

Estudo das propriedades ópticas em pontos quânticos duplos de sais de chumbo

Study of optical properties in lead-salt double quantum dots

Silvio José Prado, sprado@ufu.br

Professor Doutor do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal - ICENP - UFU

Recebido em: 09 de Maio de 2022; Aprovado em: 08 de Junho de 2022

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo teórico das propriedades ópticas em pontos quânticos duplos de sais de chumbo do tipo caroço/casca, tais como PbTe/CdTe, PbSe/CdTe e PbS/CdTe, com geometria cilíndrica. O modelo teórico usado na simulação das propriedades ópticas foi o **k.p** 4×4. Os níveis de energia, as energias de transição da banda de valência para a banda de condução, a força do oscilador óptico e o coeficiente de absorção óptico são analisados em função dos parâmetros estruturais, como o raio, a altura e a distância de separação entre os pontos quânticos. Os resultados mostram que é possível controlar as propriedades ópticas através do ajuste dos parâmetros estruturais e do material semiconductor usado.

Palavras-chave: Sais de chumbo, Pontos quânticos, Método **k.p** 4x4, Propriedades ópticas.

Abstract

This work presents a theoretical study of the optical properties in cylindrical double quantum dots of lead-salt core/shell type, such as PbTe/CdTe, PbSe/CdTe and PbS/CdTe. The theoretical model used in the simulation of optical properties was the 4×4 **k.p** model. The energy levels, the transition energies from the valence band to the conduction band, the strength of the optical oscillator and the absorption coefficient are analyzed according to the structural parameters, such as the radius and the size and the separation between the quantum dots. The results show that it is possible to control the optical properties by adjusting the structural parameters and used semiconductor material.

Keywords: Lead-Salt, Quantum dots, 4x4 **k.p** method, Optical properties.

INTRODUÇÃO

Pontos quânticos (PQs) de sais de chumbo como o PbTe, PbSe e PbS tem aplicações no campo da optoeletrônica, em células solares (HACIEFENDOGLU, 2020; BIRDOGAN, 2021), em detectores de infravermelho, sensores e bioeletrônica (SHRESTHA, 2019; PUSSI, 2020).

Neste sentido uma das ferramentas importantes para caracterizar as propriedades ópticas é o coeficiente de absorção óptico que fornece informações úteis sobre os espectros de absorção intrabanda, dentro da banda de condução (BC), por exemplo, e interbanda, da banda de valência (BV) para a banda de condução, o qual será simulado neste trabalho.

Os PQs duplos aqui estudados são cilíndricos de altura h_z , separados por uma distância d e crescidos em um cilindro maior de CdTe de tamanho H_z , como mostrado na figura 1, onde R é o raio tanto dos sais de chumbo quanto do CdTe.

Como os PQs são crescidos dentro do CdTe, existe uma diferença de energia na interface entre os dois materiais, chamadas de *band-offsets* da banda de condução (ΔE_c) e de valência (ΔE_v), cujos valores são dados por, $\Delta E_c = 80\%(E_{g,CdTe} - E_{g,PbTe(PbSe,PbS)})$ e $\Delta E_v = 20\%(E_{g,CdTe} - E_{g,PbTe(PbSe,PbS)})$, medidas em meV, onde $E_{g,CdTe}$ é a energia

do gap do CdTe e $E_{g,PbTe(PbSe,PbS)}$ é a energia do gap do PbTe, PbSe e do PbS. Como consequência da existência dos *band-offsets* as funções de onda dos elétrons e dos buracos se anulam nos limites do cilindro grande, ou seja, em H_z e R .

MATERIAL E MÉTODO

O método **k.p** 4x4 (KANG, 1997), usado no cálculo dos níveis de energia, leva em consideração as interações entre os elétrons na banda de condução e os buracos na banda de valência, além disso, devido a uma simetria inerente a este Hamiltoniano, pode-se separar o espaço de Hilbert em quatro subespaços ortogonais, denominados de I, II, III e IV (PRADO, 2021). Assim, as funções de onda são expandidas em espinores de quatro-componentes em cada subespaço de Hilbert e apresentam a seguinte forma, $F_{n,L,m}^{\pm}(\rho, \phi, z) = A_{n,L} J_L(k_n^L \rho) \frac{e^{\pm iL\phi}}{\sqrt{2\pi}} f_m^{\pm}(z)$, onde $A_{n,L}$ é uma constante de normalização, $J_L(\mu_n^L \rho/R)$ é a função de Bessel, L é o momento angular orbital e $f_m^{\pm}(z) = \frac{1}{\sqrt{H_z}} \text{sen} \left[m\pi \left(\frac{1}{2} - \frac{z}{H_z} \right) \right]$ (PRADO, 2021). O sinal de mais e de menos em $f_m^{\pm}(z)$ correspondem ao número quântico m par e ímpar, respectivamente.

