

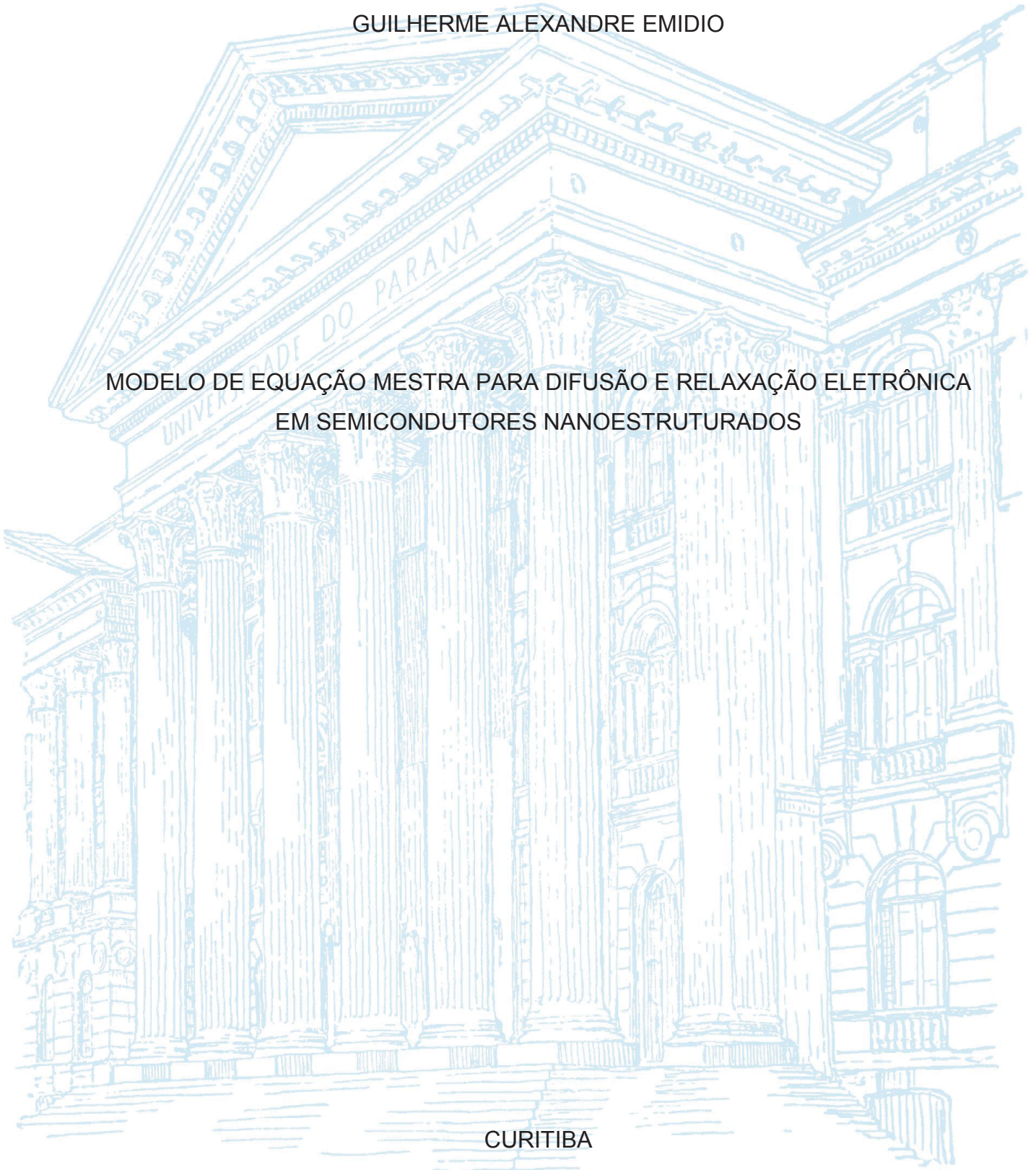
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GUILHERME ALEXANDRE EMIDIO

MODELO DE EQUAÇÃO MESTRA PARA DIFUSÃO E RELAXAÇÃO ELETRÔNICA
EM SEMICONDUTORES NANOESTRUTURADOS

CURITIBA

2018



GUILHERME ALEXANDRE EMIDIO

MODELO DE EQUAÇÃO MESTRA PARA DIFUSÃO E RELAXAÇÃO ELETRÔNICA
EM SEMICONDUTORES NANOESTRUTURADOS

Tese apresentada ao curso de Pós-graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire.

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

E53m

Emidio, Guilherme Alexandre

Modelo de equação mestra para difusão e relaxação eletrônica em semicondutores nanoestruturados / Guilherme Alexandre Emidio. - Curitiba, 2018.

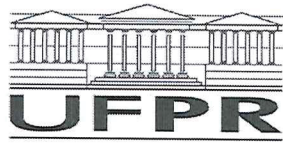
Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2018.

Orientador: José Arruda de Oliveira Freire. -

1. Semicondutores. 2. Equação mestra. 3. Relaxação eletrônica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Freire, José Arruda de Oliveira. III. Título.

CDD: 621.38152

Bibliotecária: Vanusa Maciel - CRB - 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **GUILHERME ALEXANDRE EMIDIO** intitulada: "**Modelo de Equação Mestra para Difusão e Relaxação Eletrônica em Semicondutores Nanoestruturados**", após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 29 de Agosto de 2018.

OSÉ ARRUDA DE OLIVEIRA FREIRE
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER
Avaliador Interno (UFPR)

FRANCISCO EDUARDO GONTIJO GUIMARÃES
Avaliador Externo (USP)

LUIS GUILHERME DE CARVALHO REGO
Avaliador Externo (UFSC)

AGRADECIMENTOS

- Ao orientador José Arruda de Oliveira Freire pelos conhecimentos e pela paciência;
- Aos familiares e amigos, que sempre estiveram presentes;
- A CAPES pelo suporte financeiro;
- Ao Grupo FISUX pelo código de formatação dessa tese;

RESUMO

Nós aplicamos um modelo de Equação Mestra para investigar o tempo de relaxação e o coeficiente de difusão de uma população eletrônica fora do equilíbrio em semicondutores nanoestruturados. A relaxação ocorre via estados localizados e é acessível por técnicas de transiente de absorção. Nós estabelecemos como a dependência temporal da densidade de elétrons na banda de condução é afetada pela: condição inicial de equilíbrio, a densidade de armadilhas e a DOS das armadilhas (analisamos armadilhas com níveis de energia discretos, níveis uniformemente distribuídos e exponencialmente distribuídos). Nós também aplicamos nossos resultados para nanopartículas de semicondutores isoladas, tais como aquelas encontradas em células solares sensibilizadas por corante, discutimos como o tempo de relaxação impacta a difusão de um elétron injetado por um corante através da rede de nanopartículas.

Palavras-chave: equação mestra, semicondutor nanoestruturado, relaxação eletrônica, difusão eletrônica.

ABSTRACT

We apply a Master Equation model to investigate the relaxation time and the diffusion coefficient of an out-of-equilibrium electronic population in a nanostructured semiconductor. The relaxation occurs via trapping in localized levels and is accessible via transient absorption techniques. We establish how the time-dependence of the density of electrons in the conduction band is affected by: the initial equilibrium condition, the density of traps and the trap DOS (we analyse discrete trap levels, uniformly spread levels and exponentially spread levels). We also apply our results to isolated semiconductor nanoparticles, such as the ones found in dye sensitized solar cells, and argue how this relaxation time impacts the diffusion of dye injected electrons through the nanoparticles network.

Keywords: master equation, nanostructured semiconductor, electronic relaxation, electronic diffusion.

SUMÁRIO

1	Introdução	9
2	Conceitos Fundamentais	12
2.1	Semicondutores Nanoestruturados	12
2.2	Densidade de Estados das Armadilhas	13
2.3	O TiO ₂ Nanoestruturado	14
2.4	Transporte Eletrônico por Difusão	16
2.5	Difusão em um Sistema com Armadilhas	18
2.5.1	Sistema com um Nível de Energia para as Armadilhas	19
2.5.2	Sistema com uma Densidade de Estados de Energia para as Armadilhas	20
2.6	Difusão Anômala	22
3	Experimentos Envolvendo Difusão e Relaxação Eletrônica em Semicondutores Nanoestruturados	25
3.1	A Célula Solar de Grätzel	25
3.2	Medidas de Fotovoltagem de Superfície	26
3.3	Medidas de Fotocondutividade Transiente	27
3.4	Espectroscopia de Transiente de Absorção no TiO ₂	28
4	Equação Mestra para a Relaxação Eletrônica em Semicondutores Nanoestruturados	32
4.1	O Processo de Relaxação	32
4.2	O Modelo de Equação Mestra para o Processo de Relaxação	32
4.2.1	Análise Próximo ao Equilíbrio	36
4.2.2	Níveis Discretos de Armadilhas	38
4.2.3	Distribuição Uniforme de Armadilhas	40
4.2.4	Distribuição Exponencial de Armadilhas	42
4.2.5	O Caráter Mal Definido do Problema de Determinar a Distribuição de Níveis de Armadilhas do Sinal de Transiente de Absorção	43
4.2.6	O Efeito da Temperatura na Relaxação	45
4.2.7	O Efeito do Potencial Químico na Relaxação	46
4.3	Conclusões parciais	47

5	Equação Mestra para a Difusão Eletrônica em Semicondutores Nanoestruturados	50
5.1	O Modelo de Equação Mestra para Difusão Eletrônica em Semicondutores Nanoestruturados	50
5.2	Análise Próximo ao Equilíbrio Global	54
5.3	Difusão em um Sistema de Armadilhas com um Único Nível Discreto de Energia	58
5.3.1	Difusão em um Sistema de Armadilhas com uma Distribuição Exponencial de Níveis de Energia	61
5.4	Conclusões Parciais	64
6	Conclusão	66
	Referências	68
A	Derivação de $D_{Q_{eq}}$ para a Densidade de Estados Exponencial das Armadilhas	75
B	Derivação de N_c	77
C	Estudo da Formação de <i>Polarons</i> na Perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	78
C.1	Características da Perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	78
C.2	Formação Clássica de um <i>Polaron</i>	79
C.3	Características da Perovskita que Apontam para a Formação de <i>Large Polarons</i>	81
C.4	Cálculo da Constante Dielétrica	82
C.5	Cálculo do Potencial Efetivo	85

Introdução

Neste trabalho temos como objetivo estudar os processos de relaxação e difusão de elétrons em um semicondutor nanoestruturado. A dinâmica de elétrons nessa classe de semicondutores é um problema interessante tanto do ponto de vista teórico quanto tecnológico. Existem muitos estudos envolvendo sistemas físicos e biológicos, em que essa dinâmica se mostra importante [1-3]. Além disso o uso crescente de filmes de semicondutores nanoestruturados em várias aplicações comerciais tem estimulado um interesse considerável nas propriedades de transporte eletrônico de tais materiais [4-10].

Estudos realizados desde a década de 80 [6-8], têm revelado que, embora semicondutores (não-cristalinos) se comportem em alguns aspectos de forma semelhante ao seu correspondente cristalino, há uma série de outras características que também podem se manifestar. Apesar de a grande maioria dos sistemas eletrônicos modernos envolverem a utilização de componentes fabricados a partir de materiais semicondutores cristalinos, nos últimos anos, tem sido cada vez maior o uso de filmes de semicondutores nanoestruturados, como por exemplo o TiO_2 e o ZnO [9-15], que não só oferecem vantagens de custo reduzido, mas são prontamente produzidos como elementos de larga escala do tipo exigido em aplicações tais como a conversão de energia solar em elétrica em dispositivos fotovoltaicos.

Nestes tipos de semicondutores o transporte de elétrons é influenciado pela presença de defeitos, que são da natureza da composição química e da estrutura microscópica desse tipo de material. Como será visto no capítulo 2 esses defeitos provocam uma mudança na densidade de estados do semicondutor, de modo que exista a presença de estados eletrônicos localizados, que se comportam como “armadilhas” para os elétrons. Com o objetivo de modelar o transporte eletrônico em semicondutores nanoestruturados, um modelo com bastante sucesso “*Multiple Trap*” (MT) considera que o transporte se dá via eventos de captura e liberação dos elétrons por armadilhas [7, 16, 17].

A dificuldade em descrever o transporte em semicondutores nanoestruturados, é o fato de a densidade de estados ser praticamente contínua no espectro de energia. Entretanto foi introduzida [17] uma distinção na densidade de estados, dividindo-a em dois grupos: estados estendidos (bandas) e estados localizados (armadilhas). Em contraste com os elétrons aprisionados em armadilhas profundas (com energias bem abaixo do nível de

condução), elétrons aprisionados em armadilhas rasas (com energias próximas ao nível de condução) podem ser mais facilmente liberados, pois como será visto no capítulo 2 o tempo médio que um elétron passa “dentro” de uma armadilha é tão menor quanto mais próxima à banda de condução é a energia da armadilha.

O transporte se dá então via estados estendidos onde os elétrons sofrem espalhamentos elásticos em defeitos cristalinos e é submetido aos eventos de captura e liberação pelas armadilhas. Esse transporte tem sido bem descrito em termos de uma difusão considerando os eventos de captura e liberação pelas armadilhas [18-21]. A dinâmica da difusão se divide em dois regimes devido ao efeito das armadilhas, difusão anômala em que o coeficiente de difusão é dependente do tempo e difusão normal onde o coeficiente de difusão atinge um valor estacionário. Para entender essa dinâmica na transição do regime de difusão é necessário um conceito de equilíbrio local, que como será visto no capítulo 2, é suposto acontecer antes do equilíbrio global onde a difusão deixa de ocorrer.

Em dispositivos fotovoltaicos como por exemplo células solares, o coeficiente de difusão tem uma grande importância como veremos no Capítulo 3, e no caso de experimentos de medida de fotovoltagem de superfície o coeficiente de difusão aparece explicitamente na curva medida. Outras duas medidas envolvendo elétrons em semicondutores nanoestruturados são de grande interesse. A primeira é a medida da fotocondutividade transiente, que permite calcular o decaimento da população eletrônica na banda de condução do semicondutor. A segunda é a medida de espectroscopia de transiente de absorção, que mede (indiretamente) a relaxação eletrônica na banda de condução do semicondutor pela mudança na absorbância. Essa última recentemente [22] tem apontado para a relaxação eletrônica no TiO_2 sendo descrita pela participação de apenas dois níveis de energia das armadilhas.

A partir de uma equação mestra baseada no modelo MT, pretendemos estudar os processos envolvidos nos experimentos de medida de transiente de absorção com o objetivo de entender a relaxação eletrônica, bem como entender o papel de diferentes distribuições de níveis de energia das armadilhas no semicondutor em questão. Outro interesse deste trabalho é entender a dinâmica dos elétrons no regime de difusão anômala e a transição para difusão normal, obtendo o tempo característico onde essa transição ocorre.

No capítulo 2 descrevemos a origem das armadilhas em semicondutores nanoestruturados bem como suas influências na dinâmica dos elétrons. No capítulo 3 abordamos algumas medidas experimentais envolvendo difusão e relaxação eletrônica com objetivo de apontar quais são as possíveis abordagens de nosso modelo nos mesmos. No capítulo 4 apresentamos nosso modelo de equação mestra baseada no modelo MT, para a relaxação eletrônica em semicondutores nanoestruturados visando reproduzir a situação em experimentos de transiente de absorção. No capítulo 5 apresentamos nosso modelo de equação mestra baseada no modelo MT, para a difusão em semicondutores nanoestruturados, com objetivo de entender os experimentos envolvendo difusão vistos no capítulo 3.

O apêndice C, é parte de um trabalho separado realizado pelo autor desta tese em período de doutorado sanduíche no Lawrence Berkeley National Laboratory sob a supervisão do Dr. Lin-Wang Wang, na tentativa de obter a formação de *large polarons* na

perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Conceitos Fundamentais

2.1 Semicondutores Nanoestruturados

Semicondutores nanoestruturados são materiais caracterizados por estruturas nanométricas, que podem ser obtidos por diferentes métodos tais como, hidro-térmico, solvo-térmico, sol-gel entre outros. Em cada uma destas nanoestruturas a configuração atômica de curto alcance em torno de um determinado sítio é em geral muito bem definida, porém alguns defeitos como, pequenas variações no comprimento e no ângulo de ligação, podem ocorrer caracterizando um grau de desordem na cristalinidade da nanoestrutura, como ilustrado na Figura 2.1. Em alguns casos, a desordem torna impossível satisfazer as exigências de ligação de um átomo em particular, levando à produção de ligações químicas “em falso” (*dangling bonds*), que podem influenciar as propriedades físicas do semicondutor de várias maneiras [23]. Basicamente defeitos como desordem estrutural, vacância atômica, ligação química incorreta, etc. devem ocorrer em semicondutores nanoestruturados, e não é de se esperar que todos estes tipos de defeitos afetem identicamente a estrutura eletrônica destes materiais. Em sólidos cristalinos bem ordenados, concentrações de defeitos são suficientemente baixas com energias bem definidas para tais estados. No entanto, em sólidos não cristalinos como as densidades de defeitos presentes existentes são maiores, variações na energia destes estados devem ocorrer [23]. Além de produzir uma alteração na distribuição de energia da densidade de estados, tais defeitos influenciam o comportamento de elétrons livres, dando origem a estados eletrônicos espacialmente localizados nas extremidades das bandas de energia. A estes estados eletrônicos localizados é dado o nome de armadilhas.

Há uma diferença entre tipos de armadilhas, por exemplo desordem estrutural provoca uma localização fraca para a função de onda do elétron, que resulta na captura momentânea de um elétron em um dado sítio. Por outro lado, uma localização forte para a função de onda do elétron, resultante da presença de espécies químicas e certos defeitos, tais como vacâncias, provocam a estabilização completa de um elétron em um sítio, isto é, um aprisionamento forte.

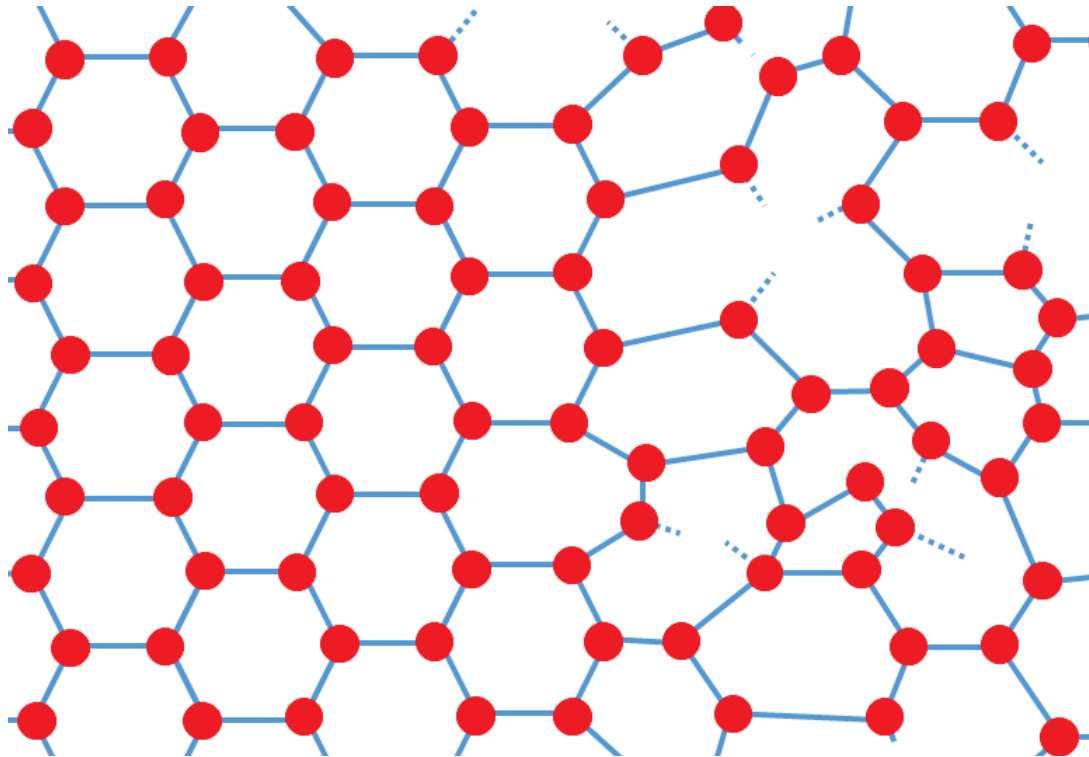


Figura 2.1: Ilustração da estrutura microscópica de um semiconductor nanoestruturado. À esquerda pode-se ver uma região cristalina (regular) e ao lado direito está ilustrado um grau de desordem elevado com a presença de vários defeitos.

2.2 Densidade de Estados das Armadilhas

Vimos na seção anterior que uma característica presente em semicondutores nanoestruturados são as chamadas armadilhas, que tem sua origem ligada aos defeitos cristalinos do material. A presença de armadilhas gera uma desordem no semiconductor nanoestruturado que modifica a densidade de estados deste material. A Figura 2.2 fornece uma representação esquemática da influência da desordem na densidade de estados de um sólido. Com alto grau de desordem, os estados eletrônicos localizados adicionais devido a vários defeitos tornam-se amplamente distribuídos em todo o “gap” estendendo-se até as bandas de condução e valência.

Vários modelos tem sido usados com objetivo de representar a forma desta distribuição de estados eletrônicos localizados presentes nestes semicondutores devido às armadilhas¹. A Figura 2.3 a) mostra um modelo desenvolvido por Cohen e colaboradores [24] para ligas de calcogenetos, que prevê que em um grau suficientemente grande de desordem a estrutura da cauda da densidade de estados eletrônicos localizados (área achurada) desapareceria. Posteriormente, foram feitas tentativas para aplicar este modelo para outros tipos de semicondutores, mas a abordagem foi de sucesso muito limitado uma vez que muitos destes materiais possuem um grau considerável de ordem de curto alcance. Um modelo alternativo, com a forma mostrada na Figura 2.3 b), foi desenvolvido por Mott

¹Alguns destes modelos foram originalmente aplicados a semicondutores amorfos, porém com o mesmo objetivo de representar a distribuição de estados eletrônicos localizados nestes materiais.

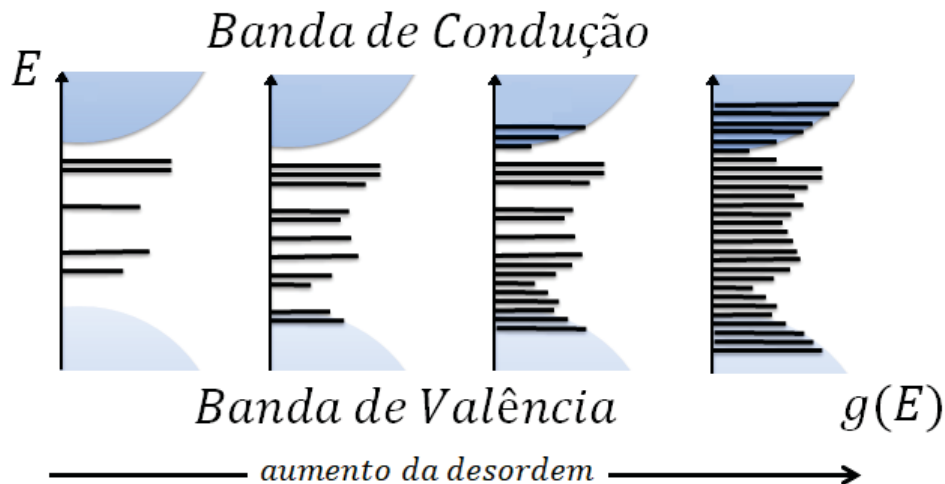


Figura 2.2: Influência da desordem na densidade de estados de um semiconductor. Conforme um número maior de defeitos (armadilhas) no material, mais estados eletrônicos localizados relativos a estes defeitos preenchem o gap.

e Davis [25]. Neste modelo, “caudas” relativamente limitadas dos estados localizados existiriam nas bordas das bandas. Para facilidade do tratamento analítico, essas bordas foram aproximadas como possuindo uma variação linear da densidade de estados com a energia. Além disso, para se levar em conta o nível de Fermi próximo ao centro do gap de energia como ocorre em muitos semicondutores, um outro grupo de estados localizados foi introduzido no centro do gap, como mostrado.

Marshall e Owen [26] adotaram uma abordagem diferente, argumentando que várias propriedades de transporte de semicondutores amorfos calcogenetos indicam a presença de concentrações de estados localizados em várias energias razoavelmente bem definidas, Figura 2.3 c). No caso do silício amorfo (a-Si), Spear e colaboradores [27] chegaram a conclusões semelhantes, Figura 2.3 (d). Nota-se que a densidade de estados na Figura 2.3 d), é apresentada de forma logarítmica, de modo que os picos na distribuição seriam muito bem definidos em uma escala linear. A Figura 2.3 e) é uma distribuição retangular da densidade de estados que foi estudada em [28]. Por último a Figura 2.3 f) é uma distribuição exponencial da densidade de estados, que tem sido largamente usada em estudos envolvendo semicondutores nanoestruturados [8, 10, 11, 20].

2.3 O TiO₂ Nanoestruturado

Neste trabalho, o semiconductor nanoestruturado TiO₂ (dióxido de titânio) será muito presente, considerando que a maioria dos resultados experimentais aos quais se fará referência, estão ligados ao transporte de elétrons em filmes de nanopartículas de TiO₂ na fase Anatase². A Figura 2.4, mostra a estrutura de um filme de nanopartículas de TiO₂ obtidas pelo método sol-gel. Pode-se ver que a morfologia consiste basicamente de

²Outras fases para o TiO₂ são Rutilo e Brookita [29].

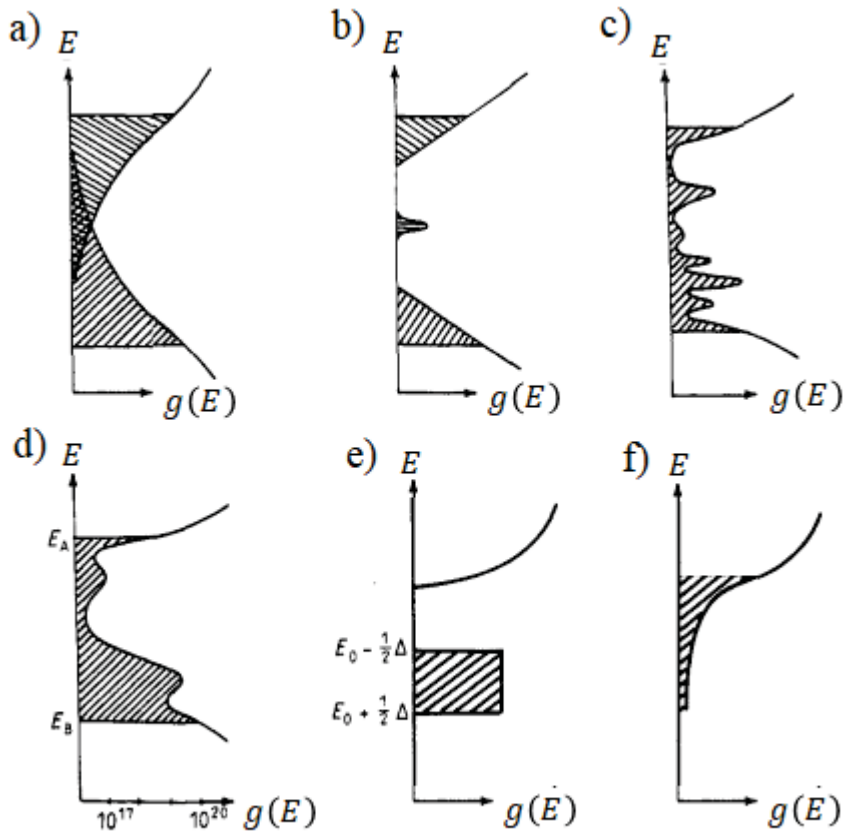


Figura 2.3: Diferentes representações para a densidade de estados de um semiconductor com a presença de armadilhas. a) modelo de Cohen-Fritzsche-Ovshinsky, b) modelo de Mott e Davis, c) modelo de Marshall-Owen, d) modelo de Spear, e) densidade de estados retangular, f) densidade de estados exponencial. A área achurada representa níveis de armadilhas. Figura retirada da referência [23].

nanopartículas conectadas formando um filme nanoporoso.

