

Gabriel Marinho Machado

**Recuperando o uso da aproximação de massa
efetiva em perovskitas híbridas de baixa
dimensionalidade por meio da aproximação de
bandas não parabólicas**

Alfenas - MG

2019

Gabriel Marinho Machado

Recuperando o uso da aproximação de massa efetiva em perovskitas híbridas de baixa dimensionalidade por meio da aproximação de bandas não parabólicas

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Alfenas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Anibal Tiago Bezerra

Alfenas - MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfnas

Machado, Gabriel Marinho.
M149r Recuperando o uso da aproximação de massa efetiva em perovskitas híbridas de baixa dimensionalidade por meio da aproximação de bandas não parabólicas -- Alfnas/MG, 2019.
64 f. : il. --

Orientador: Anibal Tiago Bezerra.
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Alfnas, 2019.
Bibliografia.

1. Física. 2. Ciência dos Materiais. I. Bezerra, Anibal Tiago. II. Título.

CDD-539

Gabriel Marinho Machado

Recuperando o uso da aproximação de massa efetiva em perovskitas híbridas de baixa dimensionalidade por meio da aproximação de bandas não parabólicas

A Banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Trabalho aprovado. Alfenas - MG, 30 de julho de 2019:

Prof. Dr. Anibal Tiago Bezerra
Orientador
Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Mariama Rebello de Sousa Dias
Richmond University

Prof. Dr. Marcelo Zoéga Maialle
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Péron Pereira Neves
Universidade Federal de Alfenas

Alfenas - MG
2019

Agradecimentos

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Anibal Tiago Bezerra, primeiro pela orientação, mas principalmente pela compreensão e companheirismo. Por acreditar em mim, até mesmo quando eu não acreditava.

Ao meu amigo, professor Prof. Dr. Péerson Pereira Neves, pelas intermináveis conversas, e suporte sempre que preciso.

Aos amigos que fiz durante este período no LDFT (Laboratório de Desenvolvimento de Física Teórica). E a dois irmão da vida que conheci na faculdade, José Carlos e Gabriel Macedo.

Aos meu familiares, minha mãe e pai, meus avós e meu irmão.

À FAPEMIG pela bolsa de estudos, que possibilitou minha continuação no programa de pós-graduação. E ao corpo docente, discente, técnico-administrativo do Instituto de Ciências Exatas da UNIFAL-MG. E à UNIFAL-MG por ter me acolhido. E ao CNPq e capes pelo suporte ao LDFT.

E a Camila Melina, a minha noiva, a pessoa mais importante na minha vida. Pela paciência e compreensão algumas vezes, nem sempre. E por sempre acreditar em mim. Te amo.

“I find your lack of faith disturbing.”

Darth Vader - Star Wars.

Resumo

A utilização comercial de células solares baseadas em perovskitas híbridas está cada vez mais próxima da realidade. O rápido crescimento da eficiência de conversão fotovoltaica destas células, adicionalmente à facilidade e baixo custo de síntese, mostra as perovskitas híbridas como materiais bastante promissores na área de dispositivos optoeletrônicos. Contudo, esse tipo de material apresenta desafios, principalmente no que tange sua estabilidade estrutural. Por sua vez, as Perovskitas Ruddlesden–Popper (PRP), as quais possuem cadeias orgânicas que confinam as camadas de perovskitas híbridas, têm proporcionado uma maior estabilidade estrutural em relação às estruturas convencionais. Devido à sua arquitetura em camadas, as PRP apresentam confinamento quântico bidimensional para os portadores de carga, podendo ser estudadas através da física de poços quânticos unidimensionais. Logo, podemos analisar esses sistemas heteroestruturados de baixa dimensionalidade por meio de aproximações tais como a de massa efetiva e de função envelope. Possibilitando, dessa forma, o entendimento das propriedades físicas das Perovskitas Ruddlesden–Popper à partir da resolução da equação de Schrödinger unidimensional para um elétron em um sistema cristalino. Contudo, a utilização dessas aproximações tradicionais de semicondutores, não se enquadra perfeitamente às perovskitas, principalmente a aproximação de massa efetiva, levando à resultados espúrios. A fim de contornar essas dificuldades e ainda assim utilizar tal aproximação, propusemos que o efeito da não parabolicidade na relação de dispersão desses materiais deve ser levado em consideração. Com esse propósito, a solução da equação de Schrödinger foi feita numericamente, utilizando a abordagem de matrizes de diferenciação para bandas não-parabólicas. Como resultado, mostramos ser possível o emprego do modelo de massa efetiva também para as perovskitas Ruddlesden–Popper, reobtendo suas propriedades de transição ótica, em grande acordo com resultados experimentais. Para tanto, o emprego da aproximação de bandas não-parabólicas possui um papel fundamental e deve ser levado em consideração. Além disso, mostramos que a energia da ligação excitônica dá significado à aproximação de não-parabolicidade. Acreditamos que os resultados obtidos possam facilitar consideravelmente o estudo da física desse tipo de sistema contendo poços quânticos, uma vez que na aproximação de massa efetiva, as propriedades eletrônicas podem ser obtidas a partir das propriedades de um elétron unidimensional sujeito ao potencial da heteroestrutura.

Palavras chaves: perovskitas híbridas, Perovskitas Ruddlesden–Popper, aproximação de bandas não-parabólicas, massa efetiva

Abstract

Commercial use of hybrid perovskite-based solar cells is almost achieving reality. Photovoltaic conversion efficiency has quickly grown, mainly to its ease synthesis and low costs. This way, hybrid perovskite structures have been shown as promising materials to be used as optoelectronics devices. Nevertheless, they still present challenges to be overcome, mainly associated with its poor structural stability. On the other hand, the Ruddlesden-Popper perovskites present organic chains restraining the hybrid perovskite layers, achieving better structural stability regarding to traditional materials. Due to its layered structure, RPPs show two-dimensional confinement to charge carriers, and can be studied applying quantum wells physics. Hence, one can analyze such heterostructured systems through effective mass and envelope function approximations. Such an approach enables understanding of Ruddlesden–Popper Perovskites properties with solving one-dimensional single electron Schrödinger equation. However, the mentioned approximations return spurious results when applied to perovskites structures, mainly the effective mass one. To get around that issue, and keep using the approximations, one proposed that the perovskite non-parabolic dispersion relation has significant effects and should take into account. Therefore, the Schrödinger equation for non-parabolic bands was numerically solved using the differentiation matrix approach. As a result, one determined that applying the effective mass approximation was possible even to RPP, recovering optical transition properties in agreement with the experimental results. The non-parabolic bands were shown to have a fundamental role and should to take into account. Besides, one showed that exciton binding energies within the quantum well complement the non-parabolicity approximation. Since effective mass approximation allows collecting electronic properties of the complete system within the properties of a single electron subject to heterostructure potential, one believes the obtained results could considerably promote the knowledge of the physical properties of two-dimensional RPPs, and other kinds of low-dimensional perovskites devices.

Key words: hybrid perovskites, Ruddlesden–Popper perovskites, non-parabolic bands approximation, effective mass

Lista de ilustrações

Figura 1 – Célula unitária do $MAPbI_3$	17
Figura 2 – Evolução das células com arquiteturas (a) mesoscópicas para arquiteturas (b) planares.	18
Figura 3 – Estruturas de cristal de perovskitas 2D e 3D vistas de lado. As estruturas moleculares de $C_4H_9NH_3^+$ e $CH_3NH_3^+$ são ilustradas com átomos de carbono e nitrogênio representados por esferas azuis e verdes, respectivamente, enquanto os átomos de hidrogênio são omitidos para maior clareza.	21
Figura 4 – Relação de dispersão de um elétron livre.	25
Figura 5 – (a) ilustra duas ondas harmônicas com mesma amplitude e frequências diferentes. (b) soma das duas ondas (linha azul sólida) envolvidas por um pacote (linha tracejada vermelha)	27
Figura 6 – Heteroestrutura.	34
Figura 7 – Fluxograma que ilustra o procedimento para introduzir a massa dependente da energia na resolução da equação de Schrödinger	38
Figura 8 – Comparação entre os resultados experimentais, publicado por Tanaka ¹ (TANAKA; KONDO, 2003) (triângulos azuis), e teóricos para o gap de energia da PH, usando a aproximação de massa efetiva. Os pontos vermelhos (círculos) foram obtidos utilizando massas ajustadas, enquanto que os pontos pretos (quadrados) foram obtidos utilizando as massas reportadas na literatura para a PH.	44
Figura 9 – (a) Valores para a energia da banda fictícia, E_{fic} , ajustados para reproduzir os valores experimentais do gap de energia da PH. O ponto verde representa E_{fic} para $n = 1$, que foge à tendência dos demais pontos. O ponto representado pela estrela azul, representa o valor do gap de energia da PH sem confinamento (<i>bulk</i>). (b) Comparação entre os valores experimentais e teóricos para o gap de Energia da PH.	46
Figura 10 – (a) Valores para a energia de ligação do éxciton, E_b , ajustados a partir dos valores de E_b (círculos pretos). A curva tracejada azul é dada pela equação 7.6, a partir da qual foi obtido um valor $\beta = 1.75$. Os triângulos vermelhos apresentam resultados esperados para a energia de ligação dos éxcitons para sistemas com $n = 5, 6, 9, 14$ e 15 . (b) Gap de energia para a PH, obtido à partir da aproximação de massa efetiva, levando em consideração a energia de ligação excitônica	47
Figura 11 – Parâmetro de não parabolicidade em função da largura dos poços quânticos.	48

Figura 12 – Representação das funções cuja intersecção determina as autoenergias do poço de potencial finito, solução da equação transcendental 7.2. 69

Lista de tabelas

Tabela 1 – Poço quadrado infinito	39
Tabela 2 – Resultados para simulação numérica do estado fundamental do poço quadrado finito, em função da largura do poço quântico, em comparação com os resultados analíticos.	41
Tabela 3 – Gaps de energia em função da largura do poço, comparando os resultados experimentais, analíticos e numéricos	42

Lista de abreviaturas e siglas

CS	Célula Solar
c-Si	Células de junção de silício cristalino
a-Si	Células de junção de silício amorfo
PH	Perovskitas híbridas
MA	Metilamônia
AM	Amônia
FA	Formamidínio
EA	Etilamônio
EC	Eficiência de conversão fotovoltaica
HAMAPbI	Estrutura baseada em Hexilamônio e Metilamônio
HTM	<i>hole transporting material</i> - Material de transporte de buracos
DSSC	<i>dye-sensitized solar cell</i> - célula solar sensibilizada por corante
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
PRP	Perovskitas Ruddlesden–Popper
E_g	gap de energia da transição ótica entre as bandas de valência e condução
E_{fic}	Energia da banda fictícia no modelo de bandas não-parabólicas

Sumário

1 INTRODUÇÃO	12
2 CÉLULAS SOLARES	14
3 PEROVSKITAS E CÉLULAS SOLARES	16
3.1 PEROVSKITAS HÍBRIDAS DE BAIXA DIMENSIONALIDADE	20
4 ELÉTRONS EM UM CRISTAL	22
4.1 ELÉTRON LIVRE	24
4.2 VELOCIDADES DE GRUPO E DE FASE DE UM PACOTE DE ONDA	25
4.3 DINÂMICA DE UM ELÉTRON EM CRISTAL E A MASSA EFETIVA	28
4.3.1 <i>Massa efetiva do ponto de vista semi-clássico</i>	31
5 APROXIMAÇÃO DA FUNÇÃO ENVELOPE	32
6 METODOLOGIA	34
6.1 MATRIZ DE DIFERENCIAÇÃO	34
6.2 NÃO PARABOLICIDADE	36
7 RESULTADOS	38
7.1 POÇO QUADRADO INFINITO	38
7.2 POÇO QUADRADO FINITO	39
7.3 MODELAGEM DAS PRP	40
7.3.1 <i>Aproximação parabólica</i>	40
7.3.2 <i>Aproximação não parabólica</i>	43
8 CONCLUSÕES	49
REFERÊNCIAS	51
APÊNDICES	56

1 INTRODUÇÃO

O aumento da demanda de energia elétrica, devido ao crescimento populacional mundial e o desenvolvimento tecnológico, tornou-se um dos principais argumentos na procura de fontes de energia renováveis. Segundo o *The World Bank* (2014), o consumo per capita anual de eletricidade no Brasil elevou-se de aproximadamente $460kWh$ para $2600kWh$, entre os anos 1971 e 2014. A utilização da energia solar para suprir um pouco dessa demanda já está sendo utilizada, porém ainda é pequena a sua relevância. De acordo com a Agência Nacional de Energia Elétrica (2019) apenas 1,16% da produção nacional de energia elétrica é atualmente derivada da captação da energia solar. Segundo dados registrados pelo Centro de Referência para as Energias Solar e Eólica Sérgio de S. Brito (2019), a irradiação solar diária média mensal, em uma cidade da região sudeste do Brasil, é de $4,9 kWh/m^2$ por dia, dessa forma a não utilização dessa energia leva a uma perda estimada média de cerca de $1788kWh/m^2$ por ano.

O uso de células solares tem se mostrado um método extremamente efetivo de conversão de luz solar em energia elétrica. Dessa forma, a busca por uma maior eficiência de conversão de luz em corrente elétrica, bem como processos e materiais de baixos custos, revela-se um grande desafio. Tradicionalmente temos as células solares formadas por junções $p-n$, as quais têm sua eficiência intrinsecamente limitada às perdas por termalização, recombinação não-radiativa, conforme descreve o modelo de Schokley-Queisser (SHOCKLEY; QUEISSER, 1961). Para superar esse limite, processos cada vez mais complexos para a criação de células solares com junções múltiplas, com transições sub-gap de energia têm sido propostos. Recordes de eficiência têm sido alcançados, com eficiências de cerca de 30% (GREEN et al., 2018). Todavia, o aumento na eficiência é conseguido às custas de processos de fabricação caros e de difícil reprodução.

Nesse sentido, nasce a necessidade de busca por materiais/processos que maximizem a eficiência de geração de corrente à partir da luz solar, mas que possam ainda ser aplicado em escala comercial.

As perovskitas híbridas (PH) mostram-se um grupo de materiais promissores para atingir esses objetivos. Diversos estudos mostraram a viabilidade das PH em dispositivos fotovoltaicos devido às suas propriedades ópticas e elétricas excepcionais, incluindo alta mobilidade de carga e alta eficiência de luminância.

De modo geral, na última década, as evoluções na arquitetura das células solares baseadas em PH, bem como na própria estequiometria das PH, promoveram um salto significativo no valor de eficiências de conversão, de aproximadamente 4% em 2009 (KOJIMA et al., 2009), para 20,9% em 2018 (YANG et al., 2015; GREEN et al., 2018).

Nesse sentido, o presente trabalho teve como foco principal modelar, por meio de poços quânticos, perovskitas híbridas com estruturas de confinamento espacial (2D), também conhecidas como perovskitas Ruddlesden–Popper (PRP). Devido ao confinamento, as PRP têm se mostrado promissoras por possuir uma melhor estabilidade estrutural e boa performance.

Essa dissertação foi organizada da maneira a seguir. Nos primeiros dois capítulos contextualizamos as perovskitas híbridas no âmbito das células solares, justificando uma análise das propriedades físicas dos portadores de carga na escala da estrutura cristalina. A partir disso, no capítulo 4, apresentamos um estudo da dinâmica de um elétron em um material cristalino, introduzindo o conceito de massa efetiva. Devido à PRP ser um material heteroestruturado, discorremos na seção 5, sobre a aproximação de função envelope, mostrando que o movimento eletrônico na heteroestrutura pode ser descrito pela solução da equação de Schrödinger unidimensional para um elétron sujeito ao potencial que descreve as interfaces entre os diferentes materiais compondo a estrutura.

No capítulo 6, apresentamos os métodos utilizados para a resolução numérica da equação de Schrödinger, com as aproximações necessárias. Na seção 6.1, mostramos como construímos o hamiltoniano em forma de operadores matriciais, de modo que a equação de Schrödinger pôde ser resolvida como um problema de autovalores e autovetores. Já na seção 6.2, apresentamos a aproximação de relação dispersão não parabólica, na qual a não-parabolicidade em poços quânticos pôde ser caracterizada por uma massa efetiva dependente da energia e tratada em um processo iterativo.

No capítulo 7, mostramos os resultados obtidos à partir do presente trabalho e discutimos sua interpretação física à luz da literatura disponível para PRP. No capítulo 8, por fim, apresentamos as principais conclusões obtidas a partir dos resultados das simulações.

2 CÉLULAS SOLARES

De modo geral, existem duas maneiras de se obter energia por meio da luz solar. Temos a utilização da energia solar do ponto de vista térmico e do ponto de vista elétrico. No primeiro caso, a conversão da energia dos fótons provenientes do sol é realizada por meio de painéis solares que aquecem água por circulação ou torres espelhadas que refletem a luz solar focando-a em caldeiras de aquecimento de água. A utilização da água aquecida pode ser direta, suprimindo a necessidade de aquecimento por resistências elétricas, ou pode ser empregada na forma de vapor, movendo geradores e gerando energia elétrica.

