum dots. **Nano Lett.**, v. 7, n. 4, p. 1037-1043, 2007.
- ASHCROFT, N. W. and Mermin, N. D.; **Solid State Physics**, Thonson, 1976.
- ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry**: 5. ed. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- BANIK, A.; GHOSH, T.; ARORA, R.; MDUTTA, M.; PANDEY, J.; ACHARYA, S.; A. SONI, U.V. Waghmarebd, K. Biswas, Engineering ferroelectric instability to achieve ultralow thermal conductivity and high thermoelectric performance in $\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$. **Energy Environ Sci.**, v. 12, n. 2, p.589-595, 2019.
- BATISTA, E.A.; SILVA, A.C.A.; LIMA, T.K; GUIMARAES, E.V; SILVA, R.S; DANTAS, N.O. Effect of the location of Mn^{2+} ions in the optical and magnetic properties of ZnO nanocrystals. **J. Alloys Compd.**, v. 850, n. 1, p.156611, 2021.
- BEAULAC, R.; ARCHER, P.I.; GAMELIN, D.R. Luminescence in colloidal Mn^{2+} -doped semiconductor nanocrystals. **J. Solid State Chem.**, v. 181, n. 7, p.1582-1589, 2008.
- BRUS, L. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. **The Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 9, p. 4403, 1984.
- BUMBRAH, G. S.; SHARMA, R. M. Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, v. 6, n. 3, p. 209-215, 2016.
- CALVO, R.; ABUD, J. E.; SARTORIS, R. P.; SANTANA, R. C. Collapse of the EPR fine structure of a one-dimensional array of weakly interacting binuclear units: A dimensional quantum phase transition. **Phys. Rev. B.**, v. 84, n. 10, p. 104433, 2011.
- CARTER, C. B.; WILLIAMS, D. B. **Transmission electron microscopy: a textbook for materials science**. Parte 4. Springer, 2009.

CIECHAN, A.; BOGUSŁAWSKI, P. Theory of the sp–d coupling of transition metal impurities with free carriers in ZnO. **Sci. Rep.**, v. 11, n. 1, p. 3848, 2021.

CHAMBERLAIN, M. P.; TRALLERO-GINER, C.; CARDONA, M. Theory of one-phonon Raman scattering in semiconductor microcrystallites. **Phys. Rev. B.**, v. 51, n. 3, p. 1680-1693, 1995.

CHAUHAN, S. M.; HIRPARA, A. B.; DESHPANDE, M. P. Growth and characterizations of tin telluride (SnTe) single crystals. **Euro. Phys. J. Plus.**, v. 135, n. 1, p. 47, 2020.

CGANDOMANI, Sara Khosravi; KHOSHNEVISAN, Bahram; YOUSEFI, Ramin. The effects of Sn: Te ratio on optical properties of SnTe NPs. **Journal of Luminescence**, v. 203, n. 23, p. 481-485, 2018.

CHEN, W. et al. Highly stable silica-wrapped Mn-doped CsPbCl₃ quantum dots for bright white light emitting devices. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 50, p. 43978–43986, 2018.

DANTAS, N.O.; FERNANDES, G.L.; BAFFA, O.; Gomez, J.A.; SILVA, A.C.A. Controlling densities of manganese ions and cadmium vacancies in Cd_{1-x}MnxTe ultrasmall quantum dots in a glass matrix: X -concentration and thermal annealing. **J. Phys. Chem. C**, v. 119, n. 32, p.17416-17420, 2015.

DANTAS, N.O.; SILVA, A.S.; NETO, E.S.F.; LOURENÇO, S.A. Thermal activated energy transfer between luminescent states of Mn²⁺-doped ZnTe nanoparticles embedded in a glass matrix. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 14, n. 10, p. 3520-3529, 2012.