Pensando no transporte eletrônico em um filme de nanopartículas de TiO₂, trata-se do transporte em uma rede nanoestruturada contendo armadilhas, e é preciso levar em conta os eventos de captura dos elétrons pelas armadilhas. Durante o transporte, supõe-se que em um intervalo de tempo Δt um elétron livre “colide” com um número de $v_c \Delta t \sigma_c n_t$ armadilhas, onde v_c é a velocidade dos elétrons livres, σ_c é a seção de choque de captura dos elétrons livres pelas armadilhas e n_t é a densidade volumétrica de armadilhas. Isso resulta na taxa ϕ_c para a captura de elétrons dada por

$$\phi_c = n_t v_c \sigma_c. \quad (2.1)$$

Após um tempo “dentro” de uma armadilha o elétron é liberado por ativação térmica, essa liberação ϕ_l está relacionada com ϕ_c pela estatística de Shockley-Read-Hall [31] e é

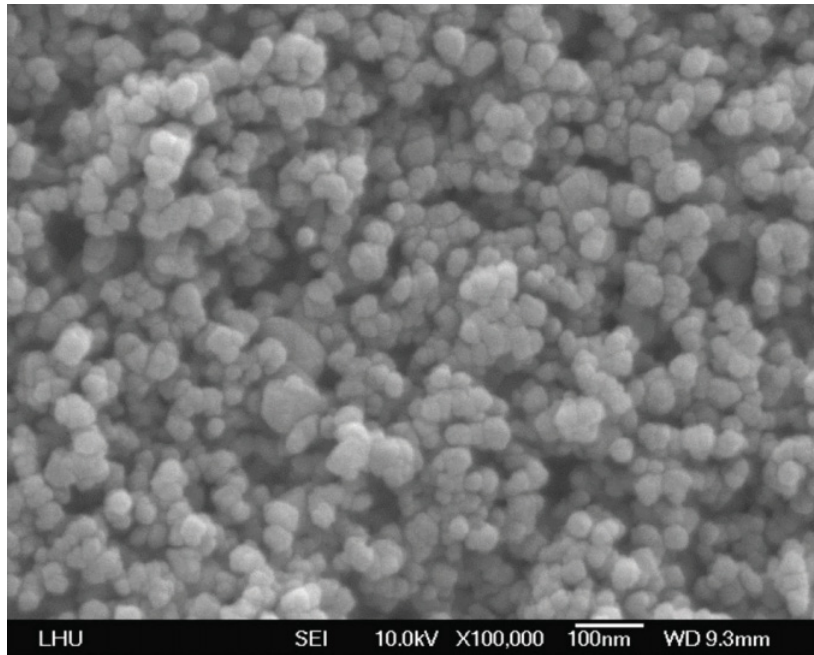


Figura 2.4: Imagem SEM de um filme de nanopartículas de TiO_2 obtido com o método sol-gel. Figura retirada da referência [30].

dada por

$$\phi_l = \frac{n_c}{n_t} \phi_c e^{\left[-\frac{(E_c - E_t)}{kT}\right]}, \quad (E_t < E_c) \quad (2.2)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, n_c é a densidade volumétrica de estados na banda de condução, E_c é a energia do fundo da banda de condução e E_t é a energia da armadilha envolvida na captura do elétron. Watson explorou experimentalmente [32] a densidade de armadilhas, e seus resultados experimentais, com base em uma análise numérica de múltiplas armadilhas, apontam que estados localizados têm seção de choque de captura idênticos.

2.4 Transporte Eletrônico por Difusão

Antes de dar início ao estudo do transporte eletrônico em um semiconductor nanoestruturado, no qual deve-se levar em conta a presença das armadilhas, é importante se ter uma noção de como é o transporte em um material sem armadilhas. Para um material cristalino a densidade de estados é bem definida como mostra a Figura 2.5 a). Neste caso, uma concentração inicial de elétrons (pacote) sofre uma dispersão em seu perfil conforme atravessa o material, esta dispersão é resultado de processos de espalhamentos elásticos [23] como mostra a Figura 2.5 b). Assim sendo, os elétrons se movem exclusivamente em estados estendidos e o transporte pode ser descrito em termos da equação clássica de difusão em materiais.

A densidade de corrente de elétrons é dada por

$$\vec{j} = -D_0 \nabla n - n\mu \nabla \varphi \quad (2.3)$$

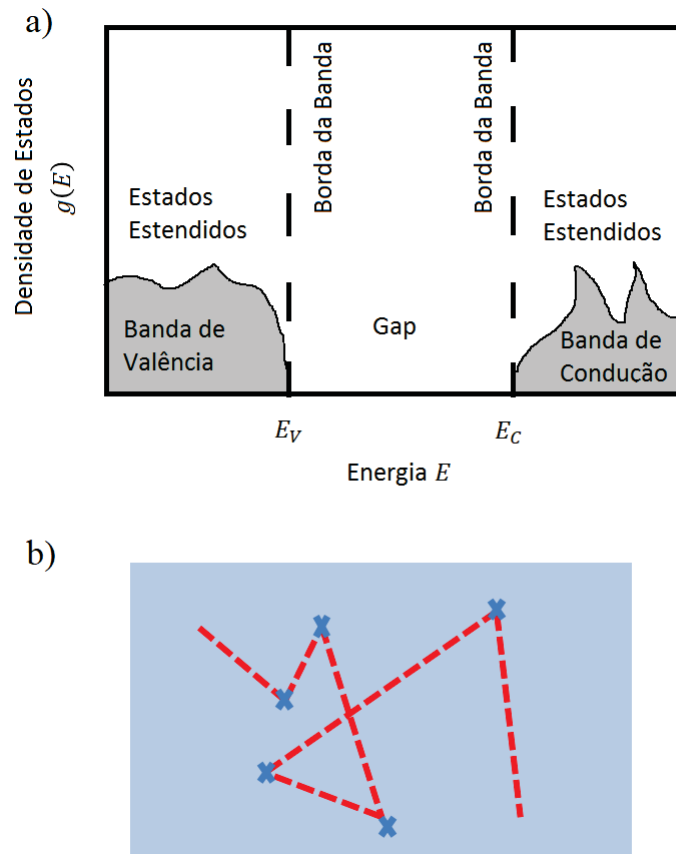


Figura 2.5: a) Densidade de estados para um material cristalino. b) Elétron move-se pelo material sofrendo colisões elásticas com imperfeições (cruz azul) no cristal.

Aqui D_0 é o coeficiente de difusão, μ e n são respectivamente a mobilidade e a densidade de elétrons no material e φ o potencial elétrico. O primeiro termo corresponde à corrente de difusão e o segundo é a corrente de arrasto. Na ausência de um campo elétrico externo atuando no sistema, o transporte ocorre somente por difusão, e o segundo termo da Eq. (2.3) pode ser ignorado restando somente

$$\vec{j} = -D_0 \nabla n. \quad (2.4)$$

Com uso da equação da continuidade chega-se à seguinte equação de difusão para a densidade n de elétrons

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_0 \nabla^2 n. \quad (2.5)$$

No caso de um semiconductor nanoestruturado, a presença de armadilhas produz uma certa modificação na densidade de estados, implicando à existência de estados eletrônicos localizados, como mostra a Figura 2.6 a), o transporte se dá então via difusão com sucessivos eventos de captura e liberação dos elétrons pelas armadilhas como ilustrado na Figura 2.6 b). Neste caso a equação para a difusão deve levar em conta estes efeitos de captura e liberação dos elétrons pelas armadilhas, pois como será visto na próxima seção,

após a captura os elétrons permanecem um certo tempo aprisionados nas armadilhas até serem liberados por ativação térmica.

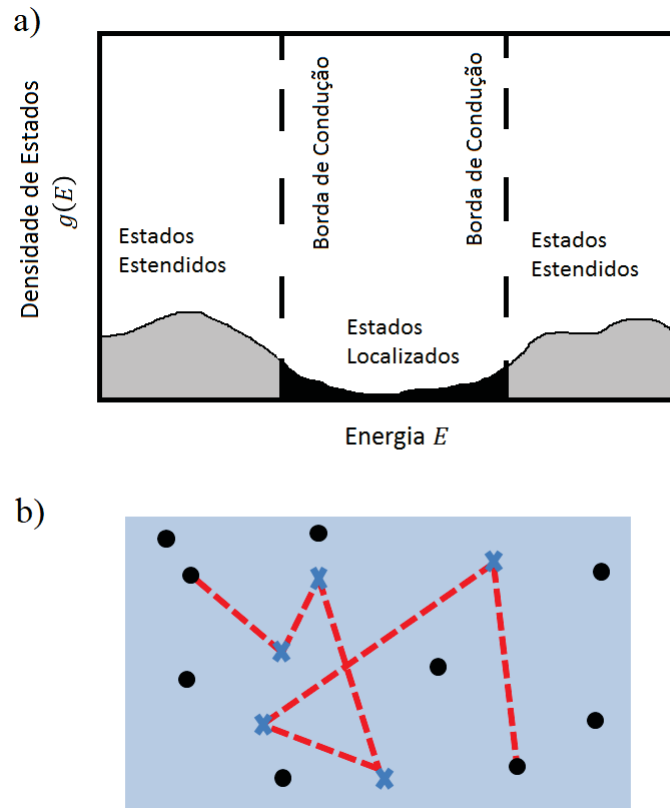


Figura 2.6: a) Densidade de estados para um semiconductor nanoestruturado. b) Elétron move-se pelo material sofrendo colisões elásticas com imperfeições (cruz azul) no cristal e eventos de captura e liberação pelas armadilhas (pontos pretos).

2.5 Difusão em um Sistema com Armadilhas

Como vimos anteriormente, a desordem cristalina em semicondutores nanoestruturados quebra a simetria do sistema ordenado em escala atômica e conseqüentemente, afeta a densidade de estados do material, formando estados eletrônicos localizados que se concentram na cauda da densidade de estados. A energia E_c separando estados estendidos de estados eletrônicos localizados é identificada como o fundo da banda de condução. A conseqüência da desordem é que a difusão nestes materiais é muito dependente da densidade espacial e de energia dos estados eletrônicos localizados. A difusão ocorre via estados estendidos [23], e o movimento de um elétron em um estado localizado de energia E é impedido até que ele experimente um salto para estados estendidos por uma ativação envolvendo excitação térmica, com energia $E_C - E$. A piora do transporte devido aos eventos de captura dos elétrons pelas armadilhas levou ao conceito de múltiplas capturas para explicar o transporte [25]. De acordo com este conceito o transporte se dá por uma

sucessão de eventos de captura/liberação, conforme o elétron percorre seu caminho através do material. O estudo do transporte usando o modelo de múltiplas armadilhas requer o conhecimento da densidade de estados localizados de energia (armadilhas).

2.5.1 Sistema com um Nível de Energia para as Armadilhas

Como discutido anteriormente, durante a difusão as armadilhas submetem o elétron a eventos de captura/liberação. Iniciaremos com um caso ideal mais simples possível onde o material possui somente um tipo de defeito. Considere uma difusão em um sistema com cada armadilha possuindo um mesmo nível de energia E_t como mostra a Figura 2.7.

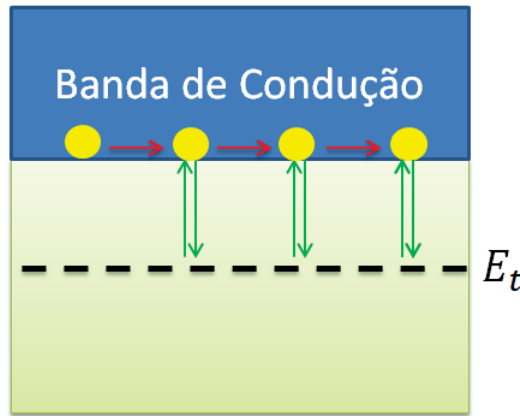


Figura 2.7: Elétrons (em amarelo) difundindo pelo material (setas em vermelho) em um nível de condução (em azul), com armadilhas possuindo um nível de energia E_t (em preto). Os eventos de captura e liberação dos elétrons pelas armadilhas também estão representados (setas em verde).

A equação para descrever esta difusão é dada por [19]

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_0 \nabla^2 n - \phi_c n [1 - f_t] + \phi_l n_t f_t, \quad (2.6)$$

onde n é a densidade de elétrons na banda de condução, n_t é a densidade volumétrica de armadilhas, ϕ_c é a taxa de captura dos elétrons pelas armadilhas, ϕ_l é a taxa de liberação dos elétrons pelas armadilhas e f_t ($0 \leq f_t \leq 1$) é a probabilidade de ocupação das armadilhas. O segundo termo do lado direito da Eq. (2.6) é o termo de captura de elétrons e o terceiro termo do lado direito da Eq. (2.6) é o termo de liberação de elétrons. A ocupação de elétrons nas armadilhas varia no tempo com

$$\frac{\partial f_t}{\partial t} = \phi_c \frac{n}{n_t} [1 - f_t] - \phi_l f_t. \quad (2.7)$$

Na condição de equilíbrio global, os elétrons na banda de condução e a ocupação das armadilhas assumem os valores $n_{eq} = n_c e^{(\mu_{eq} - E_c)/kT}$ e $f_t^{eq} = 1/(1 + e^{(E_t - \mu_{eq})/kT})$ respectivamente, onde μ_{eq} é o potencial químico de equilíbrio do sistema. Antes do equilíbrio global se estabelecer Bisquert [19] supôs que um equilíbrio local (quasi-equilíbrio) existi-

ria. Nesse equilíbrio a banda de condução e as armadilhas em um ponto do material se equilibram com um potencial químico local, dependente da posição e do tempo, resultando nas seguintes expressões para a densidade de elétrons na banda de condução e ocupação das armadilhas,

$$n(\vec{r}, t) = n_c e^{(\mu(\vec{r}, t) - E_c)/kT} \quad (2.8)$$

$$f_t(\vec{r}, t) = \frac{1}{1 + e^{(E_t - \mu(\vec{r}, t))/kT}}. \quad (2.9)$$

Podemos eliminar $\mu(\vec{r}, t)$ das equações acima para relacionar n e f_t , o que resulta em

$$f_t = \frac{n}{n + n_c e^{[-(E_c - E_t)/kT]}}. \quad (2.10)$$

Multiplicando a Eq. (2.7) por n_t , somando com a Eq. (2.6) e usando a hipótese de quasi-equilíbrio para os potenciais químicos e a regra da cadeia $\frac{\partial f_t}{\partial t} = \frac{\partial f_t}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial t}$, obtem-se

$$\left(1 + n_t \frac{\partial f_t}{\partial n}\right) \frac{\partial n}{\partial t} = D_0 \nabla^2 n, \quad (2.11)$$

chegando então à expressão para o coeficiente de difusão no regime de quasi-equilíbrio,

$$D_{Qeq} = \frac{D_0}{\left(1 + n_t \frac{\partial f_t}{\partial n}\right)} \quad (2.12)$$

D_0 aqui significa o coeficiente de difusão no sistema sem armadilhas. A Eq. (2.12) mostra a piora na difusão devido a presença das armadilhas. Com uso da Eq. (2.10), D_{Qeq} pode ser calculado obtendo-se

$$D_{Qeq} = \frac{D_0}{1 + \frac{n_t}{n_c} \frac{e^{(E_t - E_c)/kT}}{(e^{(E_t - E_c)/kT} + e^{\mu(\vec{r}, t)/kT})^2}}. \quad (2.13)$$

Supondo $\mu(\vec{r}, t) \sim \mu_{eq}$ [19] obtem-se uma constante de difusão estacionária e homogênea.

2.5.2 Sistema com uma Densidade de Estados de Energia para as Armadilhas

Como foi visto na seção 2.1, as armadilhas podem se formar devido a vários tipos de defeitos em semicondutores nanoestruturados, e no transporte por difusão deve-se levar em conta armadilhas com distintos níveis de energia, a Figura 2.8 ilustra esse tipo de transporte.

Neste caso os estados eletrônicos localizados são descritos por uma densidade de estados de energia das armadilhas. Este sistema é a descrição mais geral para o problema levando em conta que cada tipo de armadilha tem uma energia específica associada e a melhor descrição para essas energias é por uma densidade de estados $g(E)$ de energia, como visto na seção 2.2.

Pode-se obter um coeficiente de difusão D_{Qeq} no regime de quasi-equilíbrio similar-

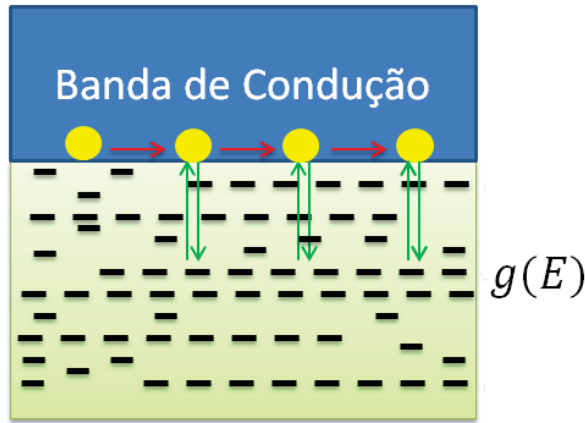


Figura 2.8: Elétrons (em amarelo) difundindo pelo material (setas em vermelho) em um nível de condução (em azul), com armadilhas possuindo uma densidade de estados de energia $g(E)$ (em preto). Os eventos de captura e liberação dos elétrons pelas armadilhas também estão representados (setas em verde).

mente ao feito na seção anterior para armadilhas com energia E_t , o resultado fica (ver apêndice A)

$$D_{Q_{eq}} = \frac{D_0}{1 + \frac{g(\mu_{eq})/kT}{n}}. \quad (2.14)$$

A Eq. (2.14) é uma expressão geral para qualquer densidade de estados de energia das armadilhas, onde esta distribuição deve ser avaliada em μ_{eq} o potencial químico de equilíbrio global.

Como visto na seção 2.2, uma densidade de estados muito utilizada em semicondutores nanoestruturado é a densidade de estados exponencial ($E_C = 0$)

$$g(E) = \frac{n_t}{kT_0} e^{\left(\frac{E}{kT_0}\right)}, \quad (E < 0), \quad (2.15)$$

onde kT_0 é a largura da cauda exponencial. Para obter o coeficiente de difusão considera-se

$$g(\mu_{eq}) = \frac{n_t}{kT_0} e^{\left(\frac{\mu_{eq}}{kT_0}\right)} \quad (2.16)$$

com o uso da expressão, $n_{eq} = n_c e^{\left(\frac{\mu_{eq}}{kT}\right)}$, chega-se a

$$g(\mu_{eq}) = \frac{n_t}{kT_0} \left(\frac{n_{eq}}{n_c}\right)^\alpha, \quad (\alpha = \frac{T}{T_0}) \quad (2.17)$$

e o coeficiente de difusão fica dado por

$$D_{Q_{eq}} = \frac{D_0}{1 + \frac{n_t}{n_c} \alpha n_{eq}^{\alpha-1}}. \quad (2.18)$$

2.6 Difusão Anômala

Foi visto nas subseções 2.51 e 2.52 que é possível sob uma hipótese onde os elétrons na banda de condução e nas armadilhas possuem um potencial químico em comum, se obter uma expressão analítica para o coeficiente de difusão no regime de quasi-equilíbrio, o qual é um regime de difusão normal (independente do tempo). Entretanto leva-se um certo tempo para o sistema atingir o quasi-equilíbrio, e a difusão para o sistema ainda fora deste regime é dependente do tempo, a este regime de difusão é dado o nome de difusão anômala.

Schmidlin [33] introduz especificamente o critério de que, para difusão anômala ocorrer, um conjunto de armadilhas deve existir em número suficiente para capturar um elétron a cerca de uma vez (em média) durante o transporte e com um valor de tempo de liberação da ordem do tempo de trânsito, que é o tempo que o elétron demora para atravessar uma amostra do semiconductor de comprimento d . Pollak [34] introduz um critério relacionado que, a fim de ser eficaz no sentido do anterior, uma armadilha com um grande tempo de liberação não deve possuir uma probabilidade correspondentemente baixa para capturar um elétron.

Frank [35] tentou um modelo especificamente para o TiO_2 nanoestruturado com a dinâmica de captura e liberação dos elétrons pelas armadilhas descrita por uma função distribuição de tempos de espera (WTD)³ $\psi(t)$ que governa o tempo em que o elétron permanece aprisionado em uma armadilha segundo uma lei de potência

$$\psi(t) \propto \frac{(\nu t)^{-1-\alpha}}{t_F + t}, \quad (1/\nu < t < t_F) \quad (2.19)$$

onde α ($0 < \alpha < 1$) é o parâmetro de desordem do sistema, ν é a frequência de tentativa de salto das armadilhas e t_F ⁴ é o tempo para o sistema atingir o regime de difusão normal. Neste estudo se ignora a difusão eletrônica via estados estendidos e a dinâmica dos elétrons é caracterizada por saltos entre armadilhas como ilustra a Figura 2.9.

Assumindo $t_F \rightarrow \infty$ obtem-se uma expressão analítica para o coeficiente de difusão dependente do tempo da forma [35]

$$D(t) = D_\infty + \frac{\lambda^2}{6} \frac{1-\alpha}{\alpha} \nu^\alpha t^{\alpha-1} \quad (2.20)$$

aqui λ é a raiz quadrática média da distância entre armadilhas e D_∞ é o coeficiente de difusão para o sistema em regime de quasi-equilíbrio (difusão normal), A Figura 2.10 é um gráfico que descreve esta equação.

Benkstein e outros mostraram [36] que não somente a presença de armadilhas em semicondutores nanoestruturados implica em difusão anômala, mas também sua morfologia. Encontrou-se nestes estudos que quando a porosidade⁵ aumenta se aproximando da

³Do inglês *Waiting Time Distribution*.

⁴Este tempo característico, é assumido ser o tempo de trânsito dos elétrons.

⁵Porosidade é caracterizada como a porcentagem de volume vazio em um material.

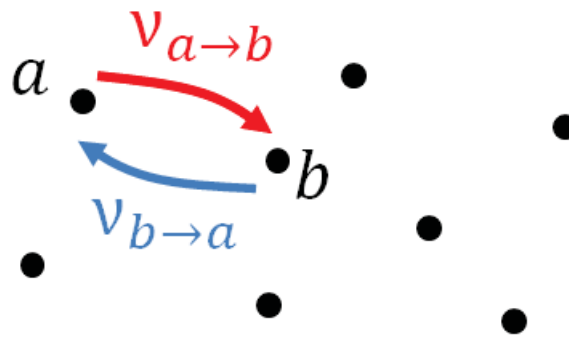


Figura 2.9: Elétrons executando saltos entre armadilhas (pontos pretos), cujo tempo de liberação é governado por $\psi(t)$.

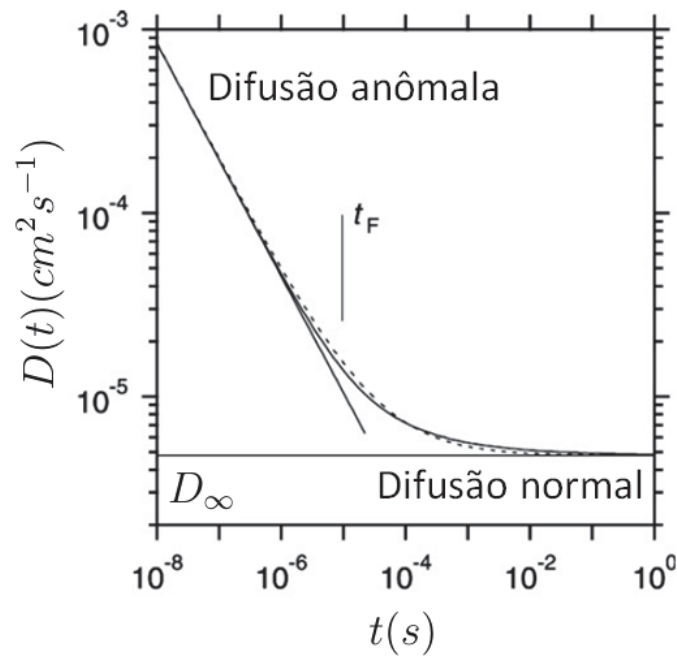


Figura 2.10: Transição entre o regime de difusão anômala e difusão normal. Figura adaptada da referência [35].

porosidade crítica, o regime de difusão anômala se estende para longas escalas de tempo.

Recentemente Villanueva e outros [37], evidenciaram claramente o impacto das armadilhas no coeficiente de difusão, bem como o efeito do tipo de estrutura do TiO_2 . A Figura 2.11 a) mostra o efeito no coeficiente de difusão pela mudança no tamanho das nanopartículas. A Figura 2.11 b) mostra o efeito das armadilhas descritas por uma distribuição exponencial, no coeficiente de difusão (faixa branca) juntamente com o efeito devido a mudança na estrutura do filme de nanopartículas de TiO_2 (faixa azul).

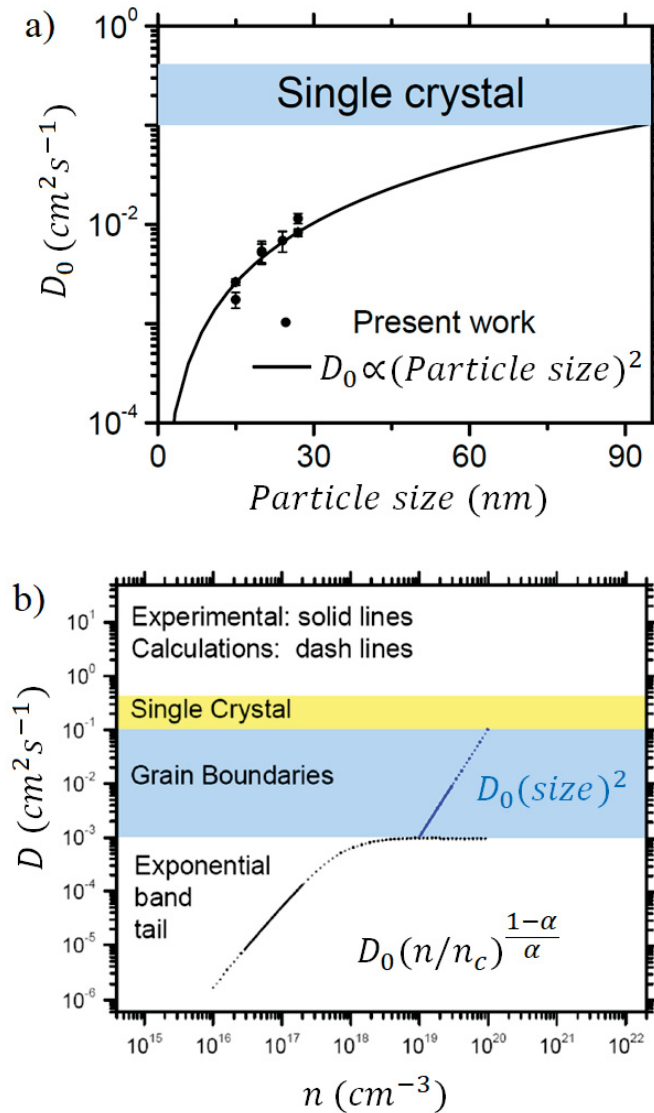


Figura 2.11: a) Medida do coeficiente de difusão em função do tamanho das nanopartículas de TiO_2 (variando entre 15 e 28 nm) em um filme de porosidade $60 \pm 2\%$ (pontos). Ajuste com uma função $D_0 \propto p^2$, onde p é o tamanho da nanopartícula (linha sólida). O valor do coeficiente de difusão para o TiO_2 cristalino ($0.1 - 0.4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) é mostrado (faixa azul). b) Influência das armadilhas juntamente com a influência da nanoestrutura do TiO_2 no coeficiente de difusão. O valor do coeficiente de difusão para o TiO_2 cristalino ($0.1 - 0.4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) é mostrado (faixa amarela). Figura adaptada da referência [37].

Experimentos Envolvendo Difusão e Relaxação Eletrônica em Semicondutores Nanoestruturados

3.1 A Célula Solar de Grätzel

A célula solar de Grätzel [4] é composta de duas placas de vidro recobertas por um substrato condutor transparente de SnO_2 . Sobre o lado condutor de uma dessas placas é depositado um filme de nanopartículas de TiO_2 de diâmetro de $\sim 20\text{nm}$, e a espessura deste filme pode variar entre $10\text{-}40\ \mu\text{m}$. O TiO_2 é sensibilizado por um corante, geralmente um complexo de rutênio [4, 11], isso forma o eletrodo negativo da célula. Na outra placa é depositada uma fina camada de platina ou grafite que será o eletrodo positivo. A célula é preenchida com um eletrólito contendo íons de iodo e triiodeto (ver Figura 3.1).

A sensibilização do TiO_2 por um corante é necessária pois ele é transparente à luz visível possuindo um gap de energia de $3\ \text{eV}$ [4, 11]. O corante sensibilizador pode absorver luz, e após absorver a luz pode injetar um elétron na banda de condução do TiO_2 . Após este processo o corante fica oxidado e sua regeneração ocorre devido ao eletrólito. A Figura 3.2 ilustra estes principais processos no funcionamento da célula de Grätzel.

Como o filme de TiO_2 nanoestruturado é um material poroso o eletrólito permeia o filme e existe a possibilidade de alguns elétrons que estão difundindo no TiO_2 recombinarem com o eletrólito. A recombinação com o corante oxidado é menos eficiente [38, 39]. Uma medida importante é o comprimento de difusão

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (3.1)$$

onde τ é o tempo médio de recombinação dos elétrons com o eletrólito e D é o coeficiente de difusão dos elétrons na rede de nanopartículas. Esta medida permite determinar a espessura máxima do filme de TiO_2 para um bom funcionamento da célula de Grätzel.

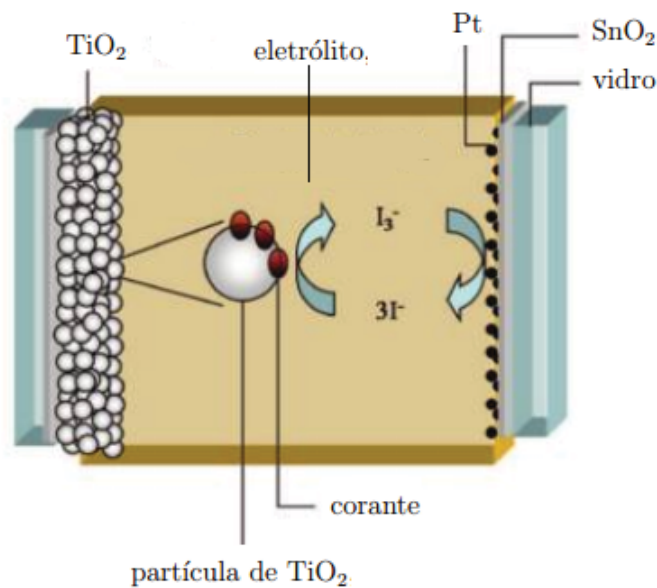


Figura 3.1: Esquema de operação da célula. Os elétrons difundem na camada de nanopartículas de TiO_2 . Figura retirada da referência [11].

