



Influência do confinamento quântico em semicondutores

Palavras-chave: Pontos quânticos, Confinamento Quântico, Semicondutores

Matheus Novello¹, Prof. Dr. Lázaro Aurélio Padilha Júnior¹

¹Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP

1 Introdução

Em 1981, Alexander Efros [1] propôs a primeira descrição teórica para a absorção de luz por nanoesferas semicondutoras. Neste trabalho, destacou-se que o confinamento espacial altera significativamente a estrutura eletrônica desses materiais, abrindo a possibilidade de controle do espectro de absorção e emissão de luz com o tamanho. Nos anos seguintes, com o desenvolvimento e aprimoramento das técnicas de síntese, essa e outras propriedades especiais aos pontos quânticos revelaram-se valiosas em diversas aplicações, como no meio ativo de Lasers, LEDs (*Light emitting diodes*) e imagens médicas.

Qualitativamente, diz-se que os efeitos de confinamento quântico começam a ser relevantes quando as dimensões do material se tornam comparáveis ao seu raio de Bohr, que é a distância natural entre o par elétron-buraco. A depender do formato do material, esse confinamento pode ser unidimensional (poços quânticos), bidimensional (fios quânticos) ou tridimensional (pontos quânticos). Neste último caso, a densidade de estados se torna um conjunto discreto de picos, o que sugere que o espectro de absorção dos pontos quânticos (QDs) se assemelha ao de um átomo.

Muitas propriedades desses materiais, como a regulação do gap de energia com o tamanho e a discretização dos níveis de energia, por meio da aproximação de massa efetiva, podem ser compreendidas tomando como base um modelo de "partícula em uma esfera". Neste projeto, foi explorada a influência do confinamento quântico em pontos quânticos semicondutores a partir do estudo de sua estrutura eletrônica, absorção e emissão de luz, assim como o tempo de vida radiativo dos estados excitados.

2 Metodologia

O projeto teve início com um estudo introdutório de mecânica quântica, seguido por sua aplicação na determinação da estrutura eletrônica de pontos quânticos semicondutores utilizando a aproximação de massa efetiva e considerando o regime de confinamento forte (o raio do ponto quântico é menor que o raio de Bohr do éxciton e dos portadores). Para a análise dos modelos mais complexos, foram criados programas em *Python*, tanto para a resolução numérica das equações quanto para a criação de gráficos. Os resultados teóricos obtidos foram comparados com medidas experimentais realizadas pelo grupo de pesquisa do laboratório de espectroscopia ultrarrápida (IFGW-Unicamp).

3 Resultados e Discussões

Em um semicondutor do tipo *Bulk*, as funções de onda de portadores de carga podem ser descritas pelo teorema de Bloch, que afirma que os autoestados em um potencial periódico são dados pelo produto de uma onda plana com uma função de Bloch u_{nk} . Por meio da aproximação de massa efetiva, atribuem-se os efeitos dessa variação periódica do potencial à massa, de forma que as energias dos elétrons (e) e buracos (h) podem ser descritas como a do elétron em um potencial constante:

$$E_e = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}, \quad E_h = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}, \quad (1)$$

Ao considerar um semicondutor esférico com dimensões comparáveis ao raio de Bohr, a equação usual do teorema de Bloch já não pode ser utilizada, pois as fronteiras físicas do material exigem que a função de onda decaia na região externa. Assim, incorpora-se o efeito do confinamento quântico tomando uma combinação linear de ondas planas:

$$\psi(\mathbf{r}) = u_{n0}(\mathbf{r}) \sum_k C_{nk} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})} = u_{n0}(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Para modelos de massa efetiva, considera-se a função u como constante com $k = 0$. Essa aproximação é denominada *aproximação envelope*. A função envelope f é encontrada resolvendo a Equação de Schrödinger Independente do Tempo, aplicando as condições de contorno impostas pela geometria do nanocristal. Em um ponto quântico esférico de um único material (chamado de "core", ou núcleo), o elétron e o buraco podem ser modelados pelo potencial de uma "partícula em uma esfera" ($V(r) = \infty$ para $r > a$ e $V(r) = 0$ para $r < a$, sendo a o raio do nanocristal). Nesse caso, a Equação de Schrödinger na região interior se reduz a uma equação de Bessel e pode-se determinar as funções envelope normalizadas:

