

Simulação do Espectro de Absorção Óptica de um Ponto Quântico Esférico de CdTe/Cd_{1-x}Zn_xTe

Optical Absorption Simulation of a Spherical Quantum Dot of CdTe/Cd_{1-x}Zn_xTe

Silvio José Prado

Faculdade de Ciências Integradas do Pontal,
Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Uberlândia, MG

sprado@pontal.ufu.br

Resumo: Neste trabalho, estuda-se os efeitos da fração molar de Zn e do tamanho da heteroestrutura sobre as propriedades ópticas de um ponto quântico esférico de CdTe/Cd_{1-x}Zn_xTe, caroço/casca, usando o Hamiltoniano **k.p** 8×8 Kane-Weiler. A estrutura do ponto quântico pode ser modificada de tipo-I, com elétrons e buracos localizados no caroço, para tipo-II, com elétrons localizados no caroço e buracos localizados na casca, controlando a fração de Zn e o tamanho da estrutura. O espectro de absorção óptica interbanda apresenta um espectro de energia relativamente largo como consequência da transformação de tipo-I para tipo-II.

Palavras-chave: absorção óptica; caroço/casca; efeitos de tamanho; fração molar; ponto quântico.

Abstract: In this work, it is studied the effects of the molar fraction of Zn and of the heterostructure size on the optical properties of a quantum dot spherical CdTe/Cd_{1-x}Zn_xTe, core/shell, using the Hamiltonian 8×8 **k.p** Kane-Weiler. The structure of the quantum dot can be modified from type-I, with electrons and holes located in the core, to type-II, with electrons located in the core and holes located in the shell, by controlling the fraction of Zn and structure size. The interband optical absorption spectrum has a relatively broad energy spectrum due to the transforma-

Recebido em 31/01/2015 - Aceito em 08/07/2015.

RECEN 17(2) p. 225-234 jul/dez 2015 DOI: 10.5935/RECEN.2015.02.02

tion from the type-I to type-II.

Keywords: core/shell; molar fraction; optical-absorption; quantum dot; size effect.

1 Introdução

Nanoestruturas de CdTe/CdZnTe foram fabricados na forma de fios e pontos quânticos através da técnica *anodic oxidation etching* (gravura por oxidação anódica) e suas propriedades ópticas estudadas, apresentando resultados melhores se comparado ao processo de fabricação que envolve um único passo de gravura (*etching*) [1]. Mais especificamente os pontos quânticos (PQs) semicondutores podem ter aplicações nas mais variadas áreas tais como, na geração de energia em células solares, na optoeletrônica em dispositivos emissores e detectores de luz, na medicina nos biomarcadores [2] entre outras. Em dispositivos optoeletrônicos e biomédicos [3], por exemplo, uma das características mais importante é que os PQs apresentem uma luminescência de grande intensidade com picos de emissão relativamente largos em energia cujos comprimentos de onda se estendam para regiões do espectro do infravermelho próximo. Neste trabalho, mostra-se como as propriedades ópticas podem ser controladas através do controle do tamanho do PQ, ou seja, do confinamento quântico dos portadores de carga, elétrons e buracos, e também do controle da fração molar de Zn na casca, para se obter um espectro de absorção óptica com energias de absorção na região do infravermelho.

2 Teoria

A figura 1 mostra uma representação das bandas de energia do elétron e dos buracos-pesado (*hh*) e leve (*lh*), onde ΔE_c e ΔE_v são os respectivos *band-offsets*, que servem para descrever o alinhamento relativo das bandas de energia entre os dois materiais. O *gap* de energia do CdTe é 1606,9 meV e E_g é o *gap* do $Cd_{1-x}Zn_xTe$. O raio total, R_{TOTAL} , do PQ é a soma do raio do caroço (CdTe), R , com a espessura, H , da casca ($Cd_{1-x}Zn_xTe$), também representados na figura 1.

