

Francisco Wellery Nunes Silva

**Transporte Eletrônico em Semicondutores Porosos
Baseado na Equação de Schrödinger Dependente
do Tempo**

Fortaleza

16 de fevereiro de 2012

Francisco Wellery Nunes Silva

**Transporte Eletrônico em Semicondutores Porosos
Baseado na Equação de Schrödinger Dependente
do Tempo**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso
de Pós-Graduação em Física, da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Física

Orientador:

Jeanlex Soares de Souza

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARA - DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Fortaleza

16 de fevereiro de 2012

Francisco Wellery Nunes Silva

Transporte Eletrônico em Semicondutores Porosos Baseado na Equação de Schrödinger Dependente do Tempo

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física

Aprovada em 16 de fevereiro de 2012

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jeanlex Soares de Sousa (Orientador)
Universidade de Federal do Ceará

Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros
Universidade de Federal do Ceará

Prof. Dr. Andrey Chaves
Universidade de Federal do Ceará

Prof. Dr. Teldo Anderson da Silva Pereira
Universidade Federal do Mato Grosso

**“I’m The Worst at
What I do Best and
For This Gift I Fell
Blessed” ...**
Kurt Cobain

Agradecimentos

Pesquisa desenvolvida com o apoio do Centro Nacional de Supercomputação (CESUP), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

“Em tudo dai graças, porque esta é a vontade de Deus em Cristo Jesus para convosco.” 1 Ts 5:18.

Aos meus pais.

Ao professor Jeanlex Soares de Sousa, por todo o apoio, pois mesmo quando não me conhecia acreditou no meu trabalho, e me prestou valiosa orientação e apoio.

Ao professor Alexandre Araújo Costa, pelo apoio e incentivo em momento crucial para minha carreira.

Ao professor Josué Mendes Filho, por sua dedicação a este departamento, que seja exemplo aqueles que o conheceram.

Ao professor Antônio Gomes de Souza Filho, por todo apoio prestado a mim como coordenador do curso de pós-graduação em Física da UFC.

À minha amiga Aldilene Saraiva Souza por todo o companheirismo, apoio e inesgotáveis incentivos.

Ao professor Andrey Chaves, por todas as discussões ao longo do desenvolvimento desta dissertação.

Ao professor Gil de Aquino Farias, por todo o suporte e apoio.

Ao professor Eduardo Bedê Barros, pelas ótimas discussões na disciplina de Teoria dos Sólidos I e pela colaboração que ficou.

Ao professor Raimundo Nogueira da Costa Filho por sua dedicação ao magistério, e por sua dedicação na disciplina de mecânica quântica II

Ao amigo Marcelo da Silva Pires, por ter sempre apoiado este trabalho e pela colaboração que tem sido desenvolvida.

Ao amigo Francisco Flôrencio Batista Júnior, com a ajuda nas figuras.

Aos colegas de LSB (Laboratório de Sistemas de Baixa Dimensionalidade) que viveram comigo ao longo destes três semestres de trabalho, Diêgo, Heitor, “Pastor” Neto, Jorge Luiz, Davi, Enedilton e todos os outros que não foram citados aqui.

Aos amigos Rafael e Wanessa, pelos momentos de descontração e agradáveis durante todo esse período.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro a este trabalho.

“Nem só de pão viverá o homem, mas de toda palavra que sai da boca de Deus.” T 4:4.

Resumo

Neste trabalho, propomos um uma pesquisa teórica onde estudamos as propriedades de um pulso eletrônico em uma camada de silício poroso, injetado sob uma certa voltagem externa V . Desta forma, podemos definir fundamentalmente a forma das curvas $T \times V$ e $R \times V$, onde T é o coeficiente de transmissão e R é o coeficiente de reflexão do pacote de onda através da região porosa. Aliado a estes dados, podemos fazer um cálculo simples e obter informações a respeito da corrente elétrica que atravessa o material, utilizando o modelo $I = \frac{Q}{t}$, onde definimos o tempo como o intervalo necessário para que o pulso seja consumido completamente, como proposto por Lebedev e colaboradores (1998). Utilizando a definição para mobilidade de portadores de carga, obtivemos informações sobre a mesma, pois este trabalho foca-se principalmente no estudo do transporte eletrônico neste tipo de material poroso, que apesar de um estudo intenso em silício poroso desde o início da década de noventa, as propriedades de transporte ainda permanecem um pouco inexploradas. O principal incentivo para que estudemos este material é devido à grande possibilidade da criação de dispositivos em opto-eletrônica tais como LEDs (*Light Emitter Diode*). Ao longo do desenvolvimento, empregamos técnicas já bem conhecidas para a modelagem de semicondutores, como a teoria da massa efetiva, por exemplo, associadas a técnicas de modelagem computacional, como o emprego de condições periódicas de contorno e condições de contorno absorvente. Por se tratar de um sistema quântico, tudo parte da solução da equação de Schrödinger dependente do tempo, e para executar esta tarefa fizemos uso de um método numérico conhecido como *Split-Operator*. Assim obtemos as soluções para a equação. Inicialmente, os cálculos realizados neste trabalho foram baseados em uma massa efetiva isotrópica, a fim de otimizar os parâmetros de cálculo, e só em seguida foram feitos cálculos baseando-se em massa efetiva anisotrópica para os diversos vales do silício poroso. Tudo isto nos leva a crer que este trabalho possui uma grande importância no que diz respeito à contribuição para o entendimento do transporte eletrônico em sistemas baseados em silício poroso, de forma a manter por mais algum tempo a aplicação deste tipo de material que foi tão revolucionário no século XX.

Palavras Chave: Semicondutores, Silício Poroso, Massa Efetiva, Split-Operator.

Abstract

We propose in this work a theoretical study, of the properties of a electronic pulse, injected under a external bias, on a porous silicon layer, so that we could define fundamentally the shape of $T \times V$ and $R \times V$ curves, where T is the transmission coefficient and R is the reflection coefficient of the wave packet, trough the porous region. With this, we could make a simple calculation and obtain information about the electrical current in this material, using the very simple model $I = \frac{Q}{t}$, where we defined the time of transmission, as the time interval necessary for the electronic pulse to be consumed completely. This kind of approach is already known in the literature, propose by Lebedev and co-workers (1998). Using the definition of charge carrier mobility, we obtained information about it, since the principal aim of this work is the electronic transport in this kind of material, that despite a strong research on porous silicon, since the beginning of the nineties, the transport properties still remains a relatively unexplored area. The major incentive for this study is due to the strong possibility of application of this material in new optoelectronic devices such as LEDs. Along the development of this dissertation, we applied well known techniques for the computational modelling such as effective mass theory, for example, associated with methods like the periodic boundary conditions, and the absorbing boundary conditions. Treating of a quantum system, we begin all the work solving the time dependent Schrödinger equation. To do this task, we have used the numerical method known as *Split-Operator*, in order to obtain the solutions for this equation. Initially, the calculations in this dissertation where based in an isotropic effective mass, in order to optimise the calculation parameters. After this, we made calculations using an anisotropic effective mass for the different valleys of silicon. All these things leads us to believe that this work have a great importance regarding the contribution to the understanding of transport in electronic systems based on porous silicon, to maintain for some time the applications of this kind of material that was so revolutionary in the twentieth.