$$f_{e,h} = \sqrt{\frac{2}{a^3}} \frac{j_l(kr)}{j_{l+1}(ka)} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3)$$

em que j_l é a função esférica de Bessel de primeiro tipo, Y_l^m são os harmônicos esféricos e $k = \sqrt{2m^*E}/\hbar$. A função de onda na região externa deve ser nula, pois o potencial tende ao infinito. Ao exigir a continuidade de f , obtêm-se condição de contorno $ka = \beta_{n,l}$, sendo $\beta_{n,l}$ o n -ésimo zero de j_l , e reescrevem-se as energias dos elétrons e buracos (Eq. 1) como:

$$E_e = E_g + \frac{\hbar^2 \beta_{n,l}^2}{2m_e^* a^2}, \quad E_h = -\frac{\hbar^2 \beta_{n,l}^2}{2m_h^* a^2}. \quad (4)$$

Desse modelo simplificado, podem-se desprender dois resultados: primeiramente, para um mesmo material, os níveis de energia dependem exclusivamente do tamanho a . Como as frequências de emissão estão relacionadas às transições entre diferentes níveis energéticos, elas podem ser controladas simplesmente alterando o tamanho da amostra. Outra consequência importante do confinamento quântico observada é a discretização dos níveis energéticos, que são indexados pelos números quânticos n e l .

A figura 1a mostra a dependência radial dos valores de energia esperados para o modelo de confinamento infinito (4) e uma versão mais realista estudada que considera um potencial de confinamento finito V_0 . Na figura 1b, são comparados os valores teóricos e experimentais para os comprimentos de onda de absorção correspondentes à primeira transição ($1S_h 1S_e$) em um QD de CdSe. Observa-se que, em geral, o modelo de massa efetiva tende a superestimar o valor das energias, pois despreza a contribuição de muitos efeitos como o acoplamento spin-órbita, a não parabolicidade de bandas e a interação elétron-buraco. Ainda assim, foram previstas corretamente as regiões espectrais dos picos de absorção e sua tendência de deslocamento.

O avanço na síntese de pontos quânticos tem possibilitado diversas modificações na arquitetura dessas estruturas. Uma das abordagens mais comuns é o crescimento de uma casca externa de outro semicondutor,

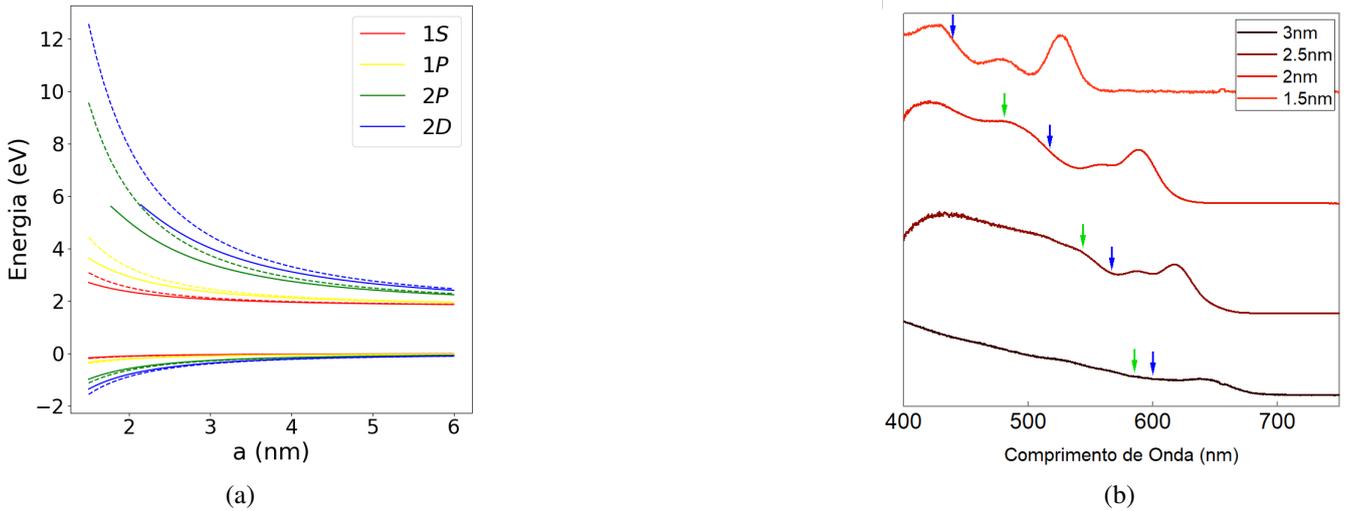


Figura 1: (a) Dependência das energias de estado dos elétrons e buracos com o raio de um ponto quântico de CdSe. As linhas sólidas representam o modelo de confinamento finito e as pontilhadas o infinito. (b) Comparação das previsões dos comprimentos de onda da primeira transição com os espectros de absorção experimentais. As setas representam as posições dos picos esperados para os modelos de confinamento infinito (verde) e finito (azul).