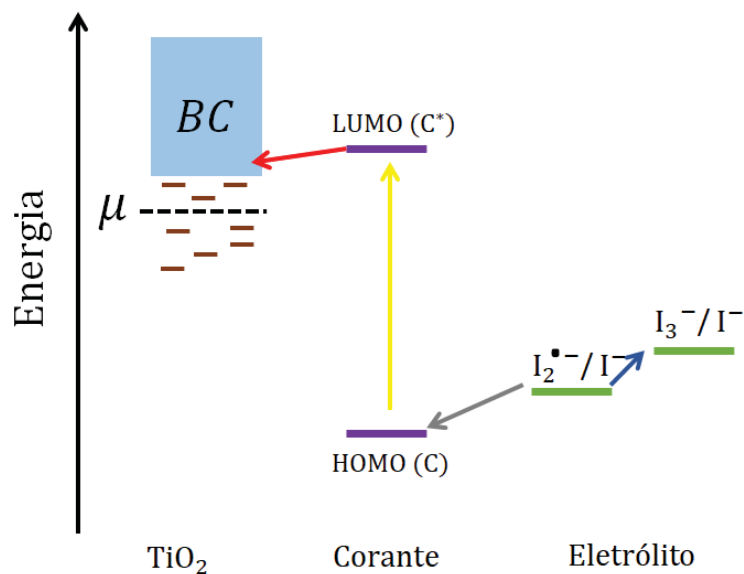


Figura 3.2: Processos no funcionamento da célula de Grätzel: 1) o corante é excitado pela luz solar (seta amarela), 2) elétrons são injetados na banda de condução do TiO_2 pelo corante (seta vermelha), 3) o eletrólito regenera o corante (seta cinza) e 4) torna-se I_3^-/I^- (seta azul).

3.2 Medidas de Fotovoltagem de Superfície

No experimento de espectroscopia de fotovoltagem de superfície (SPV)¹, o TiO_2 nanoestruturado (sem eletrólito) é iluminado por um pulso de luz monocromática de alta

¹Do inglês *Surface Photovoltage Spectroscopy*

intensidade de modo que o corante é excitado e um elétron é injetado na banda de condução do TiO_2 . Os elétrons então se difundem na banda de condução sob a atração dos corantes carregados positivamente. Durante esta difusão surge uma tensão que alcança um valor limite e depois diminui e cessa, pois os elétrons acabam retornando e se recombinando com as moléculas do corante como ilustrado na Figura 3.3.

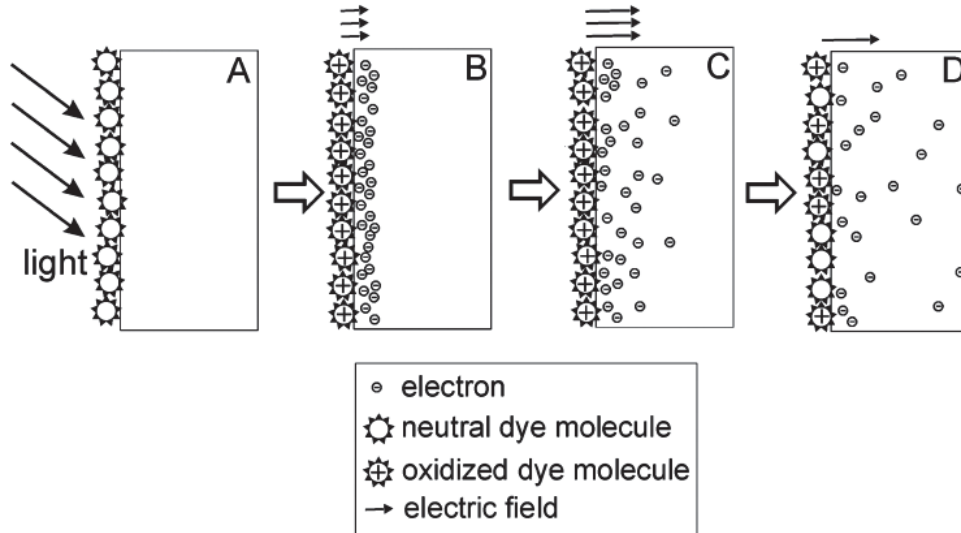


Figura 3.3: Esquema que mostra os processos de: (A) iluminação das moléculas de corante no TiO_2 , (B) separação inicial de cargas, (C) difusão, (D) recombinação. A fotovoltagem é dada pela quantidade de carga separada e pela distância dessas cargas. Figura retirada da referência [40].

Esta tensão é a $SPV(t)$, e permite investigar processos de difusão e recombinação dos portadores de carga bem como processos de separação de carga espacial em distâncias muito pequenas, da ordem de nanômetros [40]. A $SPV(t)$ pode ser calculada da seguinte forma [40]

$$SPV(t) = \frac{2en}{\sqrt{\pi\epsilon\epsilon_0}} \sqrt{Dt} \left(1 - \exp\left(-\frac{\lambda_s^2}{4Dt}\right) \right) \quad (3.2)$$

onde e é a carga do elétron, n é o número de elétrons injetados por unidade de área, ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo, ϵ é a constante dielétrica do TiO_2 , D é o coeficiente de difusão (suposto estacionário) e λ_s é o comprimento de Debye². Esse experimento essencialmente mede $D_{Q_{eq}}$. A Figura 3.4 é um gráfico de $SPV(t)$ para diferentes temperaturas.

3.3 Medidas de Fotocondutividade Transiente

Uma outra forma de abordar o transporte eletrônico no TiO_2 nanoestruturado, é pela medida da fotocondutividade transiente $\sigma(t)$, que está relacionada com a densidade de

²Comprimento de Debye é uma medida da distância na qual a influência de um campo elétrico é sentida no interior de um plasma.

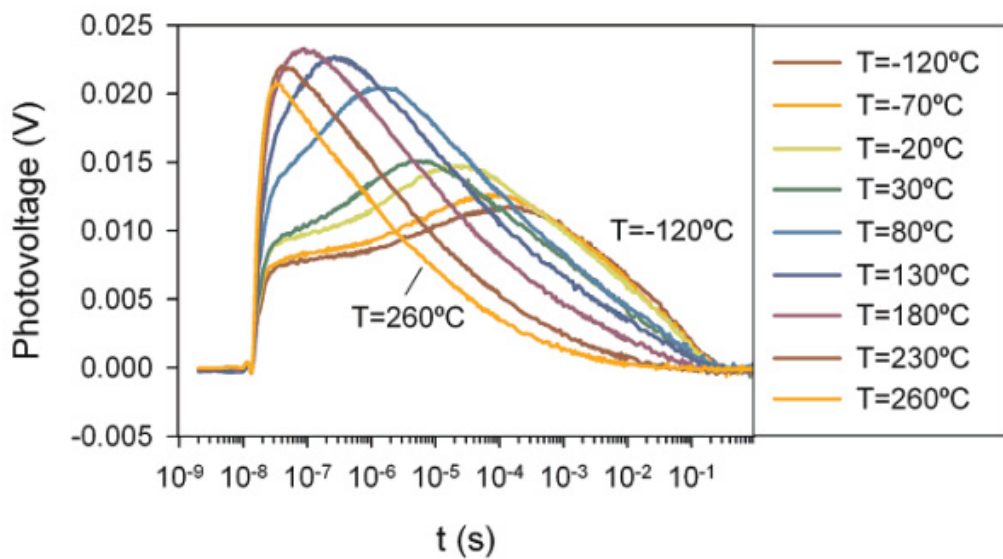


Figura 3.4: Espectro de fotovoltagem para uma camada de TiO₂ de 100 nm em diferentes temperaturas. Figura retirada da referência [40].

carga por

$$\sigma(t) = \mu n(t)e \quad (3.3)$$

onde μ é a mobilidade dos elétrons, $n(t)$ é a densidade de elétrons e e é a carga do elétron. O experimento consiste no seguinte [41]: um filme de nanopartículas de TiO₂ sensibilizado por corante é iluminado por um pulso de luz durante um período de tempo. Neste período o comportamento da fotocondutividade alcança um valor estacionário. Em seguida o pulso de luz é desligado e um decaimento é observado na fotocondutividade (ver Figura 3.5). A partir desta fotocondutividade medida pode-se calcular o decaimento na densidade de carga pela Eq. (3.3), o que resulta em um comportamento mostrado na Figura 3.6.

O ponto delicado na interpretação dessa medida é o fato de que a mobilidade em sistemas desordenados depende da densidade de um modo não trivial. Para se obter $n(t)$ da medida de $\sigma(t)$ é necessário saber $\mu(n)$.

Este decaimento é bem ajustado por $n(t) = Ke^{-(t/\tau)^\beta}$ [41].

3.4 Espectroscopia de Transiente de Absorção no TiO₂

Uma das principais técnicas empregadas no estudo do processo de relaxação de elétrons em baixa escala de tempo é a espectroscopia de transiente de absorção em femtosegundos [22, 43-45]. A Figura 3.7 mostra o esquema geral deste experimento. A resolução temporal desta técnica é da ordem de 100 fs. Medidas e estimativas dos tempos de aprisionamento variam entre 3 fs a 30 ps [43,47-49]. O entendimento da dinâmica de aprisionamento de elétrons em armadilhas permite a obtenção do tempo em que o elétron passa dentro de uma armadilha. Em experimentos de fotocatalise³, é de importância que as medidas de

³Experimentos de fotocatalise, são experimentos que lidam com reações químicas que ocorrem na presença de luz e um fotocatalisador. Fotocatalisador é um semiconductor, que aumenta a taxa de reação

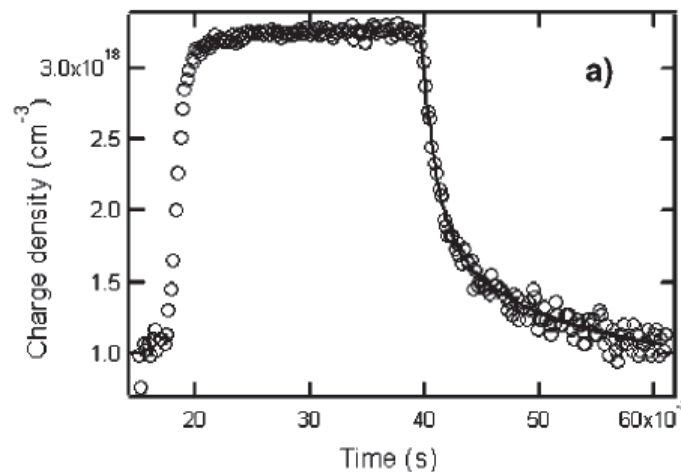
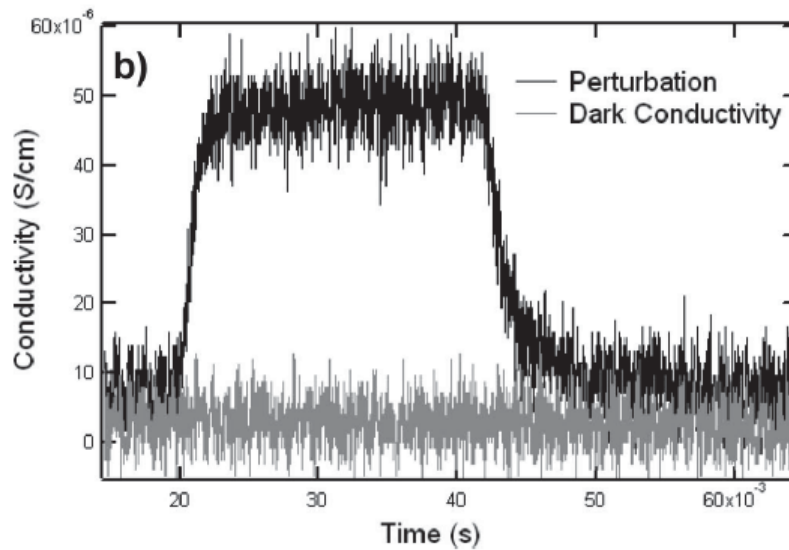


Figura 3.6: Decaimento da densidade de elétrons calculado pela medida da fotocondutividade. Figura retirada da referência [41].

transiente de absorção sejam feitas na condição de excitação fraca (baixa intensidade de iluminação) para obter a real dinâmica de aprisionamento [51-53]. A excitação deve ser suficientemente baixa tal que recombinação elétron-buraco que é de segunda ordem possa ser desprezada. Quando a excitação não é baixa o suficiente, a densidade de elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência se torna importante, e o processo de recombinação direta se torna relevante na relaxação das populações, aumentando a possibilidade de recombinação de segunda ordem. Peiro e outros [53] demonstraram a importância da condição de excitação fraca em experimento comparando a cinética do transiente de absorção e fotocatalise de moléculas de oxigênio no TiO_2 .

pela sua presença [50].

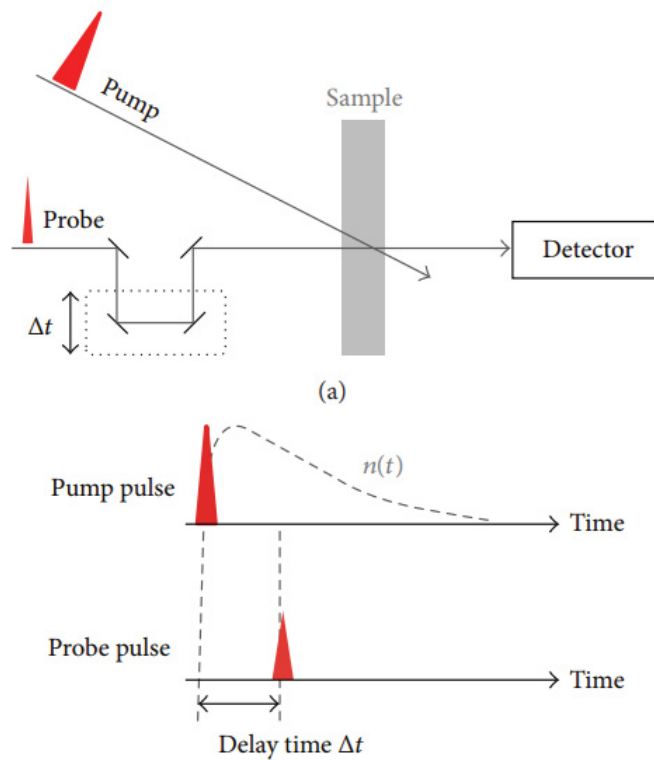


Figura 3.7: Esquema ilustrando transient de absorção por técnica de *pump-probe*. Inicialmente um pulso de laser *pump* excita a amostra, após um intervalo de tempo Δt (que pode ser controlado pelo experimentalista) outro pulso *probe* incide passando pela amostra até um detector onde é analisado. Figura retirada da referência [46].

Recentemente, Jingya Sun e outros [22] analisaram usando espectroscopia de absorção transiente, a dinâmica de aprisionamento de elétrons no TiO_2 puro e dopado com íons de tungstênio e cobalto. Os dados mostraram que o tempo de aprisionamento diminuiu progressivamente com o aumento da dopagem. A Figura 3.8 mostra esta medida bem como os ajustes obtidos que foram da forma bi-exponencial produzindo duas constantes de tempo, uma primeira *mais rápida* a qual eles associaram com o aprisionamento de elétrons em uma armadilha com um nível de energia próximo ao da banda de condução, e a outra *mais lenta*, atribuída ao aprisionamento de elétrons em uma armadilha de nível de energia mais profundo com relação à banda de condução.

Com o modelo que será discutido no capítulo 4 obteremos uma previsão para a dinâmica da densidade eletrônica na banda de condução que, a princípio, seria diretamente comparável a medidas como as da Figura 3.8.

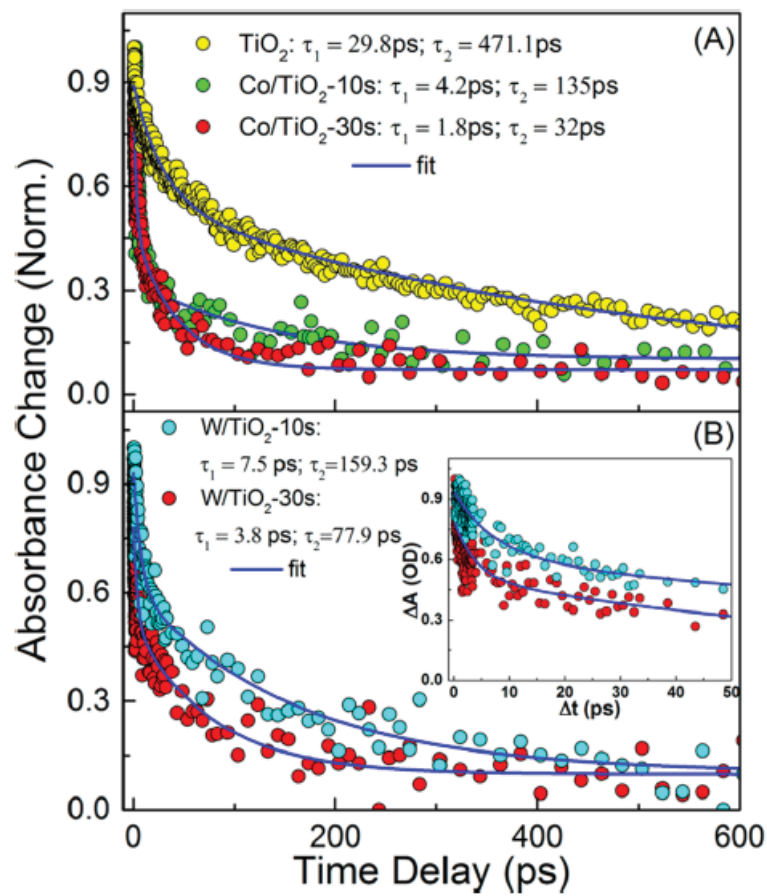


Figura 3.8: Efeito da dopagem em diferentes concentrações na relaxação de elétrons: (A) TiO₂, Co/TiO₂ - 10s e Co/TiO₂ 30s; (B) W/TiO₂ - 10s e W/TiO₂ 30s. A mudança na absorbância é proporcional à densidade eletrônica na banda de condução. Figura retirada da referência [22].

Equação Mestra para a Relaxação Eletrônica em Semicondutores Nanoestruturados

4.1 O Processo de Relaxação

Consideramos um semicondutor com níveis de armadilhas abaixo da banda de condução. Assumiremos que o semicondutor está inicialmente em equilíbrio quando alguns elétrons são adicionados à banda de condução perturbando este equilíbrio. No experimento de espectroscopia de transiente de absorção, os elétrons extra são fotoexcitados pelo pulso *pump* e o pulso *probe* mede a população dependente do tempo na banda de condução indiretamente, através da medida da fotoabsorção. Na célula de Grätzel os elétrons extra vêm da injeção pelo corante fotoexcitado.

Os principais processos que envolvem elétrons e buracos, após o pulso *pump*, são mostrados esquematicamente na Figura 4.1, e o principal processo envolvendo elétrons, após a injeção pelo corante excitado, é mostrado na Figura 4.2. Os processos de captura/liberação de elétrons (γ) e buracos (γ') são ditos de primeira ordem por serem proporcionais à densidade de elétrons ou buracos. Os processos de recombinação elétron-buraco (r , r' e w , na Figura 4.1 apenas) são ditos de segunda ordem por serem proporcionais ao produto das densidades eletrônica e de buracos. Ignorar processos de segunda ordem é justificável se a condição de excitação fraca for suposta.

A população eletrônica na banda de condução seguida da injeção está fora-de-equilíbrio com a população eletrônica nas armadilhas. Iremos construir um modelo, baseado em uma equação mestra, para descrever o processo de relaxação dependente do tempo.

4.2 O Modelo de Equação Mestra para o Processo de Relaxação

Nós iniciamos assumindo uma densidade de níveis de armadilhas genérica e depois discutiremos casos específicos (exponencial, discreta e uniformemente distribuída). Se a energia do fundo da banda de condução é assumida ser zero,

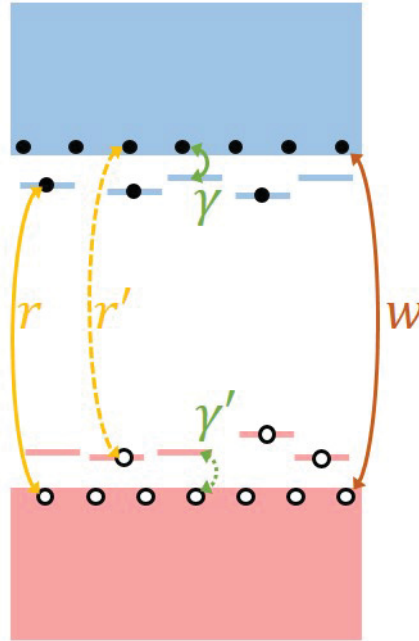


Figura 4.1: Os processos principais após a absorção do pulso *pump*. Em azul a banda de condução e alguns níveis de armadilhas para elétrons. Em vermelho a banda de valência e alguns níveis de armadilhas para buracos. Processos γ e γ' são captura/liberação de elétrons e buracos, e são processos não radiativos (a difusão de elétrons e buracos na banda de condução e valência não é representada). Processos w , r e r' são radiativos. Eles correspondem à recombinação elétron-buraco: (w) entre a banda de condução e valência; (r) entre elétrons capturados e buracos na banda de valência e (r') entre buracos capturados e elétrons na banda de condução. Para condição de fraca excitação, os processos, w , r e r' , são proporcionais ao produto da população de elétrons (livres ou capturados) e de buracos (livres ou capturados), e pode-se assumir muito menores do que processos de primeira ordem (γ e γ'), que são proporcionais a densidade de elétrons ou buracos (primeira ordem)

$$g_t(\varepsilon) = n_t p(\varepsilon), \quad (\varepsilon < 0) \quad (4.1)$$

é a densidade de estados de armadilhas por volume, onde

$$\int_{-\infty}^0 p(\varepsilon) d\varepsilon = 1 \quad (4.2)$$

é a distribuição de níveis de armadilhas, n_t é a densidade de armadilhas.

Com o objetivo de construir uma equação mestra, nós agrupamos todos os estados da banda de condução em um nível de energia zero. Para justificar este ponto nós devemos assumir que as taxas de transições dos processos que acontecem *entre* estados da banda de condução, isto é, espalhamentos elásticos em defeitos cristalinos e espalhamentos por fonons, são muito mais rápidos do que os processos inelásticos que conectam a banda de condução aos estados de armadilhas. Esta suposição nos permite associar uma única

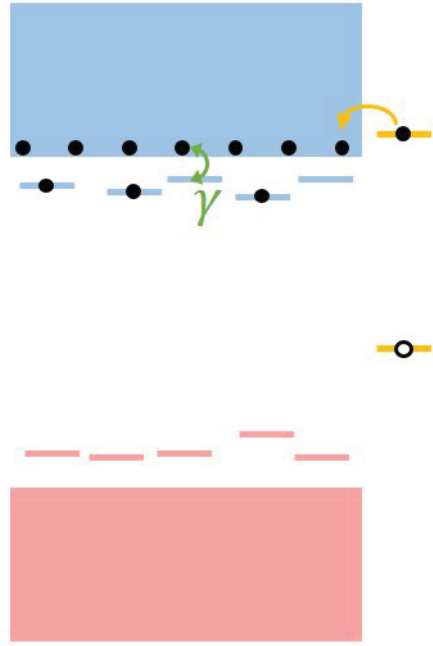


Figura 4.2: O processo principal seguindo a injeção de elétron pelo corante excitado (amarelo). Em azul a banda de condução e alguns níveis de armadilhas para elétrons, em vermelho a banda de valência e alguns níveis de armadilhas para buracos. Aqui os poucos buracos presentes são devidos à excitação térmica e a recombinação elétron-buraco pode ser ignorada. O único processo relevante é o de captura/liberação de elétrons (γ). A difusão de elétrons na banda de condução não é representada.

fugacidade $z(t) = \exp[\mu_{cb}(t)]$ ($\mu_{cb}(t)$ é o potencial químico na banda de condução) a todos os estados da banda de condução. Com a suposição adicional de que os elétrons na banda de condução permanecem não degenerados a todos os tempos, nós escrevemos a densidade eletrônica na banda de condução em um dado tempo como

$$n(t) = z(t) \int_0^{\infty} g_{cb}(\varepsilon) e^{(-\varepsilon/kT)} d\varepsilon, \quad (4.3)$$

onde $g_{cb}(\varepsilon)$ é a densidade de estados por volume na banda de condução. Dentro da aproximação de massa efetiva nós obtemos,

$$n(t) = n_c z(t), \quad (4.4)$$

com

$$n_c = 2(m^*kT/2\pi\hbar^2)^{3/2}. \quad (4.5)$$

Para uma massa efetiva de $m^* = 10 m_e$ (como no TiO_2 anatase por exemplo [54]) e $T = 300$ K, encontramos $n_c = 7.95 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$.

Os eventos de captura/liberação afetam a ocupação tanto da banda de condução

quanto dos níveis das armadilhas, mas assumiremos que não há conexão direta *entre* níveis de armadilhas, o que envolveria tunelamento direto. Sob estas hipóteses, a equação mestra para a fugacidade na banda de condução e para a ocupação eletrônica dos níveis de armadilhas em um volume V fica:

$$\begin{aligned} n_c \frac{dz}{dt} &= + \frac{(n_c \gamma)}{V} \sum_{\sigma=1}^{N_t} [f_\sigma e^{\varepsilon_\sigma/kT} - z(1 - f_\sigma)], \\ \frac{df_\sigma}{dt} &= - (n_c \gamma) [f_\sigma e^{\varepsilon_\sigma/kT} - z(1 - f_\sigma)]. \end{aligned} \quad (4.6)$$

onde a soma é sobre todas N_t armadilhas presentes no volume V , z é a fugacidade na banda de condução e $0 \leq f_\sigma \leq 1$ é a ocupação do σ -ésimo nível de armadilha (ignoramos spin). A energia do nível de condução, isto é do fundo da banda de condução, é definida como zero, $\varepsilon_\sigma < 0$ é a energia do σ -ésimo nível de armadilha, k é a constante de Boltzman e T a temperatura absoluta.

No segundo termo ao lado direito da segunda equação nós identificamos $(n_c z \gamma)$ como a frequência de eventos de captura por armadilha, o que será assumido ser a mesma para todas as armadilhas. γ pode ser estimado supondo que todas as armadilhas apresentem aos elétrons na banda de condução a mesma seção transversal de captura σ_c . Tratando os elétrons da banda de condução como elétrons livres com massa efetiva m^* e usando a distribuição de velocidades de Maxwell obtemos,

$$\gamma = \sigma_c \sqrt{\frac{2kT}{\pi m^*}}. \quad (4.7)$$

Por exemplo, se $\sigma_c \sim 10^{-15} \text{ cm}^2$ (dimensões atômicas, provavelmente um limite superior para σ_c), $m^* = 10 m_e$ e $T = 300 \text{ K}$, obtemos

$$\gamma \approx 1.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}. \quad (4.8)$$

Claramente $(n_c \gamma)^{-1}$ é a escala natural de tempo e kT é a escala natural de energia. Para $\sigma_c \sim 10^{-15} \text{ cm}^2$, $m^* = 10 m_e$ e $T = 300 \text{ K}$ encontramos

$$(n_c \gamma)^{-1} = 7.4 \times 10^{-13} \text{ s}. \quad (4.9)$$

Esse é provavelmente um limite inferior para a escala natural de tempo, dado que σ_c pode ser muito maior que 10^{-15} cm^2 .

Usando essas duas unidades de tempo e energia, a equação mestra (4.6) fica,

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dt} &= + \frac{1}{n_c V} \sum_{\sigma=1}^{N_t} [f_\sigma e^{\varepsilon_\sigma} - z(1 - f_\sigma)], \\ \frac{df_\sigma}{dt} &= - [f_\sigma e^{\varepsilon_\sigma} - z(1 - f_\sigma)]. \end{aligned} \quad (4.10)$$

O princípio de Pauli, junto com o balanço detalhado entre as taxas de captura e

liberação, garantem que qualquer estado inicial convergirá para a solução de equilíbrio,

$$\begin{aligned} z^{eq} &= e^{\mu_{eq}/kT}, \\ f_{\sigma}^{eq} &= [e^{(\varepsilon_{\sigma} - \mu_{eq})/kT} + 1]^{-1}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Nós pretendemos modelar, o sistema (a banda de condução e as armadilhas) inicialmente em equilíbrio quando alguns elétrons extra são adicionados na banda de condução em $t = 0$. Isto corresponde à seguinte condição inicial:

$$\begin{aligned} z(0) &= e^{\mu_0} + \Delta z_{extra}, \\ f_{\sigma}(0) &= [e^{(\varepsilon_{\sigma} - \mu_0)} + 1]^{-1}, \quad (\sigma = 1, \dots, N_t) \end{aligned} \quad (4.12)$$

e queremos determinar como μ_0 (o potencial químico de equilíbrio inicial), n_t (a densidade de armadilhas) e $p(\varepsilon)$ (a distribuição de níveis de armadilhas) afetam o tempo de relaxação.