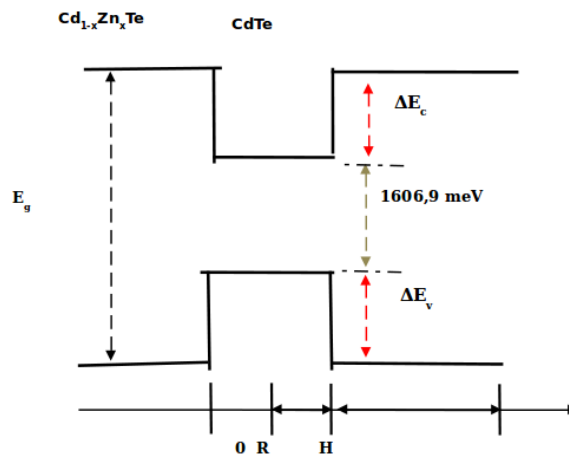


Figura 1. Representação das bandas de energia do Ponto Quântico de CdTe/CdZnTe com os offsets das bandas de condução (ΔE_c) e de valência (ΔE_v)

O modelo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 8×8 Kane-Weiler usado no cálculo dos níveis de energia assim como as regras de seleção ópticas para a absorção interbanda, estão detalhados na referência [4]. As funções de ondas dos elétrons e dos buracos devem se anular em R_{TOTAL} enquanto que na interface CdTe—Cd_{1-x}Zn_xTe, ou seja, no raio do caroço R, o potencial é finito, e os valores são dados pelos *offsets* das bandas de condução (ΔE_c) e de valência (ΔE_v).

As transições ópticas interbanda permitidas pela regra de seleção de dipolo elétrico, ocorrem entre estados de mesmo spin, e para transições com luz polarizada circularmente (σ^\pm), $\Delta M = \pm 1$ e $\Delta L = \pm 1$ onde M é o número quântico magnético e L é o momento angular. M e L obedecem à conservação do momento angular total, $\vec{F} = \vec{L} + \vec{S}$ [4, 5]. Para a luz com polarização linear (π^z), $\Delta M = 0$ e $\Delta L = \pm 1$ [3, 4].

3 Resultados

Os valores dos *offsets* foram retirados da ref. [6], com estes valores foi feito um ajuste linear para os *offsets* das bandas de condução, $\Delta E_c = -8,43 + 513,3x$ e de valência, $\Delta E_v = 1,66 + 135,4x$. Os demais parâmetros utilizados no $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ são da ref. [4].

O diagrama esquemático dos níveis de energia do PQ de CdTe/Cd_{1-x}Zn_xTe é mostrado na figura 2, em que o raio do PQ é de 30Å. Nesta figura observa-se que para uma

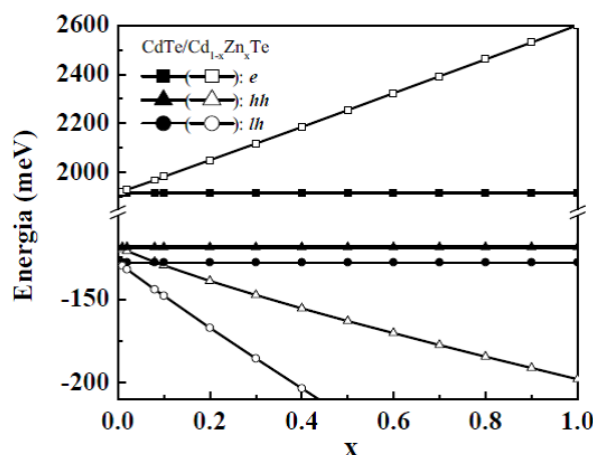


Figura 2. Alinhamento das bandas de condução e de valência entre o CdTe e o $Cd_{1-x}Zn_xTe$. A estrutura tipo-I ocorre para x pequeno, aproximadamente menor que 0,08, para valores maiores ela é do tipo-II. Os símbolos em preto representam os níveis de energia do CdTe e os símbolos em branco os níveis do $Cd_{1-x}Zn_xTe$

fração molar pequena de Zn a estrutura correspondente é quase tipo-I e à medida que a fração molar aumenta a estrutura passa a ser do tipo-II. A transição entre tipo-I e tipo-II também é dependente do confinamento quântico, como será mostrado.