formando um sistema núcleo/casca. Esse tipo de ponto quântico é particularmente interessante devido às suas maiores eficiências quânticas de emissão de luz [3].

É possível classificar os sistemas núcleo/casca de acordo com o alinhamento relativo das bandas de valência e condução. Em QDs tipo-I, as energias das bandas de condução (valência) são maiores (menores) na casca do que no núcleo, enquanto em estruturas do tipo-II, observa-se a situação oposta. Pode-se aproximar um sistema núcleo/casca como uma sobreposição de dois poços esféricos infinitos, de forma que a diferença de energia V_0 entre as bandas no núcleo e na casca é dada pela diferença entre os primeiros níveis de energia. Um resultado importante dessa descrição é que, mudando as dimensões do material — por exemplo, aumentando a espessura da casca — é possível passar de um sistema tipo-I para um sistema tipo-II.

Para obter-se as funções de onda dos elétrons e buracos, foi resolvida a equação de Schrödinger considerando um potencial em degraus ($V(r) = 0$, se $r < a$, V_0 se $a < r < a + L$, ∞ , se $r > a + L$, onde L é a espessura da casca). Nas regiões em que os portadores de carga têm energia menor que o potencial ($E < V$), eles são descritos por funções esféricas de Bessel modificadas (i_l e k_l). Quando $E > V$, seu comportamento é dado pelas funções esféricas de Bessel (j_l e n_l).

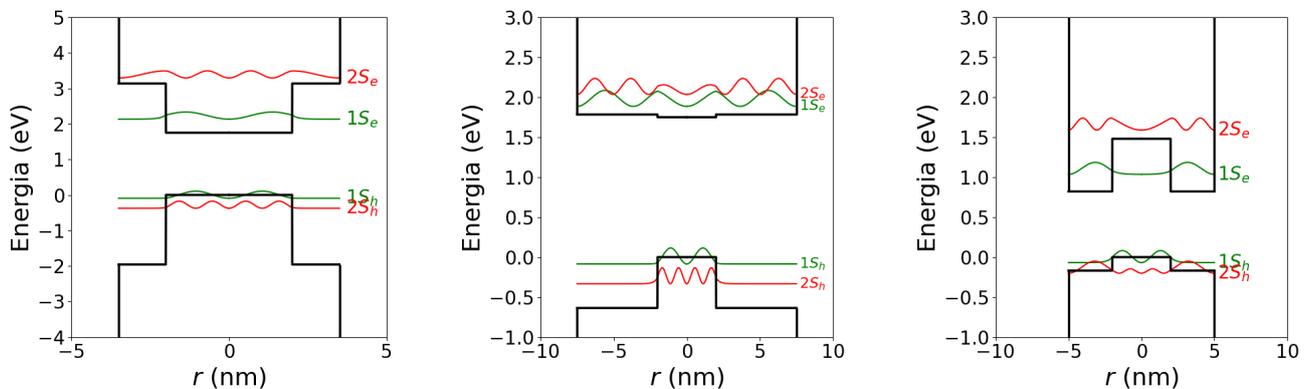


Figura 2: Cálculo dos níveis de energia 1S e 2S de elétrons em buracos em sistemas núcleo/casca. As estruturas consideradas foram, da esquerda para a direita: CdSe/ZnS 2nm/1nm (Tipo-I), CdSe/CdS 2nm/5.5nm (Quase Tipo-II) e CdTe/CdSe 2nm/3nm (Tipo-II). As curvas nos níveis de energia representam a função densidade probabilidade radial $R(r)^2 r^2$.

