

Modelado del confinamiento y la luminiscencia en nanopartículas de seleniuro y telururo de cadmio

Emmanuel Saucedo-Flores¹, Rubén Ruelas¹, Víctor Rangel¹, Ulises Tronco^{1,2}, Arturo Ayón²

Departamento de Ingeniería de Proyectos, CUCEI¹; MEMS Research Laboratory²

Universidad de Guadalajara, University of Texas

Guadalajara, Jal., México; San Antonio, Tx., USA

[emmanuel.saucedo, ruben.ruelas,victor.rangel]@cucei.udg.mx; uli_figo@hotmail.com, arturo.ayon@utsa.edu

Abstract— A quantum model of the confinement phenomenon and visible radiation emission reported in cadmium selenide/telluride nanoparticles is provided. Several parameter configurations of the electron-dual square potential system are used with equivalent dimensions to the cadmium selenide/telluride particle size aiming to explain this parameter correlation with the color of the emitted radiation. The configurations having energy levels satisfying confinement conditions are based in the adjustment of the electron effective mass in the well regions in combination with various system geometries.

Key Words— nanoparticles, photoluminescence, CdSe, CdTe, confinement, quantum dots, entanglement.

Resumen— Se proporciona un modelo de los fenómenos de confinamiento y de la emisión de radiación visible reportados en nanopartículas de seleniuro/telururo de cadmio. La correlación del color de la radiación emitida con el tamaño de partícula se puede explicar con diferentes configuraciones del sistema electrón-doble pozo recto de potencial con dimensiones equivalentes a las del tamaño de partícula. Las configuraciones que generan los niveles de energía con confinamiento se basan tanto en la variación de la masa efectiva del electrón como en las geometrías del sistema.

Palabras claves—nanopartículas, fotoluminiscencia, CdSe, CdTe, confinamiento, puntos cuánticos, entrelazamiento.

I. INTRODUCCIÓN. MODELO PROPUESTO.

En este trabajo se describe un modelo para el efecto de emisión de radiación visible observada en nanopartículas de seleniuro de cadmio, CdSe, reportada por M. S. Wong en [1] y reproducida aquí - con la autorización del autor - en la imagen y datos de tamaño de partícula de la Fig. 1; las distribuciones de este parámetro no se proporcionan. El color de cada caso se asoció a una longitud de onda aproximada utilizando la escala cromática mostrada a la izquierda, abajo de la Fig. 1 [2]; las energías de los fotones asociadas a estas longitudes de onda se calcularon con la relación de Planck-Einstein y se muestran en la tabla de la Fig. 1. Estos datos sirven de base para los cálculos en el modelo teórico propuesto en este trabajo. La mezcla de rojo, verde y azul (RGB por sus siglas en inglés) para aproximar cada color de emisión se realizó con la paleta de colores personalizada de un software de presentaciones.

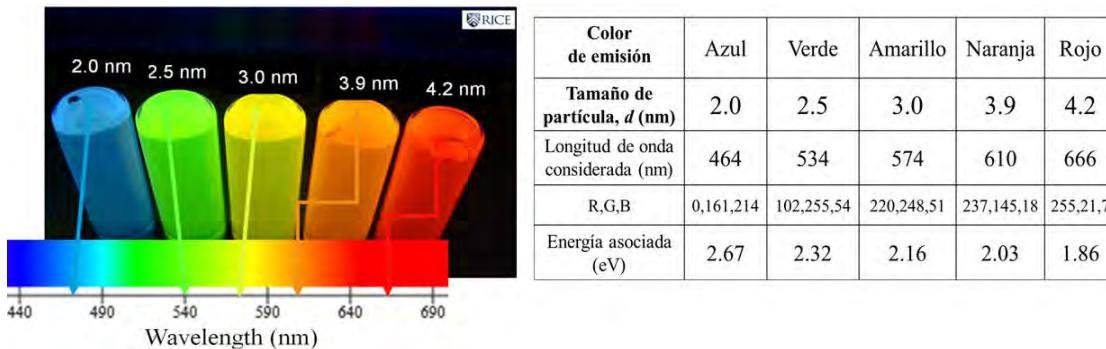


Fig. 1. Izquierda, fotoluminiscencia para nanopartículas de CdSe [1]; derecha, datos que serán modelados en este trabajo.

En lo que sigue se considera que las nanopartículas de seleniuro/telururo de cadmio (CdSe/Te) son esféricas y están constituidas por dos regiones, una “interna” de diámetro $2a$ y otra “superficial” de ancho b , de tal forma que su tamaño efectivo corresponde al diámetro $d = 2a + 2b$. Estos parámetros se asocian a las dimensiones del sistema cuántico consistente de un electrón sujeto a una función unidimensional de energía potencial formada por dos pozos rectos, de profundidad U_0 , ancho b y con separación $2a$ como se muestra en la Fig. 2.

