

Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Física Gleb Wataghin

F 590 – Iniciação Científica I  
1º Semestre de 2015

Relatório Pré-Final

# “Recombinação Auger em nanocristais semicondutores”

Daniel Salgado Costa  
RA: 042779

Orientador: Prof. Dr. Lázaro Aurélio Padilha Junior  
E-mail: lazaro arroba ifi ponto unicamp ponto br

Departamento de Eletrônica Quântica - DEQ  
Instituto de Física Gleb Wataghin - Unicamp

## Resumo

O objetivo deste projeto de iniciação científica consiste no estudo da recombinação Auger (RC) em nanocristais semicondutores (quantum dots, QD) e a verificação da dependência da taxa de RC com o cubo do tamanho do QD. Para isto, serão necessários a utilização de laser e laser ultracurto; preparação de amostras de nanocristais e posterior estudo delas; conhecimento sobre óptica não-linear, mecânica quântica (partícula num poço potencial infinito) e métodos matemáticos (interação de Coulomb entre elétron e buraco, equação de Bessel).

## Introdução

Ponto quântico (QD, quantum dot) é um nanocristal, usualmente semicondutor, com propriedades eletrônicas e ópticas únicas - possuem rápido tempo de resposta e altas propriedades ópticas ressonantes não-lineares. O tamanho típico de um QD é de 2-10 nm de diâmetro, contendo cerca de 100-100.000 átomos. Eles têm poucos elétrons de condução e o tamanho reduzido nos fornece um confinamento quântico. Devido ao confinamento, os elétrons em um ponto quântico têm sua energia quantizada em valores discretos, como em um átomo. Por esta razão, pontos quânticos são por vezes chamados átomos artificiais.

Pontos quânticos semicondutores tem sido extensamente estudados por pesquisadores para aplicações em lasers (permite que lasers emitam em comprimentos de onda específicos) e células solares (mais eficientes).

## Teoria

### Partícula em um potencial esfericamente simétrico

O estudo de uma partícula em um potencial esfericamente simétrico é importante, pois é usado como modelo de um elétron e um buraco em um ponto quântico semicondutor.

A equação de Schrödinger independente do tempo de uma partícula em um potencial esfericamente simétrico é

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi \quad (1)$$

Considerando a simetria esférica do problema, consideramos a equação de Schrödinger independente do tempo em coordenadas esféricas

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right) \right] + V\psi = E\psi \quad (2)$$

Usando a método matemático de separação de variáveis, começamos buscando soluções que sejam separáveis em produtos

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (3)$$

Inserindo a eq. (3) na eq. (2), depois dividindo por  $RY$  e multiplicando por  $-2mr^2/\hbar^2$ , obtemos

$$\left\{ \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} [V(r) - E] \right\} + \frac{1}{Y} \left\{ -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right\} = 0 \quad (4)$$

O termo na primeira chave depende somente de  $r$ , considerando-se que o restante depende apenas de  $\theta$  e  $\varphi$ ; conseqüentemente, cada um deve ser uma constante, que pode ser escrita na forma  $l(l+1)$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} [V(r) - E] = l(l+1) \quad (5)$$

$$\frac{1}{Y} \left\{ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial Y}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} \right\} = -l(l+1) \quad (6)$$

### A equação angular

A eq. (6) determina a dependência de  $\psi$  em  $\theta$  e  $\phi$ . Também aqui utilizamos o método de separação de variáveis

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (7)$$

Multiplicamos a eq. (6) por  $Y \sin^2\theta$ , substituímos a eq. (7) na eq. (6) e dividindo-a por  $\Theta\Phi$ , encontramos

$$\left\{ \frac{1}{\Theta} \left[ \sin \frac{d}{d\theta} \left( \sin \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right] + l(l+1) \sin^2\theta \right\} + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = 0 \quad (8)$$

O primeiro termo é uma função somente de  $\theta$ , e o segundo é uma função somente de  $\phi$ , de modo que cada termo deverá ser uma constante, que chamaremos de  $m^2$ .

$$\frac{1}{\Theta} \left[ \sin \frac{d}{d\theta} \left( \sin \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right] + l(l+1) \sin^2\theta = m^2 \quad (9)$$