O Hamiltoniano é mostrado na equação (1)

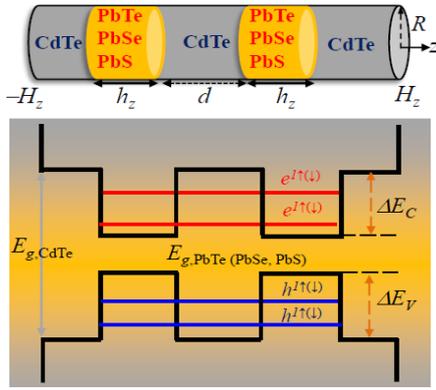


Figura 1 - Representação dos pontos quânticos, imagem superior, dos potenciais de confinamento, das bandas de energia dos dois materiais e dos *offsets* das bandas de condução (ΔE_c) e de valência (ΔE_v), imagem inferior.

$$H_{k,p} = \begin{bmatrix} E_g - D_1^- & \frac{\hbar P_l}{m_0} P_z & 0 & \frac{\hbar P_l}{m_0} P_- \\ \frac{\hbar P_l}{m_0} P_z & D_2^+ & \frac{\hbar P_t}{m_0} P_- & 0 \\ 0 & \frac{\hbar P_t}{m_0} P_+ & E_g - D_1^- & \frac{\hbar P_l}{m_0} P_z \\ \frac{\hbar P_t}{m_0} P_+ & 0 & \frac{\hbar P_l}{m_0} P_z & D_2^+ \end{bmatrix} \quad (1)$$

onde $D_i^\pm = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m_t^\pm + C_i P_z^2$ e $C_1 = \hbar^2 / 2(1/m_l^- - 1/m_t^-)$, $C_2 = \hbar^2 / 2(1/m_l^+ - 1/m_t^+)$ são as massas efetiva dos elétrons e buracos, enquanto P_l e P_t são os parâmetros de acoplamento anisotrópicos entre a banda de condução e de valência de Kane-Dimmock para as direções longitudinal (índice l) e transversal (índice t). Os operadores P_z e $P_\pm = P_x \pm iP_y$ são definidos como $\partial/\partial z$ e $\partial/\partial x \pm i\partial/\partial y$ e m_0 é a massa livre do elétron.

$$\begin{aligned} |\psi_{I(U)}^m\rangle &= \sum_{n,L,m} \begin{pmatrix} C_{2L(2L+1)}^{n,m} F_{2L(2L+1)}^n f^- |L_6^- \uparrow\rangle \\ C_{2L(2L+1)}^{n,m} F_{2L+1(2L)}^n f^- |L_6^+ \uparrow\rangle \\ C_{2L+1(2L)}^{n,m} F_{2L+1(2L)}^n f^+ |L_6^- \downarrow\rangle \\ C_{2L(2L+1)}^{n,m} F_{2L(2L+1)}^n f^+ |L_6^+ \downarrow\rangle \end{pmatrix} \\ |\psi_{III(IV)}^m\rangle &= \sum_{n,L,m} \begin{pmatrix} C_{2L(2L+1)}^{n,m} F_{2L(2L+1)}^n f^+ |L_6^- \uparrow\rangle \\ C_{2L(2L+1)}^{n,m} F_{2L+1(2L)}^n f^+ |L_6^+ \uparrow\rangle \\ C_{2L+1(2L)}^{n,m} F_{2L+1(2L)}^n f^- |L_6^- \downarrow\rangle \\ C_{2L(2L+1)}^{n,m} F_{2L(2L+1)}^n f^- |L_6^+ \downarrow\rangle \end{pmatrix} \quad (2) \end{aligned}$$

Os coeficientes $C_{n,L}^m$ da equação (2) são constantes a serem determinadas.

Os subespaços I e II assim como III e IV são degenerados na ausência de campo magnético, ou seja, fornecem as mesmas energias quando diagonalizado o Hamiltoniano $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ da equação (1).