DANTAS, N.O.; WAYTA, W.E.F.; SILVA, A.C.A.; CANO, N.F.; RODRIGUEZ, A.F.R.; OLIVEIRA, A.C.; GARG, V.K.; MORAIS, P.C. Magnetic and optical investigation of SiO₂.30Na₂O.1Al₂O₃(29 - x)B₂O₃.xFe₂O₃ glass matrix. **Solid State Sci.**, v. 14, n. 10, p. 1169–1174, 2012.

DANTAS, N. O.; SILVA, A. S.; SILVA, A.C.A.; NETO, E. S. F. Atomic and Magnetic Force Microscopy of Semiconductor and Semimagnetic Nanocrystals Grown in Colloidal Solutions and Glass Matrices. In: TANAKA, A., NAKAMURA, B. **Optical Imaging: Technology, Methods and Applications**. New York: Nova Science Publishers, 2012. cap. 3, p. 109–132. EATON, P.; WEST, P. **Atomic Force Microscopy**. New York: Oxford University Press, 2010.

DANTAS, N.O.; NETO, E.S.F.; SILVA, R.S.; JESUS, D.R.; PELEGRINI, F. Evidence of Cd_{1-x}MnxS Nanocrystal Growth in a Glass Matrix by the Fusion Method. **Appl. Phys. Lett.**, v. 93, n. 19, p. 193115-1–193115-3, 2008.

DZHAGAN, V.M.; VALAKH, M.Y.; KOLNY-OLESIK, J.; LOKTEVA, I.; ZAHN, D.R.T. Resonant Raman study of phonons in high-quality colloidal CdTe nanoparticles. **Appl. Phys. Lett.**, v. 94, n. 24, p. 243101, 2009.

EFROS, A.I.L.; EFROS, A. L. Interband absorption of light in a semiconductor sphere. **Sov. Phys. Semicond.**, v. 16, n. 19, p. 772-775, 1982.

EFTHIMIOPOULOS, I.; BUCHAN, C.; WANG, Y. Structural properties of Sb₂S₃ under pressure: evidence of an electronic topological transition, **Sci. Rep.**, v. 6, n.1, p. 24246, 2016.

FU, Liang. Topological crystalline insulators. **Physical review letters**, v. 106, n. 10, p. 106802, 2011.

FREITAS, D. V.; GONZÁLEZ-MOYA, J. R.; SOARES, T. A. S.; SILVA, R. R.; OLIVEIRA, D.M.; MANSUR, H. S.; MACHADO, G.; NAVARRO, M. Enhanced visible-light photoelectrochemical conversion on TiO₂ nanotubes with Bi₂S₃ quantum dots obtained by in situ electrochemical method. **ACS Appl. Energy Mater**, v. 1, n. 8, p. 3636–3645, 2018.

FREITAS NETO, Ernesto S. et al. Multiphonon Raman Scattering in Coupled Cd_{1-x}Mn_xS Nanoparticles: Magnetic Doping and Thermal Annealing. **The Journal of Physical Chemistry C.**, v. 117, n. 1, p. 657-662, 2013.

GARCÍA DE ARQUER, F. Pelayo et al. Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges. **Science**, v. 373, n. 6555, p. 8541, 2021.

GAO, Z.; SUN, C.; LIU, H.; SHI, S.; GENG, C.; WANG, L.; SU, S.; TIAN, K.; ZHANG, .; BI, W. White light-emitting diodes based on carbon dots and Mn-doped CsPb_xMn_{1-x}Cl₃ nanocrystals. **Nanotechnology**, v. 30, n. 24, p.245201, 2019.

GAPONENKO, S.V.; DEMIR, H.V. **Applied Nanophotonics**. Cambridge: Cambridge University Press, 2019.

GUERETTE, M.; ACKERSON, M.; THOMAS, J. et al. Structure and Properties of Silica Glass Densified in Cold Compression and Hot Compression. **Sci Rep**, v. 5, p. 15343, 2015.

GUIMARAES, E.V.; MIKHAIL, H.D.; SILVA, A.C.A.; DANTAS, N.O.; SILVA, R.S. Investigations of structural and optical properties of Bi_{2-x}Cr_xS₃ nanocrystals embedded in host glass. **Mater. Lett.**, v. 265, n. 6, p. 127430, 2020.