4.2.1 Análise Próximo ao Equilíbrio

Vamos admitir que Δz_{extra} na Eq. (4.12) é pequeno suficiente, tal que a condição inicial represente um desvio modesto do equilíbrio final (4.11). Nos experimentos de espectroscopia de transiente de absorção, isto significa uma condição de excitação fraca, como é geralmente o caso. Próximo ao equilíbrio pode-se substituir

$$\begin{aligned} z(t) &= z^{eq} + \delta z(t), \\ f_{\sigma}(t) &= f_{\sigma}^{eq} + \delta f_{\sigma}(t) \end{aligned} \quad (4.13)$$

em (4.10) e linearizar as equações resultantes. Obtem-se o seguinte sistema,

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \delta z \\ \delta f_1 \\ \delta f_2 \\ \vdots \\ \delta N_t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon \sum_{\sigma} (f_{\sigma}^{eq} - 1) & \epsilon(e^{\varepsilon_1} + e^{\mu_{eq}}) & \epsilon(e^{\varepsilon_2} + e^{\mu_{eq}}) & \dots & \epsilon(e^{\varepsilon_{N_t}} + e^{\mu_{eq}}) \\ 1 - f_1^{eq} & -(e^{\varepsilon_1} + e^{\mu_{eq}}) & 0 & \dots & 0 \\ 1 - f_2^{eq} & 0 & -(e^{\varepsilon_2} + e^{\mu_{eq}}) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 - f_{N_t}^{eq} & 0 & 0 & \dots & -(e^{\varepsilon_{N_t}} + e^{\mu_{eq}}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta z \\ \delta f_1 \\ \delta f_2 \\ \vdots \\ \delta N_t \end{bmatrix} \quad (4.14)$$

onde $\epsilon = 1/(n_c V)$.

Um dos autovalores da matriz é nulo e corresponde ao autovetor (à esquerda) de equilíbrio.

$$\mathbf{v}_{eq}^L = \begin{bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon & \dots & \epsilon \end{bmatrix}. \quad (4.15)$$

Todos os outros N_t autovalores são negativos e governam a aproximação multiexponencial ao equilíbrio. Estes outros autovalores negativos e seus autovetores podem ser aproximadamente obtidos notando a dominância diagonal da matriz ($\epsilon \ll 1$ para qualquer valor razoável de V). Encontramos uma correspondência um para um entre os níveis de energia das N_t armadilhas e os N_t autovalores negativos.

$$\lambda_\sigma = -(e^{\varepsilon_\sigma} + e^{\mu_{eq}}) + \mathcal{O}(\epsilon), \quad (\sigma = 1, \dots, N_t), \quad (4.16)$$

$$\mathbf{v}_\sigma^L = \begin{bmatrix} a_\sigma & 0 & \dots & 0 & 1 & 0 & \dots \end{bmatrix} + \mathcal{O}(\epsilon), \quad \mathbf{v}_\sigma^R = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{bmatrix} + \mathcal{O}(\epsilon), \quad (4.17)$$

onde $a_\sigma \sim \mathcal{O}(1)$ e, em ambos autovetores, o 1 ocorre na posição correspondendo ao nível de armadilha σ .

Se $\mathbf{d}(t)$ representa o vetor coluna da Eq. (4.14), a solução da Eq. (4.14) fica

$$\begin{aligned} \mathbf{d}(t) &= \sum_{\sigma=1}^{N_t} \mathbf{c}_\sigma e^{\lambda_\sigma t}, \\ \mathbf{c}_\sigma &= \frac{\mathbf{v}_\sigma^R (\mathbf{v}_\sigma^L \cdot \mathbf{d}_0)}{(\mathbf{v}_\sigma^L \cdot \mathbf{v}_\sigma^R)} \end{aligned} \quad (4.18)$$

onde a soma é sobre todos os N_t autovalores negativos.

Levando em conta a forma de \mathbf{v}_σ^R em (4.17) concluímos que a aproximação ao equilíbrio de um nível de armadilha é dado por um decaimento exponencial *simples*

$$f_\sigma(t) = f_\sigma^{eq} + \delta f_\sigma(0) \exp[-(e^{\varepsilon_\sigma} + e^{\mu_{eq}})t]. \quad (4.19)$$

A relaxação eletrônica na banda de condução, que é o que o experimento de transiente de absorção captura, é diferente. Explorando o fato de que $V\delta n(t) + \sum_\sigma \delta f_\sigma(t) = 0$, obtemos:

$$n(t) = n_{eq} - \frac{1}{V} \sum_\sigma \delta f_\sigma(0) \exp[-(e^{\varepsilon_\sigma} + e^{\mu_{eq}})t]. \quad (4.20)$$

Somente níveis de energia que são *preenchidos*, $\delta f_\sigma(0) = f_\sigma(0) - f_\sigma^{eq} \neq 0$, durante o processo de relaxação contribuem significativamente para a relaxação $n(t)$. Diferente da relaxação de armadilhas individuais, a relaxação na banda de condução é *multi-exponencial*. Para um modesto desvio inicial do equilíbrio podemos escrever ($\delta\mu = \mu_{eq} - \mu_0 \ll 1$):

$$\delta f_\sigma(0) = \frac{-\delta\mu}{4 \cosh^2[(\varepsilon_\sigma - \mu_{eq})/2]}. \quad (4.21)$$

Expressando a soma sobre todos os estados das armadilhas na Eq. (4.20) em termos da densidade de estados das armadilhas por volume, Eq. (4.1), e mantendo a ordem mais baixa em $\delta\mu$ ($z_{eq} = e^{\mu_{eq}}$),

$$\delta n(t) = \left(\frac{n_t \delta \mu e^{-z_{eq} t}}{4} \right) \int_{-\infty}^0 p(\varepsilon) \frac{e^{-t\varepsilon}}{\cosh^2[(\varepsilon - \mu_{eq})/2]} d\varepsilon. \quad (4.22)$$

Esta equação, caracteriza o problema da determinação da distribuição de armadilhas $p(\varepsilon)$ a partir do $\delta n(t)$ medido como uma equação de Fredholm inhomogênea de primeira espécie. Este tipo de problema é geralmente mal definido, no sentido de que distribuições $p(\varepsilon)$ muito diferentes podem resultar em densidades $\delta n(t)$ muito similares.

Nós vamos proceder por primeiro caracterizar o $\delta n(t)$ esperado para algumas distribuições de armadilhas comumente assumidas.

4.2.2 Níveis Discretos de Armadilhas

Consideramos primeiro um conjunto de níveis discretos de armadilhas. A distribuição de níveis de armadilhas normalizados a ser usada em (4.1) é

$$p(\varepsilon) = \sum_i r_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i), \quad \left(\sum_i r_i = 1 \right), \quad (4.23)$$

com r_i sendo a abundância relativa do nível de armadilha i .

Usando esta expressão na Eq. (4.22) obtemos uma soma discreta de decaimentos exponenciais

$$\delta n(t) = \sum_i A_i e^{-\alpha_i t}, \quad (4.24)$$

com

$$A_i = \frac{n_t \delta \mu r_i}{4 \cosh^2[(\varepsilon_i - \mu_{eq})/2]}, \quad \alpha_i = (e^{\mu_{eq}} + e^{\varepsilon_i}). \quad (4.25)$$

Claramente somente níveis dentro de kT do potencial químico de equilíbrio μ_{eq} têm uma amplitude significante. A fim de revelar outras partes do espectro de armadilhas no experimento precisa-se ser capaz de controlar $\mu_0 (\sim \mu_{eq})$. Ilustramos este caso considerando dois níveis de armadilha fixados e de mesma abundância ($r_1 = r_2 = 0.5$) e três diferentes valores de μ_{eq} . O esquema dos níveis é exibido na Figura 4.3 abaixo.

A relaxação da densidade eletrônica na banda de condução $\delta n(t)$, normalizada pelo seu desvio inicial a fim de enfatizar a dinâmica, é mostrada na Figura 4.4. A Figura 4.4 exhibe claramente o efeito de $\mu_0 (\sim \mu_{eq})$ na rapidez do processo de relaxação. A relaxação é tão mais *rápida*(*lenta*) quanto mais *preenchida*(*vazia*) são as armadilhas inicialmente. Isto é uma simples consequência da taxa de equilíbrio do nível da armadilha ser dado por $(e^{\varepsilon} + e^{\mu_{eq}})$.

Armadilhas profundas equilibram mais lentamente do que armadilhas rasas, assim sendo aumentar $\mu_0 (\sim \mu_{eq})$ tem o efeito de dar “mais peso” para armadilhas rasas/rápidas e “menos peso” para armadilhas profundas/lentas em $\delta n(t)$. A normalização em $\delta n(t)$ esconde o fato de que, mudando o potencial químico, além de afetar a escala de tempo de relaxação, afeta a amplitude de variação da densidade eletrônica na banda de condução. Esta amplitude é simplesmente o desvio inicial do equilíbrio $\delta n(0)$. Para um conjunto

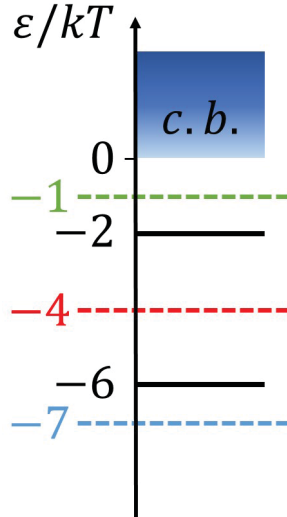


Figura 4.3: A distribuição de níveis de armadilhas normalizada, $p(\varepsilon) = 0.5\delta(\varepsilon + 6) + 0.5\delta(\varepsilon + 2)$ (preto), e os três valores diferentes de μ_{eq} usados. Todas energias em unidades de kT .

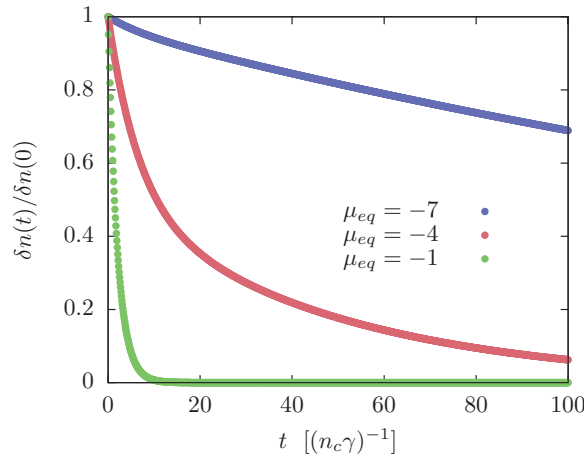


Figura 4.4: A relaxação da densidade eletrônica na banda de condução, obtida usando a distribuição de níveis discretos de armadilhas da Figura 4.3 na Eq. (4.22). A relaxação é tão mais *rápida* quanto maior $\mu_{eq} (\sim \mu_0)$.

genérico de níveis discretos de armadilhas, usando as Eqs. (4.24) e (4.25), encontramos

$$\frac{\delta n(0)}{(n_t \delta \mu)} = \sum_i \frac{r_i}{4 \cosh^2[(\varepsilon_i - \mu_{eq})/2]} = \sum_i r_i [-f'_{eq}(\varepsilon_i)], \quad (4.26)$$

com

$$-f'_{eq}(\varepsilon) = \frac{e^{\varepsilon - \mu_{eq}}}{(1 + e^{\varepsilon - \mu_{eq}})^2} \quad (4.27)$$

Na Tabela 4.1 nós computamos esta quantidade para os dois níveis de energia usados na Figura 4.3 e alguns potenciais químicos.

A amplitude de variação de $n(t)$ é máxima (e o sinal do experimento de transiente de absorção mais facilmente mensurável) quando $\mu_{eq} \sim \mu_0$ está no meio da distribuição de níveis.

$\mu_0 \sim \mu_{eq}$ [kT]	$\delta n(0)$ [$n_t \delta \mu$]
-10	9.00×10^{-3}
-7	1.02×10^{-1}
-4	1.05×10^{-1}
-1	1.02×10^{-1}

Tabela 4.1: Amplitude da variação da densidade eletrônica na banda de condução como função do potencial químico inicial (ou de equilíbrio) para os níveis discretos de armadilhas da Figura 4.3.

4.2.3 Distribuição Uniforme de Armadilhas

Nós agora consideramos uma distribuição uniforme de níveis de armadilhas em uma certa faixa. Uma distribuição de armadilhas deste tipo aconteceria se um tipo de armadilha experimentasse diferentes ambientes no semiconductor. É típico de acontecer em semicondutores amorfos.

$$p(\varepsilon) = \begin{cases} 1/(\varepsilon_2 - \varepsilon_1), & (\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2 < 0) \\ 0, & (\text{demais casos}) \end{cases} \quad (4.28)$$

Substituindo em (4.22) encontramos ($z_{eq} = e^{\mu_{eq}}$)

$$\delta n(t) = (n_t \delta \mu) \left(\frac{z_{eq} t}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right) \left[E_1(x) - \frac{e^{-x}}{x} \right]_{(z_{eq} + e^{\varepsilon_1})t}^{(z_{eq} + e^{\varepsilon_2})t} \quad (4.29)$$

onde

$$E_1(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u} du, \quad (x > 0) \quad (4.30)$$

é a função integral exponencial.

Nós ilustramos este caso com uma distribuição uniforme na faixa $\varepsilon \in [-6, -2]$ e três diferentes valores de μ_{eq} . O esquema dos níveis é exibido na Figura 4.5 abaixo.

A relaxação da densidade eletrônica na banda de condução $\delta n(t)$, normalizada pelo seu desvio inicial é mostrado na Figura 4.6. A Figura 4.6 exhibe o mesmo efeito de $\mu_0 (\sim \mu_{eq})$ na escala de tempo do processo de relaxação visto no caso de níveis discretos das armadilhas, Figura 4.4. A relaxação é tão mais *rápida/lenta* quanto mais *preenchda/vazia* é a banda das armadilhas.

Aqui novamente, o potencial químico afeta não somente a escala de tempo de relaxação, mas também a amplitude de variação da densidade eletrônica na banda de condução $\delta n(t)$, encontramos

$$\frac{\delta n(0)}{(n_t \delta \mu)} = \frac{(f_1^{eq} - f_2^{eq})}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}, \quad f_i^{eq} = (1 + e^{\varepsilon_i - \mu_{eq}})^{-1}. \quad (4.31)$$

A amplitude de variação da densidade eletrônica na banda de condução $\delta n(t)$, é máxima para $\mu_{eq} (\sim \mu_0)$ no meio da distribuição de armadilhas. Isto é ilustrado na Tabela

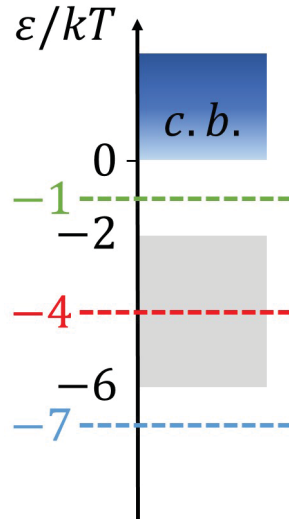


Figura 4.5: Uma distribuição uniforme $\varepsilon \in [-6, -2]$ (faixa cinza) e os três valores de μ_{eq} considerados. Todas energias em unidades de kT .

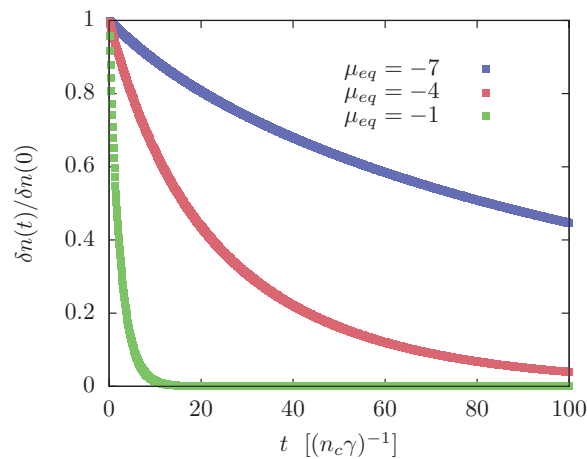


Figura 4.6: A relaxação eletrônica na banda de condução, obtida pela inserção da distribuição uniforme de armadilhas da Figura 4.5 na Eq. (4.22).

4.2 para a banda de armadilhas da Figura 4.5 e alguns potenciais químicos.

$\mu_0 \sim \mu_{eq} [kT]$	$\delta n(0) [n_t \delta \mu]$
-10	4.41×10^{-3}
-7	6.56×10^{-2}
-4	1.90×10^{-1}
-1	6.56×10^{-2}

Tabela 4.2: Amplitude da variação da densidade eletrônica na banda de condução como função do potencial químico inicial (ou de equilíbrio) para a distribuição uniforme de armadilhas da Figura 4.5. A amplitude $\delta n(0)$ é máxima para $\mu_{eq} (\sim \mu_0)$ no centro da banda.

4.2.4 Distribuição Exponencial de Armadilhas

Nós agora consideramos uma distribuição exponencial para estados de armadilhas abaixo do fundo da banda de condução.

$$p(\varepsilon) = \alpha e^{\alpha\varepsilon}, \quad (\varepsilon < 0). \quad (4.32)$$

$\alpha = T/T_0$, onde kT_0 é a largura de energia da distribuição exponencial.

Tomando (4.32) na Eq. (4.22)

$$\delta n(t) = (n_t \delta \mu) (z_{eq} \alpha e^{-z_{eq} t}) \int_0^1 \frac{x^\alpha e^{-tx}}{(x + z_{eq})^2} dx. \quad (4.33)$$

Isto não pode ser escrito em termos de funções simples, mas resolvemos numericamente (4.33) para um particular valor de α . O esquema de níveis e potenciais químicos está ilustrado na Figura 4.7.

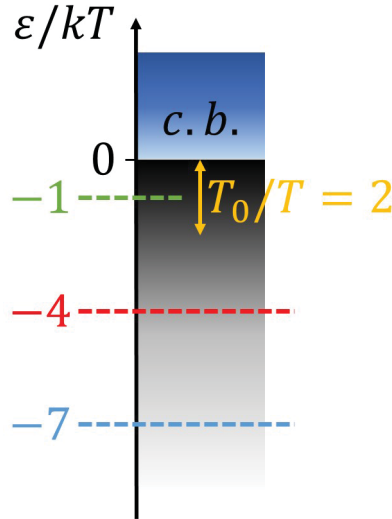


Figura 4.7: Uma distribuição exponencial (faixa cinza) com $\alpha = T/T_0 = 0.5$ e os três valores diferentes de μ_{eq} usados. Todas energias em unidades de kT .

A relaxação da densidade eletrônica na banda de condução é mostrada na Figura 4.8. A mesma tendência geral da relaxação tão mais *lenta* quanto menor $\mu_{eq} \sim \mu_0$ observada nos outros dois casos é observada aqui também.

Além de afetar a escala de tempo de relaxação, o potencial químico também afeta $\delta n(0)$,

$$\frac{\delta n(0)}{(n_t \delta \mu)} = (z_{eq} \alpha) \int_0^1 \frac{x^\alpha dx}{(x + z_{eq})^2}. \quad (4.34)$$

Computamos esta expressão para distribuição exponencial da Figura 4.7 e alguns potenciais químicos, os resultados são apresentados na Tabela 4.3

Diferente dos dois outros casos, a concentração de estados vazios próximo ao fundo da banda de condução faz com que $\delta n(0)$ cresça monotonicamente com $\mu_{eq} (\sim \mu_0)$.

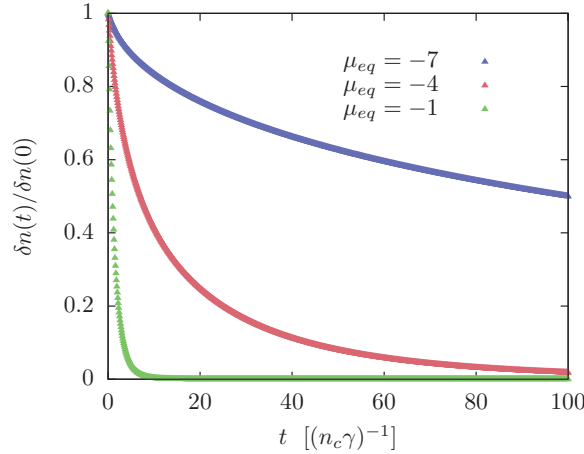


Figura 4.8: O desvio do equilíbrio da densidade da banda de condução, obtido usando a distribuição exponencial de armadilhas da Fig. 4.7 in Eq. (4.22).

$\mu_0 \sim \mu_{eq} [kT]$	$\delta n(0) [n_t \delta \mu]$
-10	5.25×10^{-3}
-7	2.28×10^{-2}
-4	8.82×10^{-2}
-1	1.77×10^{-1}

Tabela 4.3: Amplitude da variação da densidade eletrônica na banda de condução como função do potencial químico inicial (ou de equilíbrio) para a distribuição exponencial da Figura 13.

4.2.5 O Caráter Mal Definido do Problema de Determinar a Distribuição de Níveis de Armadilhas do Sinal de Transiente de Absorção

Em muitos experimentos de transiente de absorção, observa-se um excelente ajuste do $\delta n(t)$ com uma função bi-exponencial.

$$\delta n(t) = A_1 e^{-\alpha_1 t} + A_2 e^{-\alpha_2 t}. \quad (4.35)$$

Isto é geralmente interpretado como sendo uma indicação da presença de dois níveis discretos de armadilhas. Veja por exemplo a Figura 3.8 retirada da referência [48]. Todos os ajustes mostrados são bi-exponenciais.

A partir de valores de α_1 , α_2 e A_1/A_2 ($\delta n(t)$ é sempre obtido em unidades arbitrárias) obtidos pelo ajuste, usando (4.25), encontra-se (restaurando dimensões físicas)

$$(n_c \gamma) e^{\varepsilon_1/kT} = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{1 - C}, \quad (n_c \gamma) e^{\varepsilon_2/kT} = \frac{C(\alpha_1 - \alpha_2)}{1 - C}, \quad (n_c \gamma) e^{\mu_{eq}/kT} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1 C}{1 - C}, \quad (4.36)$$

com

$$C = \frac{A_2 \alpha_2^2}{A_1 \alpha_1^2} \left(\frac{r_1}{r_2} \right) \quad (4.37)$$

Determinar os valores de energia ε_1 , ε_2 e μ_{eq} depende de saber o valor da frequência

$(n_c\gamma)$ e da razão das abundâncias r_1/r_2 (que não podem ser medidas independentemente). As diferenças de energia $(\varepsilon_1 - \mu_{eq})/kT$ e $(\varepsilon_2 - \mu_{eq})/kT$ são independentes de $(n_c\gamma)$ porém dependem da razão r_1/r_2 . Este ponto ilustra a dificuldade de se extrair as informações das supostas duas armadilhas responsáveis pela relaxação bi-exponencial. Mais grave que isso é que uma relaxação muito próxima de bi-exponencial também pode ser obtida com distribuições contínuas de níveis de armadilhas. Por trás disso está o fato já mencionado de que o problema matemático de determinar a distribuição de armadilhas $p(\varepsilon)$ do sinal da relaxação da densidade eletrônica na banda de condução, Eq. (4.22), é um problema mal definido. Distribuições de armadilhas bem diferentes produzem relaxações muito semelhantes.

Para ilustrar isso, nós mostramos a relaxação da densidade eletrônica na banda de condução obtida com uma distribuição uniforme de armadilhas na faixa de $[-6, 2]$ e $\mu_{eq} = -4$ na Figura 4.9. A linha sólida nesta Figura é a relaxação obtida com um par de níveis de armadilhas (consequentemente uma relaxação bi-exponencial) com $\varepsilon_1 = -4.202$, $\varepsilon_2 = -2.687$ e $\mu_{eq} = -4.315$ ($r_1 = r_2 = 0.5$). As duas curvas são virtualmente idênticas e ilustram a natureza mal definida do problema (4.22).

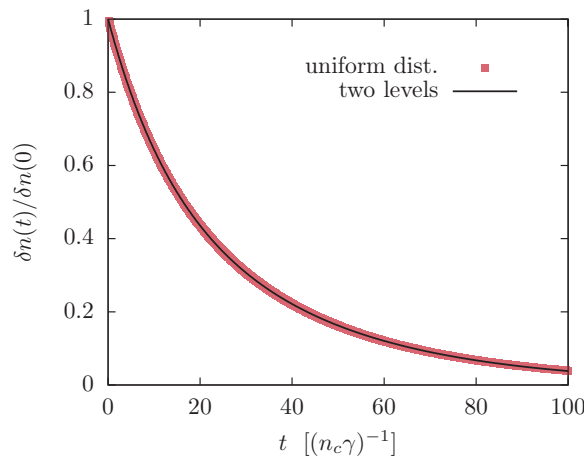


Figura 4.9: A relaxação da densidade eletrônica na banda de condução, obtida com uma distribuição uniforme de níveis de armadilha na faixa de $[-6, -2]$ e $\mu_{eq} = -4$ (símbolos) e usando dois níveis discretos de armadilhas (linha) com $\varepsilon_1 = -4.202$, $\varepsilon_2 = -2.687$ e $\mu_{eq} = -4.315$ ($r_1 = r_2 = 0.5$).

Na Figura 4.10, nós comparamos a relaxação da densidade eletrônica na banda de condução obtida com uma distribuição exponencial dos níveis das armadilhas com a relaxação bi-exponencial obtida com um par de níveis discretos de armadilhas.

A pergunta que surge é, como pode-se testar se um $\delta n(t)$ bi-exponencial medido realmente implica a presença de dois níveis discretos de armadilha?

Analisamos nas próximas duas seções duas possibilidades: (i) o experimento a temperaturas diferentes, (ii) usar algum método para alterar o valor do potencial químico de equilíbrio anterior à fotoexcitação ($\mu_0 \sim \mu_{eq}$).

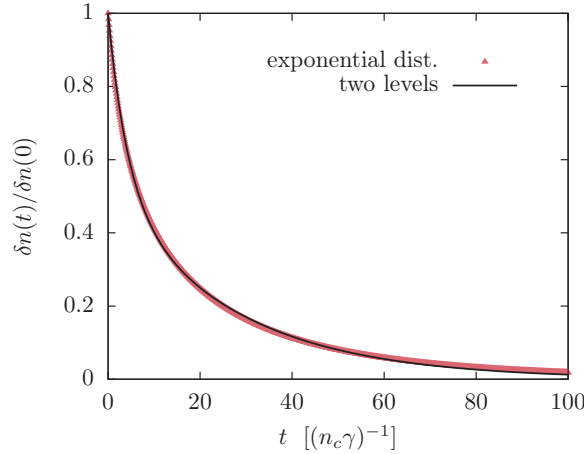


Figura 4.10: A relaxação da densidade eletrônica na banda de condução, obtida com uma distribuição exponencial das armadilhas com $\alpha = 0.5$ e $\mu_{eq} = -4$ (símbolos) e obtida usando dois níveis discretos das armadilhas (linha) com $\varepsilon_1 = -5.210$, $\varepsilon_2 = -1.594$ e $\mu_{eq} = -3.450$ ($r_1 = r_2 = 0.5$).

4.2.6 O Efeito da Temperatura na Relaxação

Nos experimentos de transiente de absorção, a densidade eletrônica na banda de condução é obtida indiretamente pela medida da fotoabsorção do material. Não se obtém o valor nominal de $\delta n(t)$. Desta forma, a influência da temperatura será analisada a seguir no efeito que ela produz na rapidez da relaxação das três distribuições de armadilhas (dois níveis discretos, contínua, exponencial), e na possibilidade da temperatura diferenciar entre esses tipos de distribuição.

Tendo em vista que a temperatura está escondida em nossas unidades de tempo e energia, começamos por escrever nossas expressões para $\delta n(t)$ em dimensões físicas.

O caso dos níveis discretos de armadilhas, Eqs. (4.24) e (4.25), torna-se

$$\delta n(t) = \left(\frac{n_t \delta \mu}{kT} \right) \sum_i \frac{r_i \exp[-(e^{\mu_{eq}/kT} + e^{\varepsilon_i/kT})(n_c \gamma)t]}{4 \cosh^2[(\varepsilon_i - \mu_{eq})/2kT]}, \quad (4.38)$$

O caso da distribuição uniforme das armadilhas entre $[\varepsilon_1, \varepsilon_2]$, Eq. (4.29), torna-se

$$\delta n(t) = \left(\frac{n_t \delta \mu}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \right) e^{\mu_{eq}/kT} (n_c \gamma) t \left[E_1(x) - \frac{e^{-x}}{x} \right]_{(e^{\mu_{eq}/kT} + e^{\varepsilon_2/kT})(n_c \gamma)t}^{(e^{\mu_{eq}/kT} + e^{\varepsilon_1/kT})(n_c \gamma)t}. \quad (4.39)$$

O caso da distribuição exponencial das armadilhas, Eq. (4.33), torna-se (kT_0 é a largura da distribuição exponencial),

$$\delta n(t) = \left(\frac{n_t \delta \mu}{kT_0} \right) [e^{\mu_{eq}/kT} e^{-e^{\mu_{eq}/kT}(n_c \gamma)t}] \int_0^1 \frac{x^{T/T_0} e^{-(n_c \gamma)tx}}{(x + \mu_{eq}/kT)^2} dx. \quad (4.40)$$

Note que em todas estas formulas, veja Eqs. (4.5) e (4.7),

$$n_c \gamma \propto T^2. \quad (4.41)$$

Na Figura 4.11 nós ilustramos o efeito da temperatura no caso mostrado na Figura 4.9, que mostra a coincidência na relaxação de um sistema de dois níveis e de um sistema com uma distribuição contínua e uniforme de níveis.