Keywords: Semiconductors, Porous Silicon, Effective Mass, Split-Operator.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1 INTRODUÇÃO	p. 13
1.1 Onde Aplicar o Silício Poroso ?	p. 17
1.2 Estrutura da Dissertação	p. 19
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	p. 20
2.1 O Modelo	p. 20
2.2 A Aproximação da Massa Efetiva	p. 22
2.2.1 Estados Desocupados na Banda de Valência	p. 25
2.2.2 A Equação Tensorial da Massa Efetiva	p. 26
2.3 O Método <i>Split-Operator</i> Para Evolução Temporal	p. 28
2.3.1 Operando sobre a Função de Onda	p. 30
2.3.2 Evolução em Tempo Real	p. 32
2.4 Condições de Contorno Absorventes	p. 32
2.5 Condições de Contorno Periódicas	p. 34
2.5.1 Condições de Contorno Periódicas Associadas a uma Transformada de Fourier	p. 36
2.6 Mobilidade Eletrônica	p. 39
2.6.1 Perspectiva Experimental	p. 40
3 A EVOLUÇÃO TEMPORAL	p. 42

3.1	Comportamento Geral de P, T, e R	p. 42
3.2	Efeito de Tamanho e Porosidade	p. 45
3.3	Corrente Elétrica e Mobilidade com $L_x = 800 \text{ \AA}$	p. 48
3.3.1	Transmissão	p. 48
3.3.2	Correlação com o resultados experimentais	p. 48
3.3.3	Corrente elétrica	p. 50
3.4	Mobilidade	p. 51
3.5	Influencia da FFT Sobre o Coeficiente de Transmissão.	p. 52
3.6	Evolução à baixas voltagens.	p. 53
3.7	Comparação Entre Resultados Teóricos e Experimentais	p. 56
3.8	Evolução do Pacote	p. 60
4	SISTEMAS ANISOTRÓPICOS	p. 63
4.1	Transmissão	p. 64
4.2	Tempo de Transmissão e Corrente Elétrica	p. 64
4.3	Erro Numérico	p. 65
	Conclusões e Perspectivas	p. 71
	Referências	p. 74

Lista de Figuras

- 1.1 Ilustração das diferentes dimensões em relação a escala nanométrica [1]. . . . p. 13
- 1.2 Evolução da lei de Moore e o número de transistores por cada circuito integrado lançado nas últimas quatro décadas [5]. p. 15
- 1.3 Micrografia eletrônica de varredura, da seção transversal de uma amostra de silício poroso, Pavesi *et al* (1996) p. 16
- 1.4 Multicamada de silício poroso, obtida via microscopia eletrônica. p. 16
- 1.5 Camadas porosas reais vistas através de microscopia eletrônica.[11] p. 17
- 2.1 Esquema empregado neste trabalho, mostrando a evolução temporal de um pacote de onda cuja largura é 2σ , em direção ao meio poroso. p. 21
- 2.2 Camada porosa simulada em ambiente computacional. p. 21
- 2.3 Representação de um elétron na banda de valência, no espaço recíproco. Em (a), temos ausência de potencial elétrico, e em (b) e (c), temos potencial elétrico aplicado em duas situações distintas [19]. p. 24
- 2.4 Representação gráfica para a solução da equação de Schrödinger unidimensional, sendo solucionada, através do método de Fourier, com condições de contorno absorventes, sendo associadas as suas extremidades em um dado intervalo de tempo. p. 34
- 2.5 Representação gráfica da solução da equação de Schrödinger unidimensional, em diferentes instantes, sendo solucionada, através do método de Fourier, com condições de contorno periódicas, sendo associadas as suas extremidades em um dado intervalo de tempo. p. 36
- 2.6 Esquema para estudo de sistemas submetidos a voltagens externas, modelo experimental para a medição da mobilidade de portadores de carga, segundo as definições anteriores [38]. p. 40

3.1	Normalização dos coeficientes de transmissão, reflexão e probabilidade, em relação à evolução temporal.	p. 44
3.2	Coeficiente de transmissão como função da voltagem, variando com a porosidade relacionada a camada mantendo-se o comprimento na direção y e L_y constante.	p. 45
3.3	Coeficiente de transmissão como função da voltagem, variando o valor da direção y e L_y para diferentes valores de porosidade.	p. 46
3.4	Corrente elétrica em função da voltagem externa, com o valor na dimensão de propagação variando em cada gráfico.	p. 47
3.5	Transmissão variando como função da voltagem a porosidade mantendo-se um valor de L_y constante.	p. 49
3.6	Transmissão como função da voltagem variando o comprimento L_y para diversas porosidades mantidas fixas.	p. 50
3.7	Tempo de transmissão contra a voltagem aplicada. Podemos observar um comportamento aproximadamente linear, como no resultado de Lebedev <i>et al</i> [43] o que mostra uma boa concordância entre os cálculos e os experimentos.	p. 51
3.8	Corrente elétrica como função da voltagem (a) mantendo-se uma porosidade fixa variando o valor de L_y em (b) mantendo o valor de L_y fixo fazendo-se variar a porosidade	p. 52
3.9	Mobilidade eletrônica para uma camada de SP, com dimensões $L_x = 800 \text{ \AA}$ e $L_y = 200 \text{ \AA}$ para um conjunto de diversas porosidades	p. 53
3.10	Coeficiente de transmissão variando de acordo com o valor de L_x , mantendo-se L_y fixo. Aqui podemos observar que a FFT não afeta de forma significativa o coeficiente de transmissão. Logo o valor de L_x não influenciará significativamente no resultado final.	p. 54
3.11	Coeficiente de transmissão variando de acordo com a porosidade de para uma configuração de camada onde $L_x = 800 \text{ \AA}$ e $L_y = 200 \text{ \AA}$ para um intervalo de voltagem entre 0 e 1.	p. 55
3.12	Tempo de transmissão variando de acordo com a porosidade de para uma configuração de camada onde $L_x = 800 \text{ \AA}$ e $L_y = 200 \text{ \AA}$ para um intervalo de voltagem entre 0 e 1.	p. 56

3.13	Corrente elétrica variando de acordo com a porosidade de para uma configuração de camada onde $L_x = 800 \text{ \AA}$ e $L_y = 200 \text{ \AA}$ para um intervalo de voltagem entre 0 e 1.	p. 57
3.14	Corrente elétrica medida experimentalmente na referencia [47].	p. 58
3.15	Corrente elétrica segundo a previsão teórica adotada neste trabalho, em uma escala semi-logarítmica, em um mesmo intervalo de voltagem do resultado mostrado na Figura 3.14.	p. 58
3.16	Inverso do tempo de transmissão medido, segundo a referencia [33]	p. 59
3.17	Inverso do tempo de transmissão teórico, para os elétrons.	p. 60
3.18	Evolução temporal de $ \Psi(\vec{r}, t) ^2$ viajando pela região porosa, $p=0,1$. Aqui o valor para a barreira do poro é de 1 eV, $L_x = 20 \text{ nm}$, $L_y = 50 \text{ nm}$, $L_s = 30 \text{ nm}$ e $V=0,5$	p. 61
3.19	Evolução temporal de $ \Psi(\vec{r}, t) ^2$ viajando pela região porosa, de $p=0,2$ aqui o valor para a barreira do poro é de 1 eV, $L_x = 200 \text{ \AA}$, $L_y = 500 \text{ \AA}$, $L_s = 300 \text{ \AA}$ e $V=0,5$	p. 62
4.1	Elipsoides com energia constante, para os elétrons no silício.[40]	p. 63
4.2	Coefficiente de Transmissão para os três vales do silício.	p. 65
4.3	Tempo inverso de transmissão do pulso.	p. 66
4.4	Corrente elétrica, para as diferentes curvaturas da banda de condução do silício, mostrando um regime aproximadamente ôhmico ao longo da curva.	p. 67
4.5	Curva contendo a barra de erros para o coeficiente de transmissão calculado com massa anisotrópica, e média feita sobre um conjunto de $n=10$ rodadas.	p. 68
4.6	Corrente elétrica acompanhada da barra de erros, mostrando mais uma vez a barra de erros bem discreta, em relação ao objeto de medida.	p. 68
4.7	Curva log-log para o tempo de transmissão acima, e abaixo temos o gráfico de $t_T \times V$, para o mesmo conjunto já citado.	p. 69

Lista de Tabelas

4.1	Valores das massas efetivas nos respectivos veles do silício.	p. 63
-----	---	-------

1 INTRODUÇÃO

Com o surgimento da mecânica quântica no final do século XIX e início do século XX, tivemos acesso a um mundo até então desconhecido, o mundo das estruturas invisíveis. Foi então que muitos cientistas propuseram seus modelos atômicos, para o que nem mesmo se conseguia enxergar. Com isto, o mundo pôde observar um salto de conhecimento e aplicações tecnológicas jamais visto, graças à construção e aplicação dos conhecimentos sobre o mundo subatômico ou, como é mais conhecido, mundo *nano*, que nos traz a possibilidade do que hoje chamamos de *nanotecnologia*. A Figura 1.1 nos dá uma noção da escala geométrica com a qual estamos trabalhando.