GUPTA, Akanksha et al. Nano-structured dilute magnetic semiconductors for efficient spintronics at room temperature. **Magnetochemistry**, v. 6, n. 1, p. 15, 2020.

GUIMARAES, E.V.; VASCONCELOS, C.A.A.; R.S. Silva, N.F. Cano, N.O. Dantas, Evidence of formation of diluted magnetic semiconductor Sn_{1-x}Mn_xTe quantum dots in glass matrix. **Physica B**, v. 666, p. 415089, 2023.

GUIMARAES, E.V.; SILVA, A.S.; AZEVEDO, G.A.; DANTAS, N.O.; SILVA, R.S. Internal energy transfer from nanocrystals to Co²⁺ ions at Bi₂S₃ tetrahedral sites embedded in host glass. **J.Lumin.**, v. 255, p.119517, 2023.

GRAHN, H.T. **Introduction to Semiconductor Physics**. New York, World Scientific Publishing, 1999.

GRIFFITHS, D. J. **Introduction to Quantum Mechanics**, Prentice Hall, 2004. HAYNES, W. M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**: 92 ed. New York: CRC Press, 2011.

GFROERER, T. H. Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, 2000.

HAGUENAU, F. et al.; Keys Events of the history of electron microscopy; **Microscopy and Microanalysis**, v. 9, n. 2, p. 96-138, 2003.

HAN, D. et al. Influence of defects and dopants on the photovoltaic performance of Bi_2S_3 : first-principles insights. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 12, p. 6200-6210, 2017.

HAN, J. et al. Solution-Processed Sb_2S_3 Planar Thin Film Solar Cells with a Conversion Efficiency of 6.9% at an Open Circuit Voltage of 0.7V Achieved via Surface Passivation by a SbCl_3 Interface Layer. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, p. 4970-4979, 2020.

HODOROABA, V. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) Pages 397-417. In: HODOROABA, V.; UNGER, W. E. S.; SHARD, A. G. **Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles**. Amsterdam: Elsevier, 2019. cap. 4.4, p. 397-417.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**: 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HOUSECROFT, C. E. **Química Inorgânica**: volume 2. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

IBAÑEZ, J.; TRESSERRAS, J. A. S.; POPESCU, C.; LOPEZ-VIDRIER, J.; BETANZOS, J. J. E.; CUENCA-GOTOR, V. P.; GOMIS, O.; MANJÓN, F. J.; HERNANDEZ, P. R.; MUNOZ, A. Structural, Vibrational, and Electronic Study of Sb_2S_3 at High Pressure. **J. Phys. Chem. C**, v. 120, n. 9, p. 10547-10558, 2016.

JAIN, M. K. **Diluted Magnetic Semiconductors**: 1 ed. Singapore: World Scientific Pub. Co., 1991.

JANOSEVIC, V.; MITRIC, M.; SAVIC, J.; VALIDZIC, L.I. Structural, Optical, and Electrical Properties of Applied Amorphized and Polycrystalline Sb_2S_3 Thin Films, **Metall. Mater. Trans. A**, v. 47, n. 4, p.1460–1468, 2016.

KALANGESTANI, F.C.; GHODSI, F.E.; BAZHAN, Z. Investigating the effect of Zn doping on physical properties of nanostructured Sb_2S_3 thin films by dip-coating technique, **Appl. Phys. A**, v. 126, n. 7, p. 548, 2020.

KANNAUJIYA, R.M.; CHAKI, S.H.; KHAMANI, A.J.; HIRPARA, A.B.; PAREKH, Z.R.; GIRI, R.K.R.; S. PATEL, M.P. Effect of Sb doping on CVT grown SnTe single crystals electrical and thermal properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 33, n. 26, p. 20823-20836, 2022.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**: 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

KOC, H.; OZISIK, H.; DELIGÖZ, E.; MAMEDOV, A. M.; OZBAY, E. Mechanical, electronic, and optical properties of Bi_2S_3 and Bi_2Se_3 compounds: first principle investigations. **Journal of Molecular Modeling**, v. 20, n. 4, p. 2180, 2014.