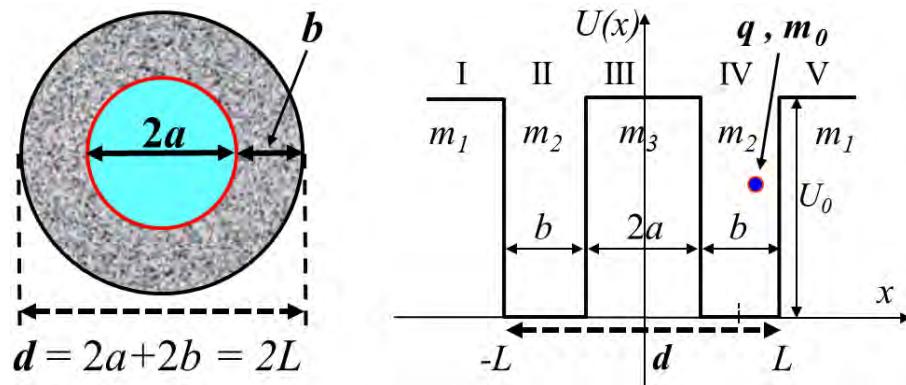


Fig. 2. Izquierda, representación de la nanopartícula de CdSe/Te. Derecha, sistema cuántico usado en el modelo presentado.

Los parámetros $m_{1,2,3}$ son factores de la masa efectiva de la partícula - que se considera ser un electrón - para cada una de las regiones del sistema. Un estudio detallado de este sistema cuántico es proporcionado en la referencia [3]. En ese trabajo se muestra que para funciones de onda pares soluciones del sistema, los niveles de energía permitidos para la partícula se pueden determinar gráfica o numéricamente a partir de

$$\sin(bF_2\sqrt{E_{Ev}}) + \sin((L+a)F_2\sqrt{E_{Ev}}) = \rho \tanh(aF_3\sqrt{U_0 - E_{Ev}}) \{\sin(bF_2\sqrt{E_{Ev}}) - \sin((L+a)F_2\sqrt{E_{Ev}})\} \quad (1)$$

mientras que la expresión correspondiente para el caso de funciones de onda impares es

$$-\{\sin(bF_2\sqrt{E_{Odd}}) + \sin((L+a)F_2\sqrt{E_{Odd}})\} = -\rho^{-1} \tanh(aF_3\sqrt{U_0 - E_{Odd}}) \{\sin(bF_2\sqrt{E_{Odd}}) - \sin((L+a)F_2\sqrt{E_{Odd}})\} \quad (2)$$

donde, por claridad al graficar junto con (1), se ha introducido un signo negativo en ambos lados de la ecuación. En las expresiones previas, F_2 , F_3 y ρ están definidos como

$$F_2 \equiv \sqrt{2m_2m_0q/\hbar^2} \quad (1/m \text{ eV}^{1/2}) \quad (3)$$

$$F_3 \equiv \sqrt{2m_3m_0q/\hbar^2} \quad (1/m \text{ eV}^{1/2}) \quad (4)$$

$$\rho \equiv \sqrt{\frac{m_3}{m_1}} \quad (5)$$

respectivamente. En lo anterior, \hbar^2 es la constante de Planck dividida por 2π , m_0 es la masa del electrón en reposo y q es su carga.

Cuando en la expresión (5) se tiene que $\rho = 1$, de (1) y (2) se puede derivar que los niveles de energía permitidos a la partícula son iguales, es decir, corresponden a estados doblemente degenerados diferenciados por la simetría de la función de onda. En algunos casos especiales, el sistema puede

adquirir niveles energéticos en los que las funciones de onda además difieren en que alguna de ellas presenta confinamiento total, super-localización, de la partícula en la región de los pozos - WSL por sus siglas en inglés - mientras que la otra presenta el fenómeno de tuneleo normal en las paredes de los mismos. Un caso extremo de esta dualidad se presenta cuando el nivel de energía de la partícula es cercano a U_0 y las dimensiones geométricas del sistema cumplen ciertas condiciones, en particular el cociente a/L , ya que además del comportamiento de WSL para una de las funciones de onda se tiene que la otra función muestra la condición de ultra-dispersión (UD) en la distribución espacial de la partícula, similarmente a la de una partícula libre; esto representa un ejemplo de un estado con el fenómeno de entrelazamiento cuántico. Estos casos con WSL-UD se describen con más detalle en [3] y son ejemplificados en los casos discutidos a continuación.

II. SISTEMAS PROPUESTOS

A. $a = 1/3 L$, m_2 variable, U_0 fijo. WSL-UD en sólo un sistema.

Veamos primeramente lo que llamaremos el caso A en el que se considera que los cinco tamaños de partícula, así como los sistemas de doble pozo recto de potencial asociados a ellas, cumplen la relación $a = 1/3 L$ y que tienen todos la profundidad de $U_{A0} = 2.671$ eV; con esto, los correspondientes trazos para $x \geq 0$ de las funciones de energía potencial adquieren el aspecto que se muestra en la Fig. 3 a) y se identifican como $U_{A1,2,3,4,5}$ para los tamaños de partícula en orden ascendente. Los valores de los factores de masa efectiva $m_{2,A}$ ajustados para cada uno de estos sistemas se muestran en la Fig. 3 b); en todos los casos, los valores de $m_{1,A}$ y $m_{3,A}$ se consideran iguales a $m_{2,A}$. Los datos finales para este parámetro se establecieron en forma iterativa con la retroalimentación de los niveles de energía determinados utilizando (1) y (2) para cada sistema; en la Fig. 3 c) se muestran los trazos finales de (1) y (2) para los sistemas A1, A3 y A5. El comportamiento de m_{2A} en la Fig. 3 b) es similar al reportado en [6] para nano partículas de telururo de cadmio, CdTe.