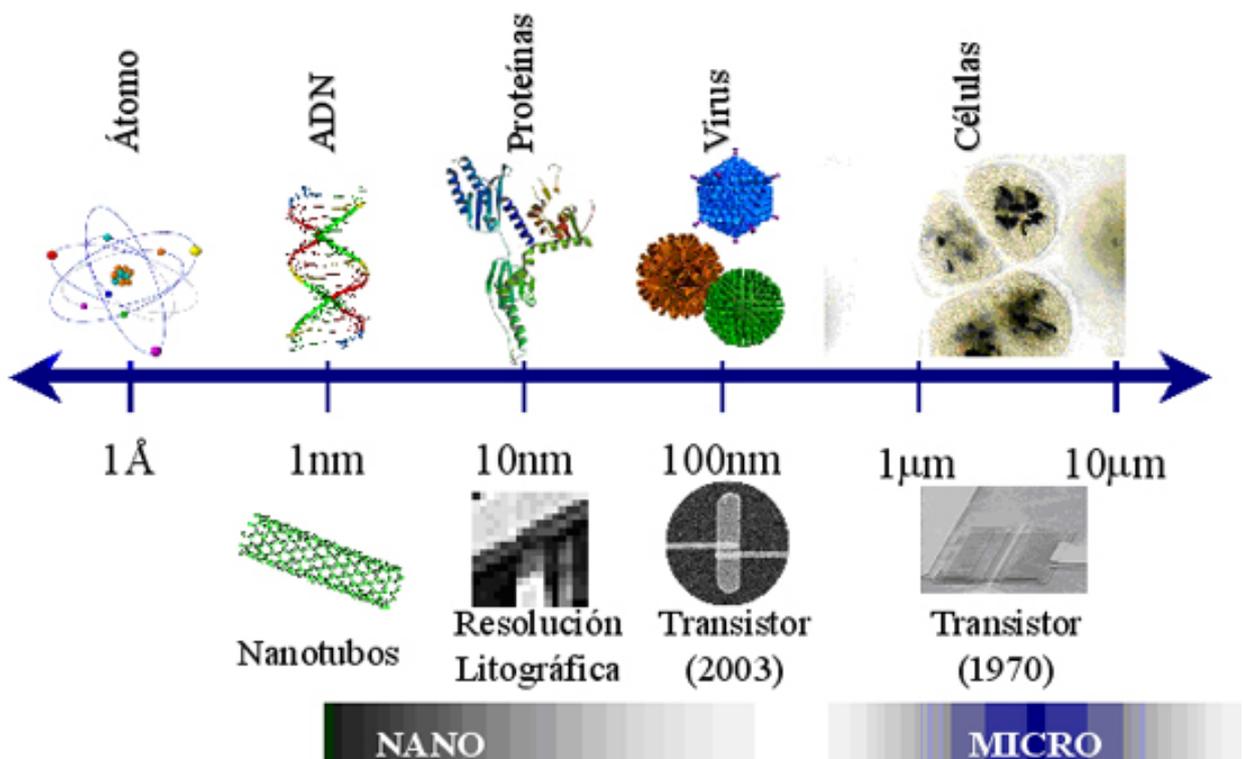


Figura 1.1: Ilustração das diferentes dimensões em relação a escala nanométrica [1].

Com toda esta efervescência de conhecimento, não demorou muito para que tudo isso fosse aplicado em prol do benefício social e, em meados do século XX, temos a criação do que muitos julgam ser a maior invenção humana neste período, o transistor. Este dispositivo é capaz de substituir de forma mais adequada e eficiente equipamentos de pouco rendimento e obsoletos, aproveitando-se da não-linearidade dos materiais que os compunham, para o controle de tensões elétricas em circuitos eletrônicos. E o principal elemento químico nessa história foi e continua sendo o silício, um material de fácil manipulação e extremamente abundante em nosso meio.

Desde a criação do transistor de ponto de contato, por Shockley, em 1948, a evolução da eletrônica para sistemas mais eficazes e complexos, tem sido uma demanda comercial constante. Como no caso dos circuitos integrados, que foram um grande passo na indústria eletrônica, desde que foram propostos por Kilby em 1958. Em conjunto com o diodo túnel proposto por Esaki em 1973, muito da tecnologia baseada neste ramo da física tem evoluído até então. Passando pelas tecnologias MOS (*Metal Oxide Semiconductor*), a maioria das aplicações tecnológicas baseiam-se em silício. Uma prova da força e sedimentação destas teorias e materiais é a famosa lei de Moore, proposta em 1965, que nos diz que a quantidade de transistores presentes em um circuito integrado deve dobrar a cada dezoito meses. A Figura 1.2 mostra a evolução desta lei desde a sua proposição até os dias de hoje:

É neste contexto científico que este trabalho se propõe a estudar uma outra forma deste material tão aplicado na indústria, o silício poroso (SP), que é uma forma corroída de um bulk de silício por uma solução ácida percorrida por uma corrente elétrica, ou seja, o silício poroso é obtido a partir da corrosão eletrolítica de um cristal de silício, em meio a uma solução de ácido fluorídrico [2]. Controlando o tempo de exposição a esta solução e controlando a intensidade da corrente elétrica que atravessa o material durante este tempo, obtemos uma amostra de silício poroso, como mostra a Figura 1.3. Este tipo de material é conhecido desde a década de cinquenta, porém atingiu seu ápice na década de noventa quando Canhan [3] publicou seu artigo, em 1990 propondo a fabricação de arranjos em camadas de silício corroídos eletroquimicamente.

A motivação para este estudo vem do fato de que camadas de silício poroso apresentam características diferentes da forma bulk do silício, tais como um gap direto e uma facilidade maior no que diz respeito à emissão de luz na faixa do visível do espectro eletromagnético [4]. O que nos traz possibilidades de inúmeras aplicações para este tipo de material em diversas áreas, desde a opto-eletrônica à criação de dispositivos sensitivos a diferentes materiais [6], bem como a busca de uma melhor compreensão dos mecanismos que levam o silício poroso a emitir luz. A Figura 1.4 mostra uma imagem de uma multicamada de silício poroso obtida por meio

CPU Transistor Counts 1971-2008 & Moore's Law

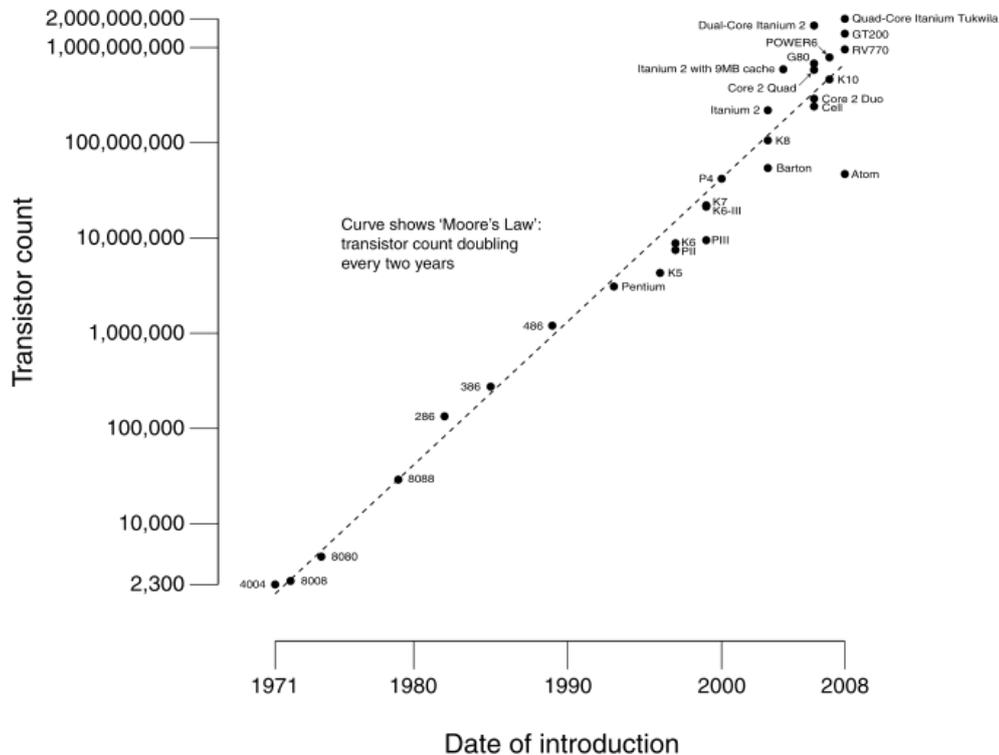


Figura 1.2: Evolução da lei de Moore e o número de transistores por cada circuito integrado lançado nas últimas quatro décadas [5].

de microscopia eletrônica por Galeazzo e colaboradores [7].