Do ponto de vista da conversão direta da energia solar em energia elétrica, temos as chamadas células fotovoltaicas ou células solares (CS). A arquitetura mais simples de uma CS é obtida pela utilização de junções semicondutoras do tipo $p-n$. Nesses dispositivos, têm-se a junção de duas camadas semicondutoras fortemente dopadas, com impurezas doadoras (p) e com impurezas aceitadoras (n). Quando a luz atinge a junção, devido à interação da radiação com a matéria, são criados pares elétron-buraco. O campo elétrico intrínseco do sistema, originário da junção, separa espacialmente os pares de modo que os portadores de carga são drenados pelos contatos elétricos do dispositivo, determinando uma diferença de potencial entre os contatos. O desbalanço de cargas gera uma corrente líquida que flui pelo dispositivo e pode ser utilizada. Esse tipo de tecnologia é categorizada como a primeira geração de CS.

As células solares de junção de silício cristalino (c-Si) são as mais comuns em termos comerciais, constituem cerca de 90% da produção global de energia empregando CS (JEAN et al., 2015). Tal reconhecimento é atribuído principalmente à sua operação comprovada e confiável, obtendo 17–18% de eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica e uma vida útil média de 20 anos. Contudo, a eficiência desses dispositivos é limitada por sua cristalinidade e pureza química e a otimização dessas características, eleva o custo de produção e sua viabilidade de emprego em grande escala (GREGG, 2004).

A segunda geração de células solares nasce do esforço em baixar os custos de produção, substituindo materiais e processos, utilizando dispositivos do tipo “filmes finos” (*thin-films*). Esta geração utiliza materiais como Si amorfo (a-Si), CuIn(Ga)Se₂ (CIGS), CdTe/CdS (CdTe), dentre outros materiais, depositados em substratos de baixo custo, como vidro (SHARMA et al., 2017). Mesmo com um custo significativamente menor, a principal desvantagem de aplicação de filmes finos comercialmente, relaciona-se à eficiência comparativamente baixa de 12-15%, comparado às células de c-Si.

As células solares de primeira e segunda gerações têm sua eficiência de conversão fotovoltaica máxima intrinsecamente determinada pelo limite de Schokley-Quiesser (SHOC-

KLEY; QUEISSER, 1961). Nesse modelo, a análise do balanço detalhado do mecanismo de recombinação radiativa de células solares ideais de junção única, define um máximo fundamental de cerca de 30% para a eficiência de conversão fotovoltaica. Esse limite de eficiência deve-se, principalmente, à não coleção de fótons com energias inferiores ao gap de energia do semicondutor compondo a junção, além dos mecanismos de perda de energia intrínsecos ao processo de geração de corrente elétrica no dispositivo, tais quais processos de recombinação não-radiativos (SNAITH, 2018).

Na busca por superar o limite de Schokley-Quiesser, células de multicamadas (*multijunctions*) foram desenvolvidas, dando origem à terceira geração de células solares. Conhecidas como células Tandem, são compostas por camadas nanométricas de materiais semicondutores com gaps de energia diferentes. Cada camada é escolhida para coletar fótons com energias em faixas específicas do espectro solar. Tais células chegam a atingir eficiências da ordem de 30% (GREEN, 2002), podendo ter suas eficiência melhorada ainda mais. Contudo, alguns aspectos das células tandem dificultam sua utilização para comercialização em escala global. Dentre eles, destacamos a dificuldade experimental de crescimento das camadas semicondutoras, com espessuras da ordem de poucos nanômetros de forma controlada, e reproduzível, encarecendo os custos de produção. Outro problema associado às células tandem está no controle preciso do transporte eletrônico entre as diferentes camadas da célula. Uma estratégia bastante utilizada consiste na conexão elétrica entre as camadas responsáveis pela fotogeração de corrente por meio de junções de tunelamento. Essas junções são de camadas semicondutoras adicionais, com gaps largos e fortemente dopadas. No entanto, a complexidade na produção é bastante aumentada, inviabilizando a aplicação comercial em larga escala.

Voltando às células de junção única, a flexibilidade de utilização pode ser aumentada com o uso de sistemas de baixa dimensionalidade tais quais poços e pontos quânticos (LUQUE; MARTÍ; STANLEY, 2012; BEZERRA; STUDART, 2017). Nesse tipo de tecnologia, um canal extra de absorção de fótons é conseguido através das subbandas originadas do confinamento quântico dos portadores de carga. A transição intermediária, permite a coleção de fótons com energias inferiores ao gap de energia do semicondutor com o qual a célula é fabricada, superando o limite de Schokley-Quiesser. As células de banda intermediária, como são chamadas, atingem eficiências de até 40% (PUSCH et al., 2016). Entretanto, esse ganho de eficiência, mais uma vez, ocorre às custas de um processo de fabricação complicado e oneroso.

Na última década, a busca por processos e materiais economicamente viáveis se intensificou, impulsionando o uso das perovskitas como material base para a fabricação de células solares. Nas próximas sessões apresentamos um panorama desse tipo de tecnologia e sua utilização como células solares fotovoltaicas.

3 PEROVSKITAS E CÉLULAS SOLARES

As perovskitas são materiais que possuem a fórmula química ABC_3 , onde C é um ânion e A e B são cátions. Esta estrutura foi descoberta por Gustav Rouse em 1839 durante seus estudos com o mineral $CaTiO_3$. As perovskitas não possuem fase cristalográfica única, podendo ser cúbicas, ortorrômbicas, trigonais, tetragonais e monoclinicas, dependendo da inclinação e rotação do octaedro BC_6 , formado com o ânion C nos vértices e com o cátion B centrado, em relação a rede. A figura 1 exemplifica a organização estrutural de uma perovskita mostrando a célula unitária do $MAPbI_3$, formada pelo cátion Metilamônio (cátion A) e pelo octaedro PbI_6 .

A transição entre as fases cristalinas possui dependência com a temperatura, pressão e/ou o campo elétrico aplicado (BRIVIO; WALKER; WALSH, 2013). Apesar da grande variedade de fases, as perovskitas possuem uma simetria preferencial, sendo ela a simetria cúbica, composta pelo octaedro BC_6 envolto por um cubo com vértices formados pelo cátion A . Os vértices do octaedro estão centrados nas faces deste cubo (CORREA-BAENA et al., 2017).

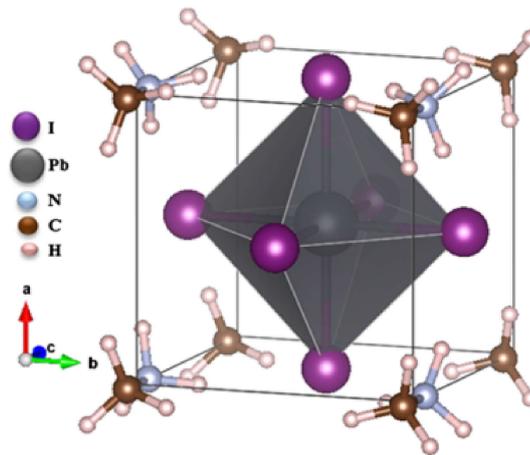
A procura por materiais multifuncionais, também conhecidos como multiferroicos, impulsionou os estudos com perovskitas uma vez que esse tipo de material apresenta dois ou mais parâmetros de ordem simultâneos (na mesma fase), podendo ser a ferroeletricidade e/ou ferromagnetismo e/ou ferroelasticidade (EERENSTEIN; MATHUR; SCOTT, 2006; SPALDIN; FIEBIG, 2005; ZHANG et al., 2011). Um exemplo típico é a perovskita $PbTiO_3$, que possui respostas piezoelétricas, podendo apresentar comportamento ferromagnético concomitante quando sintetizado com dimensões de nanoestrutura (SHIMADA et al., 2015). Essa simultaneidade de parâmetros de ordem pode ser exemplificada pelo acoplamento magnetoelétrico, o qual permite alterar o ordenamento magnético com a aplicação de um campo elétrico e vice-versa. Desse modo, permite-se por exemplo, a geração de dispositivos de memória que podem ser eletricamente escritos e magneticamente lidos (SCOTT, 2007; JIA et al., 2018).

Com o avanço nos estudos das perovskitas, suas características optoeletrônicas têm se destacado. Desse modo específico, uma classe emergente de dispositivos utilizando perovskitas tem atraído significativamente a atenção da comunidade científica. Dentre eles destacamos dispositivos optoeletrônicos tais quais lasers, diodos e, principalmente, células solares. Na última década, a utilização de perovskitas como células solares tem se mostrado extremamente promissora, batendo recordes de eficiência, com uma tendência de crescimento bastante superior aos demais materiais (GREEN; HO-BAILLIE; SNAITH, 2014; SNAITH, 2018).

As perovskitas híbridas (PH) se adequam nesse cenário de perovskitas aplicadas à dispositivos optoeletrônicos de modo geral. Quando aplicadas como células solares, as PH têm apresentado um crescimento significativo na eficiência de conversão fotovoltaica, motivando sua utilização.

As PH surgiram da substituição do cátion A da perovskita por um composto orgânico (LOI; HUMMELEN, 2013), tal qual o metilamônio ($MA = CH_3NH_3^+$), amônia ($AM = Nh_4^+$), formamidínio ($FA = NH_2CH = NH_2^+$) e etilamônia ($EA = CH_3CH_2NH_3^+$) (GREEN; HO-BAILLIE; SNAITH, 2014; ANDALIBI et al., 2016). Um exemplo típico de PH é o $MAPbI_3$ (figura 1). Atualmente já são conhecidas diferentes estequiometrias para as PH, sendo mais comuns as composições citadas anteriormente para o cátion $A = MA, AM, FA, EA$, além da mistura desses elementos. Se utilizam também diversos cátions B tais como Ge, Sn ou Pb , além de ânions C tais quais Cl, Br, I e suas combinações (CORREA-BAENA et al., 2017; ANDALIBI et al., 2016; GRÄTZEL, 2014).

Figura 1 – Célula unitária do $MAPbI_3$



Fonte: ANDALIBI et al., 2016

Propriedades como alta eficiência quântica, excelente coeficiente de absorção de luz, boa mobilidade de portadores e as baixas taxas de recombinação não radiativa de portadores, indicam quão promissoras são as PH na produção de dispositivos optoeletrônicos e eletrônicos (ANDALIBI et al., 2016; WANG et al., 2016; HONG et al., 2018; GREEN; HO-BAILLIE; SNAITH, 2014). Outro grande atrativo das PH são os baixos custos de produção, simplicidade da síntese (ANDALIBI et al., 2016; PEDESSEAU et al., 2016) e sua flexibilidade estrutural que permitem explorar diversos parâmetros estequiométricos e, conseqüentemente, um controle fino das propriedades físicas da estrutura (WRIGHT et al., 2016). O forte acoplamento spin-orbita, por exemplo, mostra que este material também é interessante candidato no campo da spintrônica (KEPENEKIAN et al., 2015).

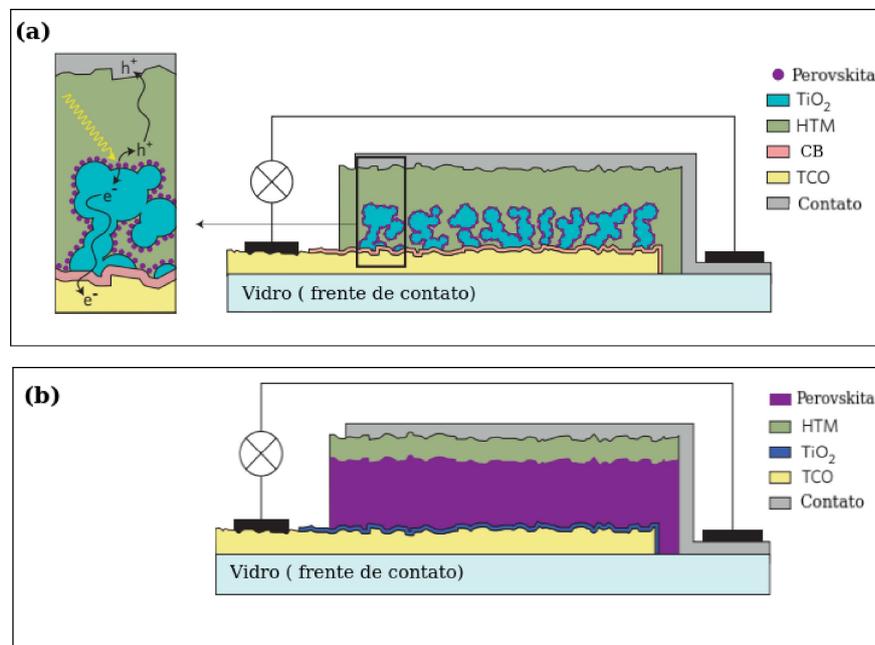
Na última década, a $MAPbX_3$ ($X = I, Cl$ e Br) se destacou e foi intensamente pesquisada no emprego em dispositivos fotovoltaicos e fotoemissores, dadas suas interessantes

propriedades ópticas e eletrônicas. Sua primeira aparição em células solares foi reportada em 2009 por Kojima e colaboradores (KOJIMA et al., 2009), sendo um estrutura baseada em célula solar sensibilizada por corante eletrólito líquido (DSSC, do inglês *dye-sensitized solar cells*), alcançando uma eficiência de conversão de luz em corrente (EC) igual a 3,8%, utilizando o material $MAPbBr_3$ com configuração *bulk* (3D - não nanoestruturado) como o corante (camada absorvedora de luz).

Nas DSSC, a luz solar na faixa do visível é absorvida pelo corante formando um éxciton (um par elétron-buraco), como representado no inserte da figura 2 (a). Este par é separado pela diferença de potencial entre as camadas. Os elétrons são conduzidos até um dos contatos por meio do filme mesoporoso, comumente composto por TiO_2 . Por sua vez, os buracos fotogerados são drenados até o outro contato através do eletrólito líquido. Nesse processo, gera-se uma corrente efetiva líquida através da célula.

Entretanto, a célula DSSC se mostrou pouco estável pois a PH se dissolve rapidamente no solvente orgânico (eletrólito líquido)(GRÄTZEL, 2014). Um aumento considerável da vida útil e estabilidade da CS ocorreu com substituição do eletrólito líquido por um condutor de buracos em fase sólida HTM (*hole-transporting material*), conforme mostra a figura 2(a) (PARK, 2015).

Figura 2 – Evolução das células com arquiteturas (a) mesoscópicas para arquiteturas (b) planares.



Fonte: Adaptado de GRÄTZEL, 2014.

Lee e colaboradores (LEE et al., 2012) propuseram a troca do filme condutor de elétrons TiO_2 (filme mesoporoso) por Al_2O_3 em uma célula solar composta por $MAPbI_3$. Observaram que não houve redução significativa na eficiência de conversão fotovoltaica,

mesmo sabendo que o Al_2O_3 não poderia auxiliar no fluxo de elétrons, devido ao seu gap de energia (*band gap*) largo (LOI; HUMMELEN, 2013; GRÄTZEL, 2014; PARK, 2015). Logo, perceberam que a própria PH poderia realizar o transporte de elétrons, não necessitando dos mesoporos. Conseguiram dessa forma projetar uma nova célula solar com uma disposição mais simples. Esta trata-se de um dispositivo disposto em camadas no estado sólido, em forma de um “sanduíche”. Esse tipo de SC utilizam a nomenclatura - células solares planares (figura 2b).

As camadas nas CS planares possuem, em geral, a seguinte ordem: um óxido condutor transparente (anodo), um filme semiconductor tipo n (condutor de elétrons), a camada de perovskita (corante sensibilizador), uma camada HTM e um cátodo metálico. O emprego das CS planares baseadas em $MAPbI_3$ alcançou uma EC de aproximadamente 15% (LI et al., 2017). Em outro trabalho, empregando uma rota de síntese química, o grupo do *Korea Research Institute of Chemical Technology* relatou valores de eficiência de conversão superiores a 20%, utilizando células solares planares baseadas na perovskita $FAPbI_3$ (YANG et al., 2015). O progresso mais recente utiliza configuração tandem com uma célula de silício, atingindo 25% de EC para células utilizando uma PH mista $FA_{0.83}Cs_{0.17}Pb(I_{0.6}Br_{0.4})$ como cátion (LI et al., 2017; MCMEEKIN et al., 2016).

Apesar de alcançar variação expressiva na EC em menos de uma década (aumento de cerca de 3% até cerca de 25%) e gerar grande expectativa no campo de energias renováveis e limpas, as células solar baseadas em PH encontram algumas dificuldades.

Uma das principais questões relaciona-se à toxicidade do chumbo (Pb) e do estanho (Sn), comumente usados na fabricação dos dispositivos, gerando impactos ambientais que limitam produção e comercialização em larga escala (CHEN et al., 2014). Mesmo que o conteúdo de metal pesado por metro quadrado de um painel solar seja de apenas algumas centenas de miligramas, a implementação em escala mundial da tecnologia deve ser tratada com cautela (BABAYIGIT et al., 2016). Além disso, esse tipo de material apresenta grande instabilidade estrutural sob condições atmosféricas, em particular à umidade. Apresenta também transições de fase em decorrência de temperaturas elevadas, que deterioram suas propriedades óticas e de transporte. A $MAPbI_3$ na forma *bulk*, por exemplo, degrada-se com a umidade e decompõem-se com altas temperaturas formando a fase PbI_2 , devido a perda de CH_3NH_3I (GRÄTZEL, 2014). Essa degradação afeta diretamente a eficiência da CS, inviabilizando seu uso.

Para lidar com tais dificuldades, algumas propostas de PH com o cátion A (parte orgânica) mista têm mostrado um aumento considerável na estabilidade da material. Adicionalmente, a substituição do Pb e Sn por Ge tem obtido sucesso na síntese, contudo o gap de energia elevado e a maior oxidação (em comparação ao outros elementos) torna sua aplicação em células solares terrestres impraticável (LI et al., 2017).