A figura 2 mostra as soluções obtidas computacionalmente para os primeiros níveis energéticos em exemplos clássicos dessas heteroestruturas. Para o CdSe/CdS, a barreira na banda de condução é mínima, o que dá origem a uma outra estrutura denominada quase tipo-II. Das soluções obtidas, observa-se que, em estruturas tipo-I, os elétrons e buracos tendem a ficar na mesma região (núcleo ou casca), enquanto nas tipo-II eles ficam espacialmente separados.

A taxa de transição W_{if} entre um estado inicial ψ_i e um final ψ_f em um ponto quântico é proporcional ao elemento de matriz [3, 4]:

$$W_{if} \propto |\langle \psi_f | \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \psi_i \rangle|^2 \quad (5)$$

em que $\hat{\mathbf{p}}$ é o operador momento e $\hat{\mathbf{e}}$ é o vetor de polarização da luz. Considerando a Eq. 2, o elemento de matriz dessa equação é reescrito como:

$$\langle u_f f_f | \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{p}} | u_i f_i \rangle = \langle f_f | f_i \rangle \langle u_f | \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{p}} | u_i \rangle + \langle u_f | u_i \rangle \langle f_f | \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{p}} | f_i \rangle \quad (6)$$

Nesta expressão, o primeiro termo da soma corresponde à transições interbanda e o segundo à transições intrabanda, lembrando que as funções u da banda de valência e condução são ortogonais, isto é, $\langle u_c | u_v \rangle = 0$. Para o modelo de confinamento infinito, as regras de transição interbanda são dadas por $\Delta n = \Delta l = 0$, de acordo com a ortogonalidade das funções de Bessel. Nos demais casos, a regra de seleção para n não se mantém, pois as autofunções deixam de ser necessariamente ortogonais. Sendo assim, as transições mais prováveis são as que possuem maior sobreposição das funções de onda radiais R , de acordo com $\langle f_f | f_i \rangle = \langle R_f(r) | R_i(r) \rangle \delta_{l_f, l_i}$.

O tempo de vida radiativo de um estado excitônico em um ponto quântico é escrito como $\tau = W_{eh}^{-1}$, onde W_{eh} é a taxa de recombinação entre os estados do elétron e do buraco. A análise da taxa de transição leva a dois fatores fundamentais no tempo de vida: a energia do primeiro estado excitado (que é inversamente proporcional ao tamanho) e a sobreposição das funções de onda (Eq. 6), que tende a diminuir em pontos quânticos menores, uma vez que os elétrons penetram mais na barreira de potencial. No entanto, a relação entre o tempo de vida radiativo e o raio do QD ainda é tema de debate na literatura, sem um consenso estabelecido [5].

Ainda assim, com base nos modelos de massa efetiva, identificaram-se tendências esperadas nos tempos de vida nas estruturas consideradas. Para um ponto quântico composto apenas pelo núcleo, espera-se que o tempo de vida seja proporcional ao tamanho. Em QDs núcleo/casca, ao se aproximar de uma configuração tipo-II, o tempo de vida do estado excitado deve aumentar consideravelmente, uma vez que o desalinhamento das bandas de condução e valência gera uma sobreposição menor das funções de onda (Figura 2).

A fim de avaliar as tendências nos tempos de vida, foram realizadas medidas experimentais de fluorescência resolvida no tempo, utilizando um sistema TSCPC (*Time Correlated Single Photon Counting*) em amostras de CdSe e CdSe/CdS (núcleo/casca quase tipo-II), apresentadas na figura 3. Esse arranjo experimental divide o pulso de um laser em duas partes, sendo que uma delas atinge a amostra do ponto quântico e a outra funciona como referência. O atraso relativo entre os pulsos é anotado em um histograma, que define o tempo de decaimento.