A nossa proposta está exatamente focada no estudo da propagação de um pulso eletrônico através de uma camada de silício poroso, assim podemos observar o comportamento dos coeficientes de transmissão e reflexão do mesmo, bem como a corrente elétrica que percorre a camada e o tempo de transmissão do nosso pacote de onda. Para tanto, o ponto de partida é a solução da equação de Schrödinger dependente do tempo. Para pôr esta ideia em prática, as nossas ferramentas para a solução desta equação foram, em princípio, um método conhecido como *Split-Operator* [8], e fizemos o uso das condições de contorno periódicas [9] a fim de simular um sistema contínuo, e então desprezar os efeitos de borda. Aliado a estas condições de contorno, temos também um potencial absorvente [10] presente nas extremidades do nosso sistema, para evitar reflexões do pulso nas bordas do sistema de volta para nossa camada de silício poroso.

Temos na Figura 1.5 uma imagem de microscopia eletrônica onde podemos ver diversos tamanhos de poros de diferentes amostras, que podem variar de 10 nm a 150 nm. Este parâmetro

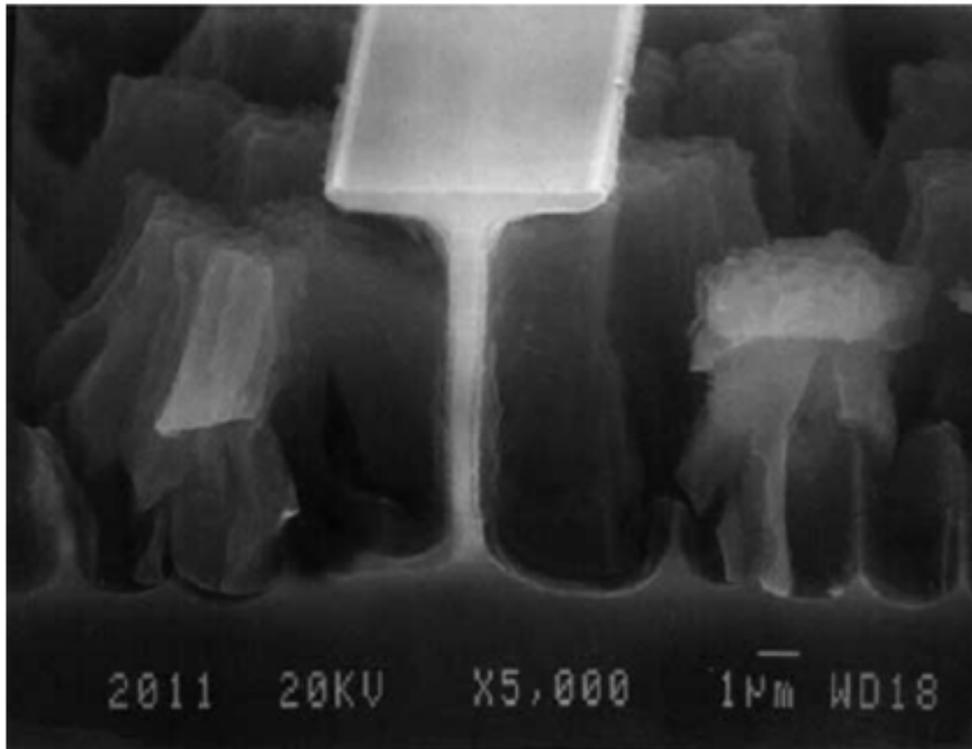


Figura 1.3: Micrografia eletrônica de varredura, da seção transversal de uma amostra de silício poroso, Pavesi *et al* (1996)

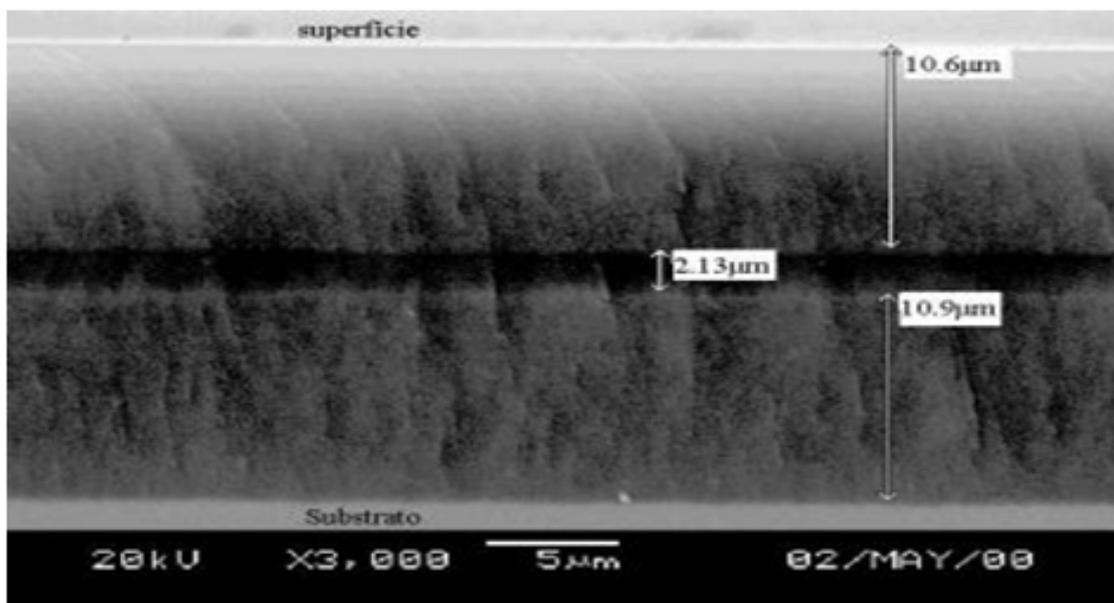


Figura 1.4: Multicamada de silício poroso, obtida via microscopia eletrônica.

do sistema, como poderemos constatar por meio de resultados, não influenciará de forma significativa nas taxas de transmissão e reflexão deste tipo de sistema. Os parâmetros que se mostraram de fundamental relevância em nossos cálculos foram as dimensões geométricas da