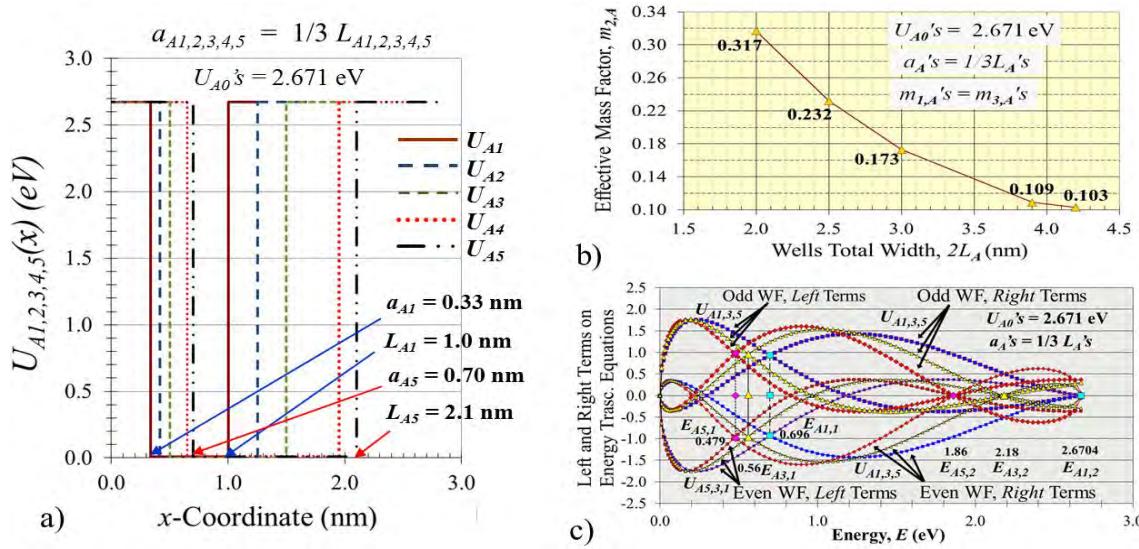


Fig. 3. a) Funciones $U_{Ai}(x)$ para $x \geq 0$. b) Valores de $m_{2,A}$. c) Trazos de (1) y (2) y niveles de energía permitidos $E_{Ai,n}$.

La Fig. 4 muestra los niveles de energía obtenidos para este caso en cada uno de los sistemas; en todos ellos se generan, además del nivel con $E = 0$ eV, dos niveles de energía excitados, permitidos al electrón; los tres niveles son estados doblemente degenerados diferenciados entre sí principalmente por la simetría de la función de onda - ver más adelante -. Para todos los sistemas se encuentra que su

correspondiente nivel de energía permitido con $n = 2$ proporciona un valor aproximado al indicado en la tabla de la Fig. 1, por tanto, si el electrón es de alguna forma excitado hacia esos niveles y posteriormente retorna directamente hasta el nivel $E = 0$ eV se obtendría la emisión de fotones con la longitud de onda correspondiente a los colores de las probetas en la Fig. 1.

Para todos los sistemas en el caso A, el electrón puede transitar hacia el nivel con $E = 0$ eV en dos etapas, pasando primero del nivel con $n = 2$ al nivel con $n = 1$ como se muestra en la Fig. 4. Los fotones emitidos para las transiciones entre estos dos niveles serían tanto en el rango visible para los sistemas A1, A2 y A3, como en el infrarrojo cercano para A4 y A5. La segunda etapa en estas transiciones, entre $n = 1$ y $n = 0$, implicaría la emisión de radiación en el infrarrojo lejano. Tanto este tipo de transiciones, como las discutidas en el párrafo anterior, dan lugar al efecto que se conoce como fotoluminiscencia descendente cuando la excitación del electrón se realiza con fotones de energía mayor que U_0 , es decir, el electrón es liberado y posteriormente retorna al nivel de energía con $n = 2$ del sistema; este proceso de recaptura implica la transición energética de $(U_{A0} - E_{A2-4,2}) < 1$ eV que se ilustra en la Fig. 4 con la flecha en blanco.