Quan e colaboradores (QUAN et al., 2016) apresentaram uma interessante relação

entre eficiências e estabilidade para PH. Nesse estudo, as perovskitas 3D apresentam inicialmente uma eficiência de 16,6%, entretanto no fim de um período de 1440 horas, estas alcançam uma eficiência de apenas 3%. Em contra partida, materiais com confinamento (2D), apesar de apresentarem uma menor eficiência, cerca de 10%, exibem uma boa estabilidade, mantendo praticamente a mesma eficiência no fim do mesmo intervalo de tempo.

A maioria dos problemas com estabilidade estrutural foram observados em materiais *bulk* (3D). Entretanto, a utilização de materiais com quantização no movimento dos portadores de carga tem se mostrado uma alternativa promissora na busca por sistemas aptos a serem aplicados em larga escala.

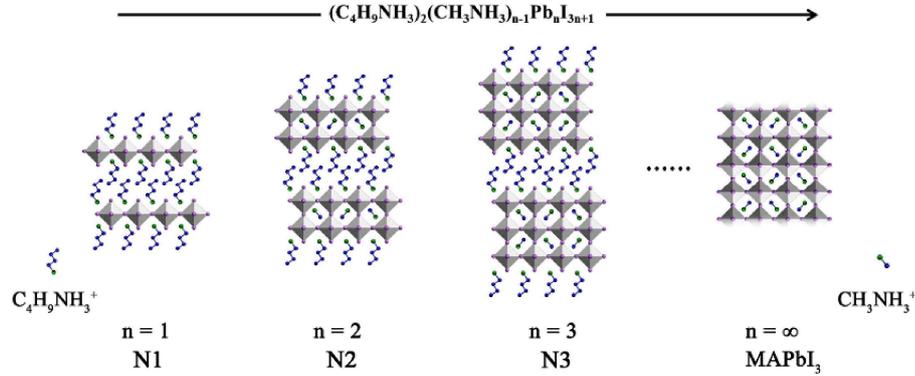
3.1 PEROVSKITAS HÍBRIDAS DE BAIXA DIMENSIONALIDADE

Materiais com baixa dimensionalidade tratam-se de sistemas onde o movimento dos portadores de carga é confinado em uma, duas ou até três dimensões. Nestes materiais, os efeitos quânticos são proeminentes, os quais podem mudar as propriedades óticas e eletrônicas em comparação os materiais *bulk*. Estudos recentes mostraram que as densidades eletrônicas das PH dependem da dimensionalidade em que são produzidas (HONG et al., 2018). Diversas PH já foram sintetizadas com baixa dimensionalidade, tais como em 0D (pontos quânticos), 1D (fios quânticos) e 2D (poços quânticos).

No presente trabalho focaremos em estruturas com confinamento quântico 2D, também conhecidas como perovskitas Ruddlesden–Popper (PRP), nas quais a camada do poço quântico de potencial é formada pela PH entre camadas orgânicas. Este sistema possui a fórmula química típica $(RNH_3)_2(A)_{n-1}MX_{3n+1}$, em que $(RNH_3)_2$ é um cátion orgânico alquilamônio primário, alifático ou aromático, como o caso do *2-phenylethylammonium* (PEA) e *n-butylammonium* (n-BA). A cadeia orgânica (RNH_3) , devido ao seu gap de energia largo em comparação à PH, dá origem às barreiras de potencial confinando os portadores de carga fotogerados na região formada pelos cátions A e M e os ânions X (TANAKA; KONDO, 2003; TANAKA et al., 2005; EVEN; PEDESSEAU; KATAN, 2014; BLANCON et al., 2018). Nesse sentido, a PH atua como um poço quântico de potencial entre barreiras orgânicas, onde os processos de absorção ótica ocorrem entre os estados ligados desse poço nas bandas de valência e de condução. Nessas estruturas, n é um número inteiro que representa o número de camadas de PH entre as camadas das cadeias orgânicas, definindo a largura do poço quântico.

O efeito de confinamento quântico diminui com o aumento da largura do poço (n) e pode ser ajustado pelo controle da estequiometria dos precursores da síntese química. A figura 3 esquematiza esse tipo de estrutura, onde a cadeia orgânica é formada pelo cátion $C_4H_9NH_3^+$, gerando confinamento na camada de PH $MA_{n-1}Pb_nI_{3n-1}$. No limite de muitas

Figura 3 – Estruturas de cristal de perovskitas 2D e 3D vistas de lado. As estruturas moleculares de $C_4H_9NH_3^+$ e $CH_3NH_3^+$ são ilustradas com átomos de carbono e nitrogênio representados por esferas azuis e verdes, respectivamente, enquanto os átomos de hidrogênio são omitidos para maior clareza.



Fonte: H. HU et al., 2016.

camadas ($n \rightarrow \infty$), a estrutura *bulk* MAPbI₃ é recuperada.

O controle do confinamento conseguido estequiometricamente possibilita também uma seleção dos gaps de energia das PRP, isto é, uma escolha controlada das energias dos fótons absorvidos. Resultados experimentais bastante promissores de PRP foram obtidos por Tanaka e colaboradores (TANAKA; KONDO, 2003; TANAKA et al., 2005), nos quais a PRP possui a fórmula química $(C_6H_{13}NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ com $n=1, 2$ e 3 (TANAKA; KONDO, 2003). Demonstraram a real possibilidade de controle na frequência de absorção da radiação solar, determinada basicamente pela quantidade de camadas de PH.

Um estudo teórico aprofundado das propriedades óticas e de transporte das PRP pode ser obtido a partir de primeiros princípios (TRAORE et al., 2018; BRIVIO; WALKER; WALSH, 2013; BRIVIO et al., 2014). Contudo, devido principalmente às cadeias orgânicas, as células unitárias típicas desse tipo de material possuem grande quantidade de átomos, cujo número aumenta expressivamente com a quantidade de camadas n (STOUMPOS et al., 2017). Desse modo, o custo computacional é bastante elevado e limita a utilização desse tipo de método teórico. Assim como nas heteroestruturas semicondutoras tradicionais (GaAs, por exemplo), uma alternativa aos métodos de primeiros princípios está na análise desses sistemas com confinamento quântico por meio de aproximações como a de massa efetiva e de função envelope (BASTARD, 1990; BURT, 1992). Nas próximas sessões apresentaremos uma breve descrição desse tipo de aproximação.

4 ELÉTRONS EM UM CRISTAL

Para determinar o comportamento dos elétrons em um sistema cristalino e, conseqüentemente, a estrutura de bandas desse sistema, devemos levar em consideração as diversas interações às quais os elétrons no material estão sujeitos. Essas interações estão descritas no seguinte hamiltoniano (CHUANG; CHUANG, 1995),

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \sum_{j',j(j' \neq j)} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{|R_j - R_{j'}|} + \sum_{j,i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_j|} + \sum_{i,i'(i' \neq i)} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r_i - r_{i'}|} \quad (4.1)$$

no qual os dois primeiros termos do lado direito da equação representam as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, com momentos lineares p_i e P_j . O terceiro termo representa as interações núcleo-núcleo, o quarto termo representa as interações elétron-núcleo e o último termo representa as interações elétron-elétron. Nesse Hamiltoniano, r_i é a posição do elétron i no cristal com massa m_i , R_j e Z_j são respectivamente, a posição e o número atômico do j -ésimo núcleo com massa M_j . Por fim temos que e é a carga elétrica elementar (YU; CARDONA, 2010).

O Hamiltoniano na equação 4.1 descreve todas as interações coulombianas entre elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo. A resolução deste problema de muitos corpos só é possível computacionalmente. Todavia, ao considerarmos todas as interações entre todos os corpos envolvidos, temos que os recursos computacionais atuais são insuficientes. Portanto, a resolução deste problema fica limitada a uma série de aproximações.

Inicialmente podemos separar os elétrons em dois grupos, os elétrons de valência e elétrons do cerne (do inglês *core*). Os elétrons do cerne, localizados principalmente em torno do núcleo atômico, são aqueles que estão nos orbitais totalmente preenchidos, por exemplo os elétrons $1s^2$, $2s^2$ e $2p^6$ do átomo de silício. Os elétrons do cerne juntamente com o núcleo formam o que chamamos de cerne de íons (*ions core*). Essa interação pode ser tratada como um pseudo-potencial efetivo, facilitando a resolução de sistemas com muitos corpos (RASSOLOV et al., 2001). Com essa aproximação reduzimos o número de corpos e, conseqüentemente, o número de interações do sistema. Os índices j e j' , da equação 4.1 que representavam os núcleos, passam a representar os cernes de íons. Já os elétrons de valência, aqueles que estão nos orbitais incompletos ($3s$ e $3p$ no exemplo do silício), são representados pelos índices i e i' .

A interação coulombiana entre os elétrons de valência e os cernes de íons possuem a mesma ordem de grandeza. Contudo, sabemos que os cernes contam com massas bastante superiores às dos elétrons, logo a velocidade dos elétrons são muito maiores, para que as mudanças em seus momentos também possam conter magnitudes similares.

Consequentemente, podemos considerar que os elétrons respondem ao movimento do cerne quase instantaneamente, ou seja, para os elétrons o cerne está essencialmente estático. Com isso, a termo cinético dos cernes do Hamiltoniano da equação 4.1 torna-se desprezível e pode ser desconsiderado. Essa separação do movimento eletrônico e nuclear é conhecida como a aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927). Logo o hamiltoniano assume a forma

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{j',j(j' \neq j)} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_j Z_i e^2}{|R_j - R_{j'}|} + \sum_{j,i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_{j0}|} + \sum_{i,i'(i' \neq i)} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r_i - r_{i'}|}, \quad (4.2)$$

na qual R_{j0} são os cernes estáticos no referencial dos elétrons de valência. Este hamiltoniano 4.2 pode ser reescrito como

$$H = H_e(r_i, R_{j0}) + H_N, \quad (4.3)$$

onde H_e representa a parte eletrônica do Hamiltoniano, enquanto que H_N representa a parte nuclear

$$H_N \equiv \sum_{j',j(j' \neq j)} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_j Z_i e^2}{|R_j - R_{j'}|}. \quad (4.4)$$

Como estamos interessados apenas no comportamento dos elétrons em um sistema cristalino, nos preocupamos somente o Hamiltoniano eletrônico H_e

$$H_e \equiv H_e(r_i, R_{j0}) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{j,i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_{j0}|} + \sum_{i,i'(i' \neq i)} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|r_i - r_{i'}|}. \quad (4.5)$$

Todavia, diagonalizar um hamiltoniano da ordem de 10^{23} elétrons/cm³ (constante de Avogadro) com certeza continua sendo um trabalho árduo. Para contornar este problema podemos assumir outra aproximação, conhecida como aproximação de campo médio (*mean-field approximation*). Esta aproximação trata a interação de todas as partículas como uma interação média única, reduzindo assim um problema de muitos corpos a um problema de um só corpo na presença desse potencial médio. Ou seja, cada elétron percebe um potencial médio ($V(r)$) que é criado por todas as outras partículas da rede cristalina. Logo, o hamiltoniano de cada elétron neste potencial fica reduzido a

$$H_{1e} = \frac{p^2}{2m} + V(r). \quad (4.6)$$

Nos sólidos cristalinos, podemos utilizar esse modelo de um elétron e explicar a estrutura de bandas considerando que o potencial periódico médio cristalino $V(r)$ pode ser

tratado como uma perturbação no movimento eletrônico (KITTEL; MCEUEN; MCEUEN, 1976). Nesse caso, temos o elétron no cristal com um comportamento de um elétron *quase-livre*, com energias permitidas e proibidas, definidas pelas bandas do material.

Antes de passarmos para a descrição do comportamento eletrônico no cristal, vamos analisar seu comportamento na ausência de interações.

4.1 ELÉTRON LIVRE

Supondo um elétron com energia potencial nula ou constante em todo o espaço, sabemos que o mesmo não está sujeito à ação de nenhuma força resultante. Nesse tipo de sistema classificamos o elétron como livre. Considerando então $V(x) = 0$, a equação de Schrödinger unidimensional para o elétron livre torna-se (GRIFFITHS, 2005)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \frac{-\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t), \quad (4.7)$$

onde i é o número imaginário puro, \hbar a constante de Planck reduzida e m_0 a massa do elétron no vácuo. $\psi(x, t) = \langle x | \psi(t) \rangle$ é a função de onda unidimensional do elétron, na base das posições. Essa função determina a dinâmica eletrônica do sistema.

Uma das (infinitas) soluções que satisfaz esta equação diferencial é a função de onda na forma de uma onda plana

$$\psi(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)}, \quad (4.8)$$

onde A é uma amplitude. k e ω (número de onda e frequência, respectivamente) obedecem a condição $\omega = \hbar k^2 / 2m_0$. Usando as relações de Louis de Broglie ($E = \hbar\omega$) na condição imposta, constatamos que a energia E e o momento p de um elétron livre satisfazem as relações clássicas caso $p = \hbar k$, de modo que

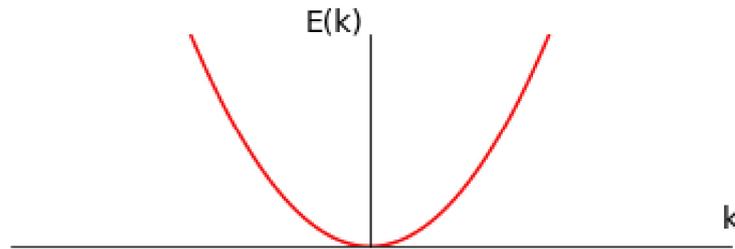
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} = \frac{p^2}{2m_0}. \quad (4.9)$$

Com isso temos que a relação de dispersão (E vs k) de um elétron livre será parabólica, conforme esquematizado na Fig. 4.

Contudo, mesmo sendo a equação 4.8 solução da equação de Schrödinger ela não é de quadrado normalizável, de modo que não representa um estado fisicamente realizável (GRIFFITHS, 2005). Em outras palavras, não há partícula livre com energia definida, isso violaria o princípio de incerteza de Heisenberg (EISBERG; RESNICK, 1985).

Para resolver esse problema e retomar uma solução que possa representar a física de uma partícula livre, devemos ter ciência do comportamento ondulatório do elétron

Figura 4 – Relação de dispersão de um elétron livre.



Fonte: do autor.

e entender que a solução geral da equação de Schrödinger para o elétron livre deve depender da combinação linear de várias soluções do tipo onda plana, cada qual com uma energia (frequência) bem definida. Nesse tipo de análise, estamos lidando com pacotes de onda (EISBERG; RESNICK, 1985), de modo que a velocidade de propagação da partícula quântica está diretamente relacionada com a velocidade de grupo de propagação do pacote.

4.2 VELOCIDADES DE GRUPO E DE FASE DE UM PACOTE DE ONDA

Numa análise clássica da propagação de ondas podemos obter informações significativas sobre o comportamento ondulatório do elétron livre e correlacionar sua velocidade de propagação com a velocidade de grupo de um pacote de ondas.

Sabemos que a equação clássica unidimensional de onda é dada por

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{v} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}, \quad (4.10)$$

onde v é a velocidade de propagação da onda e $y(x, t)$ determina a amplitude dessa onda em função da posição e do tempo.

Temos que a solução da equação 4.10 pode ser obtida em termos de ondas harmônicas. Se essa onda possui amplitude y_0 , frequência f , período T e está se propagando na direção $+x$, a equação de movimento para a onda harmônica será

$$y(x, t) = y_0 \cos(kx - \omega t), \quad (4.11)$$

que pode ser reescrita como

$$y(x, t) = y_0 \cos 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \frac{t}{T} \right) = y_0 \cos \frac{2\pi}{\lambda} (x - vt), \quad (4.12)$$

em que

$$\omega = 2\pi f = \frac{2\pi}{T}; \quad (4.13)$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (4.14)$$

A velocidade de propagação da onda, também chamada de velocidade de fase v_f , é definida em função de sua frequência e comprimento de onda (EISBERG; RESNICK, 1985)

$$v_f = f\lambda. \quad (4.15)$$

Uma onda harmônica isolada é estendida no espaço, diferentemente de um pulso que pode ser localizado. Um pulso não pode ser representado por uma única onda harmônica, mas sim por um grupo de ondas harmônicas, interferindo entre si, com diferentes frequências e comprimentos de onda. Esse pulso muitas vezes é denominado como pacote de ondas.

Considerando, por exemplo, um pacote de ondas simples composto por apenas duas ondas de mesma amplitude y_0 , com frequências angulares ω_1 e ω_2 e números de onda k_1 e k_2 , a superposição das duas ondas é descrita por

$$y(x, t) = y_0 \cos(k_1 x - \omega_1 t) + y_0 \cos(k_2 x - \omega_2 t). \quad (4.16)$$

Empregando relações trigonométricas, reescrevemos a equação 4.16 e obtemos

$$y(x, t) = 2y_0 \cos\left(\frac{\Delta k}{2}x - \frac{\Delta \omega}{2}t\right) \cos\left(\frac{k_1 + k_2}{2}x - \frac{\omega_1 + \omega_2}{2}t\right), \quad (4.17)$$

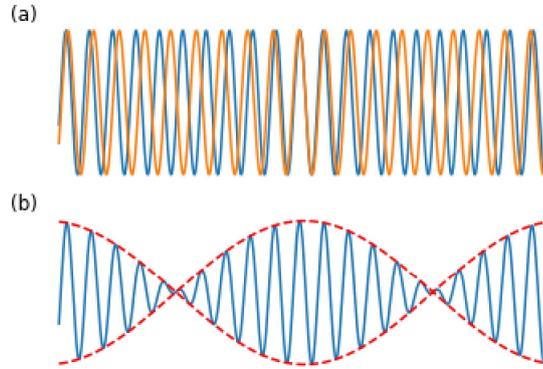
onde $\Delta k = k_2 - k_1$ e $\Delta \omega = \omega_2 - \omega_1$.