A separação em subespaços permite a identificação dos níveis de energia com respeito ao caráter do portador, os quais são identificados da seguinte forma, $mX^{N,s}$, onde X representa, o elétron ou o buraco, m é o número quântico na direção- z , s o número quântico de spin [para cima (\uparrow) ou para baixo (\downarrow)] e $N = 1, 2, \dots$ ordena os níveis de energia em ordem crescente dentro de cada subespaço. Usando essa notação os portadores foram identificados considerando o maior valor absoluto dos coeficientes $C_L^{n,m}$ (PRADO, 2012), como pode ser visto no gráfico 2.

O coeficiente de absorção foi calculado para a luz incidente com polarização linear

\hat{e}^z , pois uma análise dos coeficientes $C_L^{n,m}$ mostram que os elétrons e buracos tem spin para cima, como indicado no gráfico 2, assim de acordo com o Hamiltoniano da equação (1) somente os termos em que aparecem o operador P_z contribuem para a absorção, ou seja, obedecem as regras de seleção ópticas. Nos casos em que a luz incide com polarização circular à direita (P_+) e à esquerda (P_-) como os elétrons e buracos devem ter spin contrários para satisfazer as regras de seleção e isso não acontece em nenhum dos três materiais estudados, não há absorção óptica.

Para simular a absorção óptica as regras de seleção obedecidas nas transições da BV para a BC estão associadas à diferença de simetria dos momentos angulares entre os elétrons e os buracos e, portanto as transições somente podem ocorrer se os estados iniciais e finais pertencerem a subespaços de Hilbert diferentes, de I (de II) para IV (para III), e vice-versa. Assim, os números quânticos L e m , dos subespaços da equação (2) devem satisfazer as seguintes condições: $\Delta m = +0$ e $\Delta L = +1$ (PRADO, 2012).

O coeficiente de absorção óptica envolvendo transições da BV para a BC para luz incidente com polarização \hat{e}^z é dado pela seguinte expressão,

$$\alpha(\hat{e}^z, \omega) = \frac{\alpha_0 \Gamma}{\pi} \sum_{N_e, N_h, m} \frac{|F_{N_e, m_e}^{N_h, m_{h+1}}(\mathbf{I}, \mathbf{IV})|^2}{[(E_{N_e, m_e}(\mathbf{I}) - E_{N_h, m_{h+1}}(\mathbf{IV}) - \hbar\omega)^2 + \Gamma^2]} + \frac{|F_{N_e, m_e}^{N_h, m_{h+1}}(\mathbf{IV}, \mathbf{I})|^2}{[(E_{N_e, m_e}(\mathbf{IV}) - E_{N_h, m_{h+1}}(\mathbf{I}) - \hbar\omega)^2 + \Gamma^2]}, \quad (3)$$

onde α_0 é uma constante e Γ é o fator de espalhamento, aqui assumido como uma constante de valor 10 meV.

Ainda na equação (3), o termo $F_{N_e, m_e}^{N_h, m_h}$ representa a força do oscilador óptico e é dado pela seguinte expressão,

$$F_{N_e, m_e}^{N_h, m_h}(\mathbf{I}, \mathbf{IV}) = \sum_{n, L, m} \left\{ C_{n, \beta}^{e\uparrow} C_{n, \beta}^{h\uparrow} + C_{n, \beta}^{e\downarrow} C_{n, \beta}^{h\downarrow} \right\}, \quad (4)$$

com $\beta = 2L + 1/2 \mp 1/2$. Da mesma forma as transições II \rightarrow III podem ser obtidas trocando $2L + 1/2 \mp 1/2$ por $\beta = 2L + 1/2 \pm 1/2$ (PRADO, 2012).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros usados nos cálculos dos níveis de energia a temperatura de 300K, estão na tabela 1 (TUDURY, 2000), para os sais de chumbo. Para o CdTe o único parâmetro usado é a energia do gap (PRADO, 2021), 1474,0 meV a 300K .

Tabela 1: Parâmetros para o Hamiltoniano $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 4x4 usados neste trabalho.