Como puede verse, la absorción de un fotón de alta energía puede conducir a la generación de 1 a 4 fotones diferentes de menor energía; aunque para un evento dado, un máximo de sólo 3 fotones pueden ser emitidos en los sistemas A2 a A5. El amortiguamiento energético de los fotones observado entre el

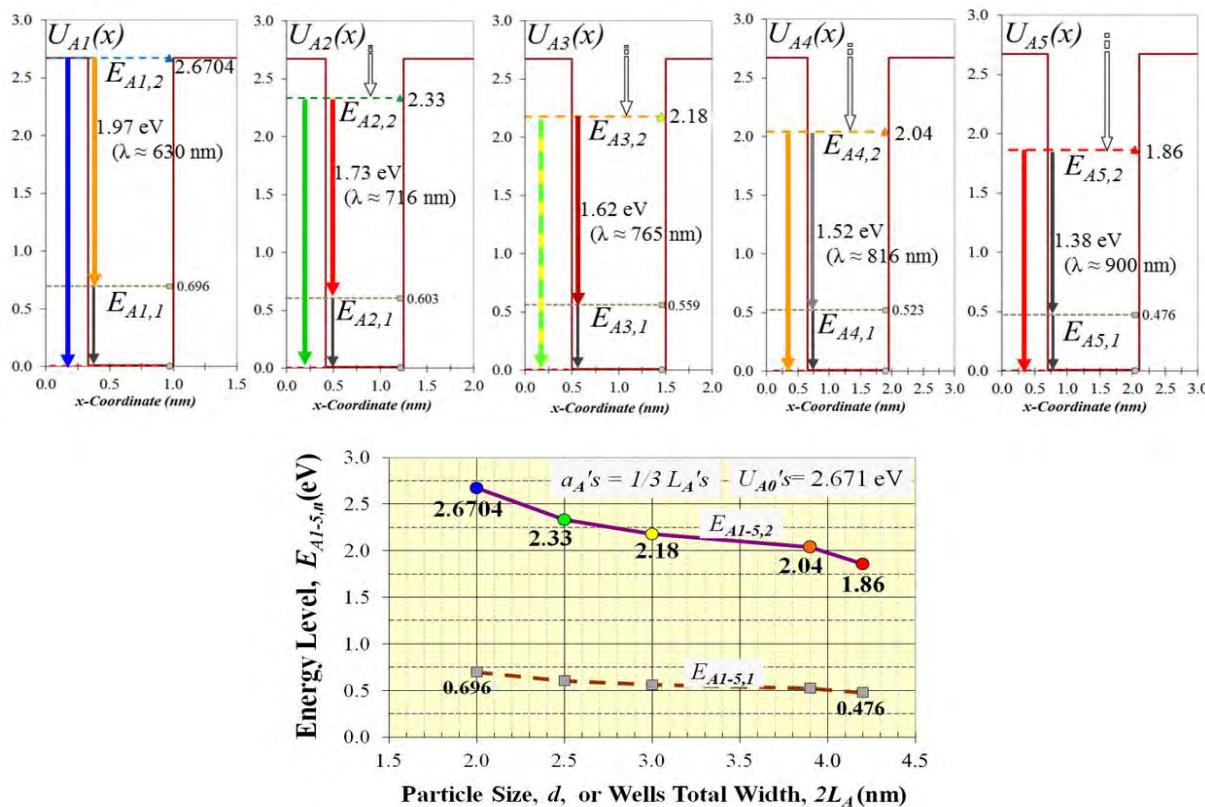


Fig. 4. Arriba, funciones $U_{Ai}(x)$, valores de $E_{Ai,n}$ y transiciones entre ellos. Abajo, $E_{Ai,n}$ vs el tamaño de la partícula de CdSe.

estímulo y la respuesta de los sistemas, como los estudiados en este caso, ha dado lugar a la utilización de capas de acoplamiento fotónico basadas en nanopartículas para aumentar la eficiencia en celdas fotovoltaicas fabricadas con diversos tipos de semiconductores, en particular, el Silicio [6].

Retomando las funciones de onda, otra diferencia interesante entre ellas radica en el grado de confinamiento que muestran en los pozos de potencial; en particular para el nivel con $n = 2$ en el que la función de onda par muestra que la partícula está totalmente confinada en los pozos mientras que para la función impar se tiene que la partícula puede tunear las paredes de los pozos hasta el grado de parecer una partícula libre. Este último comportamiento, conocido como de entrelazamiento, lo posee el sistema con la función de potencial U_{A1} - caso de emisión en el azul - para el nivel $E_{A1,2} = 2.6704$ eV y se muestra en las funciones de onda graficadas en la Fig. 5 a). Los otros cuatro sistemas en este caso muestran confinamiento en los pozos pero no ultra-dispersión; en la Fig. 5 c) se grafican las funciones de onda para el sistema con potencial U_{A5} - caso de emisión en el rojo -. Las funciones de probabilidad acumulada mostradas en las Figs. 5 b) y d) comparan los comportamientos de los sistemas A1 y A5.