A figura 3 mostra os níveis de energia dos elétrons e dos buracos para quatro valores da concentração de zinco como função da espessura H , da casca. Os buracos pesados (hh) são representados pelos símbolos em preto e os buracos leves (lh) pelos símbolos em branco. Observa-se que à medida que a espessura aumenta, os elétrons ficam mais confinados no PQ e assim a energia aumenta, enquanto que para os buracos a energia diminui.

Para estudar a probabilidade de se encontrar o elétron e o buraco nos seus respectivos estados de menor energia, calcula-se a integral $P(r) = \int |\Psi(r)|^2 dr$, onde r é a coordenada radial, com essa análise das funções de onda pode-se identificar a mudança na estrutura de tipo-I para tipo-II. Na figura 4, analisa-se o comportamento da função de onda do elétron e do buraco para valores fixos do raio do caroço e da casca como função da fração molar de Zn na casca. Observa-se, nesta figura, uma estrutura quase tipo-I, quando $x = 0,01$, onde o elétron está localizado no caroço e os buracos-leve e pesado apresentam uma probabilidade não desprezível de serem encontrados tanto

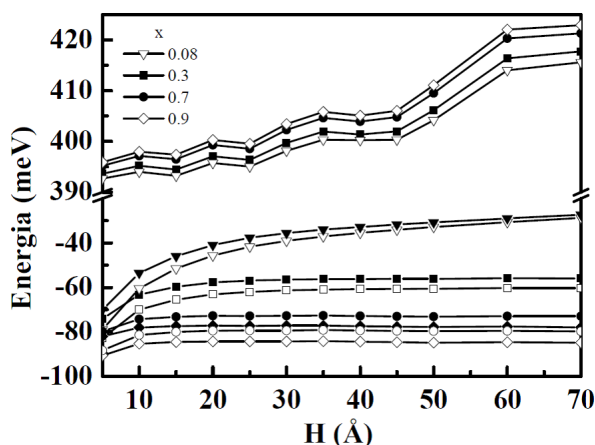


Figura 3. Níveis de energia da banda de condução e de valência para um PQ de raio 30\AA como função da espessura H , plotados para quatro valores da concentração de Zn. Na banda de valência os símbolos em preto representam os níveis dos buracos pesados (hh) e os em branco os níveis dos buracos leves (lh)

no caroço quanto na casca. Nota-se também que as probabilidades para os buracos diferem muito pouco, estando praticamente superpostas. Com $x = 0,9$, a estrutura passa a ser do tipo-II, em que o elétron permanece localizado no caroço e os buracos na casca, ou seja, pode-se controlar o tipo de estrutura manipulando o valor da concentração, x , a qual afeta diretamente os *offsets* das bandas de energia, aumentando os potenciais de confinamento dentro do caroço fazendo com que os níveis de energia dos buracos fiquem menores na casca.

Na figura 5, fixa-se o valor de x , em 0,01 nas figuras a), b) e c) e 0,9 nas figuras d), e) e f). Variando H , para um raio do caroço de 30\AA , observa-se que à medida que a espessura aumenta a probabilidade de encontrar o elétron praticamente não se altera, ele permanece no caroço, entretanto os buracos penetram cada vez mais na casca e assim a estrutura passa de tipo-I na figura 5 a) para quase tipo-II na figura 5 c). Nas figuras 5 d), e) e f) em que x é maior o elétron também se localiza no caroço mas as probabilidades de se encontrar os buracos é maior na casca como pode ser visto comparando as figura 5 b) e c) com e) e f), neste caso a estrutura passa de tipo-I para tipo-II. Aumentar a espessura faz com que o confinamento espacial diminua ao mesmo tempo em que aumentar x aumenta os *offsets*, resultando em níveis de energia