Expressando $\tilde{k} = (k_1 + k_2)/2$ e $\tilde{\omega} = (\omega_1 + \omega_2)/2$, temos que

$$y(x, t) = 2y_0 \cos\left(\frac{1}{2}\Delta kx - \frac{1}{2}\Delta \omega t\right) \cos(\tilde{k}x - \tilde{\omega}t). \quad (4.18)$$

Como podemos observar, a figura 5(a) mostra o gráfico de duas ondas $y(x, t)$ de mesma amplitude e frequências ligeiramente diferentes para um certo instante t . Já a figura 5(b) ilustra a superposição de ambas as funções, conforme a equação 4.18. Temos que a linha tracejada vermelha forma um pacote refletindo a interferência das duas ondas. Este pacote é caracterizado pelo primeiro cosseno da equação 4.18. A onda no interior do pacote se propaga a uma velocidade de fase $v_f = \tilde{\omega}/\tilde{k}$. Logo, utilizando o mesmo raciocínio, sabemos que o pacote se propaga a uma velocidade de $\Delta \omega/\Delta k$, também conhecida como velocidade de grupo v_g .

Figura 5 – (a) ilustra duas ondas harmônicas com mesma amplitude e frequências diferentes. (b) soma das duas ondas (linha azul sólida) envolvidas por um pacote (linha tracejada vermelha)



Fonte: do autor.

Um pacote de ondas mais geral pode ser construído se adicionarmos um número maior e finito de ondas com diferentes comprimentos de onda e diferentes amplitudes. Neste caso mais geral, a velocidade de grupo será $v_g = d\omega/dk$, em que a derivada é calculada no número de onda correspondente ao centro do pacote.

Voltando ao caso quântico, consideremos agora um elétron descrito por sua função de onda $\psi(x, t)$, com frequência e comprimento de onda definidos utilizando-se as relações de Louis de Broglie ($\lambda = h/p$, $f = E/h$). Podemos descrever a velocidade de fase como

$$v_f = f\lambda = \frac{E}{h} \frac{h}{p} = \frac{E}{p}, \quad (4.19)$$

onde p é o momento do elétron e E sua energia total.

No caso de um elétron livre, a energia total será sua energia cinética ($E = p^2/2m_0$), conforme equação 4.9. Deste modo, a velocidade de fase é dada por

$$v_f = \frac{E}{p} = \frac{p^2/2m}{p} = \frac{mv}{2m} = \frac{v}{2}. \quad (4.20)$$

Observamos então que a velocidade de fase da onda associada a um elétron é o dobro da velocidade da partícula clássica v . Podemos inferir também que, no caso do elétron livre, a utilização de uma onda com uma frequência bem definida determina uma onda que se estende por todo espaço, o que a torna difícil associá-la com uma partícula localizada, do ponto de vista clássico. Neste caso, quando queremos representar uma partícula, a função de onda deve ser localizada, isto é, $\psi(x, t)$ deve ser descrita como um pacote de onda com vários k e, conseqüentemente, não pode ter uma energia bem definida, preservando o princípio de incerteza (GRIFFITHS, 2005; EISBERG; RESNICK, 1985). Em outras

palavras, uma função de onda descrita por uma onda plana não é de quadrado normalizável. Contudo, a combinação linear de várias ondas planas com frequências distintas, forma um pacote de ondas, o qual pode ser normalizado e, conseqüentemente, representar um sistema físico.

Para demonstrar a igualdade entre a velocidade de grupo da função de onda, descrita como um pacote de onda, e a velocidade da partícula, utilizamos novamente as relações de de Broglie. Com isso temos que a velocidade de grupo v_g será

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{dE/\hbar}{dp/\hbar} = \frac{dE}{dp}. \quad (4.21)$$

Da relação de dispersão (equação 4.9), obtemos

$$v_g = \frac{dE}{dp} = \frac{p}{m} = v. \quad (4.22)$$

Portanto, o pacote de onda $\psi(x, t)$ com velocidade de grupo v_g se propaga com a velocidade do elétron livre.

Contudo, nos sólidos, esse elétron não está totalmente livre para se movimentar, de modo que um tratamento mais completo deve ser aplicado.

4.3 DINÂMICA DE UM ELÉTRON EM CRISTAL E A MASSA EFETIVA

O conhecimento completo da estrutura de bandas em um semiconductor requer total acesso à relação de dispersão $E(\vec{k})$, o que exigiria a solução da equação de Schrödinger levando-se em consideração todas as interações presentes no cristal. Conforme discutido anteriormente, essa seria uma tarefa muito complicada uma vez que, no mínimo, o potencial cristalino deveria ser especificado explicitamente. Uma aproximação muito plausível, no entanto, está em considerar que as propriedades físicas mensuráveis dos portadores de carga no semiconductor intrínsecos se restringem àquelas relacionadas aos portadores que populam estados com $|\vec{k}| \sim 0$ e na sua vizinhança. Ou seja, portadores próximos ao ponto de alta simetria Γ , no centro da chamada primeira zona de Brillouin determinam a resposta do material à estímulos externos (BASTARD, 1990).

Nesse sentido, se as autofunções e autoenergias são conhecidas nesses estados, teorias de perturbação podem ser aplicadas para determinar as autofunções nos demais pontos da zona de Brillouin. Um método muito utilizado com esse propósito é o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$, o qual é baseado no fato que a função de onda eletrônica, assume a periodicidade do potencial cristalino. Ademais, para qualquer valor de k , independentemente da banda, a parte periódica da autofunção eletrônica forma uma base completa (YU; CARDONA, 2010).

Quando aplicamos o teorema de Bloch no problema de um elétron sujeito à ação do potencial cristalino V_c (SINGH, 2007), as autofunções soluções desse Hamiltoniano podem ser escritas como o produto de ondas planas por estados de Bloch $|u_{l,k}\rangle$ com a periodicidade da rede cristalina

$$|\Psi_{l,k}\rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}|u_{l,k}\rangle, \quad (4.23)$$

onde k é o número de onda e l é o índice de banda.

Considerando que o operador momento linear pode ser escrito como $\hat{p} = \sum_j p_j \hat{j}$, onde a soma considera as três dimensões espaciais, temos que $p^2 = \hat{p} \cdot \hat{p}$. Utilizando a direção \hat{x} como referência, temos que $p_x = -i\hbar\partial_x$, de modo que a equação de Schrödinger unidimensional independente do tempo, pode ser escrita como (CHUANG; CHUANG, 1995),

$$H|\Psi_{l,k}\rangle = \frac{\hat{p}}{2m_0} \cdot \left[(\hat{p}e^{ikx})|u_{l,k}\rangle + e^{ikx}(\hat{p}|u_{l,k}\rangle) \right] + V_c e^{ikx}|u_{l,k}\rangle = E_{l,k} e^{ikx}|u_{l,k}\rangle. \quad (4.24)$$

Atuando a derivada sobre a função exponencial $p_x e^{ikx} = \hbar k e^{ikx}$, considerando que k é o número de onda e utilizando a regra da cadeia, uma vez que o operador momento é um operador diferencial, obtemos

$$\frac{1}{2m_0} \left[\hbar^2 k^2 |u_{l,k}\rangle + 2\hbar(\hat{k} \cdot \hat{p})|u_{l,k}\rangle + p^2 |u_{l,k}\rangle \right] e^{ikx} + V_c e^{ikx}|u_{l,k}\rangle = E_{l,k} e^{ikx}|u_{l,k}\rangle. \quad (4.25)$$

Dessa forma, obtemos uma equação de autovalores e autovetores para os estados de Bloch, que pode ser escrita como

$$(H_0 + H_k)|u_{l,k}\rangle = E_{l,k}|u_{l,k}\rangle, \quad (4.26)$$

onde

$$H_0 = \frac{p^2}{2m_0} + V_c,$$

$$H_k = \frac{\hbar}{m_0}(\hat{k} \cdot \hat{p}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}.$$

Na equação 4.26, H_0 determina a contribuição de elétron livre do sistema, enquanto que H_k determina o Hamiltoniano cristalino dependente do número de onda k . Esse segundo termo, na vizinhança de extremos de bandas é, em geral, tratado perturbativamente (CHUANG; CHUANG, 1995; BASTARD, 1990). Para $k = 0$ (no centro da primeira

zona de Brillouin), o operador H_k é nulo, restando apenas o operador H_0 . Assim podemos rescrever a equação 4.26 como

$$H_0|u_{l,0}\rangle = E_{l,0}|u_{l,0}\rangle, \quad (4.27)$$

onde $|u_{l,0}\rangle$ são os autoestados das bandas l para $k = 0$, as quais são (em tese) conhecidos, podendo ser obtidos pelas simetrias dos orbitais eletrônicos das camadas de valência dos átomos constituintes da estrutura. No caso dos elementos da família III-V, como o GaAs por exemplo, os orbitais mais relevantes para as propriedades opto-eletrônicas são os orbitais s e p , os quais determinam a simetria das bandas de condução (orbital tipo s , não degenerado) e de valência (orbital tipo p triplamente degenerado - bandas de buraco leve, pesado e split-off), respectivamente, no centro da primeira zona de Brillouin (BASTARD, 1990)

Podemos escrever as autofunções, com $k \neq 0$, por meio de uma expansão em termos das autofunções com $k = 0$, ou seja,

$$|u_{l,k}\rangle = \sum_m C_m |u_{m,0}\rangle. \quad (4.28)$$

Inserindo a equação 4.28 na equação 4.26 e projetando em $\langle u_{l,0}|$, temos que

$$\sum_m \frac{C_m(k)}{2m_0} \left[\hbar^2 k^2 \langle u_{l,0}|u_{m,0}\rangle + 2\hbar(k \cdot p_{n,m}) + 2m_0 \langle u_{l,0}|H_0 - E_{l,k}|u_{m,0}\rangle \right] = 0, \quad (4.29)$$

onde $p_{l,m} = \langle u_{l,0}|\hat{p}|u_{m,0}\rangle$ é o elemento de matriz do operador momento linear. Como os estados de Bloch formam uma base completa, temos que $\langle u_{l,0}|u_{m,0}\rangle = \delta_{m,n}$. Dessa forma a equação 4.29 se reduz a,

$$\sum_m C_m(k) \left[\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + E_{l,0} - E_{l,k} \right) \delta_{m,n} + \frac{\hbar(k \cdot p_{l,m})}{m_0} \right] = 0. \quad (4.30)$$

Utilizando teoria de perturbação de segunda ordem (GRIFFITHS, 2005), temos que a relação de dispersão em torno do ponto Γ , para números de onda pequenos, assume a forma (BASTARD, 1990)

$$E_{l,k} = E_{l,0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar^2 k^2}{m_0^2} \sum_{m \neq l} \frac{|p_{m,l}|^2}{E_{l,0} - E_{m,0}}, \quad (4.31)$$

onde o segundo termo do lado direito da equação define a correção em primeira ordem e o terceiro termo define a correção em segunda ordem de perturbação.

Podemos reescrever a energia em termos de uma massa efetiva e recuperar a aproximação parabólica para a relação de dispersão,

$$E_{l,k} = E_{l,0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad (4.32)$$

onde a massa efetiva é definida como

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_0} + \frac{2}{m_0^2} \sum_{m \neq l} \frac{|p_{m,l}|^2}{E_{l,0} - E_{m,0}}. \quad (4.33)$$

Portanto, devido às interações com a rede cristalina, a dinâmica do elétron pode ser obtida pela solução da equação de Schrödinger para um único elétron com uma massa efetiva definida pela estrutura de bandas do material.

Para ter uma melhor interpretação do conceito de massa efetiva, podemos utilizar uma análise semi-clássica do comportamento eletrônico na rede cristalina.

4.3.1 Massa efetiva do ponto de vista semi-clássico

Os elétrons de um cristal não são livres, mas interagem com o potencial periódico da rede. Assim sendo, este elétron estará sujeito a uma força de módulo F , cujo trabalho para um deslocamento colinear à força, $dx = v_g dt$, pode ser escrito como

$$W = F dx = F v_g dt. \quad (4.34)$$

Considerando que o trabalho muda a energia do sistema, $dE = W$, temos que a velocidade de grupo será

$$v_g = \frac{dE}{dp} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \mapsto F = \frac{1}{v_g} \frac{dE}{dt} = \frac{1}{v_g} \frac{dE}{dk} \frac{dk}{dt} = \frac{d(\hbar k)}{dt}. \quad (4.35)$$

A aceleração é determinada pela derivada no tempo de v_g

$$a = \frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right) \frac{d(\hbar k)}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right) F \quad (4.36)$$

Empregando a segunda Lei de Newton na equação 4.36, podemos inferir

$$F = m^* a \iff \frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right). \quad (4.37)$$

Observando a equação 4.37, percebemos que ao tratar o elétron como uma onda se propagando no cristal, seu movimento é determinado por uma massa efetiva. Essa massa

passa a ter um caráter inversamente proporcional à derivada segunda da energia com relação ao número de onda. Ou seja, está diretamente relacionada com a curvatura da relação de dispersão, que nos sólidos pode ser obtida através da estrutura de bandas. Num sólido cristalino, portanto, a massa do elétron pode ser maior ou menor que a massa do elétron livre, devido às suas interações com a rede cristalina e com os demais elétrons. Essa massa pode ser até mesmo negativa, dando origem ao conceito de buracos.

5 APROXIMAÇÃO DA FUNÇÃO ENVELOPE

Todo o tratamento apresentado até o momento, descreve o comportamento eletrônico em um único cristal. Entretanto, como dito anteriormente, as PRPs são estruturas planares formadas por camadas de PH e cadeias orgânicas. Este tipo de dispositivo se assemelha às heterojunções, bem conhecidas dos materiais semicondutores, formadas pela junção de materiais intrinsecamente diferentes. Dada as diferenças nos gaps de energia, essa junção cria uma descontinuidade na interface entre os materiais, resultando em perfis de potenciais tais quais poços e barreiras para os portadores de carga (REZENDE, 2004). Desse modo, para analisarmos as propriedades físicas das PRPs, precisamos entender o comportamento eletrônico nas diferentes camadas. Para tanto, utilizaremos o modelo de função envelope.

No caso ilustrado na figura 6, a camada orgânica externa (de maior gap) pode ser interpretada como a barreira, enquanto que a PH (de menor gap) torna-se o poço de potencial nessas PRPs. Em outras palavras, o esquema da figura 6 mostra que quando um elétron percorre um material heteroestruturado, neste caso a PRP, ele experimenta dois potenciais cristalinos distintos gerados pela camada orgânica (em $x < 0$ e $x > L_w$) e pela PH (em $0 > x > L_w$).

Como descrito anteriormente, pelo teorema de Bloch, as soluções da equação de Schrödinger para um potencial periódico, como o potencial cristalino, podem ser descritas na base de funções com a mesma periodicidade do potencial $u_{n,k}$, conforme a equação 4.23.

Entretanto não estamos tratando de único cristal, mas sim de um material heteroestruturado, sendo descrito usando aproximação função envelope (BASTARD, 1990). Assumindo então que o termo periódico da função de Bloch é o mesmo para ambas as camadas do material, considerando que os parâmetros de rede dos materiais compondo a junção sejam praticamente os mesmos, temos

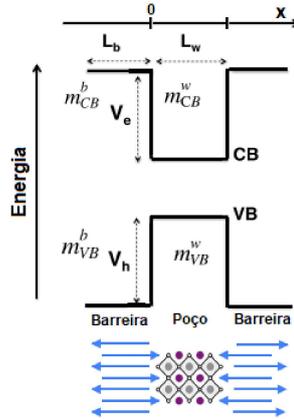
$$U_{n,k} \sim u_{n,k}^A(\mathbf{r}) \sim u_{n,k}^B(\mathbf{r}), \quad (5.1)$$

onde os índices A e B indicam as camadas (barreira e poço). $U_{n,k}(\mathbf{r}) = \langle \vec{r} | U_{n,k} \rangle$ varia com a periodicidade dos vetores de Bravais e n é um índice que define as bandas na heteroestrutura.

Com isso a função de onda da heteroestrutura pode ser expandida na base das funções periódicas (EVEN; PEDESSEAU; KATAN, 2014; BASTARD, 1990), levando à

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_n F_{k,n}(\mathbf{r}) U_{k,n}(\mathbf{r}), \quad (5.2)$$

Figura 6 – Heteroestrutura.



Fonte: TRAORE B. et al., 2018.

onde $F_{k,n}(\mathbf{r})$ é uma função que varia lentamente em relação à periodicidade da rede cristalina.

No caso de estruturas contendo poços quântico, o movimento eletrônico é confinado apenas em uma direção, por exemplo \hat{x} . No plano perpendicular, definimos o vetor de onda como \vec{k}_\perp , de modo que a função $F_{k,n}$ pode ser separada como

$$F_{k,n}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_\perp \cdot \vec{r}} \psi_{k,n}(x), \quad (5.3)$$

onde $\psi_{k,n}(x)$ são as autofunções unidimensionais das n bandas.