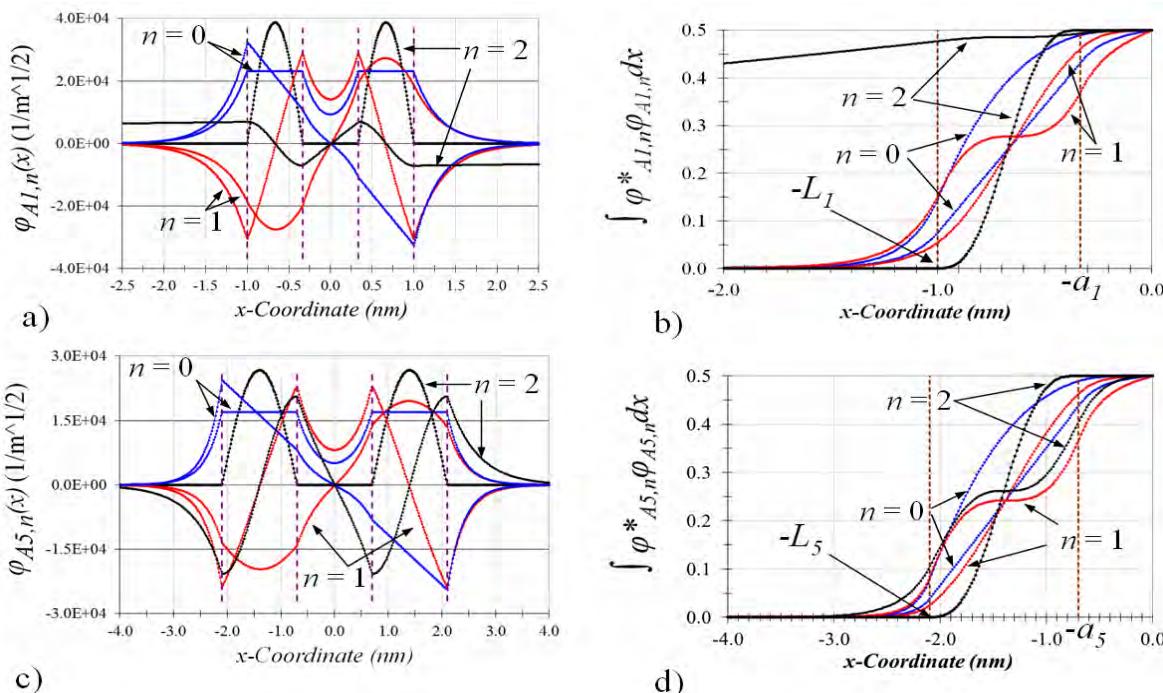


Fig. 5. a) y c) Funciones de onda y b) y d) probabilidades acumuladas para $x \leq 0$ para U_{A1} y U_{A5} , respectivamente.

B. $a = 1/3 L$, m_2 variable, U_0 decreciente. WSL-UD en todos los sistemas.

Consideremos ahora el caso B en que el incremento en el tamaño de la nanopartícula va acompañado de un decremento en la profundidad de los pozos de potencial como se muestra en la Fig. 6 a) para las funciones de energía potencial $U_{B1-5}(x)$ para $x \geq 0$; la relación $a = 1/3 L$ se mantiene en todos los sistemas; esto implica que los parámetros a y b usados en el caso previo se conservan. Asimismo, se utilizan los mismos datos del factor de masa efectiva m_{2A} mostrados en la Fig. 3 b). Las gráficas de (1) y (2) para los sistemas B1, B3 y B5 se proporcionan en la Fig. 6 b).

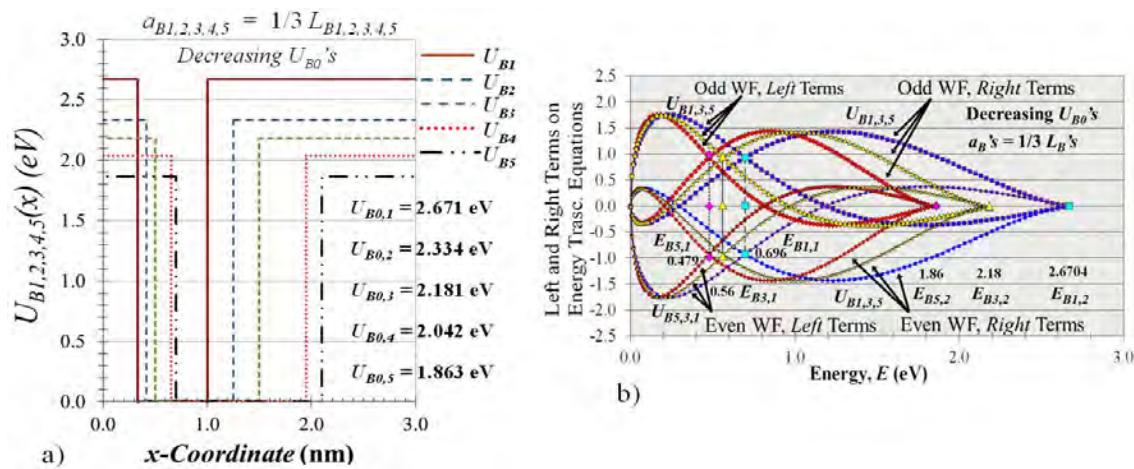


Fig. 6. a) Funciones $U_{Bi}(x)$ para $x \geq 0$. b) Trazos de (1) y (2) y niveles de energía permitidos $E_{B1,3,5,n}$.

Como puede verse, los sistemas A₁ y B₁ son idénticos; los restantes cuatro sistemas en el caso B, aunque difieren en la profundidad U_0 con respecto a los del caso A, sus niveles energéticos $E_{B2-5,I-2}$ son prácticamente iguales a los obtenidos anteriormente. Esta vez, sin embargo, estos cuatro sistemas también muestran el fenómeno de entrelazamiento para los estados de energía con $n = 2$; los valores de energía, las correspondientes funciones de onda y las funciones de probabilidad para los casos B3 y B5 se grafican en la Fig. 7.