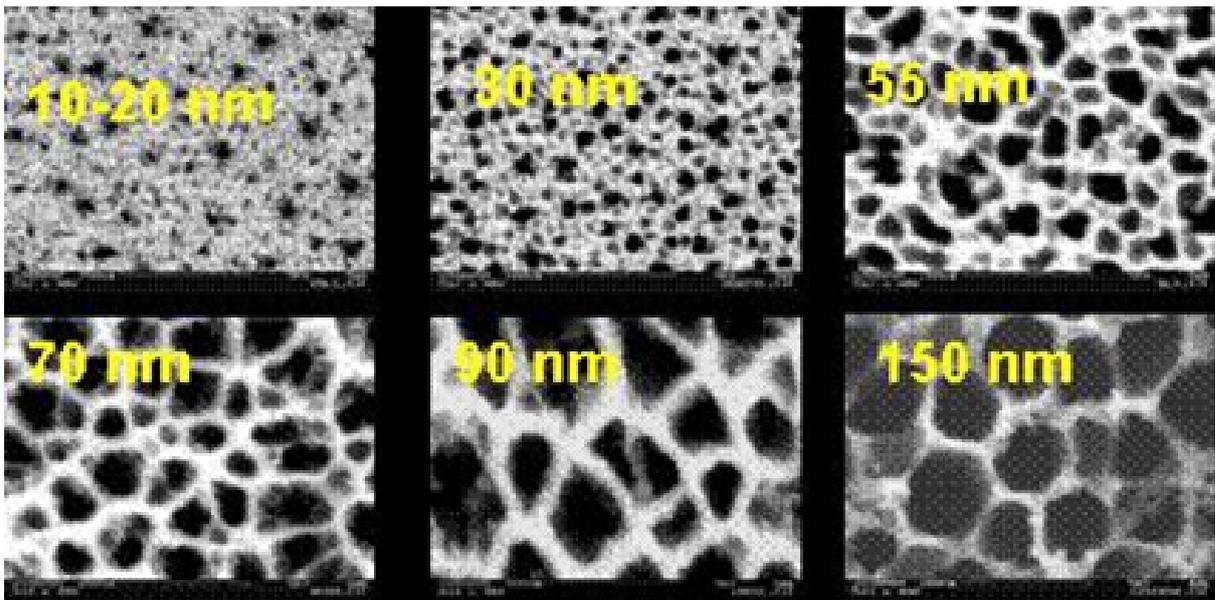


Figura 1.5: Camadas porosas reais vistas através de microscopia eletrônica.[11]

camada, bem como a porosidade presente na mesma, que é definida como a razão entre a área dos vazios presentes na camada, em relação à área total da camada.

Devemos enfatizar também que os poros em camadas deste tipo dividem-se em três categorias, segundo dados experimentais, onde são levados em conta os seus tamanhos. São eles o micro-poro ($\leq 20 \text{ \AA}$), meso-poro ($20 - 500 \text{ \AA}$) e os macro-poros ($> 500 \text{ \AA}$), [2]. Quando comparamos estas dimensões ao raio de Bohr que é aproximadamente 0.5 \AA .

Apesar do silício poroso ter tido suas propriedades ópticas exaustivamente estudadas desde 1990 até hoje, pouco tem sido descrito a respeito do comportamento de um elétron quando submetido a um dado potencial externo. Logo é com o objetivo de uma melhor compreensão do transporte eletrônico através deste tipo de camadas que desenvolvemos este trabalho, onde fazemos o estudo da propagação de um pulso eletrônico submetido a diferentes voltagens externas aplicadas.

1.1 Onde Aplicar o Silício Poroso ?

Existem muitas possibilidades de aplicação do silício poroso, como na construção de diversos tipos de dispositivos. Uma das formas mais imediatas é proposta por A. Loni [12] e M. Araki [13], onde ele é empregado como guia de onda, devido a possibilidade de variarmos o índice de refração de acordo com a profundidade da camada porosa. Esta característica torna-se importante pelo fato de que em todos os circuitos integrados baseados em silício, a informação

é transmitida através de guias de onda sob a forma de fótons. Um exemplo contundente de circuito ótico integrado foi proposto em 1999 por Lazarouk *et al* [14]. Ainda segundo A. Loni, a característica de guia de onda foi demonstrada para amostras com $1.28 \mu m$ de comprimento para amostras recém preparadas, ou seja, livres de oxidação, e para amostras com tamanho de $0.63 \mu m$ para amostras oxidadas.

Uma outra aplicação do silício poroso é na composição de diodos emissores de luz, baseados em cavidades ressonantes, do inglês **RCLED**. Alguns especialistas, como E.F. Schubert e colaboradores [15], dentre outros, afirmam que um **RCLED** (*Ressonant Cavity Light Emissor Diode*) baseado em SP levará algumas vantagens em relação a um **LED** convencional tais como:

- Pureza espectral da emissão com uma banda de emissão bem estreita, que melhora tanto o tom da cor quanto a largura da banda para aplicações em troca de informações.
- Melhor direcionalidade na característica de emissão, o que levará a um melhor acoplamento entre a fonte e a linha de transmissão, levando assim a uma maior eficiência.
- E a mais primordial de todas, a alta espontaneidade de emissão intensa, o que aumenta a eficiência quântica interna/externa.

Uma aplicação não menos importante para o silício poroso é como um fotodiodo sensível a cores, que é fabricado usando filtros de interfaces de SP integrados a um bulk convencional de silício com dopagem tipo P, baseando-se em uma junção P-N, como foi proposto por M. Kruger e colaboradores em 1997 [16]. Neste caso, a multicamada de SP funciona como elemento passivo pois, devido à transparência para grandes comprimentos de onda e à alta resistividade da multicamada de SP, os fotoelétrons são gerados principalmente na camada de silício convencional inferior. A importância desta técnica vem do fato de ser bem mais barata quando comparada a dispositivos semelhantes baseados em Si_3N_4 , SiO_2 e TiO_2 .

Assim, falamos um pouco das várias possibilidades de aplicação do SP e podemos dizer ainda que há muito a ser estudado para que assim possamos dominar todas as propriedades envolvidas com estes tipos de materiais. Como vimos, os estudos efetivos a respeito de elementos baseados em SP, bem como ele próprio, se iniciaram à pouco mais de duas décadas, o que nos leva a crer na existência de muitos pontos abertos na física deste material, tanto para o campo experimental quanto para o campo teórico.

1.2 Estrutura da Dissertação

O embasamento teórico necessário para o desenvolvimento do trabalho está descrito no capítulo dois, onde abordamos as técnicas aplicadas em todos os cálculos, bem como os princípios físicos nos quais este trabalho se apoia.

No capítulo três, temos apresentados os resultados preliminares para um sistema idealizado onde algumas aproximações são feitas, com o acompanhamento da discussão do que cada resultado nos apresenta, e suas respectivas interpretações, fazendo as devidas referências ao capítulo dois quando necessário.

No capítulo seguinte, temos os resultados para um sistema onde parâmetros mais realísticos são empregados, tendo como base os resultados mostrados no capítulo dois, que foram importantes para a determinação de parâmetros geométricos otimizados, bem como os níveis ideais de porosidade, para que resultados mais satisfatórios fossem obtidos.

Por fim, temos o capítulo de conclusões e perspectivas, onde apresentaremos as principais conclusões deste estudo, bem como perspectivas para estudos futuros, baseados em nossos resultados e também em trabalhos publicados recentemente na literatura.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Ao estudarmos Física, muitas vezes nos deparamos com problemas os quais não possuem uma solução analítica, como a do átomo de hidrogênio, por exemplo, e é neste momento que deve surgir uma das características mais importantes de um bom físico: o poder de fazer aproximações, mantendo a essência do problema estudado. É por isto que neste capítulo nos dedicaremos à apresentação das ferramentas teóricas disponíveis e que foram utilizadas para a execução deste trabalho. Abordaremos os princípios básicos da física e as aproximações adotadas.

No decorrer deste capítulo o leitor poderá acompanhar o desenvolvimento da aproximação da massa efetiva, em sua forma geral, abordaremos o método de solução da equação de Schrödinger utilizado, chamado *Split-Operator*, a devida explanação das condições de contorno aplicadas ao nosso problema, que são as condições de contorno periódicas, e o emprego de um potencial imaginário absorvente.

2.1 O Modelo

O modelo físico estudado nesta dissertação é apresentado na figura 2.1, onde podemos ver esquematicamente as regiões onde estão presentes os potenciais absorventes, e as condições de contorno periódicas ao longo das direções X e Y. Entre a região porosa e o final do grid, temos uma região livre, chamada de L_s , podemos ver também 2σ que representa a largura do pacote de onda. Devemos ressaltar que para todos os cálculos realizados, foi mantido L_s fixo, afim de evitar diferenças drásticas no erro. A figura 2.2 nos mostra a nossa camada porosa bidimensional simulada em ambiente computacional a uma porosidade de 20 %. As linhas tracejadas representam as áreas onde estão presentes potenciais imaginários absorventes e, na direção transversal a propagação da onda (em colorido), temos as condições de contorno periódicas. Vale a pena ressaltar que a interação pulso-poro é feita via potencial e, de início, atribuímos o valor de um 1 eV para a barreira do poro. Para sistemas mais realísticos veremos

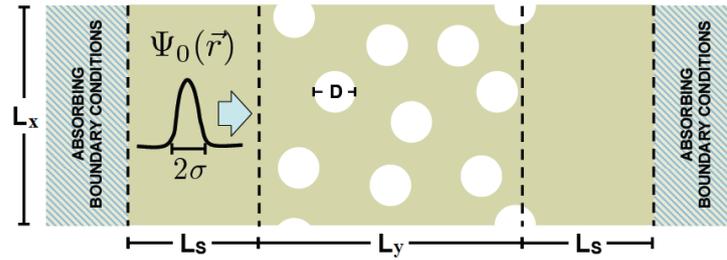


Figura 2.1: Esquema empregado neste trabalho, mostrando a evolução temporal de um pacote de onda cuja largura é 2σ , em direção ao meio poroso.