Parâmetros	PbTe	PbSe	PbS
E_g (meV)	320	270	410
P_t (meV)	46	27	33,8
P_l (meV)	14	20	25
$m_{t,e}/m_0$	10,73	8,5	1,9
$m_{l,e}/m_0$	1,2	3,0	3,7
$m_{t,b}/m_0$	0,45	1,1	2,5
$m_{l,b}/m_0$	0,7	3,4	3,7
ΔE_c (meV)	923,2	963,2	851,2
ΔE_v (meV)	220,8	240,8	212,8

Na tabela 1, os termos P_t e P_l são os parâmetros de acoplamento transversal e longitudinal entre a banda de condução e a banda de valência, e $m_{t(l),e}$ e $m_{t(l),b}$ são as massas efetivas transversal e longitudinal dos elétrons e buracos. Os demais parâmetros estão discutidos no texto.

A figura 2, mostra o espectro de energia para um PQ de PbTe/CdTe em função do inverso do raio, onde $1(100\text{\AA})^{-1}$ corresponde a $R=100\text{\AA}$ e $5(100\text{\AA})^{-1}$ corresponde a $R=20\text{\AA}$. Os demais parâmetros estruturais são $h_z=50\text{\AA}$, $d=10\text{\AA}$ e $H_z=200\text{\AA}$.

Nesta figura os dois primeiros níveis da BC e da BV estão identificados como $e^{1\uparrow}(I)$ e $e^{1\uparrow}(IV)$, $h^{1\uparrow}(IV)$ e $h^{1\uparrow}(I)$, respectivamente. Pois estes são os níveis mais importantes nas transições ópticas interbanda, já que envolvem as menores energias de transição,

como mostrado na figura para luz incidente com polarização linear \hat{e}^z .

Como esperado, à medida que o raio diminui, aumenta o confinamento espacial dos elétrons e dos buracos no plano x - y , as energias aumentam e os níveis ficam mais separados.

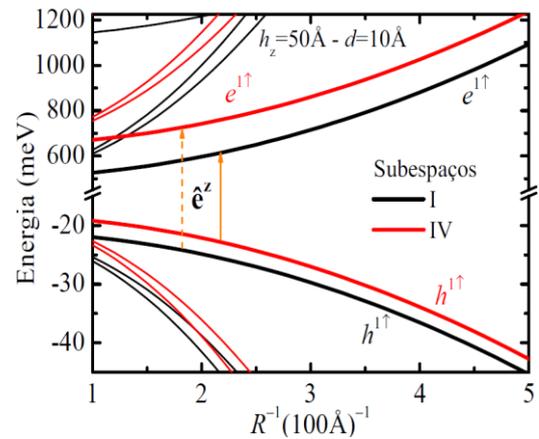


Figura 2 – Níveis de energia para PbTe/CdTe em função do inverso do raio para PQs com $h_z=50\text{\AA}$ e distância $d=10\text{\AA}$.

Na figura 3, temos as forças do oscilador óptico e as energias de transição interbanda para um PQ de PbTe/CdTe, com $h_z=50, 70$ e 90\AA , $d=10, 50, 70$ e 90\AA e $H_z=200\text{\AA}$, em função do raio.

Apresentamos nas figuras 2 e 3 resultados para um PQ de PbTe/CdTe, pois para PQs de PbSe e PbS os resultados são semelhantes, assim deixamos para discutir as diferenças entre os três materiais nos resultados dos espectros de absorção.

As forças do oscilador das figuras 3(a), (c) e (e) variam muito pouco tanto em função do raio quanto em função da distância entre os PQs, desta forma de acordo com a equação (3), a intensidade dos

picos de absorção óptica devem ser pouco afetadas, como podem ser vistos nas figuras 4(a), (b) e (c), para os respectivos valores de d da figura 3. Entretanto, as energias de transição são mais afetadas pelo confinamento quântico dos elétrons e dos buracos. Quando o raio aumenta para valores fixos de h_z e d o confinamento no plano x - y diminui, conseqüentemente os níveis de energia se aproximam diminuindo as energias de transição, este comportamento é o mesmo nos resultados das figuras 3(b), (d) e (e). Para valores fixos de R e d as energias de transição diminuem quando h_z aumenta, novamente devido a diminuição do confinamento desta vez na direção- z . Finalmente para h_z e R fixos, as energias de transição se aproximam indicando que os níveis de energia da banda de condução e de valência dos subespaços I e IV se tornam praticamente iguais, como pode ser visto no gráfico menor inserido no gráfico 3(b).

Os resultados para os espectros de absorção para o PbTe, o PbSe e o PbS, estão nas figuras 4, 5 e 6 respectivamente.