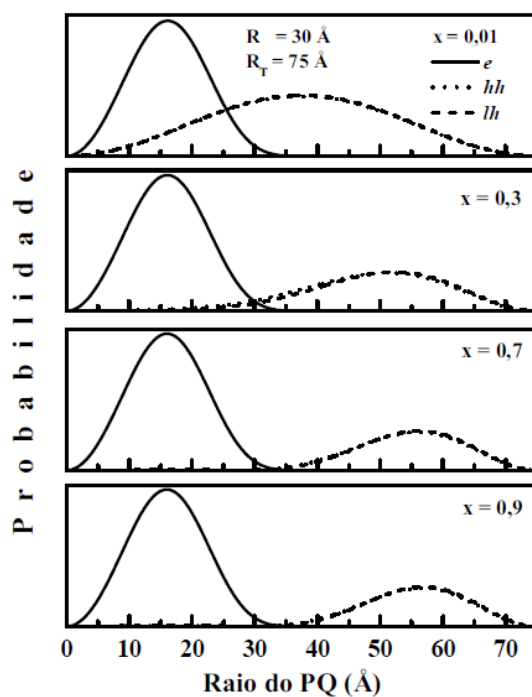


Figura 4. Probabilidade de encontrar o elétron e os buracos hh e lh no estado fundamental como função da concentração de Zn, em um PQ de CdTe/Cd_{1-x}Zn_xTe

menores na casca para os buracos.

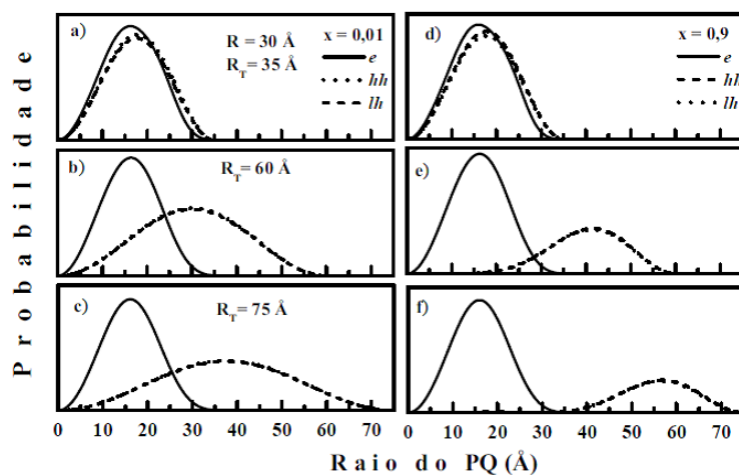


Figura 5. Probabilidade de encontrar o elétron e os buracos hh e lh no estado fundamental como função da espessura, H, da casca para dois valores de x: figuras a)- c), $x = 0,01$ e, figuras d)- f), $x = 0,9$

Na figura 6, têm-se as energias de transição para pontos quânticos com raios do caroço de 30Å e 50Å e espessura da casca de 45Å são mostrados como função da fração de Zn. À medida que x aumenta a estrutura passa de quase tipo-I para tipo-II como já discutido e as energias de transição aumentam indicando que os portadores estão localizados em regiões diferentes do PQ. As energias para x = 0 são para um PQ com potencial infinito com os mesmos raios.

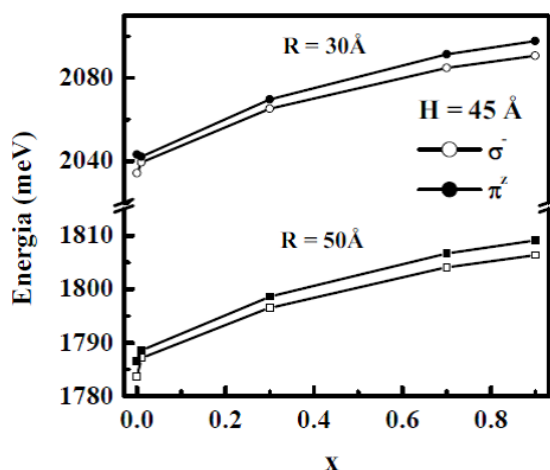


Figura 6. Energias de transição óptica interbanda, para duas polarizações da luz incidente, σ^- e π^z , para PQs com raios de 30Å e 50Å e espessura da casca de 45Å, como função de x