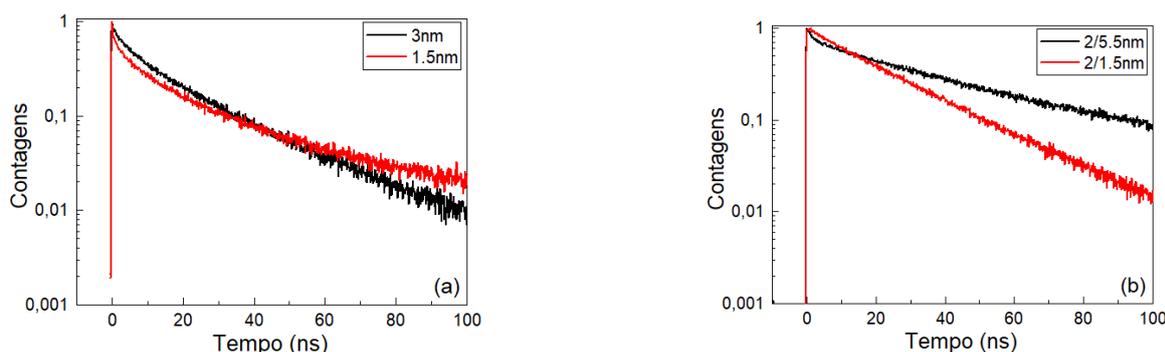


Figura 3: Medidas de fluorescência resolvidas no tempo para amostras de (a) CdSe e (b) Núcleo/casca de CdSe/CdS.

Na análise dos dados, observou-se que, para os pontos quânticos core/shell de CdSe/CdS, o decaimento para uma casca maior é consideravelmente mais lento. O ajuste de decaimento exponencial fornece tempos de vida de $\tau_1 \approx 23$ ns para a amostra 2.0/1.5 nm e $\tau_2 \approx 44$ ns para a de 2.0/5.5nm. Interpreta-se que isso se deve a uma menor sobreposição das funções de onda do elétron e do buraco em um sistema quase tipo-II. Na amostra de CdSe de 1.5nm, observou-se que o decaimento apresenta outras componentes temporais lentas além do decaimento exponencial previsto para a recombinação de um único éxciton, o que dificulta a análise direta do tempo de vida radiativo. Apesar disso, assumindo que as primeiras componentes são as de recombinação, é possível ver que o tempo de vida da amostra de 1.5 nm é menor. Para explicar o surgimento das componentes lentas, foram atribuídas duas hipóteses: a presença de estados de superfície gerados por defeitos da estrutura, que muda a dinâmica dos portadores (a passivação nunca é perfeita), e o acúmulo de carga, que pode ocorrer em amostras mais concentradas, gerando tríons (estrutura formada por três portadores de carga). Em medições à temperatura ambiente, espera-se que o tempo de vida do CdSe seja aproximadamente da ordem de 1 a 20 ns [6], indicando que a presença da casca de CdS, de fato, contribui para o aumento do tempo de recombinação. Ainda assim, para confirmar diretamente essa suposição, demonstra-se necessária a realização de medidas com mais tamanhos e configurações diferentes, como por exemplo sistemas núcleo/casca tipo-I (nos quais estados de superfície são reduzidos devido à passivação) ou mesmo mais amostras de CdSe.

4 Conclusão

A partir dos estudos teóricos com modelos de massa efetiva e simulações computacionais dos níveis de energia, previram-se tendências quanto ao espectro de absorção e o tempo de vida em pontos quânticos do tipo núcleo e núcleo/casca. Ao testar as previsões teóricas em medidas de tempo de vida, viu-se um desvio dos resultados esperados no surgimento de componentes temporais lentas de decaimento que não são previstas no modelo abordado. Assim, sugerem-se estudos com modelos teóricos mais completos e novas medidas experimentais, considerando melhores condições de agitação e uma gama maior de amostras.

Referências

- [1] A.L. Efros e A.L. Efros. **Interband absorption of light in a semiconductor sphere**. Sov. Semicond. 16, 772 (1982).
- [2] PADILHA JUNIOR, Lázaro Aurélio. **Estudo de fenômenos ópticos ultra-rápidos lineares e não-lineares em pontos quânticos semicondutores**. 2006. [225] f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, SP. Disponível em: 20.500.12733/1605421.
- [3] GERASIMOS KONSTANTATOS. **Colloidal quantum dot optoelectronics and photovoltaics**. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2013.
- [4] KLIMOV, V. I. **Nanocrystal Quantum Dots**. [s.l.] CRC Press, 2017.
- [5] CALIFANO, M.; FRANCESCHETTI, A.; ZUNGER, A. Lifetime and polarization of the radiative decay of excitons, biexcitons, and triions in CdSe nanocrystal quantum dots. **Physical Review B**, v. 75, n. 11, 1 mar. 2007.
- [6] DE MELLO DONEGÁ, C.; BODE, M.; MEIJERINK, A. Size and temperature dependence of exciton lifetimes in CdSe quantum dots. **Physical Review B**, v. 74, n. 8, 25 ago. 2006