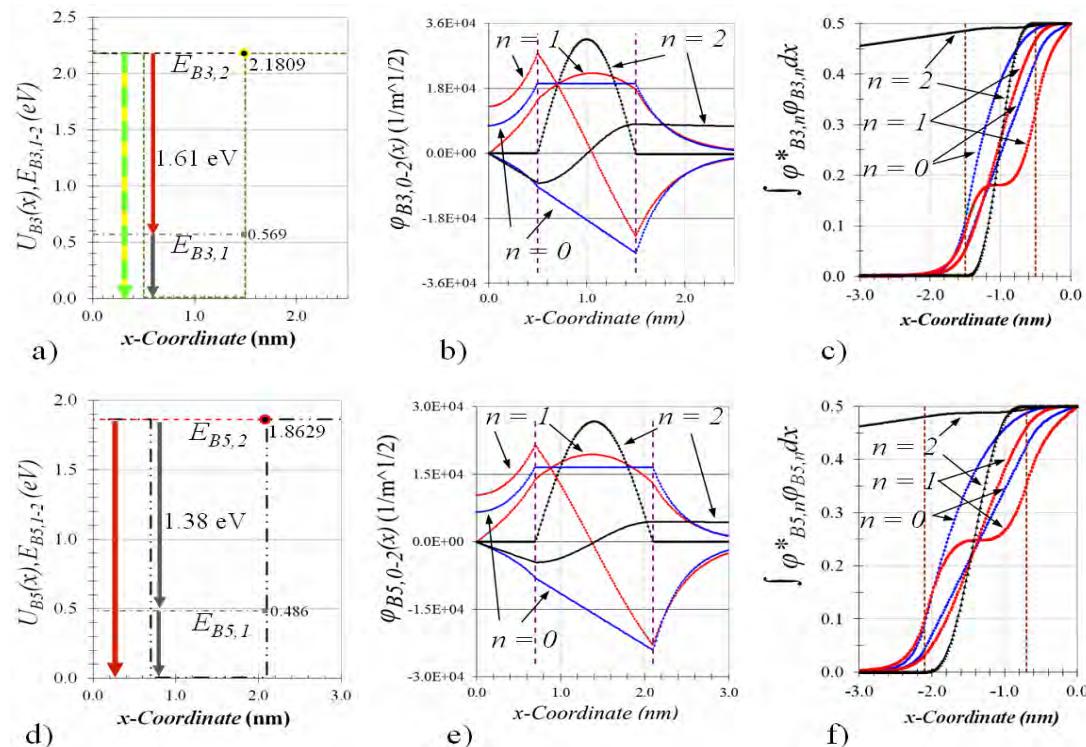


Fig. 7. a) y d) Funciones $U_{B3,5}(x)$ y $E_{B3,5,n}$. Funciones de onda b) y e) de probabilidad acumulada c) y f) correspondientes.

Dada la igualdad de los valores de energía para los niveles con $n = 2$ entre los casos A y B, la respuesta en fotoluminiscencia descendente esperada para los cinco sistemas es similar para las transiciones entre los niveles $n = 2$ y $n = 0$ para ambos casos. Lo mismo sucede para las transiciones en las dos etapas discutidas arriba.

C. $m_{2C} = 0.13m_0$, U_0 decreciente. Ningún sistema con WSL-UD.

A continuación tomaremos el caso en el que el factor de masa efectiva en los pozos es constante y en todos los sistemas se tiene que $m_{2C} = 0.13m_0$; el mismo valor se considera para m_{1C} y m_{3C} . Como en el caso B, el incremento en el tamaño de la nanopartícula va acompañado de un decremento en la profundidad de los pozos de potencial como se muestra en la Fig. 8 a) para las funciones de energía de potencial $U_{C1-5}(x)$; en este caso la relación a/L no se mantiene constante; los datos geométricos se tabulan en la Fig. 8 b). El valor considerado para m_{2C} se tomó de [4,5]. El comportamiento de (1) y (2) para los sistemas C1, C3 y C5 se muestran en la Fig. 8 c); los valores de energía permitidos al electrón para cada tamaño de sistema, así como las posibles transiciones entre ellos, se comparan en la Fig. 9. Nótese que en los sistemas C4 y C5 se pueden presentar hasta 6 tipos de transiciones energéticas debido a la presencia de un tercer estado excitado de energía permitida. Las funciones de probabilidad acumulada en los cinco sistemas para $x \leq 0$ se muestran en la Fig. 10.