KONDROTAS, R.; CHEN, C.; TANG, J. Sb₂S₃ solar cells. **Joule**, v. 2, n. 5, p. 857-878, 2018.

KOSSUT, J.; GAJ, J.A. **Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors**. Berlin: Springer, 2010.

KUMAR, P.S.; PAVITHRA, K.G.; NAUSHAD, M. Characterization techniques for nanomaterials. In: SABU T.; SAKHO, E. H. M.; KALARIKKAL, N.; OLUWAFEMI, S. O.; WU, J. **Nanomaterials for Solar Cell Applications**. Amsterdam: Elsevier, 201. cap. 4, p. 97-124.

LIU, W.; ZHANG, H.; SHI, J.A. et al. A room-temperature magnetic semiconductor from a ferromagnetic metallic glass. **Nat Commun.**, v. 7, n. 1, p. 13497, 2016.

LOURENÇO, S. A.; DANTAS, N. O.; SILVA, R. S. Growth kinetics on the optical properties of the Pb_{1-x}Mn_xSe nanocrystals embedded in a glass matrix: thermal annealing and Mn²⁺ concentration. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 14, n. 41, p. 11040, 2012.

LOURENÇO, S.A.; SILVA, R.S.; ANDRADE, A.A.; DANTAS, N.O. Interdot carrier transfer in semimagnetic Pb_{1-x}Mn_xSe nanocrystals embedded in oxide glass. **J. Lumin.**, v.130, n. 11, p.2118–2122, 2010.

LOURENÇO, S.A.; SILVA, R.S.; DANTAS, N.O. Tunable dual emission in visible and near-infrared spectra using Co-doped PbSe nanocrystals embedded in a chalcogenide glass matrix. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 18, n. 32, p. 23036–23043, 2016.

LOURENÇO, S. A.; SILVA, R. S.; SILVA, A.C.A.; DANTAS, N.O. Structural and optical properties of Co²⁺ doped PbSe nanocrystals in chalcogeneide glass matrix. **J. Phys. Chem. C.**, v. 119, n. 23, p. 13277-13282, 2015.

MA, Zheng et al. Enhancement of thermoelectric properties in Pd–In Co-doped SnTe and its phase transition behavior. **ACS applied materials & interfaces**, v. 11, n. 37, p. 33792-33802, 2019.

MARFUNIN, A.S. **Physics of Minerals and inorganic materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1979.

MAVLONOV, A. et al. A review of Sb₂Se₃ photovoltaic absorber materials and thin-film solar cells. **Solar Energy.**, v. 201, n. 2, p. 227-246, 2020.

MOORE, D. M.; REYNOLDS, Jr. R. C. **X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**: 2 ed. New York: Oxford University Press, 1997.

MOORE, Joel E. The birth of topological insulators. **Nature**, v. 464, n. 7286, p. 194-198, 2010.

NETO, E.S.F; SILVA, S.W.; MORAIS, P.C.; DANTAS, N.O. Multiphonon Raman Scattering in Coupled Cd_{1-x}Mn_xS Nanoparticles: Magnetic Doping and Thermal Annealing. **J. Phys. Chem. C.**, v. 117, n. 1, p. 657-662, 2013.

NETO, E. S.F; DANTAS, N. O.; LOURENÇO, A. S. Carrier dynamics in the luminescent states of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ nanoparticles: effects of temperature and x-concentration. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.14, n. 4, p.1493-1501, 2012.

NETO, E. S.F; SILVA, A. C. A.; SILVA, S. W.; MORAIS, P. C.; GÓMEZ, J. A.; BAFFA, O.; DANTAS, N.O. Raman spectroscopy of very small $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ quantum dots grown by a novel protocol: direct observation of acoustic-optical phonon coupling. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 44, n. 7, p. 1022, 2013.