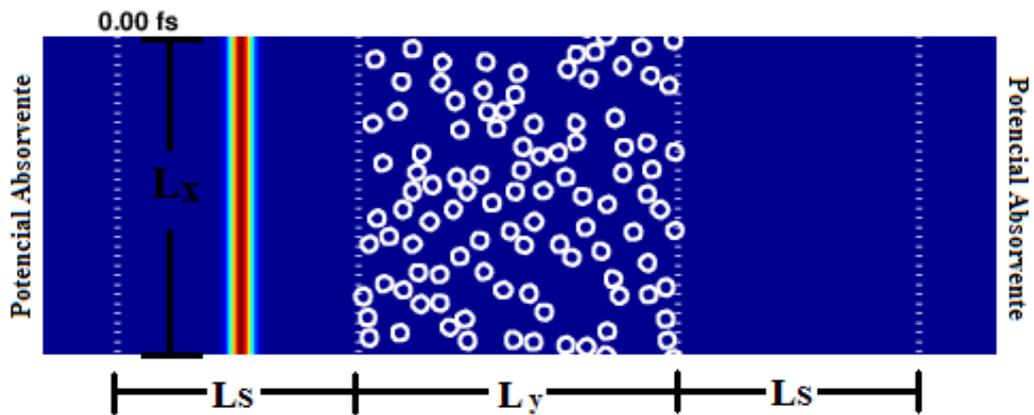


Figura 2.2: Camada porosa simulada em ambiente computacional.

mais adiante que estes valores poderão ser modificados.

O potencial para o poro é definido como:

$$V_{poro}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|) = \begin{cases} V_0 & \text{se } |r - r_a| \leq D/2 \\ 0 & \text{se } |r - r_a| > D/2 \end{cases} \quad (2.1)$$

Onde V_0 é a energia da barreira para um único poro. Para a porosidade, a definimos como sendo:

$$p = N \frac{\pi D^2}{4L_x L_y} \quad (2.2)$$

Neste caso, N é o número de potenciais espalhadores e o produto $L_x L_y$ é a área da superfície porosa total, sendo $\frac{\pi D^2}{4}$, a área ocupada pelos poros.

2.2 A Aproximação da Massa Efetiva

O uso da aproximação da massa efetiva, sob várias formas, é tão antigo quanto o próprio estudo em estado sólido da matéria. Embora não seja precisa, esta aproximação é bem estabelecida na física dos semicondutores e é de fácil aplicação em sua forma analítica, tanto para estruturas simples quanto para heteroestruturas [17]. Logo a equação da massa efetiva é bastante útil para descrever perturbações devido a impurezas em um cristal, por exemplo. Como veremos em breve, ela descreve com boa concordância com o experimento, o espalhamento de elétrons por defeitos presentes na rede ou espalhados por outros elétrons ou fônons da rede e também é aplicável quando da existência de um campo perturbativo externo fraco, que é onde tomaremos como porta de entrada para fazermos a descrição do uso da teoria da massa efetiva nesta seção.

Com a presença de um campo de qualquer natureza externa aplicado em um material, existirá um potencial associado a este campo e, associado a este potencial, sempre teremos uma força. Com isso, os elétrons ou buracos em nossa rede periódica serão afetados por tal força; é daí então que se faz necessário o entendimento do comportamento destes entes sob ação de tais forças [18].

Tendo como ponto de partida a equação **clássica** da segunda lei de Newton, ou seja, $\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = m\vec{a}$, e relacionando esta expressão com um elétron que possua um momento dado por $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, que esteja sob ação de uma certa força \vec{F} causada por um campo externo, podemos fazer uma tentativa de relacionar estas equações em busca de uma relação para a massa da partícula que está sofrendo esta força em função dos parâmetros conhecidos do material estudado. Para tanto, teremos que recordar que a velocidade do pacote de onda é dada pela velocidade de grupo, que é igual a $v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k}$. Se a energia do elétron pode ser dada por $E = \hbar\omega$, então podemos fazer as seguintes operações:

$$\frac{\partial E}{\partial k} = \frac{\partial}{\partial k} \hbar\omega \Rightarrow \frac{\partial E}{\partial k} = \hbar \frac{\partial \omega}{\partial k}$$

Substituindo agora a expressão para a velocidade de grupo, na equação anterior teremos:

$$\frac{\partial E}{\partial k} = \hbar v_g. \quad (2.3)$$

Se considerarmos apenas a derivada ordinária então a seguinte relação será válida:

$$\frac{dE}{dk} = \hbar v_g \Rightarrow dE = \hbar v_g dk.$$

Assim, teremos uma relação entre a variação da energia e a variação do vetor de onda da partícula.

Se considerarmos que a força atuante em nosso sistema é de natureza conservativa, então poderemos relacionar a força e a energia através da equação $dE = F dx$, e assim, teremos uma outra relação envolvendo um infinitésimo de energia. Logo, igualando estas expressões e considerando que a velocidade de grupo poderá ser escrita como $v_g = \frac{dx}{dt}$, teremos:

$$F dx = \hbar v_g dk \Rightarrow F v_g dt = \hbar v_g dk.$$

Cancelando os termos comuns de ambos os lados da equação anterior, o que podemos concluir é:

$$F = \hbar \frac{dk}{dt} \quad (2.4)$$

Lembrando da relação para o momento de uma partícula escrita anteriormente, a expressão 2.2 nada mais é do que a derivada do momento em relação ao tempo, ou seja, uma aplicação direta da segunda lei de Newton, mostrando que seu sentido continua intacto. Assim sendo, poderemos ir em busca de uma relação para a aceleração, partindo novamente da segunda lei e associando o fato de que a aceleração deve ser dada nesta perspectiva por, $a = \frac{dv_g}{dt}$. Logo, se v_g for isolada de 2.1 teremos:

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \Rightarrow \frac{dv_g}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \right) \Rightarrow \frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dt dk}.$$

Multiplicando a derivada da velocidade de grupo em relação ao tempo, por 1 teremos que:

$$a = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dt dk} \frac{dk}{dk} \text{ permutando os operadores temos } \Rightarrow a = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dk}{dt} \quad (2.5)$$

Olhando para 2.2 vamos ver que :

$$\frac{dk}{dt} = \frac{F}{\hbar}$$

Substituindo na expressão para a aceleração, teremos:

$$a = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{F}{\hbar} \Rightarrow a = \frac{F}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}.$$

Portanto, concluímos que:

$$F = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{dk^2}} a. \quad (2.6)$$

Comparando com a expressão da segunda lei, é fácil ver que:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{dk^2}} \quad (2.7)$$

Logo, temos encontrado uma expressão geral para a massa efetiva.

Podemos observar de 2.5 que uma variação da energia em relação ao momento implicará em uma mudança na massa efetiva da partícula em questão. Neste formalismo simplificado, estamos assumindo que a energia E depende apenas do módulo do vetor \vec{k} , porém para uma abordagem mais geral, em especial para o caso de heteroestruturas, onde existem regiões de transições abruptas de potencial, o comportamento de $E(\vec{k})$ não é isotrópico portanto, algumas vezes esta relação será fortemente dependente da direção das componentes α e β do vetor de onda \vec{k} . Logo, uma abordagem mais geral para a aproximação da massa efetiva seria considerá-la como uma grandeza tensorial, escrita como:

$$m_{\alpha,\beta}^* = \frac{\hbar^2}{d^2E/dk_\alpha dk_\beta}. \quad (2.8)$$

Para verificarmos a generalidade desta aproximação, podemos fazer uso do exemplo de uma partícula livre da influência de qualquer potencial. Que neste caso sua relação de dispersão da energia é isotrópica, assim poderemos escrever:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m} \Rightarrow \frac{d^2E}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m}$$

Substituindo essa informação na expressão para a massa efetiva, vamos ver que neste caso $m^* = m$, ou seja a massa efetiva é a própria massa de repouso do elétron. Vale lembrar também que a expressão 2.6 é bem geral e é válida para partículas em metais e em semicondutores.