O Hamiltoniano da heteroestrutura pode ser escrito como (CHUANG; CHUANG, 1995)

$$\hat{H} = H_{1e}^* + V_{qw}, \quad (5.4)$$

onde H_{1e}^* é o hamiltoniano de um elétron na aproximação de massa efetiva e V_{qw} define o potencial da heteroestrutura contendo o poço quântico.

Uma vez que o potencial varia lentamente em relação à periodicidade cristalina, a função de onda 5.2 aplicada ao Hamiltoniano 5.4, retorna uma equação de autovalores de autovetores para a função $\psi_{k,n}(x)$, para um número de onda de referência ($k = k_0$) (ROSSI, 2011). Temos, portanto que

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dx^2} + V_{qw}(x) \right] \psi_n(x) = E_n \psi_n(x), \quad (5.5)$$

onde $\psi_n(x)$ é o autoestado da banda n com autovalor E_n . Nessa aproximação, o movimento eletrônico nas bandas, pode ser obtido pela solução da equação de Schrödinger unidimensional para um elétron utilizando a massa efetiva nessa banda (BASTARD, 1990).

6 METODOLOGIA

6.1 MATRIZ DE DIFERENCIAÇÃO

O cerne do presente trabalho consistiu na solução da equação de Schrödinger usando a aproximação de massa efetiva para um Hamiltoniano que descreve a dinâmica dos portadores de carga na estrutura. Partindo do Hamiltoniano para um elétron com massa efetiva m^* , temos que a equação 5.5 determina o problema de autovalores e autovetores a ser resolvido.

No entanto para as PRPs, a massa efetiva possui uma dependência com a posição, $m(x)$, pois as massas são distintas na região das barreiras (camada orgânica) e na região do confinamento (PH). Neste caso o operador de energia cinética no Hamiltoniano torna-se não-hermitiano, gerando autovalores complexos (BURT, 1992). Para tais casos, uma versão simetrizada da equação Schrödinger independente do tempo pode ser utilizada

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dx} \left[\frac{1}{m(x)} \frac{d}{dx} \right] \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (6.1)$$

O termo cinético do operador hamiltoniano pode ser dividido usando a regra da cadeia

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{1}{m(x)} \frac{d}{dx} \right] \psi(x) = \frac{1}{m(x)} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \left(\frac{d}{dx} \frac{1}{m(x)} \right) \left(\frac{d}{dx} \right) \psi(x). \quad (6.2)$$

Para resolução do primeiro termo do operador (equação 6.2), uma vez que lidamos com a problema de solução numérica, assumimos que uma função qualquer f na i -ésima posição da grade como $f(x_i) = f_i$, e sua derivada é dada por w_i . Desse modo, podemos construir uma matriz quadrada D , em que seu produto com a função retorna a derivada da função, isto é,

$$Df_i = w_i$$

$$D \begin{bmatrix} f_0 \\ \vdots \\ f_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} w_0 \\ \vdots \\ w_n \end{bmatrix}. \quad (6.3)$$

Neste trabalho utilizamos as matrizes de diferenciação de Chebyshev. Estas são construídas a partir da interpolação da função em termos dos polinômios de Lagrange,

empregados em uma grade não uniforme dada pela relação

$$x_j = \cos\left(\frac{j\pi}{n}\right), \quad j = 1, 2, \dots, n. \quad (6.4)$$

Estes pontos são chamados de pontos extremos de Chebshev (TREFETHEN, 2000). As entradas da matriz diferenciação obedecem as seguintes vínculos

$$(D)_{00} = \frac{2j^2 + 1}{6}, \quad (D)_{nn} = -\frac{2j^2 + 1}{6}, \quad (6.5)$$

$$(D)_{jj} = \frac{-x_j}{2(1 - x_j^2)}, \quad j = 1, 2, \dots, n - 1, \quad (6.6)$$

$$(D)_{ij} = \frac{c_i (-1)^{i+j}}{c_j (x_i - x_j)}, \quad i \neq j, \quad i, j = 1, 2, \dots, n - 1, \quad (6.7)$$

onde

$$c_i = \begin{cases} 2, & \text{para } i = 0 \text{ ou } n \\ 1, & \text{para } 1 \leq i \leq n - 1 \end{cases}. \quad (6.8)$$

Contudo, no primeiro termo do operador na equação 6.2, temos uma derivada de segunda ordem, e isto é facilmente resolvido com o produto entre duas matrizes de diferenciação D ,

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = D \cdot D\psi(x) = D^2\psi(x). \quad (6.9)$$

O segundo termo do operador na equação 6.2 foi construído utilizando a derivada numérica de primeira ordem, em que

$$\frac{d}{dx} \frac{1}{m_i} = \frac{M_{i+1} - M_{i-1}}{a_i}, \quad a_i = x_{i+1} - x_{i-1}, \quad (6.10)$$

onde a_i é a distancia entre dois pontos consecutivos da grade, que neste caso também foram usados os pontos de Chebshev e $M_i = m_i^{-1}$. Logo, a derivada do segundo termo do lado direito da equação 6.2 pôde ser escrita como

$$M_i \frac{d}{dx} \psi_i = \frac{d}{dx} M_i \frac{d}{dx} \psi_i = \left(\frac{M_{i+1} - M_{i-1}}{a_i} \right) \left(\frac{\psi_{i+1} - \psi_{i-1}}{a_i} \right). \quad (6.11)$$

Considerando uma grade com j pontos, a multiplicação entre as derivadas de massa e da função ψ foi realizada termo a termo, de modo que a equação 6.11 foi reescrita como uma matriz tridiagonal $j \times j$

$$M' = \begin{bmatrix} 0 & -\frac{M_1}{a_1^2} & 0 & \dots & 0 \\ -\frac{M_0-M_2}{a_2^2} & 0 & \frac{M_0-M_2}{a_2^2} & & \vdots \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ \vdots & & -\frac{M_{n-2}-M_n}{a_n^2} & 0 & \frac{M_{n-2}-M_n}{a_n^2} \\ 0 & \dots & 0 & -\frac{M_{n-1}}{a_{n+1}^2} & 0 \end{bmatrix} \quad (6.12)$$

Se a massa se tornar constante em todo o sistema, é fácil observar que $M' = 0$, conforme o esperado. Agora conseguimos escrever o operador de forma matricial, de modo que a equação de Schrödinger assume a forma

$$(D^2 + M' + \mathbf{IV})|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (6.13)$$

em que os autovalores E e os autovetores $|\psi\rangle$ são obtidos diagonalizando o hamiltoniano.

6.2 NÃO PARABOLICIDADE

Tendo em vista que PH tem demonstrado grande não parabolicidade em suas bandas de valência e condução, devido ao acoplamento entre tais bandas e ao acoplamento spin-órbita (BLANCON et al., 2018), acreditamos que devemos levar em consideração o efeito dessa não parabolicidade na análise das propriedades eletrônicas nas PRP, buscando restaurar a utilização da aproximação de massa efetiva para tais sistemas.

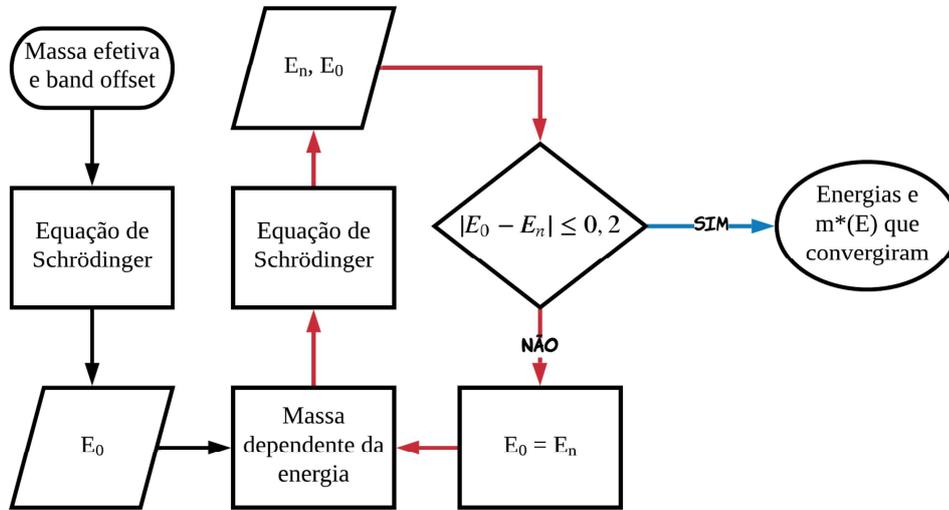
Para tanto, utilizamos um modelo empírico de duas bandas para heteroestruturas (NELSON; MILLER; KLEINMAN, 1987), no qual a não-parabolicidade em poços quânticos é caracterizada por uma massa efetiva dependente da energia.

Nessa aproximação, consideramos que a relação de dispersão em torno do centro da primeira zona de Brillouin deixa de ser parabólica e passa a ter uma contribuição de quarta ordem, proporcional a um parâmetro de não parabolicidade γ ,

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} (1 - \gamma k^2). \quad (6.14)$$

O parâmetro de não-parabolicidade define uma renormalização para o gap de energia, de modo que as bandas passam a ser tratadas independentemente (LEAVITT, 1991). Empiricamente, no modelo de duas bandas, a banda de valência é modelada por

Figura 7 – Fluxograma que ilustra o procedimento para introduzir a massa dependente da energia na resolução da equação de Schrödinger



Fonte: do autor.

uma banda fictícia que representa o efeito da interação de todas as outras bandas no semiconductor com a banda de condução. Temos que

$$m_w^*(E) = m_w^* \left(1 + \frac{E}{E_w} \right), \quad (6.15)$$

onde $E_w = E_g + E_{fic}$ é o gap efetivo do semiconductor renormalizado pela presença da não-parabolicidade, onde E_{fic} determina a separação da banda fictícia em relação à banda de valência (LEAVITT, 1991). Para uma descrição mais completa desse modelo, ver apêndice A.

A equação de Schrödinger, na aproximação de massa efetiva e bandas não parabólicas pode ser feita separadamente para as bandas de valência e de condução e de modo iterativo. Como ilustrado na figura 7, iniciamos o procedimento com a massa efetiva do material m_w na região do poço quântico e seu respectivo band offset, com isso determinamos a autoenergia do estado fundamental (E). Com essa energia utilizamos a equação 6.15 e determinamos uma correção para a massa efetiva. Com a massa efetiva corrigida, recalculamos a autoenergia (E_n). Repetimos esse procedimento iterativamente até que o módulo da energia calculada no processo anterior (E_0) menos a do processo atual (E_n) fique no limite de 0,2 meV, ou seja, até que energia convirja.

7 RESULTADOS

Tendo em vista o que foi descrito nas sessões anteriores, o objetivo principal desse trabalho foi estudar a dinâmica eletrônica em perovskitas híbridas de baixa dimensionalidade, usando o modelo de massa efetiva com a aproximação de bandas não parabólicas.

Após implementarmos o algoritmo, o qual resolveu o problema de autovalores e autovetores posto pela solução da equação de Schrödinger, atestamos que este nos forneceria resultados conhecidos, tais como os autoestados e autoenergias do poço de potencial quadrado infinito com massa efetiva constante. Posteriormente, verificada sua precisão, utilizamos o algoritmo em um potencial que melhor descreve a heteroestrutura da PRP, o poço de potencial finito, com massa dependente da posição, ou seja, massa distintas nas regiões das barreiras e do poço.

7.1 POÇO QUADRADO INFINITO

Temos que as autoenergias dos autoestados do Hamiltoniano para o poço de potencial infinito são analiticamente dadas por (GRIFFITHS, 2005; MITZI; CHONDROUDIS; KAGAN, 2001)

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 l^2 \pi^2}{2m L_w^2}, \quad (7.1)$$

onde L_w é a largura do poço e $l = 1, 2, \dots$ é um número inteiro que representa as infinitas soluções da equação de Schrödinger para esse potencial. Os resultados analíticos e computacionais (numéricos) para o autoestado fundamental ($l = 1$), em função da largura do poço, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Poço quadrado infinito

L_w (Å)	Análítico (meV)	Numérico (meV)
5	3760	3766
10	940	936
15	417	415
20	235	234

do autor.

Como podemos observar, os resultados alcançados pela solução numérica são bastante consistentes com os valores determinados analiticamente, com erros na ordem de

1%. A origem desse erro pode ser facilmente associada à precisão da aproximação numérica utilizada na solução numérica da equação de Schrödinger, proporcional ao espaçamento dos pontos da grade, bem como na escolha do “infinito numérico”. No último caso estamos, na realidade, aproximando o potencial do poço infinito pelo potencial de um poço quadrado finito com barreiras muito altas com relação às energias típicas dos autoestados do poço. Nesse sentido, quanto mais altas as barreiras, mais próximos da solução analítica estamos. Além disso, para uma maior precisão numérica escolhemos a grade formada pelos pontos de Chebyshev (TREFETHEN, 2000), os quais reduzem problemas numéricos que aparecem na interpolação polinomial utilizada na construção das matrizes de diferenciação.

Uma vez validado o algoritmo numérico podemos utilizá-lo na solução da equação de Schrödinger para o poço de potencial finito.

7.2 POÇO QUADRADO FINITO

Tratando-se de poços finitos, podemos também comparar os resultados numéricos com a solução analítica da equação de Schrödinger, descrita em termos da equação transcendental (ver Apêndice B) (NELSON; MILLER; KLEINMAN, 1987; EVEN; PEDESSEAU; KATAN, 2014)

$$\alpha \frac{m_w}{km_b} = \operatorname{tg} \left(\frac{kL_w}{2} \right), \quad (7.2)$$

onde

$$\begin{aligned} \alpha &= \sqrt{(2m_b(V - E))/\hbar^2} \\ k &= \sqrt{(2m_w E)/\hbar^2}. \end{aligned} \quad (7.3)$$

Nessa solução, as massas foram consideradas diferentes nas regiões do poço quântico (m_w) e das barreiras de potencial (m_b). V determina a profundidade do poço e E a energia dos autoestados.

Para um poço quântico finito com barreiras de altura $V = 2$ eV e massas efetivas $m_w = 0.35m_0$ e $m_b = 0.7m_0$ (onde m_0 é massa do elétron livre), obtivemos os resultados apresentados na tabela 2, que apresenta a comparação entre os resultados obtidos pela solução da equação 7.2 e da solução numérica. Mais uma vez os resultados estão bastante consistentes entre si. Notamos uma divergência maior em relação à solução do poço infinito, pois, nesse caso, temos que a solução analítica também é aproximada. Trata-se de uma equação transcendental, a qual foi resolvida por aproximação numérica. Para mais detalhes da solução transcendental ver apêndice C.

Tabela 2 – Resultados para simulação numérica do estado fundamental do poço quadrado finito, em função da largura do poço quântico, em comparação com os resultados analíticos.

L_w (Å) Analítico (meV) Numérico (meV)		
5	835	857
10	407	401
15	243	233
20	162	152
25	106	107

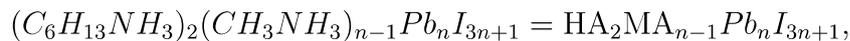
Fonte: do autor.

Conforme descrito na metodologia (seção 6.1), para considerarmos a massa dependente da posição, necessitamos aprimorar o algoritmo numérico analisando em detalhes a interface entre dois materiais distintos. Nessa interface, há uma descontinuidade na massa efetiva que leva a instabilidades na solução numérica devido à não continuidade das funções de onda e suas derivadas. Para resolver esse problema, uma versão simetrizada da equação de Schrödinger foi utilizada, a qual garante a continuidade de densidade de corrente através das camadas que formam o poço quântico (BURT, 1992). Observamos que a utilização dessa simetrização melhora consideravelmente os resultados numéricos.

7.3 MODELAGEM DAS PRP

7.3.1 Aproximação parabólica

Podemos agora partir para a solução da equação de Schrödinger para o potencial que descreve as perovskitas híbridas de baixa dimensionalidade. As PRPs são heteroestruturas (figura 6) que possuem uma arquitetura em camadas. Este tipo de estrutura apresenta confinamento quântico (TRAORE et al., 2018) para os portadores de carga, cujo comportamento acreditamos poder ser descrito por meio da física dos poços quânticos finitos. No caso da PRP modelada neste trabalho, a largura da região de confinamento quântico é definida pela quantidade de camadas n de PH entre as camadas de cadeias orgânicas. A fórmula química da PRP sob análise é



onde cada camada de PH (MA = CH_3NH_3 ou Metilamônio) tem cerca de 6,4 Å de largura, entre barreiras de HA ($C_6H_{13}NH_3$) ou Hexilamônio. A partir daqui iremos nos referir à essa PRP como HAMAPbI.