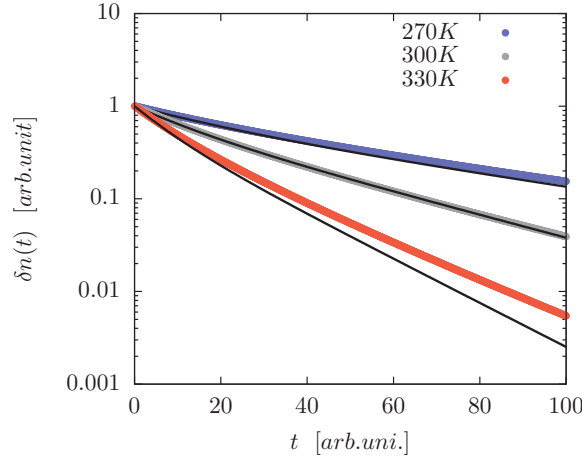


Figura 4.11: Relaxação eletrônica na banda de condução para um sistema de dois níveis de armadilhas ($r_1 = r_2 = 0.5$) com $\varepsilon_1 = -108$ meV, $\varepsilon_2 = -69$ meV e $\mu_{eq} = -112$ meV a três temperaturas diferentes (linha). Relaxação eletrônica na banda de condução para uma distribuição contínua de armadilhas entre $[-155$ meV: -52 meV] e $\mu_{eq} = -103$ meV nas mesmas temperaturas (pontos).

Consideramos que o resultado daquela Figura correspondia à $T = 300$ K e $T = 270$ K. O resultado é mostrado em uma unidade de tempo independente da temperatura. O esperado aumento da rapidez da relaxação com o aumento da temperatura, típico de processos de ativação térmica, é observado. O que se vê também na Figura 4.11 é que a coincidência da relaxação à 300 K é mantida à 270 K, e é removida à 330 K. Este resultado sugere que refazer o experimento a uma temperatura mais elevada (e não a uma temperatura mais baixa) permitiria distinguir entre as duas alternativas (dois níveis discretos ou distribuição contínua de energias) que seriam indistinguíveis à 300 K.

Na Figura 4.12 fazemos o mesmo para os dois sistemas (distribuição exponencial e dois níveis discretos) que produziram a relaxação quase idêntica na Figura 4.10. Novamente o aumento da temperatura parece ser o caminho para evidenciar a diferença entre estes dois sistemas. Observamos novamente também, o esperado aumento da rapidez da relaxação com aumento da temperatura.

4.2.7 O Efeito do Potencial Químico na Relaxação

Na Ref. [39] se mediu o tempo de recombinação dos elétrons fotoinjjetados na banda de condução do TiO_2 com a molécula de corante reduzida. Para investigar a dependência dessa grandeza na densidade eletrônica no TiO_2 se acoplou um eletrodo ao TiO_2 e se variou o potencial eletrostático do eletrodo. O potencial elétrico do eletrodo em equilíbrio com o TiO_2 define o potencial (eletro) químico tanto no eletrodo como no TiO_2 , supondo que os dois permanecem em equilíbrio.

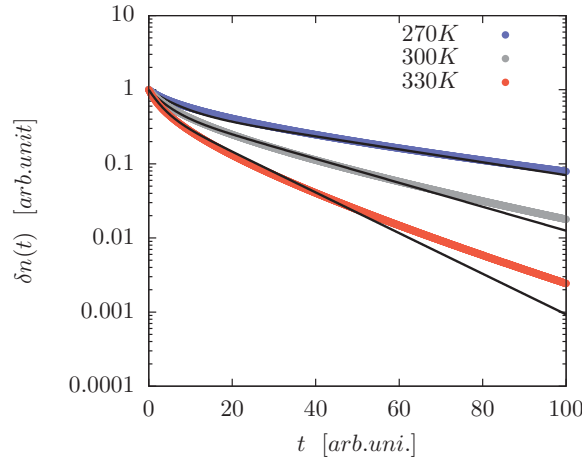


Figura 4.12: Relaxação eletrônica na banda de condução para um sistema de dois níveis de armadilhas ($r_1 = r_2 = 0.5$) com $\varepsilon_1 = -135$ meV, $\varepsilon_2 = -41$ meV e $\mu_{eq} = -89$ meV a três temperaturas diferentes (linha). Relaxação eletrônica na banda de condução para uma distribuição exponencial de armadilhas com $kT_0 = 52$ meV e $\mu_{eq} = -103$ meV nas mesmas temperaturas (pontos).

Esse exemplo nos permite imaginar que seja possível alterar o potencial químico de equilíbrio no material (μ_0) anterior ao pulso de excitação. Isso nos leva a considerar nessa seção o efeito do potencial químico na dinâmica de relaxação dos elétrons na banda de condução.

Na Figura 4.13 nós ilustramos o efeito de se variar o potencial químico (lembre que estamos sempre admitindo que $\mu_0 \sim \mu_{eq}$) no caso mostrado na Figura 4.9. Naquela Figura a relaxação de um sistema com uma distribuição contínua de armadilhas se mostrou indistinguível da relaxação de um sistema com dois níveis discretos de armadilhas.

Na Fig. 4.13 se observa que a modesta alteração de kT no valor do potencial químico (para mais ou para menos) já remove a indistinguibilidade dos dois sistemas.

Na Figura 4.14 nós ilustramos o efeito de se variar o potencial químico no caso mostrado na Figura 4.10. Naquela Figura a relaxação de um sistema com uma distribuição exponencial de armadilhas se mostrou indistinguível da relaxação de um sistema com 2 níveis discretos de armadilhas. A Figura 4.14 sugere que *aumentar* o potencial químico é uma alternativa viável para distinguir entre esses dois sistemas

4.3 Conclusões parciais

Caracterizamos na Eq. (4.22) o problema de se determinar a distribuição de armadilhas pela medida da relaxação da densidade eletrônica na banda de condução como uma equação integral. Este é um problema mal definido, no sentido de que distribuições distintas resultam em relaxações eletrônicas similares.

Aumentar μ_0 tem o efeito de acelerar a relaxação eletrônica na banda de condução para os três tipos de distribuições de armadilhas (níveis discretos, contínua, e exponencial). Este efeito decorre do fato de aumentando μ_0 , os níveis de armadilhas mais profundos são preenchidos e os níveis mais rasos acabam dominando a dinâmica de relaxação.

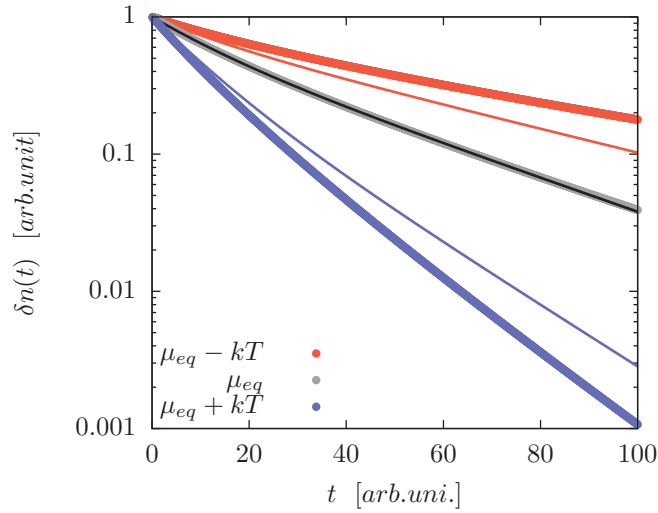


Figura 4.13: Relaxação eletrônica na banda de condução para um sistema com duas armadilhas, $\varepsilon_1 = -4.202$, $\varepsilon_2 = -2.687$ ($r_1 = r_2 = 0.5$, linhas sólidas), e para um sistema com uma distribuição contínua e uniforme de armadilhas na faixa de energia $[-6, -2]$ (pontos), energias em unidades de kT . Os pontos cinza e a curva preta reproduzem a Figura 4.11 (em escala semi-logarítmica), os pontos azuis e a curva azul mostram a alteração nessas duas relaxações ao se *aumentar* o potencial químico por kT . Os pontos vermelhos e a curva vermelha mostram o efeito de se *diminuir* o potencial químico por kT . Claramente qualquer das duas alternativas poderia ser usada para distinguir entre os dois sistemas.

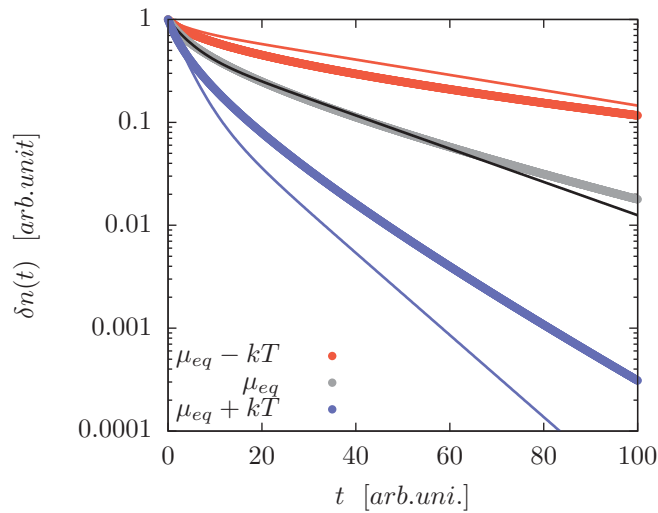


Figura 4.14: Relaxação eletrônica na banda de condução para um sistema com duas armadilhas, $\varepsilon_1 = -5.210$, $\varepsilon_2 = -1.594$ ($r_1 = r_2 = 0.5$, linhas sólidas), e para um sistema com uma distribuição exponencial de armadilhas com $\alpha = 0.5$ (pontos), energias em unidades de kT . Os pontos cinza e a curva preta reproduzem a Figura 4.13 (em escala semi-logarítmica), os pontos azuis e a curva azul mostram a alteração nessas duas relaxações ao se *aumentar* o potencial químico por kT . Os pontos vermelhos e a curva vermelha mostram o efeito de se *diminuir* o potencial químico por kT . Aparentemente portanto, para remover uma disputa entre uma distribuição exponencial e uma distribuição discreta de níveis, *aumentar* o potencial químico parece a alternativa mais viável.

As Figuras 4.9 e 4.10 ilustram o problema matemático associado a Eq. (4.22), onde duas distribuições distintas produzem relaxações eletrônicas quase idênticas.

As subseções 4.2.6 e 4.2.7 sugeriram duas alternativas para remover a indistinguibilidade na relaxação eletrônica para diferentes distribuições de armadilhas. A primeira é a variação da temperatura T , mostrado nas Figuras 4.11 e 4.12, onde se concluiu que aumentar a temperatura seria o caminho viável. A segunda é a variação de μ_0 mostrado nas Figuras 4.13 e 4.14, onde podemos observar que qualquer escolha (aumentar ou diminuir) o potencial químico inicial funciona.

Equação Mestra para a Difusão Eletrônica em Semicondutores Nanoestruturados

5.1 O Modelo de Equação Mestra para Difusão Eletrônica em Semicondutores Nanoestruturados

O problema central tratado neste capítulo é o da difusão eletrônica em uma nanoestrutura contendo armadilhas. A nanoestrutura é formada pela aglomeração de nanopartículas de um semi-condutor não-dopado (TiO_2 na célula solar de Grätzel). A difusão acontece quando o sistema inicialmente em equilíbrio ¹ é perturbado pela adição de um ou mais elétrons na banda de condução do semicondutor. No caso da célula de Grätzel, esta adição ocorre em alguma nanopartícula da estrutura onde uma molécula de corante adsorvida na superfície fica fotoexcitada e injeta o elétron excitado na banda de condução da nanopartícula.

Os elétrons na banda de condução sofrem espalhamentos elásticos em defeitos cristalinos, reflexões nas fronteiras das nanopartículas, atravessam pequenos canais que conectam as nanopartículas e são capturados/liberados por armadilhas. Como no capítulo anterior, essas armadilhas são estados eletrônicos localizados espacialmente e com energia abaixo do fundo da banda de condução. A Figura 5.1 mostra dois processos onde um elétron emerge de uma armadilha, sofre uma série de espalhamentos elásticos e é capturado por uma outra armadilha. Essa figura é esquemática, em uma nanopartícula de TiO_2 de 10-20 nm de raio o número de armadilhas é da ordem de centenas [55].

Na nossa versão discreta para essa dinâmica: (i) reconhecemos que os espalhamentos elásticos no interior de uma nanopartícula representam alterações de estados eletrônicos pertencentes à banda de condução e à nanopartícula em questão, usamos N_k para representar a população eletrônica total na banda de condução da nanopartícula k , portanto as

¹O potencial químico de equilíbrio inicial em uma célula de Grätzel por exemplo é determinado pelo eletrólito no qual a nanoestrutura está imersa e pela intensidade da iluminação

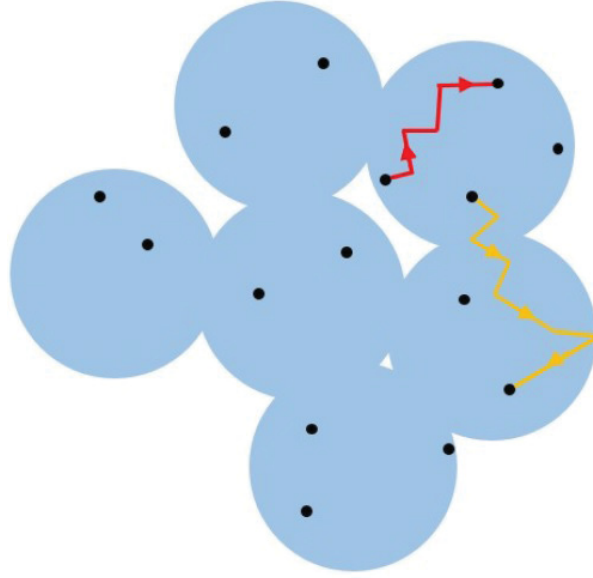


Figura 5.1: Seis nanopartículas e suas armadilhas (pontos pretos). No processo vermelho o elétron emerge na banda de condução oriundo de uma armadilha, sofre uma série de espalhamentos elásticos sem sair da nanopartícula e termina capturado por uma outra armadilha; no processo amarelo as colisões elásticas levam o elétron à uma nanopartícula vizinha.

colisões elásticas internas à nanopartícula k não afetam N_k , e.g. o processo vermelho na Figura 5.1; (ii) quando o elétron sai da nanopartícula k para uma nanopartícula a ela conectada, processo amarelo na Figura 5.1, $N_k \rightarrow N_k - 1$; (iii) eventos de captura/liberação por armadilhas ocorrem entre os espalhamentos elásticos; (iv) não há transição direta entre armadilhas (a possibilidade de tunelamento direto é desconsiderada).

Com isso podemos reduzir a nanoestrutura a uma rede aleatória de sítios conectados, veja na Figura 5.2 a representação discreta da nanoestrutura mostrada na Figura 5.1. No modelo discreto introduzimos uma taxa Γ para representar o processo de saída de uma nanopartícula para uma outra vizinha, embora seja razoável supor que Γ deva variar com o tamanho do “pescoço” entre as nanopartículas, iremos tratar Γ como uma constante do modelo.

A equação mestra a ser resolvida deve ser uma extensão da Eq. (4.6), onde agora deve-se considerar a taxa Γ de saltos entre nanopartículas. Em termos da fugacidade escrevemos $N_k = N_c z_k$, onde $N_c = n_c V$, com $n_c = 2(m^* kT / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$, e V o volume da nanopartícula. Vamos tratar todas as nanopartículas como tendo um mesmo volume V . Para uma nanopartícula com 10 nm de raio, $N_c = 3324$ (ver apêndice B). A equação mestra fica

$$N_c \frac{dz_k}{dt} = N_c \Gamma \sum_{k'}^{\text{n.n.}} (z_{k'} - z_k) + (n_c \gamma) \sum_{\sigma=1}^{N_t} [f_{k\sigma} e^{\varepsilon_{k\sigma}/kT} - z_k (1 - f_{k\sigma})], \quad (5.1)$$

$$\frac{df_{k\sigma}}{dt} = -n_c \gamma [f_{k\sigma} e^{\varepsilon_{k\sigma}/kT} - z_k (1 - f_{k\sigma})]$$

onde k é um sítio (isto é uma nanopartícula) conectado aos sítios k' , “n.n.” no somatório

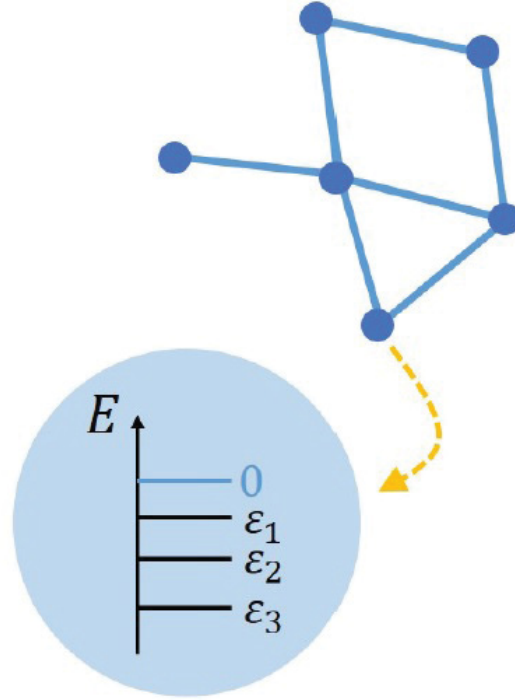


Figura 5.2: Representação discreta da nanoestrutura mostrada na Figura 5.1. Cada sítio corresponde a uma nanopartícula e tem um nível de energia zero que contém todos os elétrons na banda de condução localizados na nanopartícula além de vários outros níveis de energia negativa representando as armadilhas.

significa somente as nanopartículas diretamente conectadas a k , σ é o índice das armadilhas localizadas no sítio k , capaz de capturar/liberar elétrons para a banda de condução do sítio k e N_t é o número total de armadilhas na nanopartícula k (suposto ser o mesmo para todas as nanopartículas). O princípio de Pauli só é usado para os níveis de armadilha, que são supostos acomodar no máximo um elétron (spin é desconsiderado como no capítulo 4, podendo ser trivialmente incluído se desejado).

Como no capítulo 4 iremos usar kT como unidade de energia e $(n_c\gamma)^{-1}$ como unidade de tempo. Nestas condições a Eq. (5.1) fica

$$\begin{aligned} \frac{dz_k}{dt} &= \nu \sum_{k'}^{\text{n.n.}} (z_{k'} - z_k) + \frac{1}{N_c} \sum_{\sigma=1}^{N_t} [f_{k\sigma} e^{\varepsilon_{k\sigma}/kT} - z_k(1 - f_{k\sigma})], \\ \frac{df_{k\sigma}}{dt} &= - [f_{k\sigma} e^{\varepsilon_{k\sigma}/kT} - z_k(1 - f_{k\sigma})] \end{aligned} \quad (5.2)$$

onde $\nu = \Gamma/n_c\gamma$ é a taxa adimensional de saltos entre nanopartículas. O princípio de Pauli, junto com o balanço detalhado entre as taxas de captura e liberação e as taxas de saltos entre as nanopartículas, garantem que qualquer estado inicial convergirá para a solução de equilíbrio global

$$\begin{aligned} z_k^{eq} &= e^{\mu_{eq}}, \\ f_{k\sigma}^{eq} &= [e^{(\varepsilon_{k\sigma} - \mu_{eq})} + 1]^{-1}. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Nós pretendemos modelar o sistema inicialmente em equilíbrio quando alguns elétrons extra são adicionados na banda de condução de uma nanopartícula em $t = 0$. Isso corresponde à seguinte condição inicial:

$$\begin{aligned} z_k(0) &= e^{\mu_0} + \Delta z_{extra} \quad (\text{nanopartícula que recebe os elétrons extra}), \\ z_k(0) &= e^{\mu_0} \quad (\text{demais nanopartículas}), \\ f_{k\sigma}(0) &= [e^{(\varepsilon_{k\sigma} - \mu_0)} + 1]^{-1}, \quad (\sigma = 1, \dots, N_t) \quad (\text{todas nanopartículas}) \end{aligned} \quad (5.4)$$

de onde partimos com objetivo de entender a dinâmica do sistema retornando ao equilíbrio.

A suposição feita por Bisquert [19] é que, antes do equilíbrio global (5.3) ocorrer, isto é todas as nanopartículas em equilíbrio com o mesmo potencial químico, um equilíbrio local (também chamado “quasi-equilíbrio”) ocorre, onde cada nanopartícula está (aproximadamente) em equilíbrio com um potencial químico próprio (que varia com o tempo). No equilíbrio local em cada nanopartícula k o número de elétrons na banda de condução e a ocupação de suas armadilhas têm um potencial químico em comum $\mu_k(t)$, e podemos escrever ambas em termos desse potencial químico de quasi-equilíbrio

$$\begin{aligned} z_k^{Q_{eq}}(t) &= e^{\mu_k(t)} \\ f_{k\sigma}^{Q_{eq}}(t) &= \{e^{[\varepsilon_{k\sigma} - \mu_k(t)]} + 1\}^{-1}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Usando (5.5), segue que no equilíbrio local, há uma relação direta entre $z_k^{Q_{eq}}$ e os $f_{k\sigma}^{Q_{eq}}$ ($\sigma = 1, \dots, N_t$), dada por

$$f_{k\sigma}^{Q_{eq}}(t) = \left[\frac{e^{\varepsilon_{k\sigma}}}{z_k(t)} + 1 \right]^{-1} \quad (5.6)$$

Isso permite escrever

$$\frac{df_{k\sigma}^{Q_{eq}}}{dt} = \frac{df_{k\sigma}^{Q_{eq}}}{dz_k^{Q_{eq}}} \frac{dz_k^{Q_{eq}}}{dt} \quad (5.7)$$

resultando em

$$\frac{df_{k\sigma}^{Q_{eq}}}{dt} = \frac{e^{\varepsilon_{k\sigma}}}{(e^{\varepsilon_{k\sigma}} + z_k^{Q_{eq}})^2} \frac{dz_k^{Q_{eq}}}{dt}. \quad (5.8)$$

No sistema (5.1) somando a segunda equação sobre todas as armadilhas da nanopartícula k e combinando com a primeira equação, encontramos

$$\frac{dz_k^{Q_{eq}}}{dt} = \frac{\nu}{\left(1 + \frac{1}{N_c} \sum_{\sigma} \frac{df_{k\sigma}^{Q_{eq}}}{dz_k^{Q_{eq}}}\right)} \sum_{k'}^{\text{n.n.}} (z_{k'}^{Q_{eq}} - z_k^{Q_{eq}}) \quad (5.9)$$

e o termo

$$\frac{\nu}{\left(1 + \frac{1}{N_c} \sum_{\sigma} \frac{df_{k\sigma}^{Q_{eq}}}{dz_k^{Q_{eq}}}\right)} \quad (5.10)$$

pode ser identificado como um coeficiente de difusão (adimensional) efetivo que leva em

conta o efeito das armadilhas.

Bisquert [19] fez a hipótese adicional de substituir, apenas em (5.10), $z_k^{Q_{eq}}(t) = z_{eq}$, a fugacidade do equilíbrio global. Dessa forma o coeficiente de difusão efetivo se torna independente do tempo e, se a distribuição de armadilhas é a mesma em todas as nanopartículas, independe de k .

Visando determinar como os parâmetros do modelo (a constante ν a distribuição de armadilhas e o potencial químico inicial μ_0) determinam a escala de tempo para o equilíbrio local se estabelecer e visando também determinar se o coeficiente de difusão efetivo (5.10) realmente se verifica, integramos numericamente o sistema de Eqs. (5.1) utilizando o algoritmo de Runge Kutta de 4ª ordem com a condição inicial (5.4) para uma cadeia unidimensional de nanopartículas com parâmetro de rede a . O excesso de elétrons foi restrito à nanopartícula central $k = 0$. Acompanhamos a evolução temporal da fugacidade, $\delta z_k(t)$, e da dispersão do excesso de elétrons

$$\langle x^2 \rangle(t) = \frac{\sum_k x_k^2 \delta z_k(t)}{\sum_k \delta z_k(t)}. \quad (5.11)$$

O coeficiente de difusão efetivo foi obtido usando

$$D(t) = \frac{1}{2} \frac{d\langle x^2 \rangle}{dt}. \quad (5.12)$$

Este coeficiente de difusão é inicialmente dependente do tempo, e depois alcança um valor constante quando o sistema atinge o equilíbrio local (5.10). Calculamos o coeficiente de difusão para dois tipos de distribuições de níveis de energia das armadilhas (usamos a mesma distribuição em todas as nanopartículas):

1) Armadilhas possuindo um único nível de energia

$$p(\varepsilon) = \delta(\varepsilon - \varepsilon_t). \quad (5.13)$$

2) Distribuição exponencial dos níveis de energia das armadilhas

$$p(\varepsilon) = \alpha e^{\alpha \varepsilon}, \quad (\varepsilon < 0) \quad (5.14)$$

$\alpha = T/T_0$, onde kT_0 é a largura de energia da distribuição exponencial. Em ambos os casos, supomos que há N_t armadilhas em cada nanopartícula.

5.2 Análise Próximo ao Equilíbrio Global

Reproduzindo a Eq. (5.2)

$$\begin{aligned} \frac{dz_k}{dt} &= \nu \sum_{k'}^{\text{n.n.}} (z_{k'} - z_k) + \frac{1}{N_c} \sum_{\sigma=1}^{N_t} [f_{k\sigma} e^{\varepsilon_{k\sigma}/kT} - z_k(1 - f_{k\sigma})], \\ \frac{df_{k\sigma}}{dt} &= - [f_{k\sigma} e^{\varepsilon_{k\sigma}/kT} - z_k(1 - f_{k\sigma})], \end{aligned} \quad (5.15)$$

próximo ao equilíbrio global pode-se substituir

$$\begin{aligned} z_k(t) &= z^{eq} + \delta z_k(t), \\ f_{k\sigma}(t) &= f_{k\sigma}^{eq} + \delta f_{k\sigma}(t) \end{aligned} \quad (5.16)$$

onde $z^{eq} = e^{eq}$ e $f_{k\sigma}^{eq} = [e^{(\varepsilon_{k\sigma} - \mu_{eq})} + 1]^{-1}$ em (5.15) e linearizar as equações resultantes, obtendo

$$\begin{aligned} \frac{d\delta z_k}{dt} &= \nu \sum_{k'}^{\text{n.n.}} (\delta z_{k'} - \delta z_k) + \frac{1}{N_c} \sum_{\sigma=1}^{N_t} [(e^{\varepsilon_{k\sigma}} + z^{eq}) \delta f_{k\sigma} - (1 - f_{k\sigma}^{eq}) \delta z_k] \\ \frac{d\delta f_{k\sigma}}{dt} &= - [(e^{\varepsilon_{k\sigma}} + z^{eq}) \delta f_{k\sigma} - (1 - f_{k\sigma}^{eq}) \delta z_k]. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Isso resulta em um sistema matricial de dimensão $N + N_t \times N$ que pode ser escrito da forma abaixo (ordenamos as variáveis na forma $[z_1, z_2, \dots, z_n; f_{11}, f_{12}, \dots, f_{NN_t}]$)

$$Z_{N \times N} = \begin{pmatrix} Z & A_1 & A_2 & A_3 & \dots \\ B_1 & F_1 & 0 & 0 & \dots \\ B_2 & 0 & F_2 & 0 & \dots \\ B_3 & 0 & 0 & F_3 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

$$Z_{N \times N} = \begin{pmatrix} -2\nu - \frac{1}{N_c} \sum_{\sigma} (1 - f_{1\sigma}^{eq}) & \nu & 0 & \dots \\ \nu & -2\nu - \frac{1}{N_c} \sum_{\sigma} (1 - f_{2\sigma}^{eq}) & \nu & \dots \\ 0 & \nu & -2\nu - \frac{1}{N_c} \sum_{\sigma} (1 - f_{3\sigma}^{eq}) & \nu \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

A_k é uma matriz $N \times N_t$ que só tem a linha k diferente de zero e igual a:

$$\left[\frac{(e^{\varepsilon_{k1} + z_{eq}})}{N_c}, \frac{(e^{\varepsilon_{k2} + z_{eq}})}{N_c}, \dots, \frac{(e^{\varepsilon_{kN_t} + z_{eq}})}{N_c} \right]$$

B_k é uma matriz $N_t \times N$ que só tem a coluna k diferente de zero e igual a:

$$[(1 - f_{k1}^{eq}), (1 - f_{k2}^{eq}), \dots, (1 - f_{kN_t}^{eq})]$$

F_k é uma matriz $N_t \times N_t$ puramente diagonal.

$$F_k = \text{diag} [-(e^{\varepsilon_{k1}} + z_{eq}), -(e^{\varepsilon_{k2}} + z_{eq}), \dots, -(e^{\varepsilon_{kN_t}} + z_{eq})]. \quad (5.18)$$

Observamos que a coluna associada à variável $f_{k\sigma}$ só tem dois termos não nulos, $\frac{1}{N_c}(e^{\varepsilon_{k\sigma}} + z_{eq})$ e $-(e^{\varepsilon_{k\sigma}} + z_{eq})$ (na diagonal). Supondo $N_c \gg 1$ o termo diagonal domina e obtemos $N \times N_t$ autovalores negativos

$$\lambda_{k\sigma} = -(e^{\varepsilon_{k\sigma}} + z_{eq}), \quad (k = 1, \dots, N), \quad (\sigma = 1, \dots, N_t). \quad (5.19)$$

Cada armadilha de cada nanopartícula produz um autovalor do processo de relaxação.

Analisando a linha associada à variável z_k vemos que ela também se torna dominada pelos termos $(\nu, -2\nu, \nu)$ caso $\nu N_c \gg 1$. Neste caso a matriz $Z_{N \times N}$ (uma matriz tridiagonal) determina diretamente os outros N autovalores.