MISHRA, R. K.; VEDESHWAR, A. G.; TANDON, R. P. Sb_2S_3 quantum dots: diffusion-controlled growth and characterization. **Phys. Status Solidi RRL.**, v. 7, n. 11, p. 975–979, 2013.

MUCKEL, F. et al. sp–d Exchange interactions in wave function engineered colloidal CdSe/Mn hetero-nanoplatelets. **Nano Letters.**, v. 18, n. 3, p. 2047–2053, 2018.

NETO, E. S. F.; SILVA, V.; MORAIS, P. C.; DANTAS, N. O. Multiphonon Raman scattering in coupled $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ nanoparticles: magnetic doping and thermal annealing. **J. Phys. Chem. C.**, v. 117, n. 1, p. 657–662, 2013.

OHNO, H. Making Nonmagnetic Semiconductors Magnetic. **Science**, v. 281, p. 951 ,1998.

OKAZAKI, A.K. **Investigação das Propriedades de Magnetotransporte no Isolante Topológico Cristalino Telureto de Chumbo e Estanho**. Tese, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos-SP, 2019.

OKAMOTO, K. **Fundamentals of Optical Waveguides**: 2 ed. San Diego: ACADEMIC Press INC, 2005.

PAL, S. et al. Pressure-induced phase transitions in the topological crystalline insulator SnTe and its comparison with semiconducting SnSe : Raman and first-principles studies. **Phys. Rev. B.**, v. 101, n. 15, p. 1552, 2020.

PANMAND, R. P. et al. Novel and stable $\text{Mn}^{2+}\text{Bi}_2\text{S}_3$ quantum dots–glass system with giant magneto optical Faraday rotations. **J. Mat. Chem. C.**, v. 1, n. 10, p. 1203–1210, 2013.

PAVANI, R.; SILVA, A.S.; GUIMARAES, E.V.; MIKHAIL, H.D.; CANO, N.F; SILVA, R.S. Raman spectroscopy investigation of vibrational mode of $\text{Sb}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ nanocrystals in host glass. **Chem. Phys. Lett.**, v. 805, p.139937, 2022.

PENG, Y.; CHEN, J.; LI, X.; ZHONG, J.; HUANG, H.; CHEN, D. Tuning Mn^{2+} luminescence in oxyfluoride glasses via Sc^{3+} doping. **J. Alloys Compd.**, v. 805, p. 483-488, 2019.

RASTRELLO, L. R. et al. Effect of thermal annealing and sp-d exchange interaction in the optical properties of Mn^{2+} -doped PbS nanocrystals embedded in a glass matrix. **J. Lumin.**, v. 222, p. 117144, 2020.

RATH, A.K.; BHAUMIK, S.; PAL, A.J. Mn-doped nanocrystals in light-emitting diodes: energy-transfer to obtain electroluminescence from quantum dots. **Appl. Phys. Lett.**, v. 97, n. 11, p. 113502, 2010.

RODRIGUES, A. M.; SILVA, L. D.; ZHANG, R.; SOARES, V. O. Structural effects on glass stability and crystallization. **Cryst EngComm**, v. 20, n.16, p. 2278-2283, 2018.

ROESSLER, M. M.; SALVADORI, E. Principles and applications of EPR spectroscopy in the chemical sciences. **Chem. Soc. Rev.**, v. 47, n. 8, p. 2534-2553, 2018.

SARSWAT, Prashant K. et al. Phosphorus-doped SnTe-type needle-like crystals: Band structure modifications and electronic properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 33, p. 18263-18273, 2017.

SERQUEIRA, E. O.; DANTAS, N. O.; ANJOS, V.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; BELL, M. J. V. Optical spectroscopy of Nd^{3+} ions in a nanostructured glass matrix. **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 7, p. 1401–1406, 2011.9.

SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. **Computational Materials Science**, v. 49, n. 2, p. 299–312, 2010.

SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**: 2.ed. New York: Royal Society of Chemistry, 2005.