Na tabela 3 apresentamos os resultados obtidos para a perovskita híbrida 2D. Na primeira coluna da tabela temos a quantidade de camadas de PH (n), relacionando-as com

Tabela 3 – Gaps de energia em função da largura do poço, comparando os resultados experimentais, analíticos e numéricos

n	L_w (Å)	Analítico (meV)	Numérico (meV)	Experimental (eV)*
1	6,4	3,24	3,17	2,70
2	12,73	2,49	2,43	2,40
3	18,95	2,19	2,16	2,17
4	25,22	2,04	2,01	2,02

*Fonte: (TANAKA; KONDO, 2003)

a largura do poço quântico L_w , apresentada na segunda coluna. Temos também os valores para o gap de energia efetivo, calculado analiticamente usando a eq. 7.2 e numericamente. Nesse caso, o gap de energia define a energia de transição entre os estados fundamentais ($\psi_0^{bv,bc}$) nas bandas de valência e condução

$$E_g = E_g^{bulk} + E_{\psi_0}^{bc} + E_{\psi_0}^{bv}, \quad (7.4)$$

onde E_g^{bulk} é o gap de energia da PRP sem confinamento (*bulk*) e $E_{\psi_0}^{bc(v)}$ é a energia do estado fundamental na banda de condução (valência). Para poder calcular estes estados foi necessário que soubéssemos as massas efetivas e o *band offset* do material estudado, isto é, alinhamento relativo dos topos (fundos) das bandas de valência (condução) entre as camada orgânica e da PH. Os parâmetros utilizados para o cálculos foram:

1. Gap de energia de 5.5 eV e 1.7 eV para a barreira (HA) e o poço (MAPbI), respectivamente. Com um *band offset* de 0.9 eV para a banda de condução e de 2.9 eV para a banda de valência (TANAKA; KONDO, 2003);
2. As massas efetivas dos poços são dadas por $m_w^{bc} = 0,105m_0$ e $m_w^{bv} = 0,220m_0$ (TRAORE et al., 2018). Utilizamos a mesma razão entre a massa efetiva do poço e das barreiras empregada por Tanaka e colaboradores (TANAKA; KONDO, 2003), $m_w/m_b = 0,4$, tanto para a banda de condução quanto para a banda de valência.

Vale ressaltar que para os resultados apresentados na tabela 3, tanto na solução analítica quanto na solução numérica, foi utilizada a aproximação de massa efetiva dependente da posição e bandas parabólicas, conforme a relação de dispersão apresentada na equação 7.2. As bandas de condução e de valência foram consideradas independentes entre si e as autoenergias $E_{\psi_0}^{bc(v)}$ foram calculadas separadamente.

Utilizando os parâmetros e aproximações apresentados, alcançamos bons resultados para $n \geq 2$ (coluna 3 da Tabela 3) em relação aos dados experimentais. Para $n = 1$ ($L_w = 6.4$ Å) tivemos uma divergência considerável entre os resultados calculados e experimentais (coluna 5 da Tabela 3). De acordo com Tanaka e colaboradores (TANAKA; KONDO, 2003),

esse problema ocorre pois para $n = 1$ há apenas uma camada de octaedro $[PbI_6]$ na direção perpendicular às camadas do poço. Nesse caso, o poço quântico não é formado pela PH, não há a mistura de compostos inorgânicos e orgânicos, assim os parâmetros de simulação devem ser diferentes dos utilizados. Devemos considerar ainda que um poço de 6.4 Å é estreito, de modo que defeitos de interface se tornam relevantes na dinâmica dos portadores de carga da estrutura. Além disso, segundo Blancon e colaboradores (BLANCON et al., 2018), para $n = 1$ o confinamento dielétrico também é significativo e deve ser levado em consideração. Tendo em vista tais dificuldades, prosseguiremos nossa análise somente para $n \geq 2$.

Apesar dos resultados teóricos reproduzirem bem os experimentais para $n \geq 2$, as massas utilizadas na simulações foram as mesmas utilizadas por Traore e colaboradores (TRAORE et al., 2018). Tais massas foram obtidas pelo ajuste entre os resultados teóricos e os dados experimentais, utilizando a aproximação de massa efetiva e bandas parabólicas. Ao compararmos com as massas efetivas obtidas experimentalmente para a BAMAPbI ($m_e = 0.350m_0$, $m_h = 0.470m_0$), as massas ajustadas ($m_e = 0.105m_0$ e $m_h = 0.220m_0$) são significativamente menores. A comparação é possível entre as PRP BAMAPbI e HAMAPbI pois a perovskita híbrida em ambas as estruturas é a mesma (MAPbI).

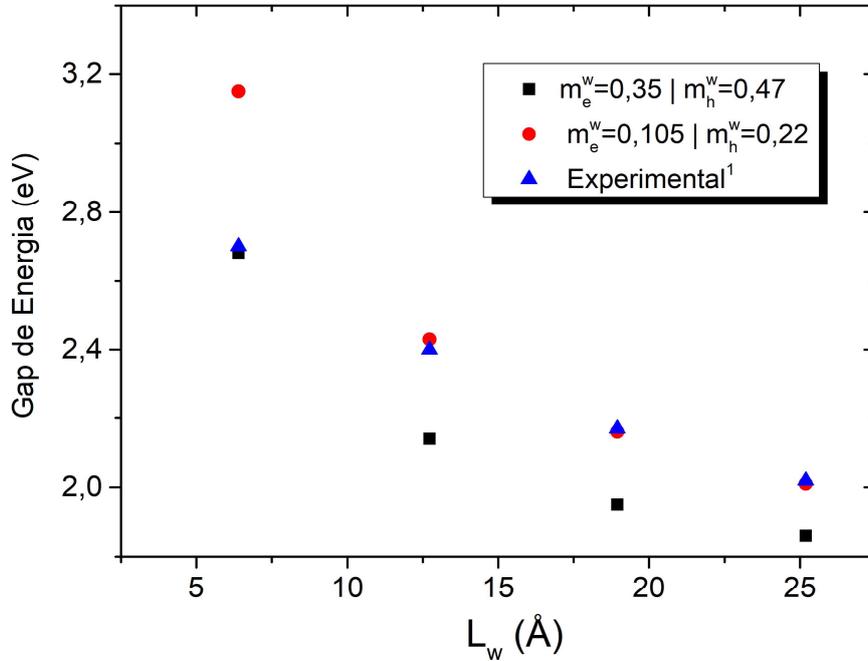
A figura 8 mostra a comparação entre os resultados experimentais (TANAKA; KONDO, 2003) e simulados para o gap de energia da PRP, para as massas experimentais e para as massas ajustadas. Como podemos observar, ao utilizarmos as massas obtidas experimentalmente, exceto para o poço mais estreito ($n = 1$, $L_w = 6.4$ nm), os valores calculados para o gap de energia não estão de acordo com os resultados experimentais. Já para as massas ajustadas, conseguiu-se um melhor acordo, exceto para $n = 1$. Segundo Even e colaboradores (EVEN; PEDESSEAU; KATAN, 2014), a impossibilidade de utilização das massas experimentais na aproximação de massa efetiva, demonstra um indício de que essa aproximação não seria apropriada para as PRPs com confinamento quântico.

Para tentar recuperar a utilização das massas experimentais na aproximação de massa efetiva e, ainda assim, obter resultados teóricos comparáveis aos resultados experimentais, substituímos a aproximação de dispersão parabólica por uma aproximação de dispersão não-parabólica, conforme apresentado na sessão a seguir.

7.3.2 Aproximação não parabólica

Conforme alguns resultados presentes na literatura específica de PRP, o acoplamento entre as bandas de valência, condução e *split-off* não pode ser desprezado. Além disso, a interação excitônica na região de confinamento (camada de PH) é também bastante significativa, de modo que tais estruturas apresentam não-parabolicidade considerável em sua relação de dispersão (PEDESSEAU et al., 2016; TRAORE et al., 2018).

Figura 8 – Comparação entre os resultados experimentais, publicado por Tanaka ¹(TANAKA; KONDO, 2003) (triângulos azuis), e teóricos para o gap de energia da PH, usando a aproximação de massa efetiva. Os pontos vermelhos (círculos) foram obtidos utilizando massas ajustadas, enquanto que os pontos pretos (quadrados) foram obtidos utilizando as massas reportadas na literatura para a PH.



Fonte: do autor.

Uma análise mais aprofundada do comportamento dos portadores de carga nessas estrutura requereria simulações da estrutura de bandas à partir de *primeiros princípios*, tal qual estudos utilizando *DFT (Density Functional Theory)* ou *tight binding*, por exemplo. Entretanto, esse tipo de simulação está fora do escopo do presente trabalho. Além disso, nosso objetivo principal foi fornecer balizadores para a aplicação, em PH, das aproximações de massa efetiva e função envelope, amplamente difundidas e utilizadas no âmbito das heteroestruturas semicondutoras das famílias II-VI e III-V.

Nesse sentido, propusemos que a utilização do modelo de massa efetiva pode ser resgatada para PH por meio da resolução da equação de Schrödinger unidimensional para bandas não-parabólicas desacopladas. Nessa análise, o Hamiltoniano foi reescrito de modo que a relação de dispersão parabólica foi substituída por uma relação de dispersão de quarta ordem (NELSON; MILLER; KLEINMAN, 1987; PANDA; PANDA; FUNG, 2007)

$$k^2 \longrightarrow k^2(1 - \gamma k^2), \quad (7.5)$$

onde γ é o parâmetro de não parabolicidade. De modo geral, esse parâmetro pode

ser obtido através da estrutura de bandas do material, ou pela solução da equação de Schrödinger utilizando a aproximação $k \cdot p$. Nessa aproximação, γ poderia ser obtido por meio dos parâmetros de Luttinger que descrevem o acoplamento entre as bandas no Hamiltoniano (BASTARD, 1990).

No entanto, no presente trabalho utilizamos a aproximação de bandas não parabólicas desacopladas (NELSON; MILLER; KLEINMAN, 1987). Nessa aproximação, descrita na sessão 6.2, a massa efetiva foi considerada como uma função da energia e a solução da equação de Schrödinger foi feita iterativamente, até que a energia do estado fundamental convirja.

Segundo Nelson e colaboradores (NELSON; MILLER; KLEINMAN, 1987), a simplificação da estrutura eletrônica multibandas em apenas uma banda de valência e uma banda de condução desacopladas entre si exige uma mudança na energia relativa entre tais bandas, dando origem ao conceito de banda fictícia (LEAVITT, 1991).

A figura 9 mostra os resultados para a energia da banda fictícia, E_{fic} , utilizada no modelo de bandas não-parabólicas desacopladas, bem como os gaps de energia simulados para a transição entre os estados fundamentais do poço nas bandas de condução e de valência (ver equação 7.4), em comparação aos resultados experimentais (TANAKA; KONDO, 2003).

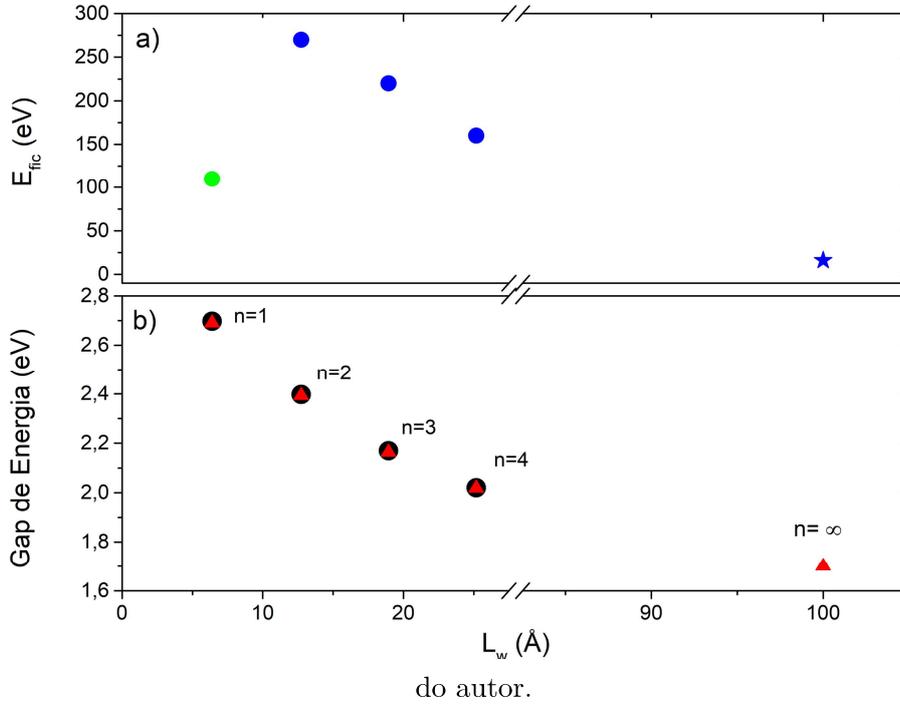
Como podemos notar na figura 9(a), os pontos azuis (círculos), que representam os valores obtidos para E_{fic} , seguem uma tendência decrescente bastante clara, ainda mais quando consideramos $n = \infty$ como o valor do gap da PH sem confinamento. Para o sistema com $n = 1$, observamos uma diferença significativa em relação à essa tendência. Assim como discutido anteriormente, uma possível justificativa estaria na não consideração de efeitos pronunciados da quantização dielétrica e de defeitos de interface, os quais são significativos dada a largura reduzida desse poço quântico (6.4 Å) (BLANCON et al., 2018).

Até o presente momento, consideramos que um poço com largura $L_w = 100$ Å representaria a PRP com $n = \infty$. Essa estimativa foi baseada no valores das energias dos estados fundamentais do poço quântico nas bandas de condução e valência ($E_{\psi_0}^{bc}$ e $E_{\psi_0}^{bv}$, respectivamente). Para poços mais largos que ~ 100 Å, praticamente não houve quantização do movimento eletrônico na camada de PH (que representa o poço quântico), recuperando o caráter tridimensional da estrutura.

Na figura 9(b) podemos notar que a utilização da banda fictícia no modelo de massa efetiva recupera os resultados experimentais (pontos pretos circulares) utilizando as massas experimentais para a perovskita híbrida.

Nesse sentido, a utilização da não parabolicidade, determinando as energias das bandas fictícias em função da largura dos poços, pôde recuperar a utilização da aproximação

Figura 9 – (a) Valores para a energia da banda fictícia, E_{fic} , ajustados para reproduzir os valores experimentais do gap de energia da PH. O ponto verde representa E_{fic} para $n = 1$, que foge à tendência dos demais pontos. O ponto representado pela estrela azul, representa o valor do gap de energia da PH sem confinamento (*bulk*). (b) Comparação entre os valores experimentais e teóricos para o gap de Energia da PH.



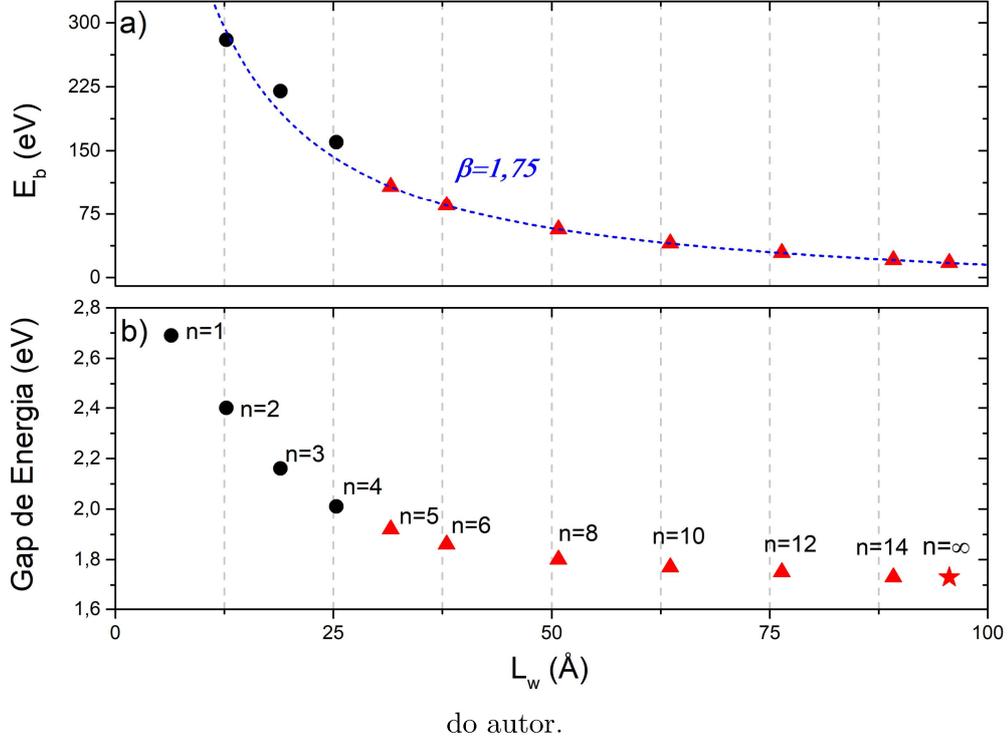
de massa efetiva nas PH com confinamento quântico. Esse resultados está em oposição à argumentação de Even e colaboradores (EVEN; PEDESSEAU; KATAN, 2014), na qual justifica-se que a necessidade de massas ajustadas, de magnitude inferior às massas experimentais, seria um indício de que a aproximação de massa efetiva não seria adequada para PRPs compostas por perovskitas híbridas.

A questão que ficou em aberto está relacionada ao significado físico da banda fictícia e seu papel na dinâmica dos portadores de carga nas PH. Para tentar encontrar uma resposta, propomos a utilização da dinâmica de éxcitons nas PH (TANAKA et al., 2005).

Dadas as barreiras orgânicas que definem o confinamento quântico e dielétrico nas PRPs com poucas camadas de PH ($n = 1, 2, 3, 4$), o acoplamento excitônico entre os elétrons foto gerados na BC e os buracos deixados na BV é bastante significativo e deve ser levado em consideração.