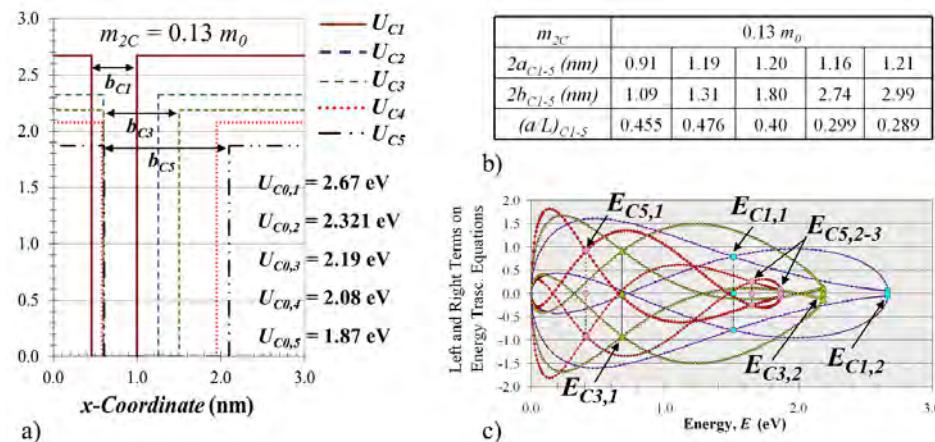


Fig. 8. a) $U_{Ci}(x)$ para $x \geq 0$. b) Datos de los sistemas. c) Trazos de (1) y (2) y niveles de energía permitidos $E_{C1,3,5,n}$.

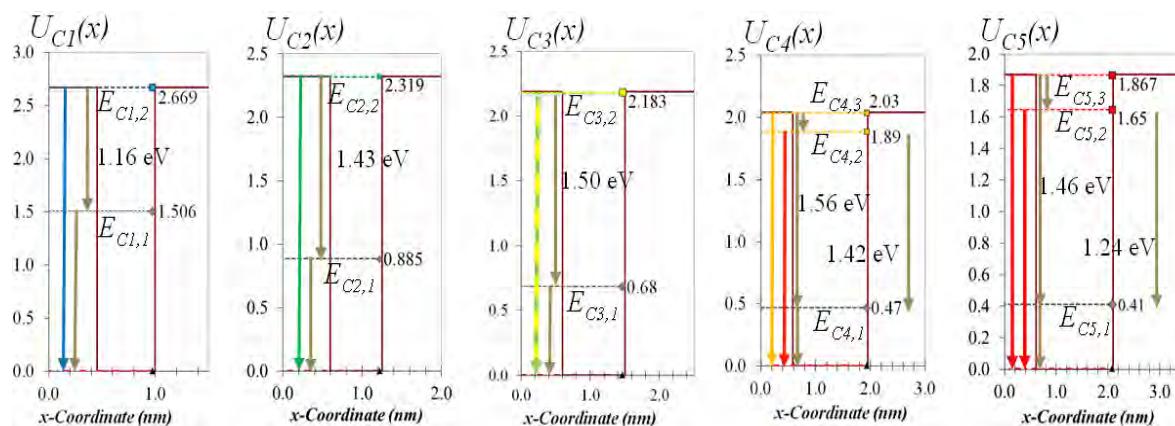


Fig. 9. $U_{C1-5}(x)$ para $x \geq 0$, $E_{Ci,n}$ y transiciones entre ellos en los sistemas de doble pozo de potencial en el caso C.

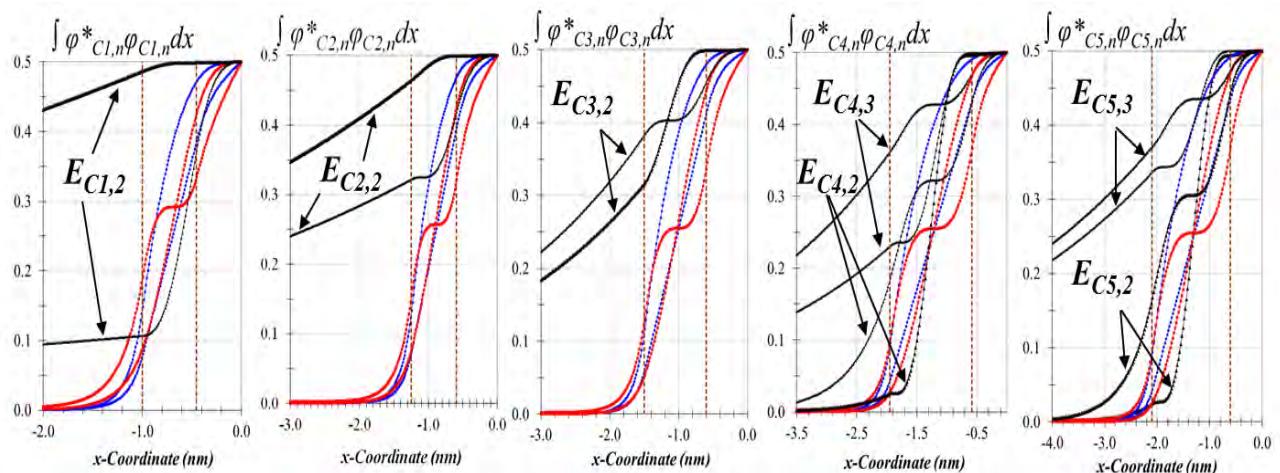


Fig. 10. Funciones de probabilidad acumulada para $x \leq 0$ en cada uno de los cinco sistemas en el caso C.

Los valores de los niveles de energía permitidos más cercanos a $U_{C0,1-5}$ corresponden nuevamente a las energías asociadas a las longitudes de onda tabuladas en la Fig. 1. Sin embargo, en este caso ningún sistema presenta un estado con la dualidad confinamiento/ultra dispersión incluso para los estados con niveles de energía próximos a los valores de U_{C0} 's respectivos.