De fato, nessa condição, a dinâmica dos $\delta z_k(t)$ fica

$$\frac{d\delta z_k}{dt} = \nu \sum_{k'}^{\text{n.n.}} (\delta z_{k'} - \delta z_k) \quad (5.20)$$

que podemos escrever explicitamente como,

$$\frac{d\delta z_k}{dt} = \nu \delta z_{k-1} + \nu \delta z_{k+1} - 2\nu \delta z_k. \quad (5.21)$$

Os autovalores do problema (5.21) são bem conhecidos, para N sítios (sem condições de contorno periódicas)

$$\Lambda_k = -2\nu \left[1 + \cos \left(\frac{k\pi}{N} \right) \right] \quad (k = 1, \dots, N). \quad (5.22)$$

Podemos ver os $\lambda_{k\sigma}$ de (5.19) como autovalores associados às armadilhas e os Λ_k de (5.22) os autovalores associados à difusão eletrônica entre nanopartículas. Claramente os autovalores difusivos:

$$0 \leq |\Lambda_k| \leq 4\nu \quad (5.23)$$

e os autovalores associados às armadilhas:

$$(e^{\varepsilon_{min}} + z_{eq}) \leq |\lambda_{k\sigma}| \leq (e^{\varepsilon_{max}} + z_{eq}). \quad (5.24)$$

A Figura 5.3 a) - f) mostra o conjunto de autovalores para alguns valores de ν , para os dois tipos de distribuição de armadilhas (5.13) e (5.14) juntamente com uma distribuição uniforme na faixa $[-4.5 : -3.5]$, obtidos numericamente. Usamos $N = 25$, $N_c = 3324$ e $N_t = 10$ em todos os casos e $\varepsilon_t = -4$ no caso de um único nível de armadilha em todas as nanopartículas e $\alpha = 0.25$ no caso da distribuição exponencial de níveis das armadilhas. Destacamos nas figuras as faixas em que os autovalores de armadilhas (5.24) (em azul) e autovalores difusivos (5.23) (em vermelho) são esperados (para os valores de $\varepsilon_{k\sigma}$, μ_{eq} e α usados).

Pode-se observar nesta figura que as Eq. (5.23) e (5.24) funcionam muito bem para o caso da distribuição exponencial, a) e b). No caso da distribuição uniforme, c) e d), percebe-se uma fraca repulsão de níveis que se torna mais marcante no caso da ausência da desordem, e) e f). Claramente um “gap” nos autovalores acontece para valores pequenos de ν (correspondente ao fraco acolpamento entre nanopartículas). Quando o gap está presente ocorre uma clara divisão nas escalas de tempo de difusão inter-nanopartículas e relaxação intra-nanopartícula. Para tempos tais que $t \gg \frac{1}{|\lambda_{k\sigma}|_{min}}$ o efeito dos autovalores das armadilhas cessa e apenas os autovalores difusivos governam a relaxação. Em uma rede regular de sítios deve-se esperar uma difusão normal, com coeficiente de difusão

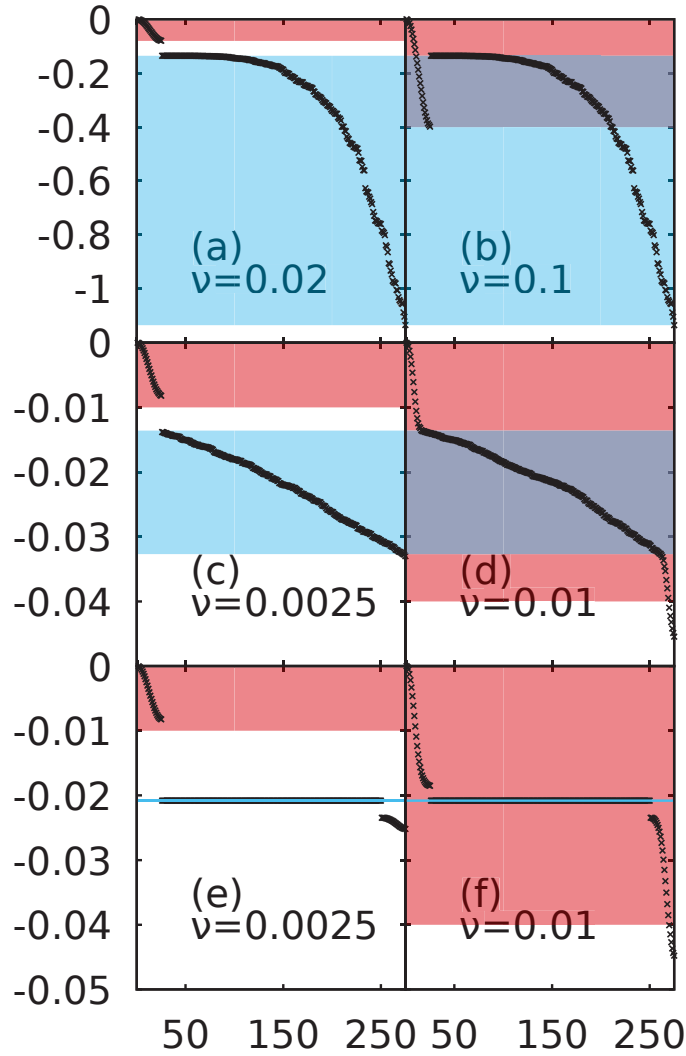


Figura 5.3: Eixo vertical: Os 275 autovalores em unidade de $n_c\gamma$ de seis sistemas com $N = 25$ sítios e $N_t = 10$ armadilhas por sítio ($N_c = 3324$). Eixo horizontal: Os índices dos autovalores, 1 à 275. Em (a) e (b) as armadilhas foram distribuídas exponencialmente com $\alpha = 0.25$; em (c) e (d) as armadilhas foram distribuídas uniformemente na faixa $[-4.5 : -3.5]$; em (e) e (f) as armadilhas têm todas a mesma energia $\varepsilon_t = -4$ (energias em unidades de kT). Os valores de taxas de salto entre os sítios (ν) estão indicados em cada figura. A faixa dos autovalores difusivos esperada pela Eq. (5.23) é mostrada em vermelho e a faixa dos autovalores das armadilhas esperada pela Eq. (5.24) é mostrada em azul. A área cinza é a interseção das duas faixas.

independente do tempo.

Os autovalores difusivos Λ_k , são os que incorporam as características da rede de nanopartículas. Supusemos uma rede regular de sítios e taxas Γ homogêneas, em um sistema nanoestruturado real as duas hipóteses não devem ser válidas, mas o ponto é que, seja como for a rede de nanopartículas, seus efeitos na relaxação e difusão só são dominantes a longos tempos e estão contidos nos autovalores Λ_k . Já as armadilhas dominam a relaxação a tempos curtos, para $t \gg \frac{1}{|\lambda_{k\sigma}|_{min}}$, seus efeitos não se fazem mais presente. Mais ainda,

os $\lambda_{k\sigma}$ dizem respeito apenas à distribuição de armadilhas sendo insensíveis à estrutura da rede de nanopartículas.

5.3 Difusão em um Sistema de Armadilhas com um Único Nível Discreto de Energia

Nós começamos considerando um conjunto de N_t armadilhas por sítio, todas com a mesma energia ε_t . Como mencionado anteriormente queremos investigar a evolução temporal de um excesso de elétrons introduzido na banda de condução de um dos sítios de um sistema em equilíbrio. Neste caso a Eq. (5.2) fica

$$\begin{aligned}\frac{dz_k}{dt} &= \nu \sum_{k'}^{\text{n.n.}} (z_{k'} - z_k) + N_t [f_k e^{\varepsilon_t} - z_k(1 - f_k)] \\ \frac{df_k}{dt} &= - [f_k e^{\varepsilon_t} - z_k(1 - f_k)]\end{aligned}\quad (5.25)$$

com a condição inicial (5.4).

O coeficiente de de difusão adimensional no equilíbrio local calculado pela Eq. (5.10) é (substituindo $z_k^{eq}(t)$ por z_{eq})

$$D_{Q_{eq}} = \frac{\nu}{1 + \frac{1}{N_c} \frac{N_t e^{\varepsilon_t}}{(e^{\varepsilon_t} + e^{\mu_{eq}})^2}}. \quad (5.26)$$

Pretendemos analisar o regime de transição entre difusão anômala e difusão normal (equilíbrio local), $D(t) \rightarrow D_{Q_{eq}}$. Esse caso de todas as armadilhas possuindo o mesmo nível de energia permite duas situações com relação ao potencial químico inicial μ_0 ($\sim \mu_{eq}$), a primeira onde o nível das armadilhas está ocupado $\mu_0 > \varepsilon_t$, e a segunda onde o nível das armadilhas está desocupado $\mu_0 < \varepsilon_t$. Analisamos ambos os casos para cinco valores de ν , casos onde o termo de difusão é mais expressivo ($\nu \gg 1$) e casos onde o termo de captura/liberação é mais expressivo ($\nu \ll 1$). Apresentamos esses resultados nas Figuras 5.4 e 5.5.

Obtemos um resultado curioso nessas figuras, a dinâmica de transição para o equilíbrio local é a mesma para todos os valores de ν , e o valor do coeficiente de difusão no equilíbrio local é bem representado pelo valor obtido por Bisquert [19], Eq. (5.10).

Nas duas figuras vemos que o tempo onde cessa o efeito dos autovalores das armadilhas (destacado nas figuras com uma linha tracejada)

$$t_{Q_{eq}} = (e^{\varepsilon_t} + e^{\mu_0})^{-1} \quad (5.27)$$

é uma medida muito razoável do tempo a partir do qual a difusão se torna independente do tempo, ou seja, o tempo necessário para se estabelecer o equilíbrio local.

Note que para todos os valores de ν usados nas Figuras 5.4 e 5.5 não há um gap entre os autovalores das armadilhas (todos coincidentes neste caso) $|\lambda_{k\sigma}| = (e^{\varepsilon_t} + e^{\mu_{eq}})$ e os autovalores difusivos $0 \leq |\Lambda_k| \leq 4\nu$. Consequentemente parece não haver uma clara

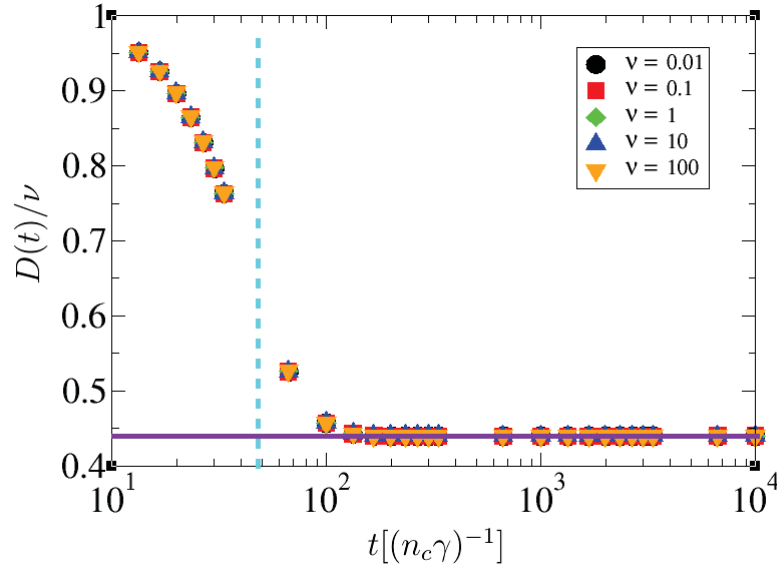


Figura 5.4: Difusão eletrônica para cinco valores de ν com $\varepsilon_t = -4$, $\mu_0(\sim \mu_{eq}) = -6$, $N_t = 100$ e $N_c = 3324$. A linha tracejada (azul clara) corresponde a $t_{Q_{eq}} = (e^{\varepsilon_t} + e^{\mu_0})^{-1} = 48.1$, além do qual o efeito das armadilhas cessa. A linha contínua (roxa) corresponde à Eq. (5.26)

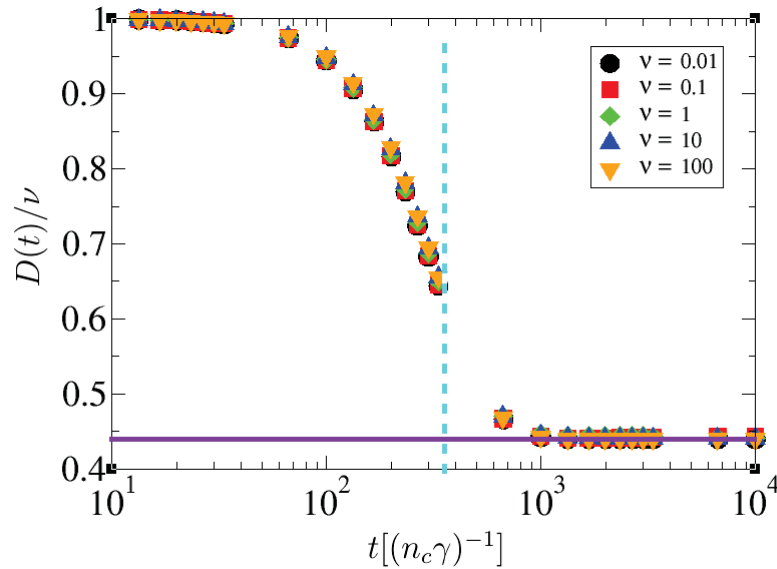


Figura 5.5: Difusão eletrônica para cinco valores de ν com $\varepsilon_t = -8$, $\mu_0(\sim \mu_{eq}) = -6$, $N_t = 100$ e $N_c = 3324$. A linha tracejada corresponde a $t_{Q_{eq}} = (e^{\varepsilon_t} + e^{\mu_0})^{-1} = 355$, além do qual o efeito das armadilhas cessa. A linha contínua (roxa) corresponde à Eq. (5.26)

distinção nos autovalores para a estimativa (5.28) poder ser usada.

Além de $D(t)$ analisamos também o decaimento da população eletrônica na banda de condução de todas as nanopartículas

$$N(t) = \sum_k N_c z_k(t). \quad (5.28)$$

Essa quantidade não depende diretamente das taxas ν , ela descreve apenas a captura dos elétrons à medida que se difundem. O resultado, para os mesmos sistemas considerados nas Figuras 5.4 e 5.5 é mostrado nas Figuras 5.6 e 5.7.

Essas Figuras mostram que o tempo onde o decaimento da população eletrônica cessa ($N(t)$ se torna constante) coincide aproximadamente com o tempo onde $D(t)$ se torna constante. Ambos correspondem ao tempo de equilibração local, cuja estividade obtivemos em (5.27).

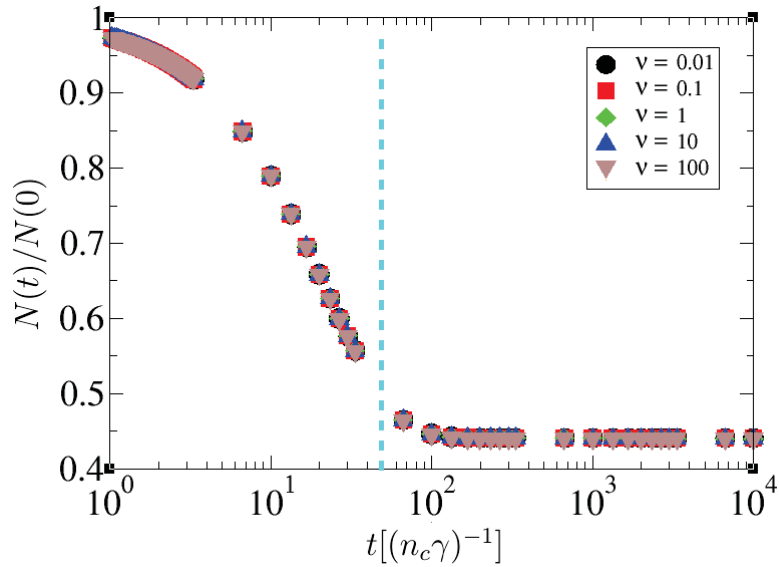


Figura 5.6: Decaimento da população eletrônica na banda de condução $N(t)$ para cinco valores de ν com $\varepsilon_t = -4$, $\mu_0(\sim \mu_{eq}) = -6$, $N_t = 100$ e $N_c = 3324$. A linha tracejada corresponde a $t_{Q_{eq}} = (e^{\varepsilon_t} + e^{\mu_0})^{-1} = 48.1$, além do qual o efeito das armadilhas cessa.

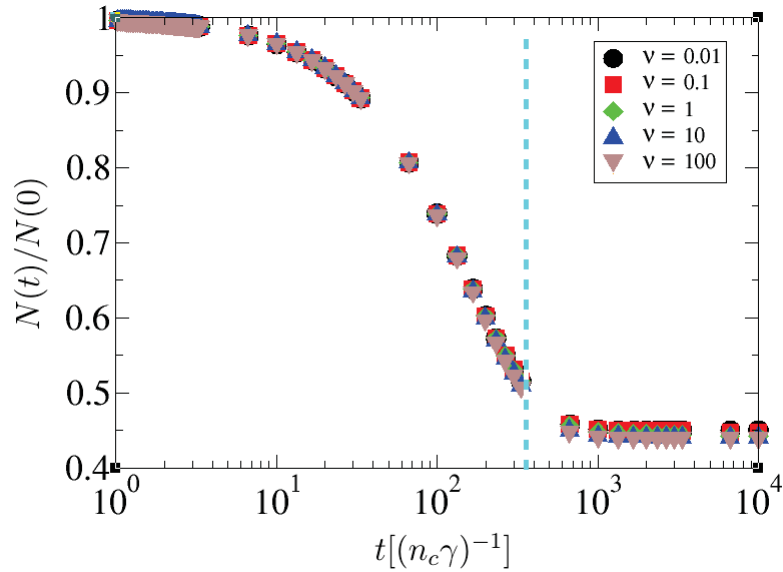


Figura 5.7: Decaimento da população eletrônica na banda de condução $N(t)$ para cinco valores de ν com $\varepsilon_t = -8$, $\mu_0(\sim \mu_{eq}) = -6$, $N_t = 100$ e $N_c = 3324$. A linha tracejada corresponde a $t_{Q_{eq}} = (e^{\varepsilon_t} + e^{\mu_0})^{-1} = 355$, além do qual o efeito das armadilhas cessa.

5.3.1 Difusão em um Sistema de Armadilhas com uma Distribuição Exponencial de Níveis de Energia

Na seção anterior estudamos o problema no qual as armadilhas possuem um mesmo nível de energia ε_t , este problema serve como orientação para os resultados do caso mais relevante, onde as energias das armadilhas são distribuídas em forma exponencial conforme (5.14). O coeficiente de difusão no equilíbrio local (5.10) fica

$$D_{Q_{eq}} = \frac{\nu}{1 + \frac{N_t}{N_c} \int_{-\infty}^0 \frac{\alpha e^{\alpha \varepsilon} e^{\varepsilon} d\varepsilon}{(e^{\varepsilon} + e^{\mu_{eq}})^2}} \quad (5.29)$$

Com o objetivo de analisar o regime de transição entre difusão anômala e difusão normal, $D(t) \rightarrow D_{Q_{eq}}$ calculamos o coeficiente de difusão integrando numericamente (5.2) e usando (5.11) e (5.12) para os mesmos cinco valores de ν usados na subseção anterior, porém agora para a distribuição exponencial dos níveis de energia das armadilhas ($\alpha = 0.25$, $N_t = 100$, $N_c = 3324$ e $\mu_0 (\sim \mu_{eq}) = -6$), Figuras 5.8 e 5.9.

A Figura 5.8 mostra que o tempo necessário para o equilíbrio local se estabelecer, e o coeficiente de difusão se estabilizar no valor $D_{Q_{eq}}$ da Eq. (5.29), é aproximadamente dado pelo tempo além do qual o efeito dos autovalores das armadilhas cessa

$$\begin{aligned} t_{Q_{eq}} &= (e^{\varepsilon_{min}} + e^{\mu_0})^{-1} \\ t_{Q_{eq}} &= (e^{\mu_0})^{-1} \end{aligned} \quad (5.30)$$

uma vez que, na distribuição exponencial $\varepsilon_{min} = -\infty$. Esse tempo é mostrado como uma linha tracejada na Figura 5.8. Observamos também que, para os valores de ν e μ_0 considerados na Figura 5.8, não há um gap no espectro de autovalores separando os autovalores difusivos

$$0 \leq |\Lambda_k| \leq 4\nu \quad (5.31)$$

e os autovalores associados às armadilhas:

$$e^{\varepsilon \mu_0} \leq |\lambda_{k\sigma}| \leq (1 + e^{\varepsilon \mu_0}) \quad (5.32)$$

Esse resultado sugere (como visto no caso do nível discreto de armadilhas) que a estimativa do tempo necessário para a equilibração local acontecer (5.30) é válida mesmo na ausência de um gap no espectro de autovalores. O cálculo da relaxação de elétrons total na banda de condução de todas as nanopartículas $N(t)$ é mostrado na Figura 5.9. Nesse caso também o tempo dado pela Eq. (5.30) se manifesta como o tempo necessário para $N(t)$ se tornar constante.

A independência com ν nesse caso é mais esperada de acontecer que no caso de $D(t)$ uma vez que, como mencionado na subseção anterior, $N(t)$ não depende diretamente do valor de ν .

Para nossos resultados analisamos o melhor ajuste para o coeficiente de difusão $D(t)$ para $\nu = 1$ usando $D_1(t) = D_{Q_{eq}} + A_0 e^{-(t/\tau_s)^\beta}$ (*stretched exponential*), $D_2(t) = D_{Q_{eq}} + A_1 e^{-(t/\tau_1)} + A_2 e^{-(t/\tau_2)}$ (*bi-exponential*) bem como para a relaxação $N(t)$ usando também

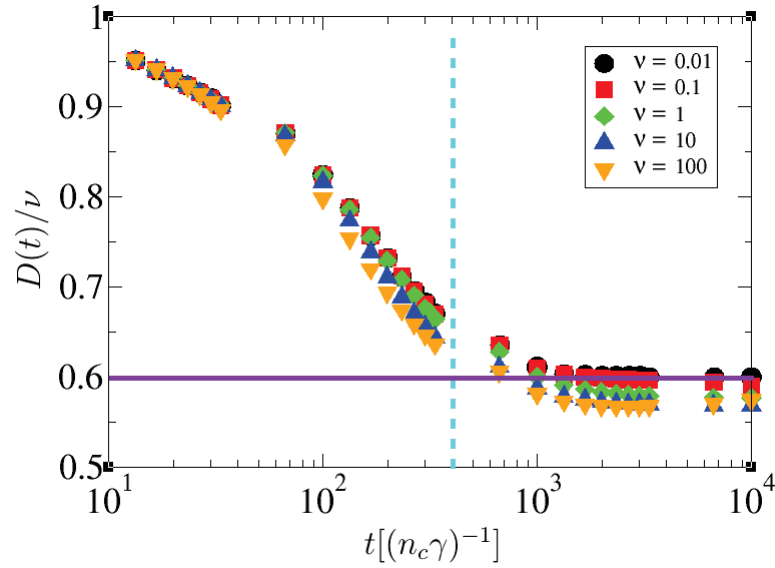


Figura 5.8: Difusão de elétrons para cinco valores de ν com $\alpha = 0.25$, $N_t = 100$, $N_c = 3324$ e $\mu_0(\sim \mu_{eq}) = -6$. A linha tracejada corresponde a $t_{Q_{eq}} = (e^{\mu_0})^{-1} = 403$, além do qual o efeito das armadilhas cessa. A linha contínua (roxa) corresponde à Eq. (5.29)

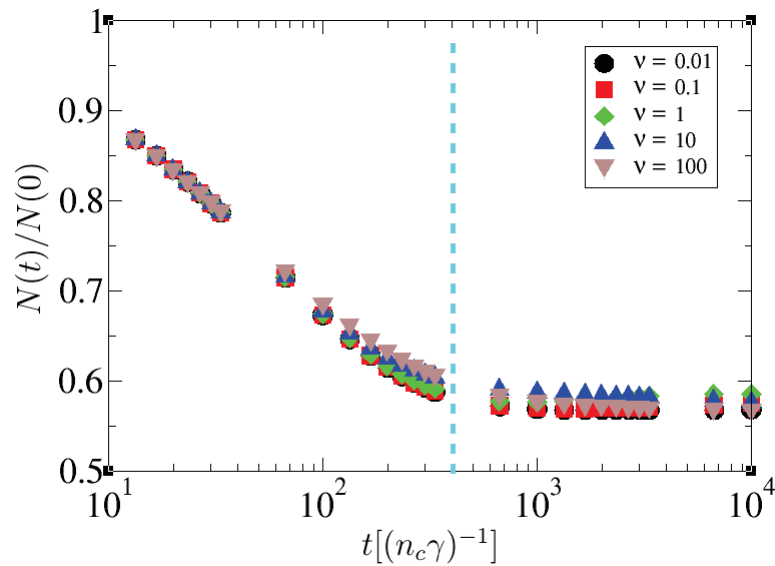


Figura 5.9: Decaimento da população eletrônica na banda de condução $N(t)$ para cinco valores de ν com $\alpha = 0.25$, $N_t = 100$, $N_c = 3324$ e $\mu_0(\sim \mu_{eq}) = -6$. A linha tracejada corresponde a $t_{Q_{eq}} = (e^{\mu_0})^{-1} = 403$, além do qual o efeito das armadilhas cessa.

$N_1(t) = N_{Q_{eq}} + A_0 e^{-(t/\tau_s)^\beta}$, $N_2(t) = N_{Q_{eq}} + A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$. Os resultados são mostrados nas Figuras 5.10 e 5.11 e os parâmetros de ajuste estão na Tabela 5.1.

Para $D(t)$ não há uma diferença significativa no ajuste (RMS) usando esses dois tipos de função. De qualquer forma os ajustes obtidos neste capítulo diferem totalmente de uma lei de potencia obtida por Frank [35]. Um dos motivos pode o fato de no modelo proposto por Frank, não se levar em conta a difusão eletrônica no nível de condução, bem como a taxa de saltos Γ entre nanopartículas.

Para $N(t)$ a *stretched exponential* parece mais adequada, o que está de acordo com

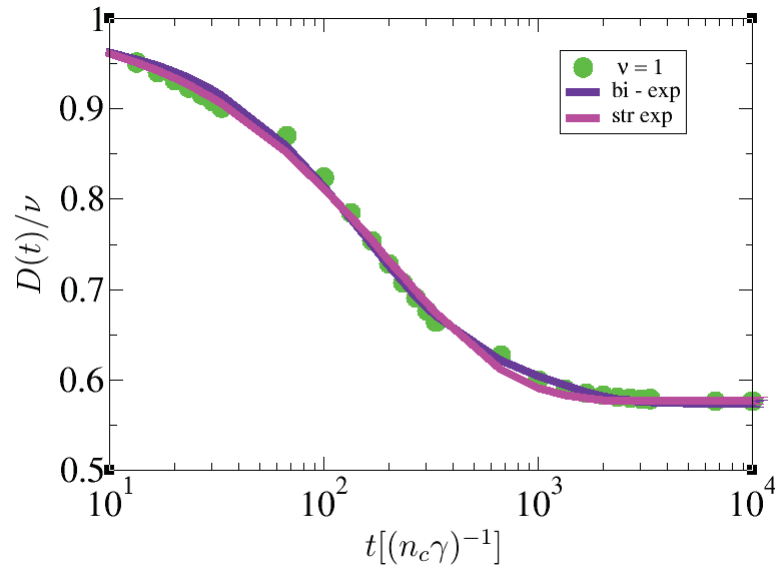


Figura 5.10: Difusão de elétrons para $\nu = 1$ com $\alpha = 0.25$, $N_t = 100$, $N_c = 3324$ e $\mu_0(\sim \mu_{eq}) = -6$. Mostrado os ajustes com funções, i) *stretched exponential* (curva lilas), ii) *bi-exponencial* (curva roxa).

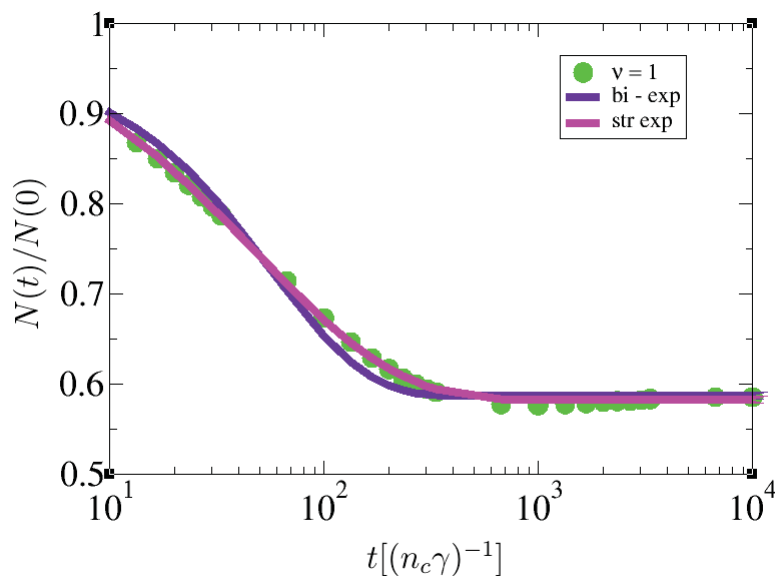


Figura 5.11: Decaimento da população eletrônica na banda de condução $N(t)$ para $\nu = 1$ com $\alpha = 0.25$, $N_t = 100$, $N_c = 3324$ e $\mu_0(\sim \mu_{eq}) = -6$. Mostrado os ajustes com funções, i) *stretched exponential* (curva lilas), ii) *bi-exponencial* (curva roxa).

o ajuste obtido por Snaith [41] para o decaimento da população eletrônica na banda de condução do TiO_2 visto na subseção 3.3.

Note que $N(t)$ nesse problema equivale em certo sentido à relaxação da densidade eletrônica na banda de condução discutida no capítulo 4. Naquele capítulo obtivemos excelentes ajustes com a função *bi-exponencial*, que também é largamente usada para ajustar medidas de transiente de absorção.