O espectro de absorção óptica interbanda foi calculado para transições que envolvessem os estados de menor energia da banda de valência para o estado de menor energia na banda de condução, usando luz incidente com polarização circular σ^- e linear π^z . Os resultados são analisados na figura 7, onde R e H têm valores fixos em 30Å e 45Å respectivamente e varia-se x. O primeiro espectro é para um PQ com R = 30Å, sem casca, ou seja, potencial infinito em R, ele foi plotado para comparação com os espectros obtidos variando x.

Como discutido na figura 4, a estrutura passa de quase tipo-I para tipo-II para valores de x maiores que 0,01, e o espectro de absorção óptica se move em direção a energias maiores ou comprimentos de onda menores se comparado com o caso do potencial infinito.

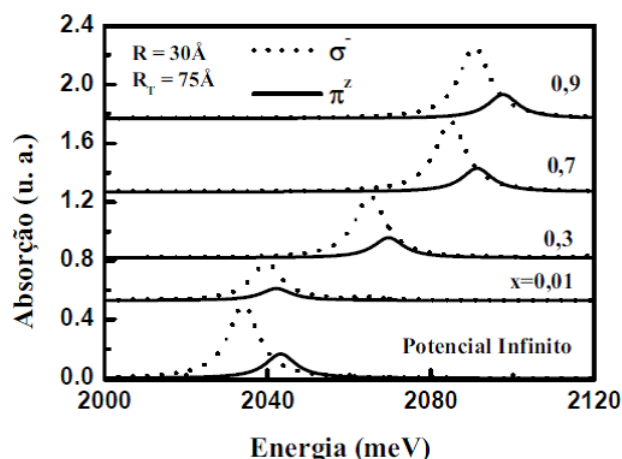


Figura 7. Espectro de absorção óptica interbanda para luz incidente com polarização circular σ^- e π^z , com $R = 30\text{Å}$ e $H = 45\text{Å}$, para alguns valores de x . O primeiro espectro é para um PQ com potencial infinito com $R = 30\text{Å}$, ou seja, sem casca

A figura 8 mostra as energias de transição como função da espessura da casca com x assumindo dois valores em a) 0,01 e em b) 0,9. Para $R = 30\text{Å}$, pode se ver que aumentar H , faz as energias diminuírem quando $x = 0,01$ (Figura a), e aumentarem quando $x = 0,9$ (Figura b), isto acontece devido ao fato de que quanto maior a concentração maior o *band-offset*, ou seja, maior o confinamento dos portadores que leva a estrutura a passar de quase tipo-I para tipo-II quando x é pequeno e quando x é grande ela passa de tipo-I para tipo-II, onde a localização dos buracos se modifica de forma mais acentuada. A mesma explicação vale para $R = 50\text{Å}$.

Fixando o valor de x em 0,01 e usando os seguintes valores da espessura, $H = 5\text{Å}$, 30Å e 45Å , obteve-se o espectro de absorção da figura 9. Neste espectro, pode-se ver que há uma diminuição na energia de transição óptica à medida que H aumenta, ou seja, diminui o confinamento espacial aproximando os níveis de energia da banda de condução e de valência e a estrutura passa de quase tipo-I para tipo-II, como discutido na figura 4. Neste caso o comprimento da onda da radiação incidente aumenta.