SILVA, A.C.A. **Pontos Quânticos Semicondutores Sintetizados via Soluções Coloidais Aquosas: Estudos e Aplicações Nanobiotecnológicas**, 2014. Tese (Doutorado em Física)-Universidade federal de uberlândia, 2014.

SILVA, A. C. A.; FREITAS NETO, E. S.; DA SILVA, S. W.; MORAIS, P. C.; DANTAS, N. O. Modified Phonon Confinement Model and its Application to CdSe/CdS Core-Shell Magic-Sized Quantum Dots Synthesized in Aqueous Solution by a New Route. **J. Phys. Chem. C**, v. 117, n. 4, p. 1904-1914, 2013.

SILVA, A. S. et al. Effect of Co co-doping on the optical properties of ZnTe nanocrystals. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 19, n. 2, p. 1158-1166, 2017.

SILVA, A.S.; GUIMARAES, E.V.; CANO, N.F.; SILVA, R.S. Study of vibrational properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ nanocrystals in host glass: Effect of xMn-concentration. **J. Raman Spectrosc**, v. 1, p.1-9, 2021.

SILVA, Alessandra S. et al. Effect of Co co-doping on the optical properties of ZnTe: Mn nanocrystals. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 19, n. 2, p. 1158-1166, 2017.

SILVA, R.S.; BAFFA, O.; CHEN, F.; LOURENCO, S.A.; DANTAS, N.O. Luminescence in semimagnetic $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ quantum dots grown in a glass host: Radiative and nonradiative emission processes. **Chem. Phys. Lett.**, v. 567, p. 23–26, 2013.

SILVA, R.S.; GUIMARAES, E.V.; CANO, N.F.; ROSA, R.H.; MIKHAIL, H.D.; SILVA, A.C.A.; DANTAS, N.O. Raman and EPR Characterization of Diluted Magnetic Semiconductor $\text{Sb}_{2-x}\text{Mn}_x\text{S}_3$ Nanocrystals Grown in a Glass Matrix. **J. Phys. Chem.C**, v. 123, n. 9, p. 5680–5685, 2019.

SILVA, R. S.; GUIMARAES, E. V.; MELO, R. E. S.; SILVA, A. S.; SILVA, A. C. A.; DANTAS, N. O.; LOURENÇO, S. A. Investigation of structural and optical properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ nanocrystals embedded in chalcogenide glass. **Materials Chemistry and Physics.**, v. 269, p. 124766, 2021.

SILVA, R.S.; NETO, E.S.F.; DANTAS, N. O. Optical, Magnetic, and Structural Properties of Semiconductor and Semimagnetic Nanocrystals. In: NERALLA, SUDHEER. **Nanocrystals - Synthesis, Characterization and Applications**. 26 ed. Croácia: InTech, 2012. cap. 4, p. 61-80.

SILVA, R.S.; MIKHAIL, D.H.; GUIMARAES, E.V.; GONÇALVES, E.R.; CANO, N.F.; DANTAS, N.O. Synthesis and study of Fe-doped Bi_2S_3 semimagnetic nanocrystals embedded in a glass matrix. **Molecules**, v. 22, n.7, p. 1142, 2017.

SILVA, R.S.; GUALDI, A.J.; ZABOTTO, F.L.; CANO, N.F.; SILVA, A.C.A.; DANTAS, N.O. Weak ferromagnetism in Mn^{2+} doped Bi_2Te_3 nanocrystals grown in glass matrix. **J. Alloys Compd.**, v. 708, p. 619–622, 2017.

SILVA, R.S.; SILVA, J.T.T; ROCHA, V.R.; CANO, N.F.; SILVA, A.C.A.; DANTAS, N.O. Synthesis Process Controlled of Semimagnetic $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{S}_3$ Nanocrystals in a Host Glass Matrix. **J. Phys. Chem. C.**, v. 118, n. 32, p. 18730–18735, 2014.