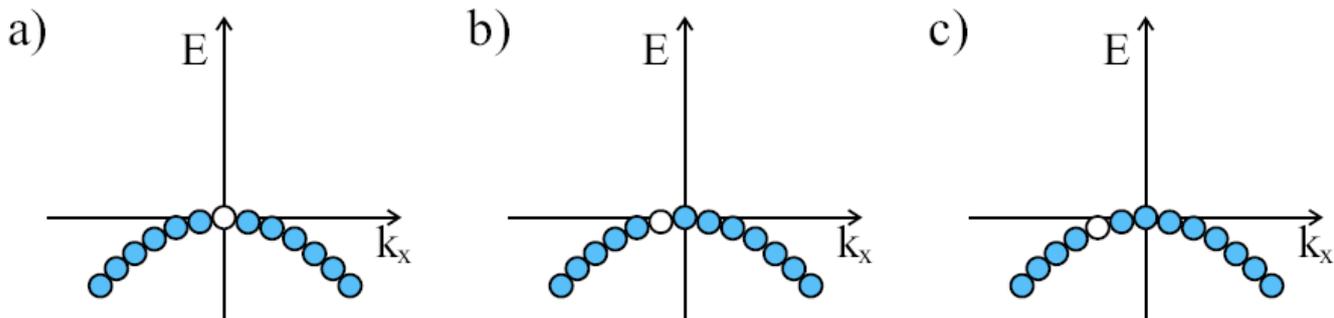


Figura 2.3: Representação de um elétron na banda de valência, no espaço recíproco. Em (a), temos ausência de potencial elétrico, e em (b) e (c), temos potencial elétrico aplicado em duas situações distintas [19].

Para ilustrar a dependência da massa efetiva em relação à curvatura da banda de energia $E(\vec{k})$, a Figura 2.3 mostra a falta de um elétron na banda de valência, com e sem a presença de um campo elétrico, aplicado na direção x , dado por $\vec{E} = \varepsilon \hat{i}$. Devido a esta dependência, as massas efetivas do elétron promovido para a banda de condução e do elétron na banda de valência serão diferentes. Em 2.3 (a) temos a falta de um potencial perturbativo, por isso o buraco deixado pelo elétron promovido encontra-se no topo da banda, enquanto os outros estados ocupados encontram-se simetricamente dispostos para que a soma de todos os vetores de onda seja nula. Com a existência da força $\vec{F} = -e\vec{E}$, os elétrons sofrerão um deslocamento na direção negativa de k_x , pois:

$$-e\varepsilon = \frac{dp_x}{dt} = \hbar \frac{dk_x}{dt} \quad (2.9)$$

Assim, o movimento dos elétrons também levará a vacância a se movimentar no mesmo sentido, como ilustra a figura 2.3.

2.2.1 Estados Desocupados na Banda de Valência

Inicialmente, à temperatura zero absoluta, todos os elétrons encontram-se na banda de valência, em seu chamado estado fundamental. Porém, quando um elétron recebe energia suficiente para ser promovido à banda de condução, o mesmo deixa uma lacuna na banda de valência, o que costumamos chamar de "buraco". Logo, se a soma de todos os momentos deve ser nula na banda de valência, então podemos dizer que o buraco pode apresentar um momento igual a $-\hbar k_1$, então o momento total de todos os outros elétrons presentes na banda de condução deverá ser igual a $+\hbar k_2$. Portanto, podemos ver que o sistema inteiro pode ser descrito como uma partícula que se comporta como uma carga positiva movendo-se no sentido positivo de K_x , de maneira que a força sentida por esta pseudo-partícula é dada por $\vec{F} = +e\vec{E}$.

Agora fazendo uma análise da massa efetiva para o buraco, podemos assumir que ele possui o momento como sendo $k_b = -k_e$. Logo, se substituirmos esta informação na equação para a força em relação a variação temporal do momento e realizando os mesmos argumentos utilizados para chegar à expressão da massa efetiva para o caso anterior, vamos ver que a mesma deve ser dada por:

$$m_b^* = -\frac{\hbar^2}{d^2E/dk_\alpha dk_\beta}. \quad (2.10)$$

Assim, a massa efetiva do buraco na banda de valência, m_b^* , será de fato positiva, o que está de acordo com o fato de que ao aplicarmos um campo elétrico $\vec{E} = \varepsilon \hat{i}$, os buracos se movem no sentido positivo de K_x , ao contrário do que acontece com os elétrons.

2.2.2 A Equação Tensorial da Massa Efetiva

Iremos apresentar a massa efetiva de forma mais substancial, afim de que a sua relação com a estrutura de bandas seja apresentada de uma maneira mais geral. Assim, se existe um potencial perturbativo ou defeitos internos na rede cristalina, a equação de Schrödinger pode ser escrita sob a forma:

$$(H_0 + V_p)\psi(\vec{r}) = E_p\psi(\vec{r})$$

onde H_0 é o Hamiltoniano do estado não perturbado e V_p é o potencial perturbativo que age sobre o sistema, onde devemos assumir que este potencial é muito menor que H_0 e, em geral, é dependente da posição, para que a teoria da perturbação possa estar em um regime válido.

Sabemos também que em sistemas periódicos a função de onda $\psi(\vec{r})$ pode ser expandida em termos das funções de Bloch, ou seja, teremos

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k(\vec{r}) = E(\vec{k})u_k(\vec{r}),$$

onde $u_k(\vec{r})$ é uma função que possui a mesma periodicidade da rede [20]. Assim, podemos substituir a nova autofunção $\psi(\vec{r})$ na equação de Schrödinger para um potencial periódico $V(\vec{r})$, o que nos leva a:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k(\vec{r}) = \left[\frac{1}{2m^*}(\vec{p} + \hbar\vec{k})^2 + V(\vec{r}) \right] u_k(\vec{r}) = E(\vec{k})u_k(\vec{r}) \quad (2.11)$$

Reescrevendo em uma outra notação, a equação 2.9 torna-se:

$$(H_0 + H_1 + H_2)u_k(\vec{r}) = E(\vec{k})u_k(\vec{r}), \quad (2.12)$$

onde os termos separados são:

$$\begin{aligned} H_0 &= \left[\frac{\vec{p}^2}{2m^*} + V(\vec{r}) \right] \\ H_1 &= \frac{\hbar}{m^*}\vec{k}\cdot\vec{p} \\ H_2 &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Sendo H_0 o Hamiltoniano mencionado anteriormente, e a soma de H_1 e H_2 , a perturbação V_p indicada no início desta subseção. Logo $V_p = H_1 + H_2$.