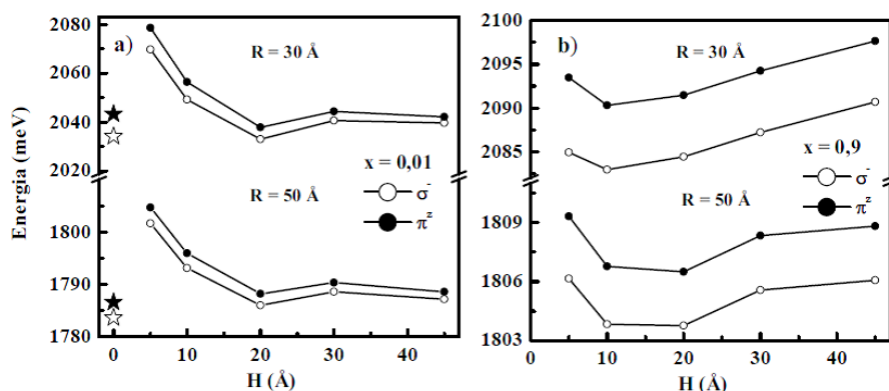


Figura 8. Energias de transição óptica interbanda para PQs com $R = 30$ Å e 50 Å e dois valores de x a) $0,01$ e b) $0,9$, como função de H

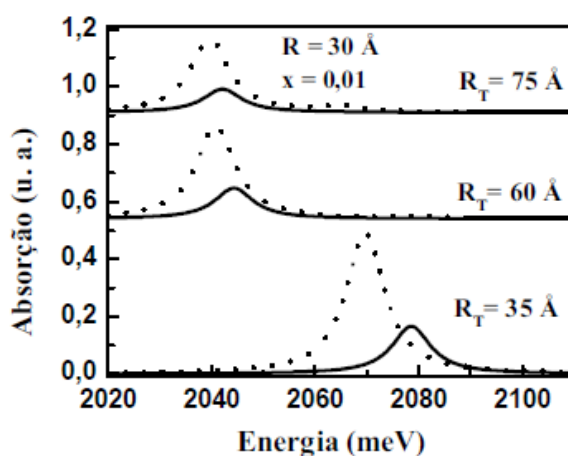


Figura 9. Espectro de absorção óptica interbanda para luz incidente com polarização circular σ^- linha tracejada e polarização linear π^z , com linha contínua. Nesta figura a concentração x foi mantida fixa em $0,01$ e a espessura variou

4 Conclusão

Neste trabalho, estudou-se como o espectro de absorção óptico em um PQ do tipo caroço/casca de $\text{CdTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ é afetado ao se variar a fração molar de Zn na casca assim como o tamanho da heteroestrutura. Os resultados mostram que se pode controlar o tipo de estrutura, tipo-I ou tipo-II através da manipulação destes dois parâmetros permitindo também o controle do espectro de absorção e consequentemente

o espectro de fotoluminescência, que a princípio podem ser sintonizados na faixa do infravermelho próximo para atender a aplicação desejada.

Referências

- [1] JIA, G.; HAO, B.; LU, X.; YAO, J. Size effect of heterostructure type in core/shell quantum dot. *I J Electrochem Sc*, vol. 8, p. 8167-8174, 2013.
- [2] RIZVI, B. S.; YILDIRIMER, L.; GHADERI, S.; RAMESH, B.; SEIFALIAN, M. A.; KESHTGAR, M. A novel POSS-coated quantum dot for biological application. *Int J Nanomed*, vol. 7, p. 3915-3927, 2012.
- [3] GOURGON, C.; DANG, L. S.; MARIETTE, H.; VIEU, C.; MULLER, F. Optical properties of CdTe/CdZnTe wire and dots fabricated by anodic oxidation etching. *Appl Phys Lett*, vol. 66, p. 1635, 1995.
- [4] PRADO, S. J.; TRALLERO-GINER, C.; ALCALDE, A. M.; LÓPEZ-RICHARD, V.; MARQUES, G. E. Optical transitions in a single CdTe spherical quantum dots. *Phys Rev B*, vol. 68, p. 235327, 2003.
- [5] PRADO, S. J. Propriedades ópticas lineares em pontos quânticos de PbTe. *R Ci Exat e Nat*, vol. 15, p. 181-193, 2013.
- [6] MOUSSAOUY, A. E.; BRIA, D.; NOUGAOUI, A.; CHARROUR, R.; BOUHASSOUNE, M. Exciton-phonon coupled states in CdTe/Cd_{1-x}Zn_xTe quantum dots. *J Appl Phys*, vol. 93, n. 5, p. 2906, 2003.