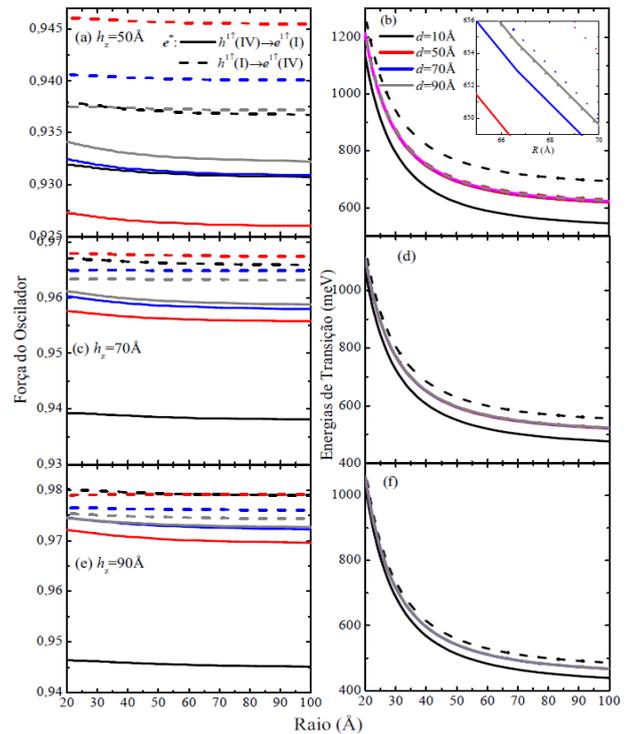


Figura 3 – Forças do oscilador e energias de transição em função do raio, para PbTe/CdTe, onde $h_z=50, 70$ e 90Å , $d=10, 50, 70$ e 90Å .

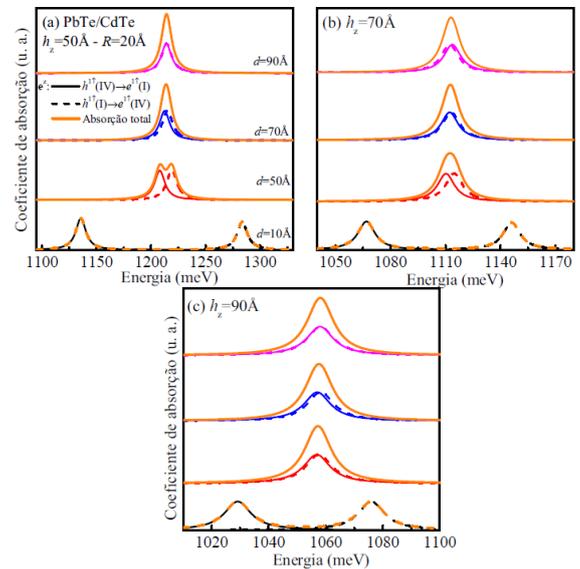


Figura 4 – Espectros de absorção óptica interbanda, para PbTe/CdTe. Figura (a) $h_z=50$, (b) 70 e (c) 90Å , $d=10, 50, 70$ e 90Å , e raio fixo em 20Å .

Os espectros de absorção óptica são apresentados em função da energia da luz incidente, para $h_z=50, 70$ e 90Å , $d=10, 50,$

70 e 90Å e raio de 20Å. O valor do raio foi escolhido arbitrariamente para exemplificar os resultados de absorção, pois como visto na figura 3, mudar o raio altera a posição dos picos e as intensidades devem permanecer praticamente constantes já que as forças do oscilador quase não variam para os três materiais estudados. Nestas figuras os picos menores representam as transições individuais, indicadas nas figuras 4, 5 e 6(a), enquanto que a linha laranja representa a combinação destas duas transições.

A degenerescência dos níveis de energia da BC e da BV podem ser vistas nos picos de absorção das figuras 4 e 5, à medida que h_z e d aumentam, ou seja, diminui o confinamento quântico espacial permitindo que os dois primeiros níveis tanto na BC quanto na BV se aproximem. Para o PbS, figura 6, pode-se ver que a degenerescência apresentada nos espectros de absorção das figuras 4 e 6, desaparece, a medida que d e h_z aumentam, levando ao cruzamento dos dois primeiros níveis das bandas de condução e de valência, ou seja o nível $e^{1\uparrow}(I)$ que tinha a menor energia agora passa a ter uma energia maior que o nível $e^{1\uparrow}(IV)$, o mesmo acontece com os níveis da banda de valência, $h^{1\uparrow}(IV)$ e $h^{1\uparrow}(I)$.