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m^2 \quad (10)$$

onde  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

A solução da eq. (9) é

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi} \quad (11)$$

A solução da eq. (10) é

$$\Theta(\theta) = AP_l^m \cos(\theta) \quad (12)$$

em que  $P_l^m$  é a função associada de Legendre, definida por

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{|m|/2} \left( \frac{d}{dx} \right)^{|m|} P_l(x) \quad (13)$$

e  $P_l(x)$  é o  $l$ -ésimo polinômio de Legendre, definido pela fórmula de Rodrigues

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \left( \frac{d}{dx} \right)^l (x^2-1)^l \quad (14)$$

Para que a fórmula de Rodrigues faça sentido,  $l$  deve ser um número inteiro não negativo. Além disso, para qualquer  $l$  dado, então, há  $(2l+1)$  possíveis valores de  $m$

$$l = 0, 1, 2, \dots; \quad m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l \quad (15)$$

As funções de onda angulares normalizadas são chamadas de harmônicos esféricos

$$Y_m^l(\theta, \phi) = \varepsilon \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} e^{im\phi} P_m^l(\cos\theta) \quad (16)$$

em que  $\varepsilon = (-1)^m$  para  $m \geq 0$  e  $\varepsilon = 1$  para  $m \leq 0$ .

### A equação radial

A parte radial da função de onda,  $R(r)$ , é determinada pela eq. (5) multiplicada por  $R$

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} [V(r) - E] R = l(l+1) R \quad (17)$$

Podemos mudar as variáveis

$$u(r) = r R(r) \quad (18)$$

tal que,  $R = \frac{u}{r}$ ,  $\frac{dR}{dr} = \frac{r \frac{du}{dr} - u}{r^2}$ ,  $\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) = r \frac{d^2u}{dr^2}$ , e, portanto,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[ V + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = Eu \quad (19)$$

Para que possamos concluir a resolução da equação acima, precisamos definir o potencial  $V(r)$ . Então consideremos o poço esférico infinito,

$$V(r) = \begin{cases} 0, & \text{se } r \leq a \\ \infty, & \text{se } r > a \end{cases} \quad (20)$$

Fora do poço, a função de onda é zero; dentro do poço, a equação radial diz que

$$\frac{d^2 u}{dr^2} = \left[ \frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right] u \quad (21)$$

na qual

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (22)$$

A equação está sujeita à condição de contorno  $u(a) = 0$ . Para o caso  $l=0$

$$u(r) = A \sin(kr) + B \cos(kr) \quad (23)$$

A função de onda radial é  $R(r) = u(r)/r$ , e  $[\cos(kr)]/r$  diverge quando  $r \rightarrow 0$ . Assim devemos escolher  $B=0$ . A condição de contorno, então requer  $\sin(ka) = 0$ , e, portanto,  $ka = n\pi$ , para um número inteiro  $n$ . As energias permitidas são, então,

$$E_{n0} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (24)$$

A solução geral para eq. (21) é

$$u(r) = A r j_l(kr) + B r n_l(kr) \quad (25)$$

em que  $j_l(x)$  é a função esférica de Bessel de ordem  $l$  e  $n_l(x)$  é a função esférica de Neumann de ordem  $l$ . Elas são definidas da seguinte forma

$$j_l = (-x)^l \left( \frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\sin x}{x}; \quad n_l = -(-x)^l \left( \frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\cos x}{x} \quad (26)$$

As funções de Bessel são finitas na origem, mas as funções de Neumann divergem na origem.

Consequentemente, devemos ter  $B=0$  e, portanto,

$$R(r) = A j_l(kr) \quad (27)$$

Da condição de contorno,  $R(a) = 0$ , vem que  $k$  deve ser escolhido tal que

$$j_l(ka) = 0 \quad (28)$$

isto é,  $(ka)$  é um zero da função esférica de Bessel de  $l$ -ésima ordem. A condição de contorno exige que

$$k = \left( \frac{1}{a} \right) \beta_{nl} \quad (29)$$

na qual  $\beta_{nl}$  é o  $n$ -ésimo zero da função esférica de Bessel de ordem  $l$ . As energias permitidas, então, são dadas por

$$E_{nl} = \left( \frac{\hbar^2}{2ma^2} \right) \beta_{nl}^2 \quad (30)$$

e as funções de onda são

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = A_{nl} j_l \left( \frac{\beta_{nl} r}{a} \right) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (31)$$

onde  $A_{nl}$  é a constante de normalização.