SILVA, R. S.; MIKHAIL, H. D.; PAVANI, R.; CANO, N. F.; SILVA, A. C. A.; DANTAS, N. O. Synthesis of diluted magnetic semiconductor $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$ nanocrystals in a host glass matrix. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 648, p. 778-782, 2015.

SIRDESHMUKH, D. B.; SIRDESHMUKH, L.; SUBHADRA K. G.; SUNANDANA, C. S. **Electrical, Electronic and Magnetic Properties of Solids**. New York: Springer, 2014.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. **SOLID STATE CHEMISTRY, An Introduction**: 4. ed. New York: Taylor & Francis Group, 2012.

SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman spectroscopy: a practical approach**. England, Chichester: John Wiley & Sons, 2005.

SOLÉ, J. G.; BAUSÁ, L. E.; JAQUE, D. **An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2005.

SORB, Y. A. et al. Pressure-induced electronic topological transition in Sb_2S_3 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 28, n. 1, p. 015602, 2016.

STEPHANOS, J. J.; ADDISON, A. W. **Electrons, Atoms, and Molecules in Inorganic Chemistry A Worked Examples Approach**, Academic Press, United Kingdom, 2017.

STOLL, S. **EPR Spectroscopy: Fundamentals and Methods**. Alemanha: Wiley Publishers, 2018.

TANWAR, P.; PANWAR, A.K.; SINGH, S.; SRIVATAVA, A.K. Microstructural and optical properties investigation of variable thickness of Tin Telluride thin films. **Thin Solid Films**, v. 693, p. 137708, 2019.

TARACHAND; SHARMA, V.; BHATT, R.; GANESAN, V.; OKRAM, G. S. A catalyst-free new polyol method synthesized hot-pressed Cu doped Bi₂S₃ nanorods and their thermoelectric properties. **Nano Research.**, v. 9, n. 11, p. 3291-3304, 2016.

TUMELERO, M.; FACCIO, R.; PASA, A.A. Unraveling the Native Conduction of Trichalcogenides and Its Ideal Band Alignment for New Photovoltaic Interfaces. **J. Phys. Chem. C.**, v. 120, n.3, p. 1390–1399, 2016.

VALIDZIC, I.L.; MITRIC, M.; ABAZOVIC, N.D.; JOKIC, B.M.; MILOSEVIC, A.S.; POPOVIC, Z.S.; VUKAJLOVIC, F.R. Structural analysis, electronic and optical properties of the synthesized Sb₂S₃ nanowires with small band gap. *Semicond. Sci. Technol.*, v. 29, n. 3, p. 035007, 2014.

VARSHNEYA, A.K. **Fundamentals of inorganic glasses**. San Diego: Academic Press, 1994.

WANG, Q.; CHEN, Z.; WANG, J.; XU, Y.; WEI, Y.; WEI, Y.; QIU, I.; LU, H.; DINGB, Y.; ZHU, J. Sb₂S₃ solar cells: functional layer preparation and device performance. **Inorg. Chem. Front.**, v. 6, n. 23, p. 3381-3397, 2019.

WANG, J. B.; HUANG, G. J.; ZHONG, X. L.; SUN, L. Z.; ZHOU, Y. C. Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles. **Appl. Phys. Lett.**, v. 88, n. 25, p. 252502-1 - 252502-3, 2006.

WANG, Y.; MA, Y.; LIU, G.; WANG, J.; LI, Y.; LI, Q.; ZHANG, J.; MA, Y.; ZOU, G. Experimental Observation of the High Pressure Induced Substitutional Solid Solution and Phase Transformation in Sb₂S₃. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 14795-1 – 14795-8, 2018.

WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**: 2 ed. Chichester: John Wiley, 2014.

XUE, X.; JI, W.; MAO, Z.; MAO, H.; WANG, Y.; WANG, X.; RUAN, W.; ZHAO, B.; LOMBARDI, J. R. Raman Investigation of Nanosized TiO₂: Effect of Crystallite Size and Quantum Confinement. **J. Phys. Chem. C.**, v. 116, n. 15, p. 8792-8797, 2012.