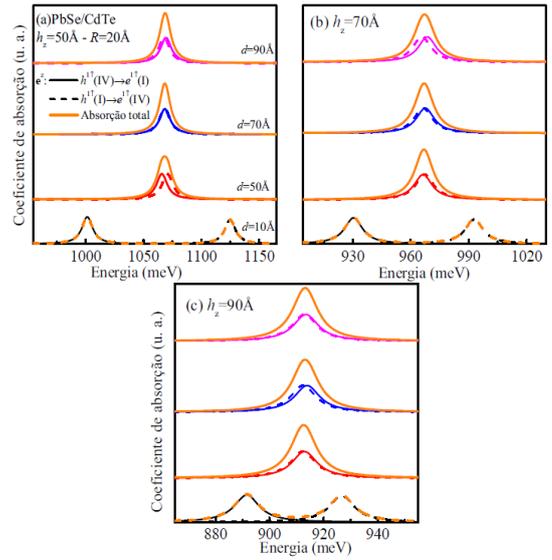


Figura 5 – Espectros de absorção óptico interbanda, para PbSe/CdTe. Figura (a) $h_z=50$, (b) 70 e (c) 90Å, $d=10, 50, 70$ e 90Å, e raio fixo em 20Å.

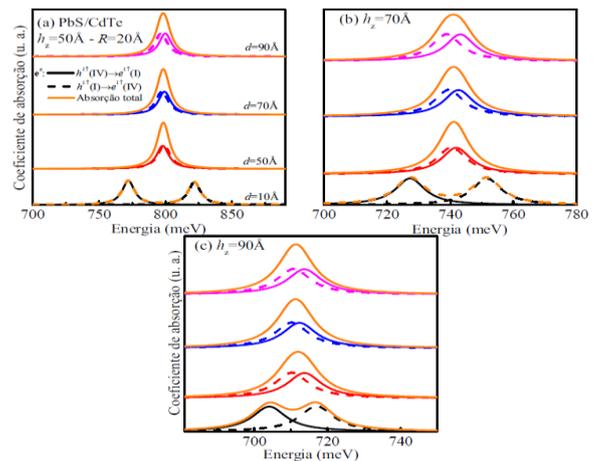


Figura 6 - Espectros de absorção óptico interbanda, para PbS/CdTe. Figura (a) $h_z=50$, (b) 70 e (c) 90Å, $d=10, 50, 70$ e 90Å, e raio fixo em 20Å.

Os níveis de energia da figura 7 são para $h_z=90$ Å, onde as figuras (a) e (b) são para o PbTe com $d=10$ e 90Å, respectivamente. As figura 7(c) e (d) são para PbS com os mesmos valores de d .

Estes resultados servem para verificar a aproximação dos dois primeiros níveis de energia no PbTe (o mesmo acontece para o PbSe) quando d aumenta, e o cruzamento

deste níveis quando o semiconductor é o PbS.

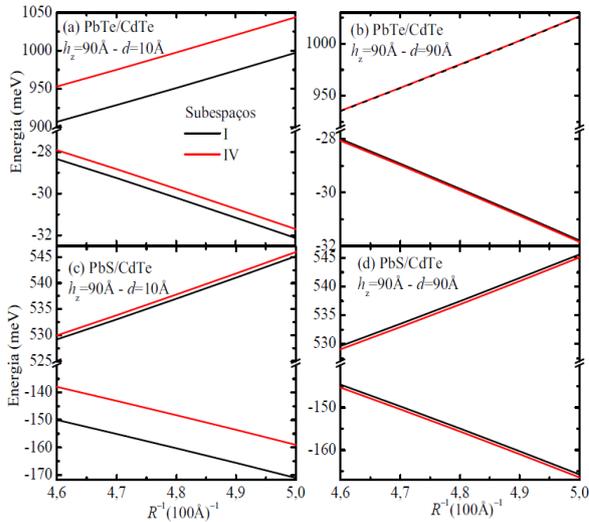


Figura 7 – Níveis de energia em função do inverso do raio dos PQs. Figuras (a) e (b) para PbTe/CdTe, com $h_z=90\text{\AA}$ e $d=10\text{\AA}$ e 90\AA , respectivamente. Figuras (c) (d), níveis de energia para PbS/CdTe, com os mesmos valores de h_z e d .