## Efeito Auger

Quando um elétron é emitido de uma camada mais interna de um átomo, ele deixa uma lacuna nesta camada. Um elétron de um nível mais energético tende a ocupar esta lacuna, o que resulta na liberação de energia. Essa energia muitas vezes é liberada de forma radiativa, ou seja, há emissão de um fóton com energia igual a diferença de energia entre os níveis do elétron que ocupou a lacuna. Mas a energia também pode ser transmitida de forma não-radiativa, a

energia pode ser transferida para outro elétron de uma camada mais externa, causando a emissão deste elétron do átomo.

Este fenômeno físico é denominado Efeito Auger – ilustrado na Figura 1 abaixo.

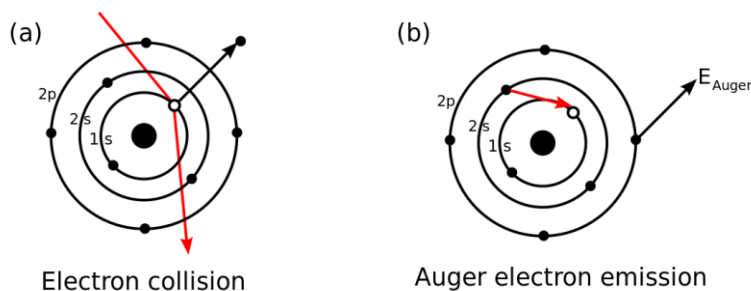


Figura 1.(a)Elétron é ejetado do átomo devido a uma colisão deixando uma lacuna (buraco) no nível 1s. (b)Elétron da camada 2s ocupa a lacuna na camada 1s e um elétron da camada 2p é ejetado (Efeito Auger).

### Recombinação Auger em semicondutores

Quando um fóton é absorvido por um ponto quântico semiconductor, um par elétron-buraco é gerado, isto é, um elétron é excitado para um estado da banda de condução e deixa um buraco no estado que ele populava na banda de valência. Uma vez excitados para estados de energias mais altas, os portadores tendem a relaxar para o estado fundamental.

A recombinação Auger é um processo de recombinação que envolve três portadores: dois elétrons e um buraco ou dois buracos e um elétron. Quando mais de um par elétron-buraco é excitado em um único ponto quântico, pode ocorrer a aniquilação de um par e a energia liberada não é emitida em forma de fóton, mas sim absorvida por um terceiro portador (outro elétron ou buraco) que é excitado para estados mais energéticos. Isso só é possível se existir um estado que esteja desocupado para onde o terceiro portador será excitado. A probabilidade de que mais que um par elétron-buraco seja excitado em um mesmo ponto quântico aumenta a medida que aumenta o raio do ponto quântico, pois esta probabilidade é proporcional ao volume do ponto quântico.

## Resultados

### Preparação das amostras

Foram preparadas três amostras de pontos quânticos: amostra 1 contendo CsPbI<sub>3</sub>/Perovskita, amostra 2 contendo CdSe/ZnCdS e amostra 3 contendo CdSe/CdZnS. Primeiramente as cubetas foram dissolvidas em n-hexano para dissolver possíveis solventes e sujeiras que elas poderiam conter. Isto foi feito umas quatro vezes ou mais para cada cubeta – até ela estar visivelmente limpa. Após isto foi a vez das amostras serem dissolvidas em n-hexano. As amostras 1 e 2 foram dissolvidas com n-hexano. Porém a amostra 3 não se dissolveu com o uso deste produto químico, então foi usado tolueno. Com o tolueno como solvente, conseguimos dissolver a amostra 3. Em seguida cada amostra foi colocada em uma cubeta limpa usando uma pipeta e ponteiras que foram descartadas após o uso. As cubetas foram lacradas com parafilme para que não vazassem.

Abaixo podemos ver fotos da preparação das amostras e as amostras já armazenadas nas cubetas.



Figura 2. Amostras de pontos quânticos preparadas para serem dissolvidas em n-hexano (à esquerda). Amostras de pontos quânticos já dissolvidas em n-hexano, amostra 2 em primeiro plano, e tolueno, amostra 3 no fundo (centro). Amostras 1, 2 e 3 já armazenadas nas cubetas (à direita).

## Medidas de absorbância

Para cada amostra fizemos medidas de absorbância usando o espectrômetro USB2000+ Ocean Optics.