YANG, R. X.; BUTLER, K. T.; WALSH, A. Assessment of Hybrid Organic-Inorganic Antimony Sulfides for Earth-Abundant Photovoltaic Applications. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 6, n. 24, P. 5009-5014, 2015.

YU, P.Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties**: 4. Ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.

ZATRYB, G.; MISIEWICZ, J.; WILSON, P.R. J.; WOJCIK, J.; MASCHER, P.; PODHORODECKI, A. Stress transition from compressive to tensile for silicon nanocrystals embedded in amorphous silica matrix. **Thin Solid Films**, v. 571, n. 28, p. 18-22, 2014.

ZHAO, Y.; CHUA, K. T. E.; GAN, C. K.; ZHANG, J.; PENG, B.; PENG, Z.; XIONG, Q. Phonons in Bi₂S₃ nanostructures: Raman scattering and first-principles studies. **Phys. Rev. B.**, v. 84, n. 20, p. 205330, 2011.

ZHAO, X.; ZHANG, X.; WANG, T.; XIA, C.; WE, S. Tailoring the electronic structure of Mn-doped SnTe via strain. **J. Mater. Scien.**, v. 53, n. 23, p. 15995-16000, 2018.

ZHAO, R.; YANG, X.; SHI, H.; DU, M. H. Intrinsic and complex defect engineering of quasi-one-dimensional ribbons Sb₂S₃ for photovoltaics performance. **Phys. Rev. Mater.**, v. 5, n. 5, p. 054605, 2021.

ZHOU, H.; HOFMANN, D. M.; ALVES, H. R.; MEYER, B. K. Correlation of Mn local structure and photoluminescence from CdS:Mn nanoparticles. **J. Appl. Phys.**, v. 99, n. 10, p. 103502, 2006.

ZUMETA-DUBÉ, I.; ORTIZ-QUINONEZ, J. L.; DÍAZ, D.; TRALLERO-GINER, C.; RUIZ-RUIZ, V. F. First Order Raman Scattering in Bulk Bi₂S₃ and Quantum Dots: Reconsidering Controversial Interpretations. **J. Phys. Chem. C.**, v. 118, n. 51, p. 30244-30252, 2014.

Ž. Živković, N. Štrbac, D. Živković, D. Grujičić, B. Boyanov, Kinetics and mechanism of Sb₂S₃ oxidation process. **Thermochim.**, v. 383, n. 1, p. 137-143, 2002.

APÊNDICE

LISTA DE ARTIGOS PUBLICADOS DESTA TESE DE DOUTORADO



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Physica B: Condensed Matter

journal homepage: www.elsevier.com/locate/physb

Éder V. Guimarães^a, Carlos A.A. Vasconcelos^a, Ricardo S. Silva^{b,*}, Nilo F. Cano^c,
Noelio O. Dantas^a

^a Laboratório de Novos Materiais Nanoestruturados e Funcionais, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970, Maceió, Alagoas, Brazil

^b Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação (ICENE), Departamento de Física, Universidade Federal Do Triângulo Mineiro, 38025-180, Uberaba, Minas Gerais, Brazil

^c Instituto Do Mar, Universidade Federal de São Paulo, Rua Doutor Carvalho de Mendonça, 144, 11070-100, Santos, SP, Brazil



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphys



Investigation the optical and structural properties of Mn-doped Sb₂S₃ nanocrystals embedded in host glass

C.A.A. Vasconcelos^a, E.V. Guimarães^{a,*}, R.S. Silva^{b,*}, N.F. Cano^c, N.O. Dantas^a

^a Laboratório de Novos Materiais Nanoestruturados e Funcionais (LNMNF), Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-900, Maceió, Brazil

^b Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação (ICENE), Departamento de Física, Universidade Federal Do Triângulo Mineiro, 38025-180, Uberaba, Minas Gerais, Brazil

^c Instituto Do Mar, Universidade Federal de São Paulo, 11070-100, Santos, São Paulo, Brazil