III. CONCLUSIONES

Se desarrolla un modelo cuántico simple que consiste de un electrón sometido a una función de energía de potencial unidimensional formada por dos pozos rectos finitos que permite correlacionar el tamaño de nanopartículas de Seleniuro y Telururo de Cadmio y el efecto de fotoluminiscencia descendente reportado en estos materiales; asimismo, el modelo permite establecer las condiciones que deben cumplir los mismos, u otros materiales con propiedades semejantes, para que tengan lugar los fenómenos de confinamiento y entrelazamiento cuánticos que son de gran importancia en los recientes avances en el campo de la computación. El modelo logra el objetivo primordial de proporcionar una herramienta de cálculo para guiar el trabajo experimental hacia la obtención de nano partículas con características óptimas de los fenómenos mencionados para aplicaciones específicas tanto en el campo de la electrónica como en el campo de la óptica, en particular, en la creación de fuentes de luz visible, en la mejora de la eficiencia de celdas solares y en la detección de tumores, entre otros.

Las nanopartículas son modeladas como esferas perfectas de las que se deriva un esquema geométrico unidimensional consistente de una región “interna”, equivalente a la separación entre los pozos rectos de potencial, y una región “externa”, equivalente al ancho de los pozos, de manera que su tamaño o diámetro es asociado al ancho total del sistema de doble pozo de potencial. La profundidad de éstos es un parámetro del modelo propuesto que en unos de los casos considerados (caso A) se mantiene fijo con un valor de 2.671 eV para todos los tamaños de las nanopartículas reportados en el trabajo de referencia aquí utilizado; en los otros dos casos de estudio (casos B y C), la profundidad de los pozos de potencial se disminuyó a medida que el tamaño de nanopartícula aumentaba.

En los casos A y B, la masa efectiva del electrón m_2 se ajustó según cada uno de los cinco sistemas para obtener los niveles de energía permitidos con los que se puede esperar que ocurran las transiciones energéticas del fenómeno de fotoluminiscencia descendente según los colores de emisión reportados en seleniuro de cadmio. La reducción de la masa efectiva del electrón a medida que el tamaño de la nanopartícula aumenta utilizada en estos dos casos coincide con la que ha sido reportada en telururo de cadmio, tanto teórica como experimentalmente. En el caso C, la masa efectiva del electrón m_2 se

mantuvo fija con un valor de $0.13m_0$ y se ajustó la relación a/L del sistema para obtener nuevamente los niveles de energía permitidos y buscados con el modelo aquí presentado.

Además de obtener los niveles energéticos deseados con el modelo propuesto para dar origen a la fotoluminiscencia descendente, se encuentra que las geometrías seleccionadas para los sistemas en los casos A y B dan lugar al fenómeno de confinamiento cuántico así como al de entrelazamiento; en el caso B, ambos efectos se presentan en los cinco tamaños de nanopartícula considerados mientras que en el caso A el entrelazamiento se da solamente en el sistema con tamaño de partícula de 2 nm (emisión en el azul), aunque el confinamiento también se tiene en los cinco sistemas.

Por otra parte, las geometrías requeridas, en particular el cociente a/L , para obtener los niveles energéticos buscados para producir la fotoluminiscencia descendente correcta en cada uno de los sistemas en el caso C no conducen a que se presenten ni el confinamiento ni el entrelazamiento en ninguno de los mismos.

AGRADECIMIENTO

Los autores desean expresar su sincero agradecimiento al Dr. M. S. Wong por la gentileza de otorgar su consentimiento para la utilización en este trabajo de la imagen de las probetas de CdSe.

REFERENCIAS

- [1] M. S. Wong, CdSe Quantum Dots, Rice University, 2013. Retrieved October 1, 2014, from: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:CdSe_Quantum_Dots.jpg
- [2] AMS, Javascript code to convert light wavelength to color, 2012. Retrieved October 1, 2014, from: <http://scienceprimer.com/javascript-code-convert-light-wavelength-color>
- [3] E. Saucedo-Flores, R. Ruelas, V. M. Rangel, “Un sistema cuántico simple con entrelazamiento. Un modelo alternativo del átomo de Hidrógeno”, 2014, Revista Iberoamericana de Ciencias, Vol. 1, No. 2, pp. 41-60. <http://www.reibci.org/julio.htm>
- [4] G. Lisensky, Synthesis of Cadmium Selenide Quantum Dot Nanoparticles, Beloit College, 2013. Retrieved October 1, 2014, from: <http://education.mrsec.wisc.edu/nanolab/CdSe/>
- [5] R. de Paiva, R. A. Nogueira, C de Oliveira, H. W. Leite Alves, J. L. A. Alves, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, First-principles calculations of the effective mass parameters of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ alloys, Brazilian Journal of Physics, Vol. 32, No. 2A, June, 2002, pp. 405-408.
- [6] A. A. Dremin, D. R. Yakovlev, A. A. Sirenko, S. I. Gubarev, O. P. Shabelsky, A. Waag, and M. Bayer, Electron cyclotron mass in undoped CdTe/CdMnTe quantum wells, Physical Review B, Vol. 72, No. 19, November, 2005.