Figura 3. Espectrômetro USB2000+ Ocean Optics.

Com os dados obtidos usando o programa Spectra Suite Spectroscopy Software plotamos os gráficos da Figura 4.

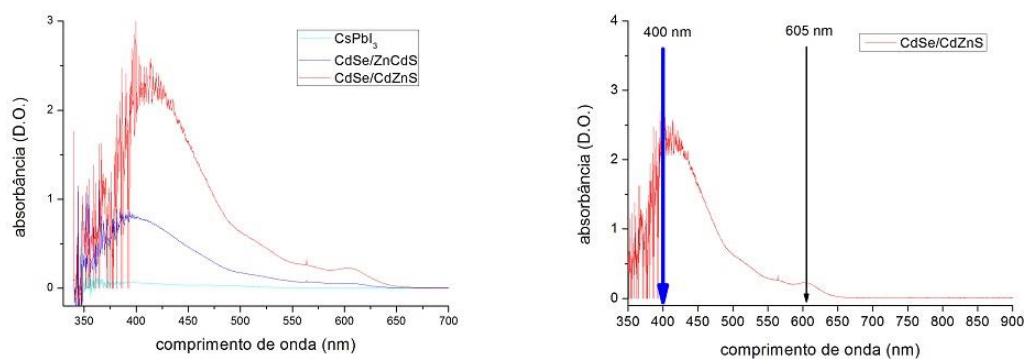


Figura 4. Gráfico absorbância (O.D.) versus comprimento de onda (nm) para as amostra 1 ( $\text{CsPbI}_3$ ), amostra 2 ( $\text{CdSe/ZnCdS}$ ) e amostra 3 ( $\text{CdSe/CdZnS}$ ) [à esquerda]. Gráfico absorbância (O.D.) versus comprimento de onda (nm) para a amostra 3 ( $\text{CdSe/CdZnS}$ ) onde podemos ver marcados o comprimento de onda do laser de bombeio (400 nm) e do laser de prova (605 nm) que serão usados no experimento de bombeio e prova para esta amostra [à direita].

Como a amostra 3 ( $\text{CdSe/CdZnS}$ ) foi a que mostrou um pico de absorção mais evidente, utilizamos esta amostra para o estudo da recombinação Auger em pontos quânticos. Pelo gráfico à direita da Figura 4, tiramos os comprimentos de onda do laser de bombeio e de prova usados no experimento de bombeio e prova explicado a seguir. Os comprimentos de onda são 400 nm para o laser de bombeio e 605 nm para o laser de prova.

## Bombeio e Prova (Pump and Probe)

Para a amostra de CdSe/CdZnS então construímos um experimento de bombeio e prova esquematizado na Figura 5.

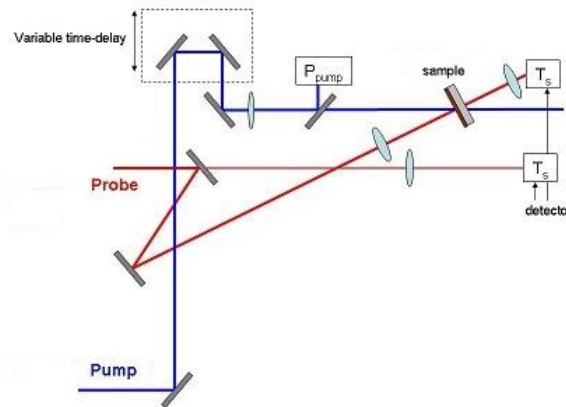


Figura 5. Esquema do experimento de bombeio e prova (pump and probe). O laser de prova (probe) e o laser de bombeio (pump) que passa por uma linha de atraso (variable time-delay) são focalizados na amostra (sample) e detectamos o laser de prova usando um detector.

Este experimento consiste em estudar as mudanças que ocorrem na transmissão do feixe de prova através da amostra como função do atraso temporal entre os feixes de bombeio e de prova. Para isto usamos pulsos laser de femtosegundo gerados por um laser de Ti:Safira. O feixe de bombeio é atrasado ou adiantado em relação ao feixe de prova através de uma linha de atraso. Após percorrerem diferentes caminhos, os dois feixes são focalizados na amostra. Então bloqueamos o feixe de bombeio e detectamos apenas o feixe de prova usando um detector.