A diferença essencial entre $N(t)$ neste capítulo e $n(t)$ no capítulo 4 é que todas as

	$D_1(t)$	$D_2(t)$	$N_1(t)$	$N_2(t)$
τ_s	199		49.9	
β	0.75		0.65	
τ_1		134		598
τ_2		798		598
A_0	0.43		0.44	
A_1		0.30		-70.4
A_2		0.11		70.8
D_{eq}	0.58	0.57		
n_{eq}	0.58	0.57	0.58	0.58
RMS	0.0096	0.0078	0.0046	0.016

Tabela 5.1: Parâmetros de ajuste para as funções, $D_1(t)$, $D_2(t)$, $N_1(t)$, $N_2(t)$ no caso da distribuição exponencial de armadilhas ($\nu = 1$ nas Figuras 5.8 e 5.9). O erro RMS (*Root Mean Square*) também é mostrado.

armadilhas estão acessíveis aos elétrons da banda de condução no capítulo 4, ao passo que no caso das nanopartículas desse capítulo, mais armadilhas vão se tornando acessíveis à medida que a difusão (governada por ν) acontece. A dependência de $N(t)$ com ν é indireta pois, somando sobre todos os sítios k a 1ª Eq. em (5.15) (e multiplicando ambos os lados por N_c) resulta em

$$\frac{dN(t)}{dt} = \sum_{k\sigma} [f_{k\sigma} e^{\varepsilon_{k\sigma}} - z_k(1 - f_{k\sigma})], \quad (5.33)$$

e não há como isolar $N(t)$ de suas parcelas $\sum_{k\sigma} N_c z_k(t)$ no lado direito. É na dependência explícita de $N(t)$ em suas parcelas que entra (indiretamente) o efeito da difusão inter-nanopartículas.

Esta diferença no problema da relaxação do capítulo 4 e da relaxação com difusão deste capítulo, pode estar por trás do tipo de função (*bi-exponential* para $n(t)$ do capítulo 4 e *stretched exponential* para $N(t)$ deste capítulo), porém não há como ser conclusivo com os dados apresentados.

5.4 Conclusões Parciais

O principal resultado desse capítulo foi a obtenção de uma escala de tempo para o estabelecimento do equilíbrio local. Para um sistema de nanopartículas e armadilhas, inicialmente em equilíbrio com o potencial químico μ_0 , perturbado pela adição de elétrons extra na banda de condução de alguma das nanopartículas, o tempo necessário para o equilíbrio se estabelecer (quando cada nanopartícula pode ser vista como em equilíbrio individualmente, possuindo um potencial químico próprio dependente do tempo) é bem

estimado por (restaurando dimensões)

$$t_{Q_{eq}} \approx \frac{(n_c \gamma)^{-1}}{(e^{\varepsilon_{max}/kT} + e^{\mu_0/kT})}. \quad (5.34)$$

Supondo que há níveis de armadilhas profundos, $\varepsilon_{max} \ll -kT$, podemos usar em geral

$$t_{Q_{eq}} \approx (n_c \gamma)^{-1} e^{-\mu_0/kT}. \quad (5.35)$$

Em uma célula de Grätzel o potencial químico de equilíbrio μ_0 perturbado pela injeção de elétrons na banda de condução parece ser crucial, além de

$$(n_c \gamma)^{-1} = \frac{\hbar^3 \pi^2}{\sigma_c m^* (kT)^2}. \quad (5.36)$$

Essa estimativa é essencial para julgar se a expressão para o coeficiente de difusão proposto por Bisquert [19] se justifica usar ou não. O ponto é que $t_{Q_{eq}}$ tem que ser significativamente menor que o tempo médio τ_{col} para os elétrons serem coletados no anodo, que por sua vez pode ser estimado por

$$\tau_{col} \sim \frac{d}{D_{Q_{eq}}} \quad (5.37)$$

onde d é a espessura típica de um filme de nanopartículas de TiO_2 .

Os típicos valores de $D_{Q_{eq}}$ no TiO_2 são da ordem de $10^{-4} - 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dependendo da intensidade de iluminação [56, 57].

Um comentário importante é que a observada dependência de $D_{Q_{eq}}$ com a densidade eletrônica (elétrons difundem melhor com o aumento da densidade por ocorrer um preenchimento das armadilhas) está descrita na dependência de $D_{Q_{eq}}$ com μ_0 ($\sim \mu_{eq}$) (veja (5.26) e (5.29)).

Nosso resultado (5.35) sugere que o tempo necessário para $D_{Q_{eq}}$ começar a valer (o tempo de equilibração local), também cresce com o nível de preenchimento das armadilhas (por depender de $1/e^{\mu_0}$).

O comentário final é que a análise do tempo de equilibração local é um resultado original, bem como a descrição do problema da difusão em adição com a relaxação eletrônica em termos dos autovalores da matriz da equação mestra também é original.

Conclusão

Neste trabalho primeiramente focamos em um modelo de equação mestra na tentativa de representar um experimento de transiente de absorção, o qual é um experimento bastante usado nas medidas de processos de relaxação de elétrons em baixa escala de tempo. Com a condição de excitação fraca que é uma condição realmente utilizada nesses experimentos obtivemos uma expressão analítica Eq. (4.22) que caracteriza o problema de se determinar a distribuição de armadilhas pela medida da relaxação da densidade eletrônica na banda de condução como uma equação integral. Este é um problema mal definido, no sentido de que distribuições distintas resultam em relaxações eletrônicas similares.

Nas Figuras 4.4, 4.6 e 4.8 observamos que aumentar μ_0 ($\sim \mu_{eq}$) tem o efeito de dar “mais peso” para armadilhas rasas/rápidas e “menos peso” para armadilhas profundas/lentas em $\delta n(t)$, diminuindo a escala de tempo de relaxação. A amplitude de variação de $n(t)$ é máxima quando $\mu_{eq} \sim \mu_0$ está no meio da distribuição de níveis para os casos das distribuições de níveis discretos e uniforme. No caso da distribuição exponencial a variação da amplitude cresce monotonicamente com $\mu_{eq} \sim \mu_0$.

Está ilustrado nas Figuras 4.9 e 4.10 o problema matemático de mal definição da Eq. (4.22), onde comparamos a relaxação eletrônica para a distribuição de níveis discretos com as distribuições uniforme e exponencial. Sugerimos então dois métodos para se distinguir a relaxação eletrônica para diferentes distribuições de armadilhas. O primeiro é a variação da temperatura T , mostrado nas Figuras 4.11 e 4.12, onde se concluiu que aumentar a temperatura ao invés de diminuir seria o caminho viável. O segundo é a variação de μ_0 mostrado nas Figuras 4.13 e 4.14, onde podemos observar que qualquer escolha (aumentar ou diminuir) o potencial químico inicial funciona.

No caso da difusão embora nossa análise ainda seja qualitativa, somos capazes de prever certas características desse sistema. Para a difusão, a questão específica que colocamos em nosso modelo é a seguinte: Se um elétron é inicialmente colocado em um determinado sítio em $t = 0$, e podendo difundir sítio a sítio sofrendo as interações com as armadilhas, como se dará essa dinâmica até o coeficiente de difusão atingir o valor de equilíbrio local. Os primeiros gráficos para armadilhas com um nível de energia, nos deram uma análise simples do comportamento, obtivemos um resultado curioso para o coeficiente de difusão, onde o tempo para atingir o valor de equilíbrio local normalizado respectivamente com a

constante ν obedece uma universalidade.

Como foi visto nas seções 2.1 e 2.2 as armadilhas são distintas, e para representar o sistema mais próximo do real é necessário uma densidade de estados específica. Outra análise que fizemos foi com uma densidade de níveis de energia exponencial a qual tem sido bastante usada para estudos desse tipo. Neste caso também observamos uma universalidade para o tempo em que o coeficiente de difusão atinge o equilíbrio local. Identificamos por ajuste que as melhores curvas para representar a difusão dependente do tempo foram *stretched exponential* e *bi-exponential*, diferentemente de uma lei de potência como obtido por Frank [35]. Acreditamos que isso ocorre devido ao fato de no modelo proposto por Frank, não se levar em conta a difusão eletrônica no nível de condução, bem como a taxa de saltos Γ entre nanopartículas.

O ajuste para $N(t)$ com uma *stretched exponential* parece mais adequado, o que está de acordo com o ajuste obtido por Snaith [41] para o decaimento da população eletrônica na banda de condução do TiO_2 visto na subseção 3.3.

Por meio da análise dos autovalores de relaxação e difusivos da matriz do sistema (5.17) obtivemos que o tempo necessário para o equilíbrio se estabelecer (quando cada nanopartícula pode ser vista como em equilíbrio individualmente, possuindo um potencial químico próprio dependente do tempo) é bem estimado por $t_{Q_{eq}} \approx \frac{(n_c \gamma)^{-1}}{(e^{\varepsilon_{max}/kT} + e^{\mu_0/kT})}$.

No estudo realizado na tentativa de obter a formação de *large polarons* na perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, primeiramente o cálculo da constante dielétrica foi realizado usando cálculos ab-initio baseados na Teoria do Funcional da Densidade com base de ondas planas, esse cálculo não é trivial e envolve vários processos e dificuldades computacionais. Não foi possível comparar o valor obtido com resultados experimentais (no entendimento do autor desta tese) pois não se encontra até o presente momento na literatura um resultado com especificidade análoga para comparação. Foi tentado um método iterativo para obtenção de um potencial efetivo envolvido na formação de *large polarons* previsto por estudos anteriores. A tentativa foi uma primeira abordagem do projeto realizado pelo autor desta tese no Lawrence Berkeley National Laboratory em período de doutorado sanduíche. Outros cálculos nesse sentido estão em andamento.

Referências

- [1] K. Kundu e P. Phillips. Hopping transport on site-disordered d -dimensional lattices. *Phys. Rev. A* **35**, 857–865 (1987).
- [2] A. Blumen, J. Klafter e R. Silbey. Theoretical studies of energy transfer in disordered condensed media. *The Journal of Chemical Physics* **72**, 10, 5320–5332 (1980).
- [3] K. Kundu, P. E. Parris e P. Phillips. Transport anisotropy and percolation in the two-dimensional random-hopping model. *Phys. Rev. B* **35**, 3468–3477 (1987).
- [4] M. O'Regan, Brian. Gratzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **353**, 737 (1991).
- [5] C. J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover e M. Gratzel. Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications. *Journal of the American Ceramic Society* **80**, 12, 3157–3171 (1997).
- [6] T. Tiedje e A. Rose. A physical interpretation of dispersive transport in disordered semiconductors. *Solid State Communications* **37**, 1, 49 – 52 (1981).
- [7] K. Schwarzburg e F. Willig. Influence of trap filling on photocurrent transients in polycrystalline TiO₂. *Applied Physics Letters* **58**, 22, 2520–2522 (1991).
- [8] P. E. de Jongh e D. Vanmaekelbergh. Trap-Limited Electronic Transport in Assemblies of Nanometer-Size TiO₂ Particles. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3427 (1996).
- [9] G. F.-L. M. L.-E. H. L.-H. D. S.-Y. Li Z-Q, Chen W-C. Mesoporous TiO₂ Yolk-Shell Microspheres for Dye-sensitized Solar Cells with a High Efficiency Exceeding 11Scientific Reports. **5**,, 14178. (2015).
- [10] L. M. Peter. Dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 2630–2642 (2007).
- [11] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo e H. Pettersson. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews* **110**, 11, 6595–6663 (2010).

- [12] A. Hagfeldt e M. Grätzel. Molecular Photovoltaics. *Accounts of Chemical Research* **33**, 5, 269–277 (2000).
- [13] M. Grätzel. Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Inorganic Chemistry* **44**, 20, 6841–6851 (2005).
- [14] L. M. Peter. Characterization and Modeling of Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 18, 6601–6612 (2007).
- [15] B. C. O'Regan e J. R. Durrant. Kinetic and Energetic Paradigms for Dye-Sensitized Solar Cells: Moving from the Ideal to the Real. *Accounts of Chemical Research* **42**, 11, 1799–1808 (2009).
- [16] W. B. Jackson. Connection between the Meyer-Neldel relation and multiple-trapping transport. *Phys. Rev. B* **38**, 3595–3598 (1988).
- [17] N. F. Mott. *Conduction in Non-Crystalline Materials* (Clarendon, Oxford), (1987).
- [18] J. Rybicki, S. Feliziani, W. Tomaszewicz, B. Jachym e M. Chybicki. Thermally stimulated current transport peaks in insulating layers with spatially non-homogeneous trap distribution. II. Bulk initial carrier generation. *Journal of Physics: Condensed Matter* **3**, 23, 4229 (1991).
- [19] J. Bisquert, e V. S. Vikhrenko. Interpretation of the Time Constants Measured by Kinetic Techniques in Nanostructured Semiconductor Electrodes and Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 7, 2313–2322 (2004).
- [20] J. P. Gonzalez-Vazquez, J. A. Anta e J. Bisquert. Determination of the Electron Diffusion Length in Dye-Sensitized Solar Cells by Random Walk Simulation: Compensation Effects and Voltage Dependence. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 18, 8552–8558 (2010).
- [21] K. B. K. D. F. A. J. van de Lagemaat, J.; Zhu. Temporal evolution of the electron diffusion coefficient in electrolyte-filled mesoporous nanocrystalline TiO₂ films. *Inorganica Chimica Acta* , (2008,).
- [22] J. Sun, Y. Yang, J. I. Khan, E. Alarousu, Z. Guo, X. Zhang, Q. Zhang e O. F. Mohammed. Ultrafast Carrier Trapping of a Metal-Doped Titanium Dioxide Semiconductor Revealed by Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy. *ACS Applied Materials & Interfaces* **6**, 13, 10022–10027 (2014).
- [23] J. M. Marshall. Carrier diffusion in amorphous semiconductors. *Reports on Progress in Physics* **46**, 10, 1235 (1983).
- [24] F. H. Cohen M H e O. S. R. *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1065–8 (1969).

- [25] M. N. F e D. E. A. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* ((Oxford: Clarendon), 1971).
- [26] M. J. M e O. A. E. . *Phil. Mag* **24**, 1281–305 (1971).
- [27] S. W. E e L. C. P. G. *Solid St. Commun.* **17**, 1193–6 (1975).
- [28] Marshall. *Int. Conf.on Amorphous and Liquid Semiconductors* (1977), 7th edição.
- [29] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M. E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss e G. Oskam. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology* **19**, 14, 145605 (2008).
- [30] C.-Y. H. R.-Q. H. Hung-Chih Chang, Ming-Jenq Twu e C.-G. Kuo. Improved Performance for Dye-Sensitized Solar Cells Using a Compact TiO₂ Layer Grown by Sputtering. *International Journal of Photoenergy* **2014**, 8 (2014).
- [31] W. Shockley e W. T. Read. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Phys. Rev.* **87**, 835–842 (1952).
- [32] . P.K. Watson. Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena,. páginas 21–27 (1995).
- [33] S. F. *Phys. Rev. B* **6**, 2362–85 (1977).
- [34] P. M. *Phil. Mag.* **36**, 1157 (1977).
- [35] K. D. B. A. J. F. Jao van de Lagemaat, Kai Zhu. Temporal evolution of the electron diffusion coefficient in electrolyte-filled mesoporous nanocrystalline TiO₂ films. *Inorganica Chimica Acta* **361**, 3, 620 – 626 (2008).
- [36] K. D. Benkstein, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat e A. J. Frank. Influence of the Percolation Network Geometry on Electron Transport in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 31, 7759–7767 (2003).
- [37] J. Villanueva-Cab, S.-R. Jang, A. F. Halverson, K. Zhu e A. J. Frank. Trap-Free Transport in Ordered and Disordered TiO₂ Nanostructures. *Nano Letters* **14**, 5, 2305–2309 (2014).
- [38] G. J. Meyer. Efficient Light-to-Electrical Energy Conversion: Nanocrystalline TiO₂ Films Modified with Inorganic Sensitizers. *Journal of Chemical Education* **74**, 6, 652 (1997).
- [39] Y. Tachibana, S. A. Haque, I. P. Mercer, J. R. Durrant e D. R. Klug. Electron Injection and Recombination in Dye Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films: A Comparison of Ruthenium Bipyridyl and Porphyrin Sensitizer Dyes. *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 6, 1198–1205 (2000).

- [40] I. Mora-Sero, T. Dittrich, A. Belaidi, G. Garcia-Belmonte, e J. Bisquert. Observation of Diffusion and Tunneling Recombination of Dye-Photoinjected Electrons in Ultrathin TiO₂ Layers by Surface Photovoltage Transients. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 31 (2005).
- [41] A. Petrozza, C. Groves e H. J. Snaith. Electron Transport and Recombination in Dye-Sensitized Mesoporous TiO₂ Probed by Photoinduced Charge-Conductivity Modulation Spectroscopy with Monte Carlo Modeling. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 39, 12912–12920 (2008).
- [42] X. Chen, L. Liu, P. Y. Yu e S. S. Mao. Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals **331**, 6018, 746–750 (2011).
- [43] D. P. Colombo e R. M. Bowman. Does Interfacial Charge Transfer Compete with Charge Carrier Recombination? A Femtosecond Diffuse Reflectance Investigation of TiO₂ Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 47, 18445–18449 (1996).
- [44] D. E. Skinner, D. P. Colombo, J. J. Cavaleri e R. M. Bowman. Femtosecond Investigation of Electron Trapping in Semiconductor Nanoclusters. *The Journal of Physical Chemistry* **99**, 20, 7853–7856 (1995).
- [45] Femtosecond study of the intensity dependence of electron-hole dynamics in TiO₂ nanoclusters. *Chemical Physics Letters* **232**, 3, 207 – 214 (1995).
- [46] C. W. L. Y. T. Wang e T. Kobayashi. Understanding Multiferroic Hexagonal Manganites by Static and Ultrafast Optical Spectroscopy. *Advances in Condensed Matter Physics* **2013**, 13 (2013).
- [47] R. B. Draper e M. A. Fox. Titanium dioxide photooxidation of thiocyanate: (SCN)₂. studied by diffuse reflectance flash photolysis. *The Journal of Physical Chemistry* **94**, 11, 4628–4634 (1990).
- [48] C. Arbour, D. K. Sharma e C. H. Langford. Picosecond flash spectroscopy of titania colloids with adsorbed dyes. *The Journal of Physical Chemistry* **94**, 1, 331–335 (1990).
- [49] N. Serpone, D. Lawless e R. Khairutdinov. Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect Semiconductor? *The Journal of Physical Chemistry* **99**, 45, 16646–16654 (1995).
- [50] Chapter 6 - Photocatalysis. Em S. C. Ameta e R. Ameta, editores, *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, páginas 135 – 175 (Academic Press, 2018).

- [51] T. Yoshihara, R. Katoh, A. Furube, Y. Tamaki, M. Murai, K. Hara, S. Murata, H. Arakawa e M. Tachiya. Identification of Reactive Species in Photoexcited Nanocrystalline TiO₂ Films by Wide-Wavelength-Range (400–2500 nm) Transient Absorption Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 12, 3817–3823 (2004).
- [52] A. F. K. H. M. Murai, Y. Tamaki e R. Katoh. Reaction of holes in nanocrystalline TiO₂ films evaluated by highly sensitive transient absorption spectroscopy. *Catal. Today* **120**, 46, 214–219 (2017).
- [53] A. M. Peiró, C. Colombo, G. Doyle, J. Nelson, A. Mills e J. R. Durrant. Photochemical Reduction of Oxygen Adsorbed to Nanocrystalline TiO₂ Films: A Transient Absorption and Oxygen Scavenging Study of Different TiO₂ Preparations. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 46, 23255–23263 (2006).
- [54] B. Enright e D. Fitzmaurice. Spectroscopic Determination of Electron and Hole Effective Masses in a Nanocrystalline Semiconductor Film. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 3, 1027–1035 (1996).
- [55] P. Salvador, M. G. Hidalgo, A. Zaban e J. Bisquert. Illumination Intensity Dependence of the Photovoltage in Nanostructured TiO₂ Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 33, 15915–15926 (2005).
- [56] N. Kopidakis, E. A. Schiff, N.-G. Park, J. van de Lagemaat e A. J. Frank. Ambipolar Diffusion of Photocarriers in Electrolyte-Filled, Nanoporous TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B* **104**, 16, 3930–3936 (2000).
- [57] L. Dloczik, O. Ilerperuma, I. Lauermann, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, G. Redmond, N. J. Shaw e I. Uhlendorf. Dynamic Response of Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: Characterization by Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **101**, 49, 10281–10289 (1997).
- [58] W. L. C. M. S.-F. M. A. J. W. B. A. J. J. W. A. Y. L. F. M. T. I. D. S. Y. Li, J. K. Cooper. Defective TiO₂ with high photoconductive gain for efficient and stable planar heterojunction perovskite solar cells. *Nano Letters* **7**, 12446 (2016).
- [59] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami e H. J. Snaith. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites **338**, 6107, 643–647 (2012).
- [60] F. Brivio, J. M. Frost, J. M. Skelton, A. J. Jackson, O. J. Weber, M. T. Weller, A. R. Goñi, A. M. A. Leguy, P. R. F. Barnes e A. Walsh. Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic, tetragonal, and cubic phases of methylammonium lead iodide. *Phys. Rev. B* **92**, 144308 (2015).

- [61] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal e S. I. Seok. Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Letters* **13**, 4, 1764–1769 (2013).
- [62] F. Brivio, A. B. Walker e A. Walsh. Structural and electronic properties of hybrid perovskites for high-efficiency thin-film photovoltaics from first-principles. *APL Materials* **1**, 4, 042111 (2013).
- [63] B. Hanewinkel, A. Knorr, P. Thomas e S. Koch. Optical near-field response of semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. B* **55**, 13715–13725 (1997).
- [64] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza e H. J. Snaith. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber **342**, 6156, 341–344 (2013).
- [65] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, S. Mhaisalkar e T. C. Sum. Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic CH₃NH₃PbI₃ **342**, 6156, 344–347 (2013).
- [66] C. G. Bischak, C. L. Hetherington, H. Wu, S. Aloni, D. F. Ogletree, D. T. Limmer e N. S. Ginsberg. Origin of Reversible Photoinduced Phase Separation in Hybrid Perovskites. *Nano Letters* **17**, 2, 1028–1033 (2017).
- [67] E. Menéndez-Proupin, C. L. Beltrán Ríos e P. Wahnón. Nonhydrogenic exciton spectrum in perovskite CH₃NH₃PbI₃. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **9**, 10, 559–563.
- [68] M. Bonn, K. Miyata, E. Hendry e X.-Y. Zhu. Role of Dielectric Drag in Polaron Mobility in Lead Halide Perovskites. *ACS Energy Letters* **2**, 11, 2555–2562 (2017).
- [69] A. J. Neukirch, W. Nie, J.-C. Blancon, K. Appavoo, H. Tsai, M. Y. Sfeir, C. Katan, L. Pedesseau, J. Even, J. J. Crochet, G. Gupta, A. D. Mohite e S. Tretiak. Polaron Stabilization by Cooperative Lattice Distortion and Cation Rotations in Hybrid Perovskite Materials. *Nano Letters* **16**, 6, 3809–3816 (2016).
- [70] D. Emin. *Polarons* (Cambridge University Press, 2012). doi: 10.1017/CBO9781139023436.
- [71] G. E. G. M. C. A. M. J. P. L. T. H. L. M. P. A. S. H. J. Stranks, S. D. Eperon. Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber. *Science* **342**, 341 (2013).
- [72] H. Oga, A. Saeki, Y. Ogomi, S. Hayase e S. Seki. Improved Understanding of the Electronic and Energetic Landscapes of Perovskite Solar Cells: High Local Charge Carrier Mobility, Reduced Recombination, and Extremely Shallow Traps. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 39, 13818–13825 (2014).

- [73] Y. Bi, E. M. Hutter, Y. Fang, Q. Dong, J. Huang e T. J. Savenije. Charge Carrier Lifetimes Exceeding 15 s in Methylammonium Lead Iodide Single Crystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **7**, 5, 923–928 (2016).
- [74] S. Shrestha, G. J. Matt, A. Osvet, D. Niesner, R. Hock e C. J. Brabec. Assessing Temperature Dependence of Drift Mobility in Methylammonium Lead Iodide Perovskite Single Crystals. *The Journal of Physical Chemistry C* **122**, 11, 5935–5939 (2018).
- [75] K. Miyata, T. L. Atallah e X.-Y. Zhu. Lead halide perovskites: Crystal-liquid duality, phonon glass electron crystals, and large polaron formation **3**, 10 (2017).
- [76] E. Cockayne e B. P. Burton. Phonons and static dielectric constant in CaTiO_3 from first principles. *Phys. Rev. B* **62**, 3735–3743 (2000).
- [77] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari e R. M. Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 39, 395502 (2009). URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=39/a=395502>.
- [78] F. Zheng, H. Takenaka, F. Wang, N. Z. Koocher e A. M. Rappe. First-Principles Calculation of the Bulk Photovoltaic Effect in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 1, 31–37 (2015).
- [79] C. C. Stoumpos, C. D. Malliakas e M. G. Kanatzidis. Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties. *Inorganic Chemistry* **52**, 15, 9019–9038 (2013).
- [80] T. Baikie, Y. Fang, J. M. Kadro, M. Schreyer, F. Wei, S. G. Mhaisalkar, M. Graetzel e T. J. White. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ for solid-state sensitised solar cell applications. *J. Mater. Chem. A* **1** (2013).

Derivação de $D_{Q_{eq}}$ para a Densidade de Estados Exponencial das Armadilhas

Para este caso ao somar sobre todas energias é necessário a identificação

$$N_t \rightarrow g(E_t)dE_t \quad (\text{A.1})$$

$$f_t \rightarrow f(E_t) \quad (\text{A.2})$$

então substituindo em (2.6) e definindo $n_e = N_t f_t$ como a densidade de elétrons nas armadilhas

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_0 \nabla n - g(E_t)dE_t v_c \sigma_c n [1 - f(E_t)] + n_c g(E_t)dE_t v_c \sigma_c f(E_t) \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right) \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} f(E_t)g(E_t)dE_t = g(E_t)dE_t v_c \sigma_c n [1 - f(E_t)] - n_c g(E_t)dE_t v_c \sigma_c f(E_t) \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right) \quad (\text{A.4})$$

Todas energias contribuem na primeira equação

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_0 \nabla n - \lambda n \int g(E)[1 - f(E)]dE + \lambda n_c \int g(E)f(E) \exp\left(\frac{E}{kT}\right) dE \quad (\text{A.5})$$

onde $\lambda = v_c \sigma_c$.

Na segunda equação integra-se sobre todas as energias das armadilhas

$$n_e = \int f(E)g(E)dE \quad (\text{A.6})$$

e obtem-se

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = \lambda n \int g(E)[1 - f(E)]dE - \lambda n_c \int g(E)f(E) \exp\left(\frac{E}{kT}\right) dE \quad (\text{A.7})$$

somando as duas equações

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n_e}{\partial t} = D_0 \nabla n. \quad (\text{A.8})$$

No equilíbrio local tem-se

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = \frac{\partial n_e}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial t} \quad (\text{A.9})$$

A relação de n_e e n vem da hipótese de um potencial químico comum que determina as duas densidades.

$$n = n_c \exp\left(\frac{\mu_{eq}}{kT}\right) dE, n_e = \int \frac{g(E)dE}{\exp\left(\frac{E-\mu_{eq}}{kT}\right) + 1} \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\partial n_e}{\partial n} = \frac{\partial n_e}{\partial \mu_{eq}} \frac{\partial \mu_{eq}}{\partial n} \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{\partial n_e}{\partial \mu_{eq}} = \int g(E) \frac{\partial f(E)dE}{\partial \mu_{eq}} \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{\partial n_e}{\partial \mu_{eq}} = - \int g(E) \frac{\partial f(E)dE}{\partial E} \quad (\text{A.13})$$

onde foi usado, $\frac{\partial f}{\partial \mu_{eq}} = -\frac{\partial f}{\partial E}$. Com a suposição de $g(E)$ ser suave em $E \sim \mu_{eq}$ resulta, $\frac{\partial f}{\partial E} = -\delta(E - \mu_{eq})$, e então

$$\frac{\partial n_e}{\partial \mu_{eq}} = g(\mu_{eq}) \quad (\text{A.14})$$

usando ainda que

$$\frac{\partial n_c}{\partial \mu_{eq}} = n/kT \quad (\text{A.15})$$

obtém-se

$$\frac{\partial n_e}{\partial n} = \frac{g(\mu_{eq})/kT}{n} \quad (\text{A.16})$$

e a equação de difusão fica,

$$\left(1 + \frac{g(\mu_{eq})/kT}{n}\right) \frac{\partial n}{\partial t} = D_0 \nabla n, \quad (\text{A.17})$$

o que resulta no seguinte coeficiente de difusão para o caso de armadilhas sendo representadas por uma densidade de estados qualquer,

$$D_{Q_{eq}} = \frac{D_0}{1 + \frac{g(\mu_{eq})/kT}{n}}. \quad (\text{A.18})$$

Derivação de N_c

A representação dos estados da banda de condução como um único nível de energia envolve escrever o número de elétrons na banda de condução em um certo volume V (o volume de uma nanopartícula de TiO_2) e em equilíbrio térmico com um potencial químico μ de uma forma peculiar. Mais precisamente, escolhendo o zero de energia no fundo na banda de condução e supondo elétrons não-degenerados na banda de condução,

$$N_c e^{\mu/kT} = V \int_0^\infty g(\varepsilon) e^{(\mu-\varepsilon)/kT} d\varepsilon \quad (\text{B.1})$$

A expressão no lado esquerdo pode ser interpretada como o número de elétrons em equilíbrio em um nível N_c vezes degenerado de energia $\varepsilon = 0$, enquanto a integral do lado esquerdo é a densidade de elétrons n na banda de condução (n , dependente de μ).