Blancon e colaboradores (BLANCON et al., 2018) em trabalho recém publicado, fazem um estudo minucioso para a energia de ligação dos éxcitons em uma estrutura de PH similar à utilizada no presente trabalho (BAMAPbI). Nesse estudo, eles determinam uma lei de escala para a energia do éxciton, considerando um comportamento dimensional

Figura 10 – (a) Valores para a energia de ligação do éxciton, E_b , ajustados a partir dos valores de E_b (círculos pretos). A curva tracejada azul é dada pela equação 7.6, a partir da qual foi obtido um valor $\beta = 1.75$. Os triângulos vermelhos apresentam resultados esperados para a energia de ligação dos éxcitons para sistemas com $n = 5, 6, 9, 14$ e 15. (b) Gap de energia para a PH, obtido a partir da aproximação de massa efetiva, levando em consideração a energia de ligação excitônica



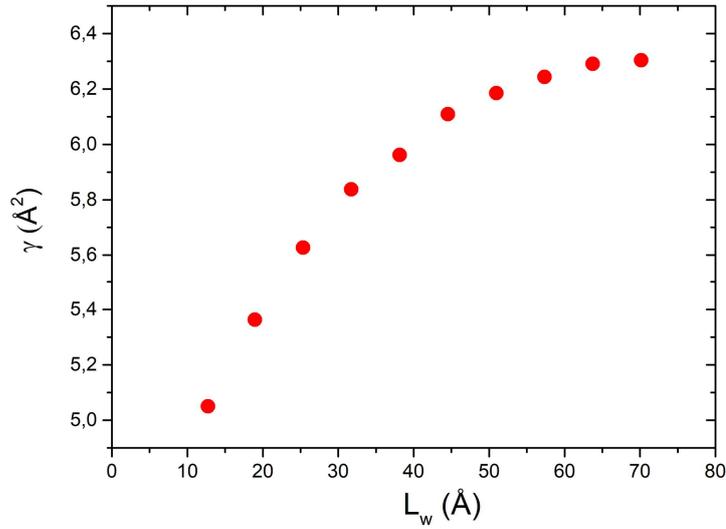
fracionário para tais partículas confinadas em materiais quasi-bidimensionais (CHRISTOL; LEFEBVRE; MATHIEU, 1993),

$$E_b = E_0 \left[\frac{1}{\left(1 - \frac{\beta e^{-L_w/2a_0}}{2}\right)^2} - \frac{L_w}{2a_0} \right]. \quad (7.6)$$

Na lei, β é um parâmetro correlacionado com a anisotropia massa, obtido como fator de ajuste dependente da composição da PH. Por ser um modelo hidrogenoide, $E_0 = 16$ meV é a energia de Rydberg para o éxciton para perovskitas híbridas 3D (MIYATA et al., 2015) e $a_0 = 4.6$ nm é o raio de Bohr excitônico para esses sistemas. Para a PRP $(BA)_2(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ Blacon e colaboradores reportaram $\beta = 1.76$ (BLANCON et al., 2018).

Entretanto, acrescentamos à lei de escala o segundo termo do lado direito da equação 7.6, dependente da energia de Rydberg 3D, ponderando a largura do poço quântico pelo diâmetro do exciton, $2a_0$. Dessa forma, a contribuição excitônica do material *bulk* pôde ser levada em consideração na análise da energia da banda fictícia.

Figura 11 – Parâmetro de não parabolicidade em função da largura dos poços quânticos.



do autor.

Na figura 10(a) a linha pontilhada azul mostra o resultado do ajuste dos valores de E_{fic} , utilizando a expressão para a energia de ligação excitônica dada pela equação 7.6. Vale ressaltar que foram ajustados apenas os valores de E_{fic} obtidos a partir da solução da equação de Schrödinger e dos dados experimentais para estruturas com $n = 2, 3$ e 4 . O ponto representado pela estrela azul na figura 9, o qual estimamos como $n = \infty$, não foi considerado. Como podemos observar, para $\beta = 1.75$, obtivemos uma excelente concordância entre o ajuste e os dados obtidos a partir da simulação utilizando o modelo de massa efetiva (círculos azuis na figura 9(a)). Os triângulos vermelhos, representam valores teóricos esperados para PRPs com $n = 5, 6, 8, 10, 12$ e 14 , aos quais não temos acesso à dados experimentais.

Utilizando os valores calculados de E_b , obtivemos o gap de energia para PRP, conforme mostra a figura 10(b). Os círculos pretos recuperam os valores experimentais de Tanaka e colaboradores (TANAKA; KONDO, 2003). Já os triângulos determinam os valores esperados do gap de energia para poços com diferentes larguras. É interessante notar, que a energia de ligação do éxciton tende ao valor do material *bulk* (16 meV) para $L_w \sim 97 \text{ \AA}$, recuperando nossa estimativa inicial de $n = \infty$, baseada nas energias dos estados ligados dos poços quânticos. Da mesma forma, para $L_w \sim 97 \text{ \AA}$ temos que gap de energia simulado recupera o valor da gap de energia do material *bulk* 1.7 eV (estrela vermelha na figura 10(b))

Em posse dos resultados de E_{fic} , em função da largura dos poços quânticos, podemos obter uma estimativa para o parâmetro γ . A figura 11 mostra o parâmetro de não - parabolicidade obtido a partir dos valores das energias das bandas fictícias, as quais associamos com os estados excitônicos com energia E_b . Temos que, segundo o modelo de bandas não-parabólicas desacopladas, γ define a variação na separação de energia entre

as bandas de valência e condução, se relaciona diretamente com E_{fic} e, portanto, com a energia de ligação excitônica E_b . Dessa forma, podemos escrever (NELSON; MILLER; KLEINMAN, 1987)

$$\gamma = \frac{\hbar^2}{2m^*(E_b + E_g^{bulk})}, \quad (7.7)$$

onde E_g^{bulk} é o gap de energia da PH *bulk*. Temos assim uma relação direta entre o parâmetro de não-parabolicidade e a energia de ligação excitônica. Usando a lei de escala dada pela equação 7.6 podemos, portanto, determinar a não-parabolicidade para as diversas larguras de poços quânticos definidos pelas camadas de PH, em função apenas do parâmetro β e da energia de ligação excitônica do material *bulk* $E_0 = 16$ meV.

Um próximo passo de validação da presente análise consistiria na obtenção de γ para a HAMAPbI, podendo ser extraído da estrutura de bandas da perovskita. Contudo, não temos acesso à esse tipo de resultado.

8 CONCLUSÕES

Todo o foco deste trabalho foi estudar a dinâmica eletrônica das PRPs descritas a partir da física de poços quânticos, empregando o modelo de massa efetiva com a aproximação de bandas não parabólicas. Para isso encontramos os gaps de energia da transição entre as subbandas quantizadas nas bandas de valência e condução.

Inicialmente precisávamos validar o algoritmo numérico para a solução da equação de Schrödinger, por meio de casos já conhecidos. Observamos que o a solução retornou valores consistentes para o potencial de poço quântico infinito, em que a discordância com os valores analíticos ficaram em torno de $\pm 1\%$.

Visto que o programa estava validado para sistemas com massas constantes, passamos para poços quânticos finitos que possuem massas distintas nas regiões do poço e da barreira. Mais uma vez os resultados numéricos e analíticos se mostraram bastante consistentes entre si. Obtivemos uma maior divergência em relação à solução do poço infinito devido, neste caso, ao fato da solução analítica também ter sido aproximada, uma vez que a solução da equação transcendental foi numérica.

Certificada a precisão do programa, passamos para a modelagem da PRP HAMAPbI utilizando primeiramente a aproximação de dispersão parabólica e massa efetiva dependente da posição. Observamos que ao utilizar as massas efetivas obtidas experimentalmente para a HAMAPbI, os resultados do gap de energia não reproduziram os dados experimentais. Para reobter os resultados experimentais, foi preciso ajustar as massas efetivas. As massas ajustadas se mostraram significativamente inferiores às massas experimentais. A concordância entre os resultados experimentais e teóricos, obtidos por meio de massas efetivas ajustadas, se deu para todos as larguras de poço quântico, com exceção de $n = 1$ (somente uma camada de PH). Entendemos essa divergência para poços estreitos, devido à não consideração no modelo teórico de efeitos de interface e de quantização dielétrica.

Para ter uma estimativa de quando o efeito de confinamento quântico deixava de ser considerável, consideramos a largura do poço de $\sim 100 \text{ \AA}$. Esta abordagem foi baseada nos valores das energias dos estados fundamentais do poço, nas bandas de condução e valência, quando tais energias atingiram valores próximos de zero. Nesse sentido, a transição entre as bandas deveria ocorrer somente através do gap de energia da PH em sua forma *bulk*.

Para conseguir uma melhor concordância com os dados experimentais e preservar a utilização de massas efetivas reais, usamos a aproximação de dispersão não-parabólicas, juntamente com o conceito de banda fictícia E_{fic} . Nessa aproximação, a massa efetiva foi considerada como uma função da energia e tratada iterativamente com a solução da

equação de Schrödinger. Já o conceito de banda fictícia E_{fic} , leva em consideração o acoplamento entre as bandas de valência e de condução. Nesse modelo, tratamos as bandas de forma desacoplada separadas por um gap de energia fictício, dependente do fator de não parabolicidade.

Empregando estes modelos os resultados teóricos reproduziram os valores experimentais. Com isso, pudemos recuperar o uso da aproximação de massa efetiva em perovskitas com confinamento quântico.

Percebemos que os valores de E_{fic} possuíam uma tendência clara para $n = 2, 3, 4$ e $n = \infty$ (PH *bulk*, encontrada por meio da projeção). Acreditamos que a banda fictícia poderia ter uma ligação direta com a energia de ligação dos éxcitons formados na região de confinamento quântico. Empregando uma lei de escala para a energia do éxciton, proposta por Blancon e seus colaboradores (BLANCON et al., 2018) (ver equação 7.6), com uma pequena modificação, ajustamos os valores de E_{fic} de modo bastante consistente. O ajuste também retornou a largura do poço quântico a partir da qual os efeitos de confinamento se tornavam desprezíveis. Reobtivemos a largura estimada anteriormente ~ 100 Å, dado que a ligação do éxciton tende ao valor da PH *bulk* (16 meV).

Resumidamente, mostramos ser possível o emprego do modelo de massa efetiva para PH com confinamento quântico, utilizando massas efetivas experimentais. Para tanto, a não-parabolicidade das bandas tem um papel bastante fundamental e deve ser levada em consideração, juntamente com a energia de ligação excitônica. Mostramos também que esse modelo pode ser utilizado para obter propriedades de sistemas com poços quânticos com larguras às quais não temos acesso à resultados experimentais, além de determinar o limite entre os comportamentos bi- e tri-dimensionais. Acreditamos que o tratamento apresentado nesse trabalho possa ser empregado em outras perovskitas híbridas, utilizadas como células solares fotovoltaicas, bem como na análise das propriedades óticas e de transporte de outros sistemas optoeletrônicos, tais quais lasers e diodos.

Referências

- ANDALIBI, S. et al. Band gap engineering of organometal lead halide perovskite photovoltaic absorber. **Optical and Quantum Electronics**, New York: v. 48, n. 4, p. 258, 2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Matriz de Energia Elétrica**, 2019. Disponível em: <<http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoCapacidadeBrasil.cfm>> Acesso em: 25 jul. 2019
- BABAYIGIT, A. et al. Toxicity of organometal halide perovskite solar cells. **Nature Materials**, v. 15, n. 3, p. 247, 2016.
- BASTARD, G. **Wave mechanics applied to semiconductor**. França: Les editions de physique, 1990.
- BEZERRA, A. T.; STUDART, N. Lifetime enhancement for multiphoton absorption in intermediate band solar cells. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, n. 30, p. 305501, 2017.
- BLANCON, J.-C. et al. Scaling law for excitons in 2d perovskite quantum wells. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 2254, 2018.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. On the quantum theory of molecules. **Annalen der Physik** , v. 389, p. 457, 1927.
- BRIVIO, F. et al. Relativistic quasiparticle self-consistent electronic structure of hybrid halide perovskite photovoltaic absorbers. **Physical Review B**, v. 89, n. 15, p. 155204, 2014.
- BRIVIO, F.; WALKER, A. B.; WALSH, A. Structural and electronic properties of hybrid perovskites for high-efficiency thin-film photovoltaics from first-principles. **APL Materials**, v. 1, n. 4, p. 042111, 2013.
- BURT, M. The justification for applying the effective-mass approximation to microstructures. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 4, n. 32, p. 6651, 1992.
- CENTRO DE REFERÊNCIA PARA AS ENERGIAS SOLAR E EÓLICA SÉRGIO DE SALVO BRITO. **Potencial Solar - SunData v 3.0**, 2019. Disponível em: <<http://www.cresesb.cepel.br/index.php#data>>. Acesso em: 25 jul. 2019
- CHEN, P.-Y. et al. Environmentally responsible fabrication of efficient perovskite solar cells from recycled car batteries. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 11, p. 3659–3665, 2014.
- CHRISTOL, P.; LEFEBVRE, P.; MATHIEU, H. Fractional-dimensional calculation of

- exciton binding energies in semiconductor quantum wells and quantum-well wires. **Journal of Applied Physics**, v. 74, n. 9, p. 5626–5637, 1993.
- CHUANG, S. L.; CHUANG, S. L. **Physics of optoelectronic devices**. New York: Wiley, 1995.
- CORREA-BAENA, J.-P. et al. The rapid evolution of highly efficient perovskite solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 10, n. 3, p. 710–727, 2017.
- EERENSTEIN, W.; MATHUR, N.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magneto electric materials. **Nature**, v. 442, n. 7104, p. 759, 2006.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. **Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles**. New York: John Wiley & Sons, 1985.
- EVEN, J.; PEDESSEAU, L.; KATAN, C. Understanding quantum confinement of charge carriers in layered 2d hybrid perovskites. **ChemPhysChem**, v. 15, n. 17, p. 3733–3741, 2014.
- GRÄTZEL, M. The light and shade of perovskite solar cells. **Nature Materials**, v. 13, n. 9, p. 838, 2014.
- GREEN, M. A. Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 14, n. 1-2, p. 65–70, 2002.
- GREEN, M. A. et al. Solar cell efficiency tables (version 52). **Progressing Photovoltaics: Research and Applications**, v. 26, n. 7, p. 427–436, 2018.
- GREEN, M. A.; HO-BAILLIE, A.; SNAITH, H. J. The emergence of perovskite solar cells. **Nature Photonics**, v. 8, n. 7, p. 506, 2014.
- GREGG, B. A. Interfacial processes in the dye-sensitized solar cell. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, p. 1215–1224, 2004.
- GRIFFITHS, D. **Introduction to Quantum Mechanics**. Pearson Prentice Hall, New Jersey: 2005.
- HONG, K. et al. Low-dimensional halide perovskites: review and issues. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 9, p. 2189–2209, 2018.
- JEAN, J. et al. Pathways for solar photovoltaics. **Energy & Environmental Science**, v. 8, p. 1200–1219, 2015.
- JIA, Y. et al. Abnormal magneto capacitance of multiferroic perovskite oxide $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0.48$) crystal. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 743, p. 597–602, 2018.
- KEPENEKIAN, M. et al. Rashba and dresselhaus effects in hybrid organic–inorganic perovskites: From basics to devices. **ACSnano**, v. 9, n. 12, p. 11557–11567, 2015.

- KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. **Introduction to solid state physics**. New York: Wiley, 1976.
- KOJIMA, A. et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 17, p. 6050–6051, 2009.
- LEAVITT, R. Empirical two-band model for quantum wells and superlattices in an electric field. **Physical Review B**, v. 44, n. 20, p. 11270, 1991.
- LEE, M. M. et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. **Science**, v. 338, p.643, 2012.
- LI, W. et al. Chemically diverse and multifunctional hybrid organic–inorganic perovskites. **Nature Reviews Materials**, v. 2, n. 3, p. 16099, 2017.
- LOI, M. A.; HUMMELEN, J. C. Hybrid solar cells: perovskites under the sun. **Nature Materials**, v. 12, n. 12, p. 1087, 2013.
- LUQUE, A.; MARTÍ, A.; STANLEY, C. Understanding intermediate-band solar cells. **Nature Photonics**, v. 6, n. 3, p. 146, 2012.
- MCMEEKIN, D. P. et al. A mixed-cation lead mixed-halide perovskite absorber for tandem solar cells. **Science**, v. 351, n. 6269, p. 151–155, 2016.
- MITZI, D. B.; CHONDROUDIS, K.; KAGAN, C. R. Organic-inorganic electronics. **IBM Journal Of Research And Development**, v. 45, n. 1, p. 29–45, 2001.
- MIYATA, A. et al. Direct measurement of the exciton binding energy and effective masses for charge carriers in organic–inorganic tri-halide perovskites. **Nature Physics**, v. 11, n. 7, p. 582, 2015.
- NELSON, D.; MILLER, R.; KLEINMAN, D. Band nonparabolicity effects in semiconductor quantum wells. **Physical Review B**, v. 35, n. 14, p. 7770, 1987.
- PANDA, S.; PANDA, B.; FUNG, S. Effect of conduction band nonparabolicity on the dark current in a quantum well infrared detector. **Journal Of Applied Physics**, v. 101, n. 4, p. 043705, 2007.
- PARK, N.-G. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. **Materials Today**, v. 18, n. 2, p. 65–72, 2015.
- PEDESSEAU, L. et al. Advances and promises of layered halide hybrid perovskite semiconductors. **ACSnano**, v. 10, n. 11, p. 9776–9786, 2016.
- PUSCH, A. et al. Limiting efficiencies for intermediate band solar cells with partial absorptivity: the case for a quantum ratchet. **Progressin Photovoltaics: Research and Applications**, v. 24, n. 5, p. 656–662, 2016.