A potência do laser de prova (probe) usada foi de  $1 \mu\text{W}$ . Este valor foi mantido constante. As potências do laser de bombeio (pump) usadas foram de  $7 \mu\text{W}$ ,  $20 \mu\text{W}$ ,  $30 \mu\text{W}$  e  $70 \mu\text{W}$ . Os dados obtidos com o experimento de bombeio e prova da amostra de CdSe/CdZnS estão plotados no gráfico da Figura 6.

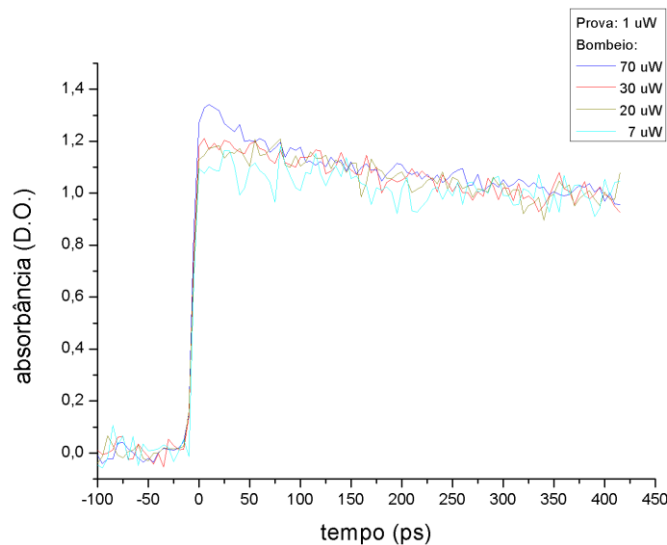


Figura 6. Gráfico da absorvância (O.D.) versus tempo (ps) para a amostra de CdSe/CdZnS.

## Referências

- [1] Brito Cruz, Carlos Henrique de; Fragnito, Hugo Luis. *Fenômenos Ultrarrápidos: Geração de Pulsos Laser Ultracurtos e suas Aplicações*. [Utilizado apenas para se ter conhecimento sobre o funcionamento do laser, sem utilidade direta neste trabalho de iniciação].
- [2] Gaponenko, S. V.. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. Cambridge University Press, 1998. [Capítulo 1, pag. 1-26].
- [3] István Robel *et al.* *Universal Size-Dependent Trend in Auger Recombination in Direct-Gap and Indirect-Gap Semiconductor Nanocrystals*. Physical Review Letters, PRL 102, 177404 (2009)
- [4] V. I. Klimov *et al.* *Quantization of Multiparticle Auger Rates in Semiconductor Quantum Dots*. Science 287, 1011 (2000)
- [5] Griffiths, David J.. *Introduction to quantum mechanics*. Prentice Hall, 1995. [Capítulo 4, pag. 99-109].
- [6] Padilha Junior, Lázaro Aurélio. *Estudo de fenômenos ópticos ultra-rápidos lineares e não-lineares em pontos quânticos semicondutores*. Campinas, SP:[s.n.], 2006. Orientador: Carlos Henrique de Brito Cruz. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”. [pag. 48-50, 60-62, 67-70].

## Comentários do Orientador

Meu orientador concorda com o expressado neste relatório parcial e deu a seguinte opinião:

“Em geral, acho que você poderia escrever a parte teórica mais claramente, colocando as equações com o editor de equações e dando mais espaços, etc”

## Interação com o público

Durante a apresentação dos painéis dos trabalhos de iniciação científica tive a felicidade de apresentar meu trabalho a duas pessoas que ficaram interessadas no assunto do trabalho de iniciação, podendo assim demonstrar e testar o conhecimento que adquiri durante a realização da iniciação científica.

Uma delas ficou interessada na parte prática da recombinação Auger, em que ela poderia ser aplicada. Na introdução, eu citei alguns exemplos (lasers, células solares), mas eu poderia ter incluído mais exemplos de aplicação, ter incluído fotos destas aplicações para melhor ilustrar a importância dessa área de pesquisa para a sociedade. Este pode ser um fator que poderia ser acrescentado ao trabalho tornando-o mais enriquecedor.



## Apêndice

Abaixo estão fotos mostrando a montagem do experimento de bombeio e prova, seu funcionamento e a coleta de dados pelo computador.