Para entender estes cruzamentos dos níveis de energia foi feito um estudo sistemático dos parâmetros da tabela 1, o que permitiu concluir que, principalmente as massas efetivas transversais do elétron e do buraco são os parâmetros que mais afetam a posição dos níveis de energia.

Portanto os resultados mostram que se pode controlar as propriedades ópticas não só através dos parâmetros estruturais, como principalmente na escolha do material usado, PbTe, PbSe ou PbS. A degenerescência dos dois primeiros níveis de energia da BC e da BV podem ter implicações importantes no desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos, tais como fotocélulas

baseadas em pontos quânticos com banda intermediárias e em dispositivos emissores de luz.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi calculado a estrutura eletrônica de PQs duplos de PbTe, PbSe e PbS crescidos sobre CdTe, usando o método **k.p** 4×4 . O passo seguinte foi obter as energias de transição e as forças do oscilador interbanda para posteriormente simular os espectros de absorção óptica em função dos parâmetros estruturais, o raio (R), a altura (h_z) e a distância (d) entre os PQs.

Os resultados mostram que é possível controlar os níveis de energia e consequentemente as propriedades ópticas usando diferentes semicondutores baseados em sais de chumbo assim como manipulando os parâmetros estruturais.

Do ponto de vista experimental o coeficiente de absorção óptico tem um papel importante, pois permite acompanhar o comportamento dos dois primeiros níveis de energia das bandas de condução e de valência, em sua trajetória de aproximação e cruzamento em função dos parâmetros estruturais e do material usado para ser o caroço.

Como mencionado, estes resultados podem ter implicações importantes, por exemplo, no estudo da eficiência

fotovoltaica em células solares de pontos quânticos intermediários com um ou dois níveis de energia na banda de condução. Os resultados indicam que para seguir um único nível na banda de condução o raio dos PQs deve ser menor que 20\AA para uma separação $d=10\text{\AA}$, figuras 2 e 7(a), para o PbSe e o PbS não encontraríamos para estes valores de h_z e d somente um nível na banda de condução. Para outros valores de R e d , um estudo da eficiência deve ser realizado para entender como níveis de energia iguais de subespaços diferentes afetam a conversão fotovoltaica.

AGRADECIMENTOS

O autor gostaria de agradecer ao apoio dado pelo Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, ICENP, UFU.

REFERÊNCIAS

BIRDOGAN, S.; KARABULUT, M. Comparison of the effects of different ionic liquid-gels on the efficiencies of the PbSe, PbS and PbTe quantum dot sensitized solar cells. **Optical Materials**, v. 111, p. 110603, 2021.

HACIEFENDIOGLU, T.; Taha, K.; MERVE, S.; ERKAN, M.; ASIL, D. A comprehensive approach for the instability of PbTe quantum dots and design of a combinatorial passivation strategy. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 207, p. 110362, 2020.

KANG, I.; WISE, F. W. Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots, **J. Opt. Soc. Am. B**, v. 14, p. 1632, 1997.

PRADO, S. J.; VILLEGAS-LELOVSKY, L.; ALCALDE, A. M.; LOPEZ-RICHARD, V.; MARQUES, G. E. Magneto-optical properties in IV-VI lead-salt semimagnetic nanocrystals. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, 2012.

PUSSE, K.; BARBIELLINI, B.; OHARA, K.; CARBO-ARGIBAY, E.; KOLENKO, Y. V.; KAMALI, S. Structural properties of PbTe quantum dots revealed by high-energy x-ray diffraction. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 32, p. 485401, 2020.

PRADO, S. J. Fator- g em pontos quânticos duplos de CdTe/ZnTe, **Revista Científic@Universitas**, ISSN Eletrônico: 2175-4020, v. 8, n. 1, p. 18-27, 2021,

SHRESTA, A.; BATMUNKH, M.; TRICOLI, A.; QIAO, S. Z.; DAI, S. A. JO. Near-Infrared Active Lead Chalcogenide Quantum Dots: Preparation, Post-Synthesis Ligand Exchange, and Applications in Solar Cells. **A Journal of the German Chemical Society**, v. 58, 2019.

TUDURY, G. E.; MARQUEZINI, M. V.; FERREIRA, L. C. B.; CESAR C. L. Effect of band anisotropy on electronic of PbS, PbSe, and PbTe quantum dots, **Physical Review B**, v. 62, n. 11, 2000.