Usando a densidade de estados de elétrons livres,

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}, \quad (\text{B.2})$$

obtemos:

$$N_c = 2V \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (\text{B.3})$$

Usando $m_e^* = 10m_e$ [54], $T = 300$ K e $V = 4,2 \times 10^{-18}$ cm^3 (nanopartícula com 10 nm de raio), obtemos

$$N_c = 3324. \quad (\text{B.4})$$

Estudo da Formação de *Polarons* na Perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

C.1 Características da Perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Recentemente, perovskitas de haleto organometálicas têm atraído interesse substancial nas áreas de pesquisa de materiais, bem como na química e na física. Isso é em grande parte devido a alta eficiência de células solares de estado sólido baseadas em perovskitas de haleto organometálicas, que alcançou uma eficiência de 19,0% em 2016 [58], vindo de uma de 10,9% em 2012 [59]. Perovskitas de haleto organometálicas são um material na forma $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X=\text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$) o que as tornam diferentes das perovskitas inorgânicas já bastante estudadas (CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 etc.), devido à presença do íon metil amônio CH_3NH_3^+ . Esse tipo de perovskita pode ser encontrado em diferentes fases dependendo da temperatura e do tipo de haleto X envolvido. Por exemplo, para o composto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ as fases se mostram ser, ortorrômbica $T < 165$ K, tetragonal entre 165 - 327 K e cúbica para $T > 327$ K, a Figura 6.1 ilustra essas três diferentes fases. Sua atividade eletrônica está altamente conectada com sua estrutura cristalina, por exemplo, o gap da banda para a forma $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, ($0 \leq x \leq 1$) pode ser gradualmente modificado a partir de 1.2 eV até 2.3 eV pela razão x do componente de ânions Br^- [61] como mostra a Figura 6.2. Similarmente, a absorção óptica para a mesma forma $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$, ($0 \leq x \leq 1$), pode ser ajustada para cobrir quase todo o espectro visível Figura 6.3. A perovskita de haleto organometálica pode exercer dois papéis na célula solar: o de material absorvedor de luz, bem como de transportador de elétrons fotoexcitados. Walsh e colaboradores mostraram [62] que a banda de condução para a forma $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ é formada pelos orbitais $\text{Pb } 6p^0$. Até o presente momento não se entende bem o motivo de seu alto desempenho na aplicação para células solares, mas algumas características podem ser a chave para isso, como por exemplo seu alto coeficiente de absorção, grande momento de dipolo intrínseco das moléculas CH_3NH_3^+ [63], o grande comprimento de difusão observado para fotoelétrons no transporte através da perovskita e um longo tempo de recombinação elétron-buraco também observado no transporte [64, 65]. Uma série de trabalhos recentes tem apontado para a formação de polarons como uma possível explicação para essas

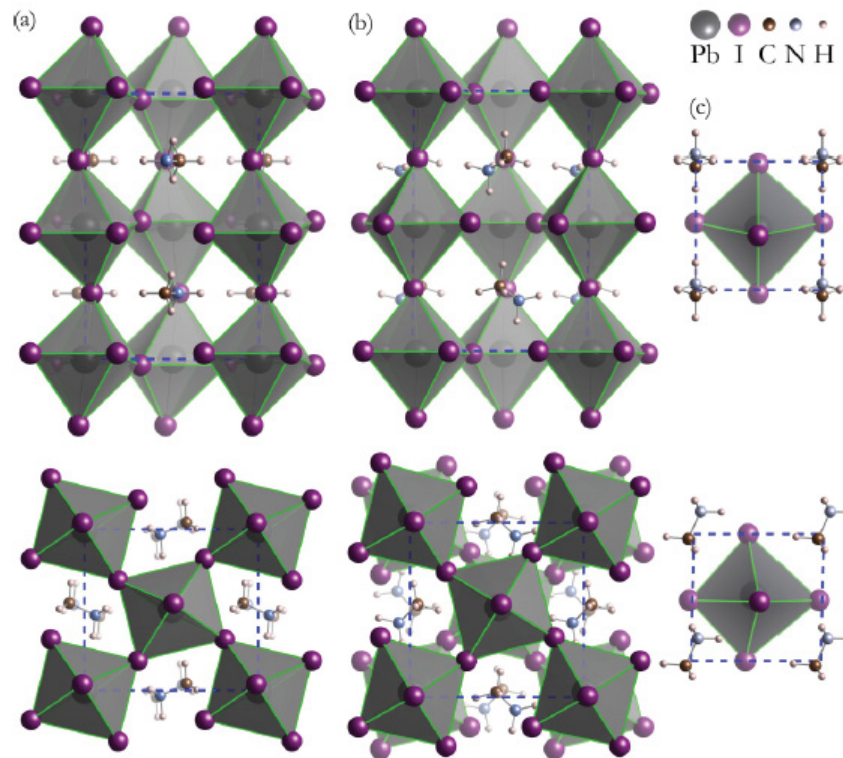


Figura C.1: Três fases para a perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. a) ortorrômbica, b) tetragonal, c) cúbica. Figura retirada da referência [60].

características [66-69] A formação do *polaron* serviria como uma blindagem para elétrons e buracos, dificultando sua recombinação. Nas próximas sessões faremos um estudo com a tentativa de entender a formação de *polarons* para a perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

C.2 Formação Clássica de um *Polaron*

Com o objetivo de entender como as características obtidas em estudos anteriores envolvendo as perovskitas de haleto organometálicas apontam para a formação de *polarons*,

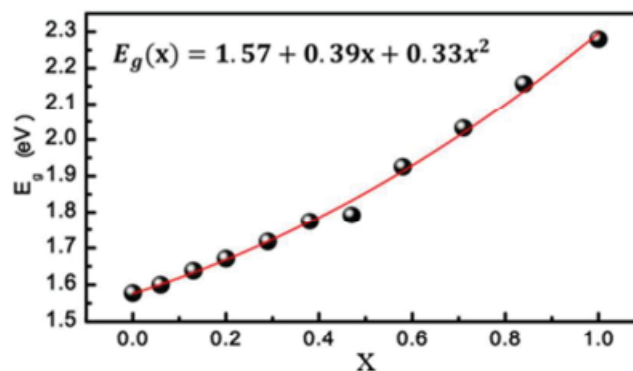


Figura C.2: Gap para a perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ em função da razão x do componente de ânions Br^- . Figura retirada da referência [61].

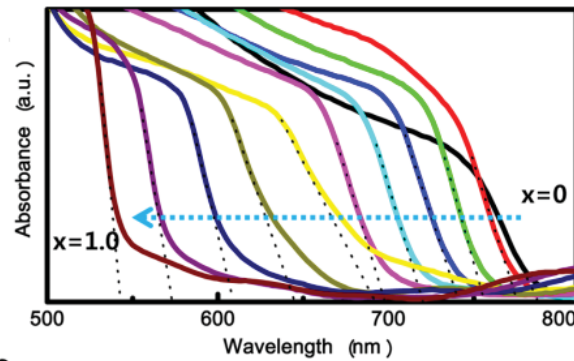


Figura C.3: Espéctro de absorção UV-vis para a perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ em função da razão x do componente de ânions Br^- . Figura retirada da referência [61].

faremos uma breve revisão da formação clássica de um *polaron* [70]. Considerando um excesso de carga rodeado por cátions e ânions em um sólido deformável como mostra a Figura 6.4, esse excesso de carga desloca esses ions a sua volta, o que resulta em um potencial para o excesso de carga. Esse potencial pode ser capaz de tornar essa carga ligada caso a energia de ligação seja maior do que a energia característica de fonon dos

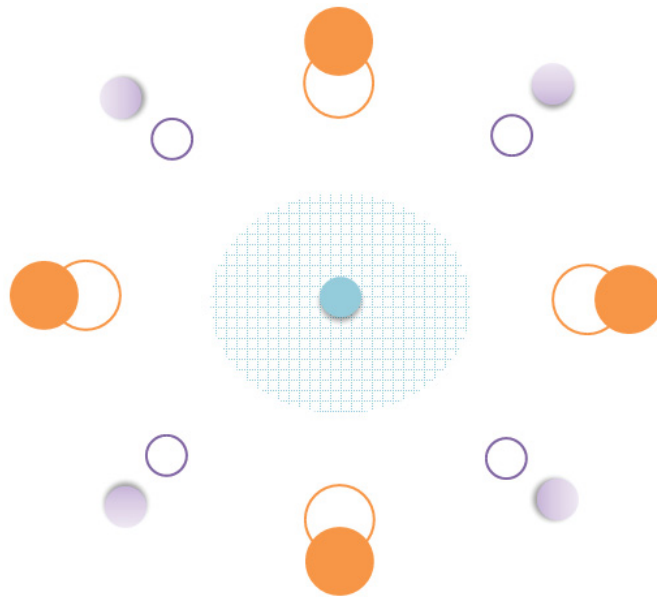


Figura C.4: Excesso de carga (em azul no centro) desloca os íons a sua volta de suas posições de equilíbrio (em laranja e roxo).

íons, isso se identifica como um auto-aprisionamento, e a carga não pode escapar sem um movimento significativo dos íons que rodeiam-a. O conjunto carga auto-aprisionada e deslocamento dos íons é definido como um polaron. O potencial de auto-aprisionamento depende da autofunção da carga aprisionada, e o estado de aprisionamento depende das características de interação entre a carga e o meio em sua volta. Um parâmetro importante

na descrição de um polaron é a constante de acoplamento de Frohlich dada por

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \sqrt{\frac{m^*}{2\hbar\omega}} \quad (\text{C.1})$$

onde e é a carga eletrônica, \hbar a constante de Planck, m^* a massa efetiva, ω a frequência de vibração de fonons, ϵ_∞ é a constante dielétrica devido a contribuições eletrônicas, e ϵ_s a constante dielétrica estática devido a contribuições de outras naturezas como atômicas, iônicas e dipolares. A constante α permite distinguir se o acoplamento é forte suficiente ($\alpha > 1$) para produzir auto-aprisionamento.

Polarons são caracterizados em dois tipos de acordo com suas propriedades de transporte, *Large Polarons* e *Small Polarons*.

i) *Large polarons*, possuem seu tamanho na escala de algumas células unitárias do sólido, e seu transporte é coerente, ou seja seu comprimento de coerência é maior do que o parâmetro de rede. Sua massa relativamente grande conduz a um fraco espalhamento por fonons. O grande valor da massa é compensado pelo fraco espalhamento por fonons de modo a produzir uma mobilidade tipicamente da ordem de $1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ [70], diminuindo com o aumento da temperatura, devido ao aumento da densidade de fonons.

ii) *Small polarons*, são confinados em uma célula do sólido e seu transporte é incoerente, sendo basicamente dado por hopping entre sítios adjacentes devido ao espalhamento por fonons. A mobilidade de um *small polaron* é geralmente baixa tipicamente $< 1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ [70], aumentando com aumento da temperatura, devido ao aumento da densidade de fonons.

C.3 Características da Perovskita que Apontam para a Formação de *Large Polarons*

Na seção anterior tratamos da formação de um *polaron* clássico o qual pode ser descrito como *large polaron* ou *small polaron*, agora listamos alguns resultados obtidos em trabalhos anteriores que identificam o *large polaron* como o tipo de *polaron* envolvido na perovskita de haleto organometálica.

i) Um grande comprimento de difusão de elétrons e buracos tem sido reportado para a perovskita de haleto organometálica [71]. A grande massa efetiva de um *large polaron* reduz o espalhamento por fonons, o que pode explicar esse tamanho de comprimento de difusão.

ii) Savenije e outros [72], obtiveram um longo tempo de vida para os elétrons, o que está ligado com uma taxa de recombinação de segunda ordem variando entre $\gamma = 10^{-9} - 10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Esses valores são tipicamente cinco ordens de grandeza menores do que aquele previsto pelo modelo de Langevin [73]. Isso pode ser explicado devido ao fato de no transporte o elétron e o buraco serem blindados pelo meio a sua volta o que dificulta a recombinação, essa blindagem junto com a respectiva carga, se comportaria como um *large polaron*.

iii) O valor de mobilidade obtido está na ordem de $60\text{-}100\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [73], o que é típico de *large polarons* a mobilidade superior à $1\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

iv) Shrestha e outros, mostraram que a mobilidade diminui com o aumento da temperatura como pode ser visto na Figura 6.5, o que é uma característica de *large polaron*.

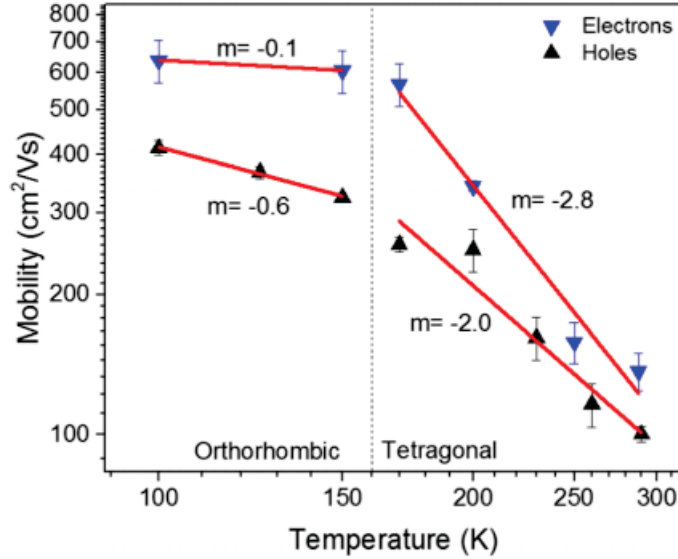


Figura C.5: Dependência da mobilidade para elétrons e buracos com a temperatura para a perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Figura tirada da referência [74].

Pensando na formação clássica de um *polaron*, pode-se ver que esses resultados apontam para a formação de um *large polaron* na perovskita. Entretanto sabe-se que a perovskita de haleto organometálica não é unicamente um sólido cristalino, e sim uma composição de um sólido e uma molécula, e pertence à classe de materiais nomeados de “*Phonon Glass Electron Crystal*” (PGEC) [75]. Nesse aspecto, estudos tem sido feitos considerando uma carga reorientando as moléculas de CH_3NH_3^+ na rede da perovskita devido ao seu campo elétrico como mostra a Figura 6.6. Essa interação das moléculas de CH_3NH_3^+ com o campo elétrico devido à carga possui um alcance e se identifica como a formação de um Large Polaron.

C.4 Cálculo da Constante Dielétrica

Como vimos anteriormente um parametro importante no estudo dos polarons é a constante de Frohlich α , a qual envolve as constantes dielétricas devido às contribuições eletrônicas e iônicas (fônons). Nesta seção iremos calcular essas grandezas por meio de cálculos de estrutura eletrônica ab-initio baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) com base de ondas planas, seguindo basicamente o estudo feito por [76] onde se calcula a constante dielétrica para outro tipo de perovskita. Por definição, o tensor permissividade dielétrica relativa de um material $\epsilon_{\alpha\beta}$ é relacionado à sua susceptibilidade dielétrica

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial P_\alpha}{\partial E_\beta} \quad (\text{C.2})$$

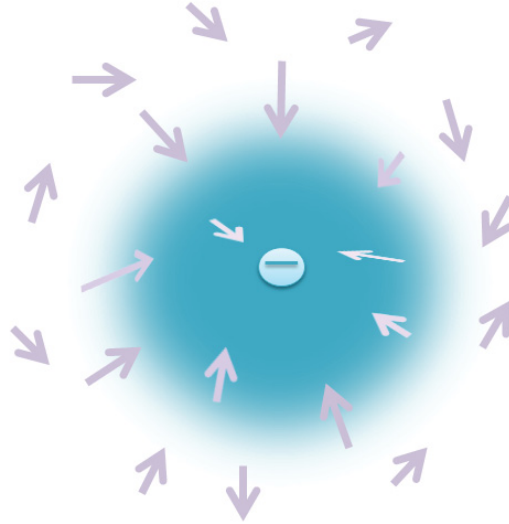


Figura C.6: Elétron ao centro reorienta as moléculas de CH_3NH_3^+ (setas cinzas) devido ao seu campo.

por meio de

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \chi_{\alpha\beta} \quad (\text{C.3})$$

onde \vec{P} é a polarização, \vec{E} é o campo elétrico aplicado e $\delta_{\alpha\beta}$ é o delta de Kronecker. Entretanto como condições de contorno periódicas não permitem um campo macroscópico finito, não é possível calcular o tensor dielétrico de um material dessa forma por meio de cálculos de DFT. Porém existe uma expressão alternativa para ϵ em termos de quantidades que podem ser computadas sob condições de contorno a campo zero, dada por,

$$\epsilon_{\alpha\beta} = (\epsilon_\infty)_{\alpha\beta} + \sum_{\omega_\mu^2 \neq 0} \frac{\bar{Z}_{\mu\alpha} \bar{Z}_{\mu\beta}}{V \epsilon_0 m_0 \omega_\mu^2} \quad (\text{C.4})$$

onde ϵ_∞ é o tensor dielétrico devido a contribuições eletrônicas, μ é o índice dos modos de vibrações ω_μ dos fonons (no ponto Γ) do sistema, $\bar{Z}_{\mu\alpha}$ são as cargas efetivas relativas a μ na direção α , V é o volume por célula unitária, e ϵ_0 a permissividade dielétrica no vácuo. Para um dado modo de vibração μ a carga efetiva relativa a esse modo é dada por,

$$(\bar{Z}_\mu)_\alpha = \sum_{i\gamma} Z_{i\alpha\gamma} \left(\frac{m_0}{m_i} \right)^{1/2} (a_\mu)_{i\gamma} \quad (\text{C.5})$$

onde Z_i é o tensor carga efetiva de Born para o íon i , m_i sua massa, $(a_\mu)_{i\gamma}$ a componente do autovetor da matriz dinâmica normalizada para o modo de vibração μ envolvendo o íon i na direção γ e m_0 uma massa arbitrária que se cancela com o denominador na Eq. (6.5). Por fim as componentes do tensor carga efetiva de Born para um dado íon i são definidas como,

$$Z_{i\alpha\gamma} = V \frac{\partial P_\alpha}{\partial u_{i\gamma}} \quad (\text{C.6})$$

onde \vec{P} é a polarização do sistema e $u_{i\gamma}$ a coordenada do ion i na direção γ .

Calculamos $\epsilon_{\alpha\beta}$ usando a Eq. (6.4) por meio de cálculos de DFT com uma base de ondas planas, os quais estão divididos basicamente em três etapas: i) obtenção da estrutura de equilíbrio; ii) cálculo de estrutura eletrônica autoconsistente; iii) obtenção dos modos de vibrações dos fonons;

O software Quantum Espresso para cálculos ab-initio baseados na Teoria do Funcional da Densidade com base de ondas planas foi utilizado, com aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) e pseudopotenciais de norma conservada, para a obtenção da estrutura de equilíbrio e cálculos de estrutura eletrônica [77]. Uma energia de corte de 50 Ry para as ondas planas foi suficiente para a convergência da energia total. O critério de tolerância das forças foi de 10^{-8} eV/Å. Um cálculo de autoconsistencia com uma grade de $6 \times 6 \times 4$ pontos k foi realizado para encontrar a densidade de carga convergida. Escolhemos para o cálculo da constante dielétrica uma estrutura na fase tetragonal (48 átomos) da perovskita com as moléculas CH_3NH_3^+ alinhadas ao eixo z formando uma polarização como mostra a Figura 6.7. Os valores dos parâmetros de rede obtidos para a estrutura de equilíbrio,

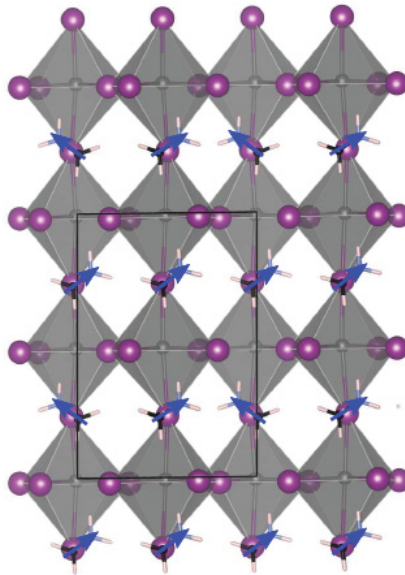


Figura C.7: Perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{PbI}_3$ na fase tetragonal com as moléculas CH_3NH_3^+ alinhadas ao eixo z. Figura retirada da referência [78].

bem como valores experimentais estão na Tabela 6.1.

parametros	calculado	experimental
a (Å)	8.69	8.85
b (Å)	8.64	8.85
c (Å)	12.30	12.44 - 12.66

Tabela C.1: Valores para os parâmetros de rede calculados, junto com valores experimentais [79,80].

Os valores obtidos estão em bom acordo com valores experimentais considerando que cálculos por DFT são feitos à temperatura zero.

Usando os resultados dos cálculos de autoconsistência, calculamos os modos de vibrações dos fônons (144 no total), bem como as cargas $(\bar{Z}_\mu)_\alpha$ e o tensor $(\epsilon_\infty)_{\alpha\beta}$ com o pacote para fônons do Quantum Espresso ¹. Com esses resultados calculamos o tensor permissividade dielétrica, e a constante dielétrica para a perovskita. Colocamos os resultados obtidos na Tabela 6.2.

	contribuição eletrônica	contribuição por fonons
ϵ_{xx}	5.46	12.92
ϵ_{yy}	5.44	14.16
ϵ_{zz}	5.69	19.29

Tabela C.2: Contribuições eletrônicas e devido a fonons para o tensor permissividade dielétrica.

A constante dielétrica é calculada pela média do traço do tensor permissividade dielétrica $(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})/3$ e obtivemos $\epsilon = 21.0$.

A constante dielétrica é extremamente dependente do regime de frequência em que está sendo calculada e também da fase. Em nosso caso a frequência está na ordem de THz, e não se encontrou na literatura valores experimentais ou calculados para fase tetragonal nessa frequência.

C.5 Cálculo do Potencial Efetivo

Como vimos na seção anterior acredita-se que um excesso de carga que pode ser um elétron ou um buraco tende a girar as moléculas CH_3NH_3^+ formando um *large polaron*, isso ocorre devido a interação das moléculas com o campo desse excesso de carga dentro da perovskita. Usando cálculos de estrutura eletrônica ab-initio e simulações de Monte Carlo tentamos descrever essa interação de modo a obter o potencial efetivo do sistema formando o *large polaron*. Nossos cálculos partem da ideia de uma carga como por exemplo o elétron modificando o meio a sua volta, que no caso da perovskita de haleto organometálica se constitui de íons e moléculas, essa interação resultará em um potencial de auto-aprisionamento que será o potencial do *large polaron*. Buscamos isso com um procedimento iterativo com alguns passos partindo de um potencial inicial, que são os seguintes:

i) construção de um potencial inicial.

-Utiliza-se uma densidade de carga gaussiana para obter o potencial inicial do processo de iteração. Tal distribuição resulta em um potencial da forma

$$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q}{r} \text{erf} \left(\frac{r}{\sqrt{2}\sigma} \right). \quad (\text{C.7})$$

ii) adiciona-se esse potencial em um hamiltoniano Tight Biding (TB).

¹Mais informações técnicas podem ser obtidas em <https://www.quantum-espresso.org/resources/users-manual>

- O modelo TB inclui energia dos sítios, hopping e acoplamento spin-órbita (SOC).
 - Esse hamiltoniano pode reproduzir muito bem a estrutura de banda do DFT próximo ao gap.

iii) **Resolve-se esse hamiltoniano TB para obter as funções de onda para a banda de condução.**

- O solver ARPACK (P-ARPACK) para diagonalização de matrizes é usado para diagonalizar a matriz do hamiltoniano TB.

- O solver pode diagonalizar uma matrix de tamanho $1M \times 1M$ dentro de 1000 horas computacionais.

iv) **Constroi-se uma distribuição de carga a partir das funções de onda e resolve-se o potencial via um Poisson solver.**

v) **Calcula-se o Campo \vec{E} por meio do gradiente do potencial obtido no passo iv).**

vi) **Realiza-se simulações de Monte Carlo para obter orientação das moléculas de CH_3NH_3^+ sob este Campo.**

- Avalia a soma de Eward da interação dipolo-dipolo blindada sob esse campo \vec{E} .

vii) **Computa-se o potencial gerado pelas moléculas de CH_3NH_3^+ na simulação de Monte Carlo e adiciona-se esse potencial no potencial para o TB (passo ii)).**

Tendo em vista que a extensão de um *large polaron* é de alguns comprimentos de rede, nossos cálculos são feitos em uma supercélula de perovskita composta por $10 \times 10 \times 10$ células unitárias na fase cúbica composta somente dos átomos Pb, os quais são de relevância para o modelo TB. Incluímos uma malha interna de $20 \times 20 \times 20$ pontos na qual mapeamos o potencial iterado. A Figura 6.8 mostra o resultado para o potencial após duas iterações.

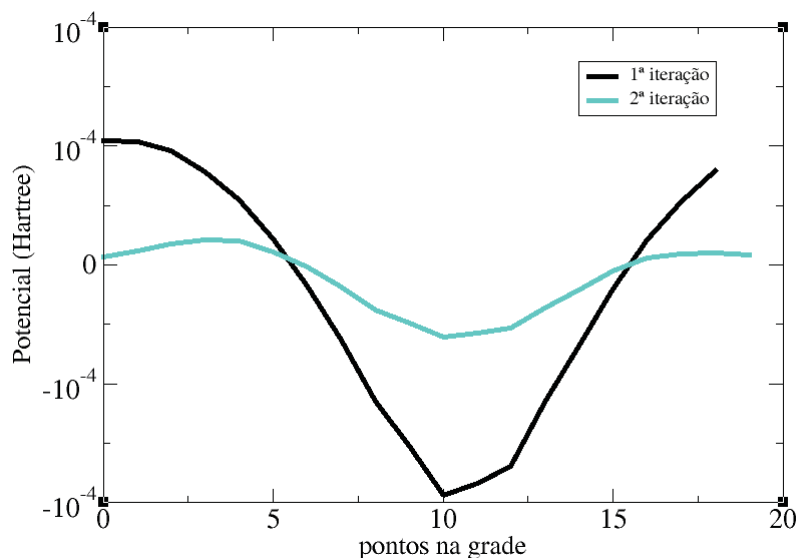


Figura C.8: Potencial iterado duas vezes seguindo os passos i) - vii). Pode-se ver que esse potencial já se torna “fraco” para apenas duas iterações e é quase que totalmente “flat” para a terceira (não mostrada).

Após duas iterações podemos ver que o potencial não se mantém como um potencial

de ligação tornando-se quase que totalmente “flat” na terceira iteração’ (não mostrada). A orientação das moléculas de CH_3NH_3^+ , parece responder fracamente com respeito ao campo obtido do pelo gradiente do potencial efetivo iterado. Mostramos na Figura 6.9 a orientação das moléculas após duas iterações. O que observamos nesta Figura é que não

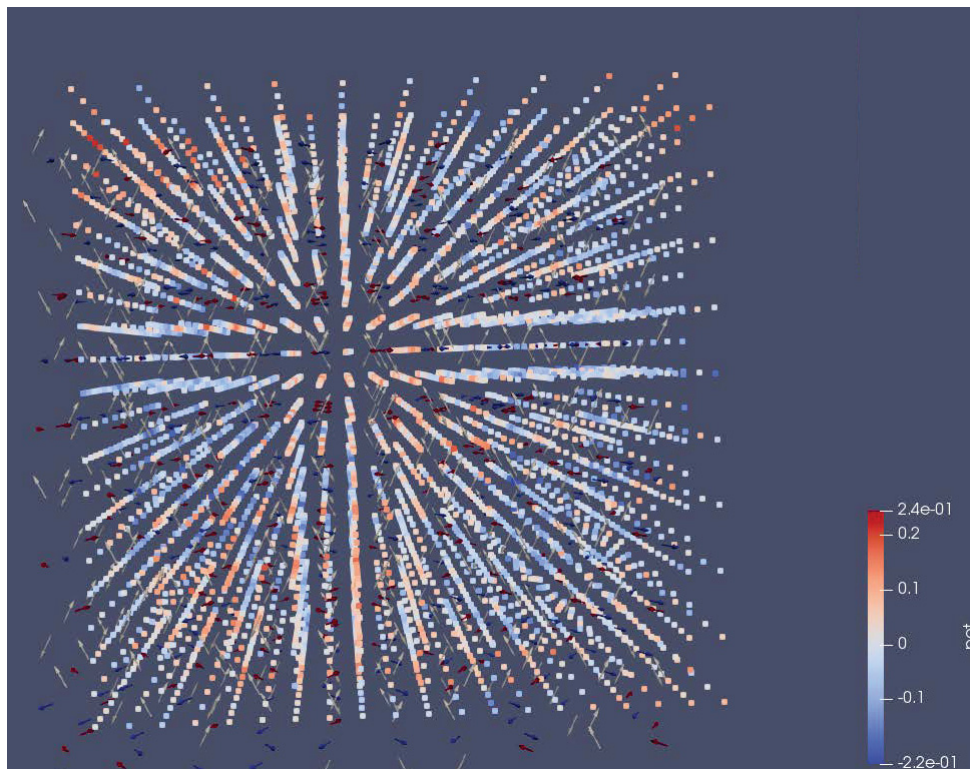


Figura C.9: Orientação das moléculas CH_3NH_3^+ no campo resultante calculado pelo gradiente do potencial efetivo iterado.

acontece o alinhamento das moléculas devido ao potencial efetivo iterado, o que é suposto ocorrer pensando na formação de um polaron. Um dos motivos para isso ocorrer pode ser o fato de não considerarmos também os deslocamentos de equilíbrio dos átomos Pb.