- QUAN, L. N. et al. Ligand-stabilized reduced-dimensionality perovskites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 8, p. 2649–2655, 2016.
- RASSOLOV, V. A. et al. The definition of core electrons. **Chemical Physics Letters**, v. 350, n. 5-6, p. 573–576, 2001.
- REZENDE, S. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- ROSSI, F. **Theory of semiconductor quantum devices: microscopic modeling and simulation strategies**. New York: Springer Science & Business Media, 2011.
- SCOTT, J. Data storage: Multiferroic memories. **Nature Materials**, v. 6, n. 4, p. 256, 2007.
- SHARMA, S. et al. Dye sensitized solar cells: From genesis to recent drifts. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 529–537, 2017.
- SHIMADA, T. et al. Multiferroic vacancies at ferroelectric PbTiO₃ surfaces. **Physical Review Letters**, v. 115, n. 10, p. 107202, 2015.
- SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. **Journal Of Applied Physics**, v. 32, n. 3, p. 510–519, 1961.
- SINGH, J. **Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures**. New York: Cambridge University Press, 2007.
- SNAITH, H. J. Present status and future prospects of perovskite photovoltaics. **Nature Materials**, v. 17, n. 5, p. 372, 2018.
- SPALDIN, N. A.; FIEBIG, M. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. **Science**, v. 309, n. 5733, p. 391–392, 2005.
- STOUMPOS, C. C. et al. High members of the 2d Ruddlesden-Popper halide perovskites: synthesis, optical properties, and solar cells of (CH₃(CH₂)₃NH₃)₂(CH₃NH₃)₄Pb₅I₁₆. **Chem**, v. 2, n. 3, p. 427–440, 2017.
- TANAKA, K.; KONDO, T. Bandgap and exciton binding energies in lead-iodide-based natural quantum-well crystals. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 4, n. 6, p. 599–604, 2003.
- TANAKA, K. et al. Electronic and excitonic structures of inorganic–organic perovskite-type quantum-well crystal (C₄H₉NH₃)₂pbbi₄. **Japanese Journal Of Applied Physics**, v. 44, n. 8R, p. 5923, 2005.
- THE WORLD BANK. **Electric power consumption (kWh per capita) – Brazil**. 2014. Disponível em:
<<https://data.worldbank.org/indicator/EG.USE.ELEC.KH.PC?end=2014&locations=BR&start=1971&view=chart>>. Acesso em: 25 jul. 2019

- TRAORE, B. et al. Composite nature of layered hybrid perovskites: Assessment on quantum and dielectric confinements and band alignment. **ACSnano**, v. 12, n. 4, p. 3321–3332, 2018.
- TREFETHEN, L. N. **Spectral methods in MATLAB**. Philadelphia: Siam, 2000.
- WANG, N. et al. Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells. **Nature Photonics**, v. 10, n. 11, p. 699, 2016.
- WRIGHT, A. D. et al. Electron–phonon coupling in hybrid lead halide perovskites. **Nature Communications**, v. 7, p. 11755, 2016.
- YANG, W. S. et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. **Science**, v. 348, n. 6240, p. 1234–1237, 2015.
- YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties**. New York: Springer, 2010.
- ZHANG, Z. et al. Room-temperature ferromagnetism and ferroelectricity in nanocrystalline PbTiO_3 . **Solid State Sciences**, v. 13, n. 7, p. 1391–1395, 2011.

Apêndices

APÊNDICE A – Modelo de duas bandas com não-parabolicidade

Assim como foi discutido na sessão 5, o conhecimento completo da estrutura de bandas em um semiconductor requer acesso à relação de dispersão $E(\vec{K})$. Contudo, dada a complexidade da solução da equação de Schrödinger nesses sistemas, métodos aproximativos são indispensáveis. Dessa forma, para entendermos o papel da não parabolicidade nas propriedades eletrônicas, podemos nos restringir aos pontos de alta simetria na zona de Brillouin (BASTARD, 1990).

O início dessa discussão, da aproximação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ já foi realizada anteriormente, todavia, à título de completeza, o apresentaremos novamente nesse apêndice.

À partir do teorema de Bloch no problema de um elétron sujeito à ação do potencial cristalino V_c , as autofunções soluções desse Hamiltoniano podem ser escritas como o produto de ondas planas por funções de Bloch com a periodicidade da rede cristalina (SINGH, 2007)

$$\psi_{n,k}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,k}(\vec{r}), \quad (\text{A.1})$$

onde $\psi_{n,k} = \langle \vec{r} | \psi \rangle$ é a projeção do vetor de onda solução da equação de Schrödinger na base das posições, k é o número de onda e n é o índice de banda (CHUANG; CHUANG, 1995).

Reescrevendo a equação de Schrödinger unidimensional, considerando que o operador momento linear em uma dimensão é $\hat{p} = -i\hat{x}\hbar\partial_x$, de modo que $p^2 = \hat{p} \cdot \hat{p}$,

$$H\psi_{n,k}(\vec{r}) = \frac{\hat{p}}{2m} \cdot \left[(\hat{p}e^{ikx}) u_{n,k}(\vec{r}) + e^{ikx} (\hat{p}u_{n,k}(\vec{r})) \right] + V_c e^{ikx} u_{n,k}(\vec{r}) = E_{n,k} e^{ikx} u_{n,k}(\vec{r}). \quad (\text{A.2})$$

Atuando a derivada sobre a função exponencial $\hat{p}e^{ikx} = \hbar k e^{ikx}$ e considerando que k é o número de onda,

$$\frac{1}{2m} \left[\hbar^2 k^2 u_{n,k} + 2\hbar(k \cdot \hat{p})u_{n,k} + p^2 u_{n,k} \right] e^{ikx} + V_c e^{ikx} u_{n,k} = E_{n,k} e^{ikx} u_{n,k}. \quad (\text{A.3})$$

Dessa forma, obtemos uma equação do tipo de Schrödinger para as funções de Bloch, que pode ser escrita como

$$(H_0 + H_k)u_{n,k} = E_{n,k}u_{n,k}, \quad (\text{A.4})$$

onde

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V_c,$$

$$H_k = \frac{\hbar}{m}(k \cdot \hat{p}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

H_0 determina a contribuição de elétron livre do sistema, enquanto que H_k determina o Hamiltoniano cristalino dependente do número de onda k . Esse segundo termo, na vizinhança de extremos de bandas, é em geral tratado perturbativamente.

Podemos agora pensar em um sistema com duas bandas interagentes entre si, uma banda de valência (banda de buraco leve) e uma banda de condução, separadas por um gap de energia E_g em $k = 0$, obtido experimentalmente. Nesse modelo, podemos assumir que o fundo da banda de condução esteja em E_c e o topo da banda de condução em $E_v = E_c - E_g$. Dessa forma, os autovalores de H_0 são determinados

$$H_0 u_{c,0} = E_c u_{c,0}, \quad (\text{A.5})$$

$$H_0 u_{v,0} = E_v u_{v,0}. \quad (\text{A.6})$$

A correção das autoenergias com correção em perturbação de primeira ordem é dada por $\langle u_{n,0} | H_k | u_{m,0} \rangle \equiv H_k^{n,m}$, de modo que para duas bandas, temos uma representação matricial do Hamiltoniano

$$\begin{pmatrix} E_c + H_k^{c,c} & H_k^{c,v} \\ H_k^{v,c} & E_v + H_k^{v,v} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.7})$$

Os termos $H_k^{c,v}$ e $H_k^{v,c}$ determinam o acoplamento entre as bandas de valência e de condução e a diagonalização desse Hamiltoniano determina a estrutura de bandas na vizinhança do centro da primeira zona de Brillouin.

Na aproximação de função envelope e massa efetiva para heteroestruturas semicondutoras, podemos reescrever esse modelo de duas bandas de modo que $H_k^{c,v} = (\hbar^2/2m^* \gamma^{1/2}) \partial/\partial x$ (LEAVITT, 1991; NELSON; MILLER; KLEINMAN, 1987), onde γ é um fator que leva em conta a não parabolicidade das bandas devido ao acoplamento entre elas. Considerando as bandas de condução e de valência com autofunções ψ_c e ψ_v , respectivamente, a equação de Schrödinger assume a forma

$$\begin{pmatrix} E_c & \frac{\hbar^2}{m^* \gamma^{1/2}} \frac{\partial}{\partial x} \\ -\frac{\hbar^2}{m^* \gamma^{1/2}} \frac{\partial}{\partial x} & E_c - E_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_c \\ \psi_v \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_c \\ \psi_v \end{pmatrix}. \quad (\text{A.8})$$

Nelson e colaboradores (NELSON; MILLER; KLEINMAN, 1987), partiram desse Hamiltoniano de duas bandas e consideraram um modelo empírico no qual as bandas podem

ser tratadas individualmente, às custas da utilização de uma banda de valência fictícia, que representa o efeito do acoplamento entre as bandas (LEAVITT, 1991). Nesse modelo a energia do gap depende do fator de não-parabolicidade

$$E_g^f = \frac{\hbar^2}{2m^*\gamma}. \quad (\text{A.9})$$

A equação A.8 pode ser escrita como um sistema de duas equações para ψ_c e ψ_v

$$E_c\psi_c + \frac{\hbar^2}{m^*\gamma^{1/2}} \frac{\partial}{\partial x} \psi_v = E\psi_c \quad (\text{A.10})$$

$$-\frac{\hbar^2}{m^*\gamma^{1/2}} \frac{\partial}{\partial x} \psi_c + (E_c - E_g^f)\psi_v = E\psi_v \quad (\text{A.11})$$

Isolando ψ_v na segunda equação e substituindo na primeira, obtemos

$$E_c\psi_c + \frac{\hbar^2}{m^*\gamma^{1/2}} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\hbar^2}{m^*\gamma^{1/2}} \frac{\partial}{\partial x} \psi_c \left(\frac{1}{E_c - E_g^f - E} \right) \right] = E\psi_c \quad (\text{A.12})$$

Reorganizando os termos, obtemos uma equação do tipo de Schrödinger unidimensional para ψ_c em termos de uma massa dependente da energia

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*(E)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_c + E_c\psi_c = E\psi_c, \quad (\text{A.13})$$

onde a massa dependente da energia tem a forma

$$m^*(E) = m^* \left(1 + \frac{E}{E_c + E_g^f} \right). \quad (\text{A.14})$$

APÊNDICE B – O poço de potencial quântico quadrado finito

O potencial o qual queremos calcular a forma

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & \text{se } x < L/2 \quad (\text{Região II}) \\ 0, & \text{se } -L/2 \leq x \leq L/2 \quad (\text{Região I}), \\ V_0, & \text{se } x > L/2 \quad (\text{Região III}) \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

Na Região I o potencial é zero, logo a equação de Schrödinger independente do tempo é dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi, \quad \text{ou} \quad \frac{d^2\psi}{dx^2} = -k_w^2\psi, \quad (\text{B.2})$$

onde $k_w^2 = 2mE/\hbar^2$ é real e positivo. A solução a equação é dada por

$$\psi_I(x) = A \sin(k_w x) + B \cos(k_w x). \quad (\text{B.3})$$

Levando em consideração a simetria par do potencial, podemos utilizar apenas o termo do seno sem a perda da generalidade da solução. Na Região II temos que o potencial é igual a V_0 , de modo que a equação de Schrödinger e solução ficam respectivamente,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k_b^2\psi \quad (\text{B.4})$$

$$\psi_{II}(x) = Ce^{-k_b x} + De^{k_b x},$$

onde $k_b^2 = \frac{2m_b}{\hbar^2}(V_0 - E)$. Para que a solução não divirja quando $x \rightarrow -\infty$ a constante C deve ser igual a zero. Logo a solução é dada por

$$\psi_{II}(x) = Ce^{-k_b x}. \quad (\text{B.5})$$

Por último temos a Região III, a qual solução é semelhante a da Região II e dada por

$$\psi_{III}(x) = Fe^{-k_b x} + Ge^{k_b x}, \quad \text{onde } k_b^2 = \frac{2m_b}{\hbar^2}(V_0 - E), \quad (\text{B.6})$$

para que esta não divirja quando $x \rightarrow \infty$, a constante G deve ser igual a zero. Logo, temos que a solução geral do problema é

$$\psi(x) \begin{cases} B \sin(k_w x) & \text{Região I} \\ Ce^{-k_b x} & \text{Região II} \\ Fe^{-k_b x} & \text{Região III} \end{cases} \quad (\text{B.7})$$

O próximo passo é impor as condições de contorno, em que ψ e $d\psi/dx$ são contínuas em $-L/2$ e $L/2$. Para $x = L/2$, temos assim

$$\psi_I(L/2) = \psi_{II}(L/2) \quad (\text{B.8})$$

$$B \operatorname{sen} \left(\frac{k_w L}{2} \right) = C e^{-k_b(L/2)}. \quad (\text{B.9})$$

Tomando a derivada,

$$\frac{1}{m_w} \frac{d\psi_I}{dx} = \frac{1}{m_b} \frac{d\psi_{II}}{dx}, \quad (\text{B.10})$$

$$\frac{k_w}{m_w} B \cos \left(\frac{k_w L}{2} \right) = \frac{k_b}{m_b} C e^{-k_b(L/2)} \quad (\text{B.11})$$

onde a divisão pela massa é feita para garantir a continuidade do fluxo de probabilidade, conhecida como condição de BenDaniel-Duke. Dividindo a equação B.11 pela equação B.9, obtemos

$$\tan \left(\frac{k_w L}{2} \right) = \frac{m_w}{m_b} \frac{k_b}{k_w}, \quad (\text{B.12})$$

onde se considerarmos $k_b = \alpha$, reobtemos a equação 7.2.

APÊNDICE C – Solução da equação transcendental para o poço quântico finito

Embora a equação transcendental 7.2 seja uma solução analítica para a equação de Schrödinger unidimensional para o poço quadrado finito, utilizamos um tratamento numérico para a energia dos estados ligados nesse poço. Para uma maior clareza, rescreveremos a equação 7.2, nas formas

$$g(E) = \frac{\sqrt{(2m_b(V - E))/\hbar^2} m_w}{\sqrt{(2m_w E)/\hbar^2} m_b} \quad (\text{C.1})$$

e

$$f(E) = \tan\left(\frac{\sqrt{(2m_w E)/\hbar^2} L_w}{2}\right). \quad (\text{C.2})$$

onde $g(E) = f(E)$. Os termos \hbar , m_b , m_w , L_w e V são constantes conhecidas. A figura 12 representa graficamente as duas equações (C.2 e C.1), onde a equação C.1 é a linha azul e a equação C.2 a linha laranja. Quando estas duas curvas se cruzam, ($f(E) = g(E)$) temos os valores de energia para os quais a equação 7.2 é válida.

Logo, o objetivo dessa equação é encontrar as energias (E) que igualem ambos os lados da equação.

Para encontrar os valores que validam a equação, construímos vetores discretos destas funções, tal que $f(E_i) = f_i$ e $g(E_i) = g_i$ (onde $i = 1, 2, 3 \dots N$) são os pontos numa grade de valores equidistantes de energia, separados por ΔE

$$E_i = E_0 + i\Delta E. \quad (\text{C.3})$$

Em seguida subtraímos f_i de g_i para todos os pontos da grade i , isto é

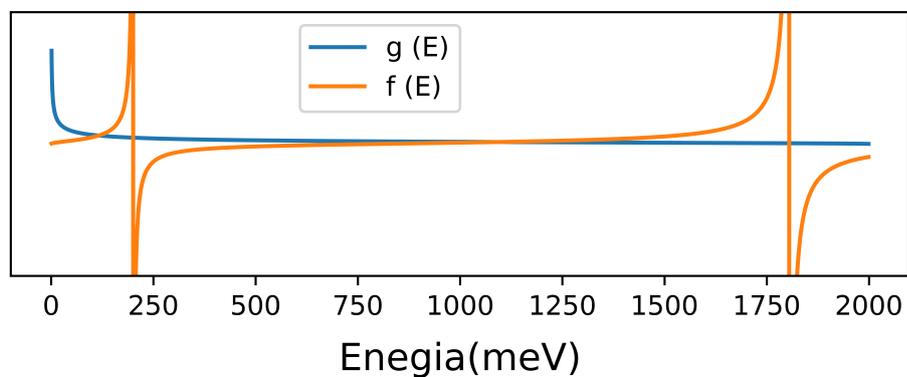
$$f_i - g_i = t_i,$$

e, posteriormente, multiplicamos t_i pelo seu sucessor t_{i+1} , de forma que

$$t_i \cdot t_{i+1} = A_i. \quad (\text{C.4})$$

Sendo assim, quando o valor de A_i inverte seu o sinal, sabemos que as vetores se cruzaram e obtemos os valores de energia que validam equação 7.2.

Figura 12 – Representação das funções cuja intersecção determina as autoenergias do poço de potencial finito, solução da equação transcendental 7.2.



Fonte: do autor.

Para melhorar a precisão dos resultados, após encontrarmos um ponto onde a inversão de sinal ocorre, voltamos ao ponto anterior, refinamos a grade (reduzindo ΔE) e realizamos mais uma vez a busca.

Executamos esse algoritmo até que a diferença entre os valores de energia obtidos entre passos consecutivos seja menor que um limite pré-determinado.