Agora ver perceber que a base $u_0^n(\vec{r})$ que é formada pelos autoestados do hamiltoniano não perturbado, H_0 , e pelos autovalores de energia $E^n(0)$. Assim podemos recorrer à teoria quântica das perturbações [21], que nos diz que a energia do n-ésimo estado, com uma correção

de segunda ordem, será dada por:

$$E^n(\vec{k}) = E^n(0) + \langle u_0^n | H_1 + H_2 | u_0^n \rangle + \sum_{l \neq n} \frac{|\langle u_0^l | H_1 + H_2 | u_0^n \rangle|^2}{E^n(0) - E^l(0)}, \quad (2.14)$$

onde a soma em l será feita sobre todas as bandas, com a exclusão da banda de índice n . Agora, substituindo as expressões de H_1 e H_2 na equação 2.12 vamos encontrar que:

$$E^n(\vec{k}) = E^n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \frac{\hbar^2}{m^{*2}} \sum_{l \neq n} \frac{|\vec{k} \cdot \langle u_0^l | \vec{p} | u_0^n \rangle|^2}{E^n(0) - E^l(0)}. \quad (2.15)$$

Logo, podemos reescrever a equação 2.13 sob a seguinte forma:

$$E^n(\vec{k}) = E^n(0) + \frac{\hbar^2}{2} \vec{k} \cdot \left(\frac{1}{m_{\alpha,\beta}^*} \right) \cdot \vec{k}, \quad (2.16)$$

onde o tensor massa efetiva, $m_{\alpha,\beta}^*$, para uma n -ésima banda será representado como:

$$m_{\alpha,\beta}^* = \left[\frac{\delta_{\alpha,\beta}}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{l \neq n} \frac{\langle u_0^l | p_\alpha | u_0^n \rangle \langle u_0^l | p_\beta | u_0^n \rangle}{E^n(0) - E^l(0)} \right]^{-1}. \quad (2.17)$$

Se fizermos uma expansão em série de potências da equação para $E^n(\vec{k})$ em torno do ponto $\vec{k}=0$, iremos encontrar uma relação entre o tensor massa efetiva e a derivada segunda da energia em relação o vetor de onda \vec{k} , que é dada por:

$$E^n(\vec{k}) = E^n(0) + \sum_{\alpha} \frac{\partial E^n}{\partial k_{\alpha}} k_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial^2 E^n}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}} k_{\alpha} k_{\beta} \quad (2.18)$$

Agora estamos aptos a comparar as equações 2.14 e 2.16. Fazendo isto, vamos ver que os termos de segunda ordem nos dizem que:

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial^2 E^n}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}} k_{\alpha} k_{\beta} = \frac{1}{2} \vec{k} \cdot \left[\frac{\partial^2 E^n}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}} \right] \cdot \vec{k} = \frac{\hbar^2}{2} \vec{k} \cdot \left[\frac{1}{m_{\alpha,\beta}^*} \right] \cdot \vec{k} \quad (2.19)$$

Então concluímos que:

$$\frac{\partial^2 E^n}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}} = \frac{\hbar^2}{m_{\alpha,\beta}^*} \quad (2.20)$$

A última expressão está completamente de acordo com a equação 2.6 e, com isto, temos introduzido a "aproximação da massa efetiva". A equação para o tensor massa efetiva é conhecida como "teorema da massa efetiva" [22-23].

2.3 O Método *Split-Operator* Para Evolução Temporal

Para a maioria dos casos, a equação de Schrödinger não possui uma solução analítica, como a do problema da caixa de paredes infinitas. É por isto que do início da década de oitenta, com o avanço e a acessibilidade a computadores cada vez mais eficientes, o interesse por uma solução numérica direta para a equação diferencial mãe da mecânica quântica tem aumentado bastante, principalmente, para solucionar problemas que envolvem interações que dependem do tempo [6]. O método que iremos demonstrar é bem aplicável para a descrição do movimento de um pacote de onda em um potencial qualquer.

O método *Split-Operator* possui duas vantagens muito importantes, frente a outros métodos:

- A unitariedade do operador evolução temporal preserva a norma da função de onda, o que garante a conservação da probabilidade e a estabilidade do método.
- A solução da equação via Transformada de Fourier Rápida (do inglês *Fast Fourier Transform, FFT*) permite que as derivadas espaciais sejam calculadas com muito mais precisão do que através do método de diferenças finitas, por exemplo.

Tudo isto faz do método *Split-Operator* um método bastante útil para a solução de problemas relacionados a transporte, que envolvem o acoplamento de equações não-lineares. Dattoli *et al* (1994) [24], por exemplo, aplicaram este método a fim de obter a solução da equação para a propagação de Liouville, mostrando que este método serve bem a estes propósitos.

A equação de Schrödinger dependente do tempo é dada por:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.21)$$

Uma solução para esta equação diferencial seria :

$$\Psi(\vec{r}, t + \Delta t) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Delta t \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.22)$$

J.J. Sakurai [21], em seu livro *Modern Quantum Mechanics*, nos diz que o termo envolvendo a exponencial da equação anterior é identificado como um operador de evolução temporal responsável pela dinâmica da equação com o passar de um pequeno intervalo de tempo, provocado pelo operador Hamiltoniano \hat{H} . Logo, é fato que se nós temos o conhecimento do operador \hat{H} para um certo sistema quântico. Poderemos então descrever a evolução temporal de um pacote de onda, tendo como ponto de partida esta equação.

Estas afirmações podem ser facilmente verificadas através da expansão da autofunção em série de potências, em torno de um instante de tempo inicial $t = t_0$ e com a definição de intervalo de tempo como sendo $\Delta t = t - t_0$, onde temos:

$$\Psi(\vec{r}, t_0 + \Delta t) = \Psi(\vec{r}, t_0) + \left. \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right|_{t=t_0} \Delta t + \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \right|_{t=t_0} \Delta t^2 + \dots \quad (2.23)$$

Fazendo uso da definição da equação de Schrödinger, onde temos uma relação para a derivada temporal da função de onda dada por :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi$$

e substituindo esta informação na expansão da função de onda, vamos perceber que:

$$\Psi(\vec{r}, t_0 + \Delta t) = \left[1 - \frac{i}{\hbar} \hat{H} \Delta t + \frac{1}{2!} \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Delta t \right)^2 + \dots \right] \Psi(\vec{r}, t_0) \quad (2.24)$$

Comparando o termo entre colchetes da equação 2.22 com a expansão em série de potências da função exponencial, vamos ver que a proposta de Sakurai concorda plenamente com esta série. Podem ser encontradas também em outras fontes, formas alternativas para a exponencial da equação 2.20, como a chamada 'forma de Cayley', que basicamente propõe uma aproximação para a função exponencial do operador temporal [25]:

$$\exp \left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Delta t \right] \Psi(\vec{r}, t) \approx \frac{1 + \frac{i}{2\hbar} \hat{H} \Delta t}{1 - \frac{i}{2\hbar} \hat{H} \Delta t} \Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r}, t + \Delta t), \quad (2.25)$$

o que nos leva a seguinte expressão:

$$\left[1 - \frac{i}{2\hbar} \hat{H} \Delta t \right] \Psi(\vec{r}, t + \Delta t) = \left[1 + \frac{i}{2\hbar} \hat{H} \Delta t \right] \Psi(\vec{r}, t). \quad (2.26)$$

A técnica do método *Split-Operator*, que é um método espectral logo, sabe-se que estes métodos frequentemente fazem uso de transformadas que Fourier rápida, para que se obtenha uma convergência exponencial rápida, como veremos na seção 2.5.1. Então métodos espectrais formam uma classe de técnicas utilizadas para a solução numérica de sistemas dinâmicos, baseando-se na discretização do espaço para equações diferenciais [49]. Assim o *Split-Operator* consiste em dividir a exponencial do operador evolução temporal em um produto de outras exponenciais, pois $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$. Quando se trata de uma exponencial de um número ou de operadores que comutam a soma do expoente $\exp[A + B]$, pode ser separada na multiplicação das exponenciais $\exp[A]\exp[B]$. Porém, no caso dos operadores energia cinética, \hat{T} , e do operador potencial, \hat{V} , isto não pode ser feito de maneira direta, devido ao fato de serem operadores que não comutam. Contudo, aplicando este método espectral, poderemos escrever de forma

aproximada o que se segue:

$$\exp\left[\frac{i}{\hbar}\widehat{H}\Delta t\right] \approx \exp\left[\frac{-i}{2\hbar}V\Delta t\right]\exp\left[\frac{-i}{\hbar}T\Delta t\right]\exp\left[\frac{-i}{2\hbar}V\Delta t\right] \quad (2.27)$$

onde foram desprezados aqui termos da ordem de Δt^3 [26]. Vale a pena ressaltar que a expressão anterior é válida para intervalos de tempo muito curtos [27]. E como esta exponencial não possui termos que envolvem derivadas, ela poderá ser multiplicada ponto a ponto pela função de onda.

2.3.1 Operando sobre a Função de Onda

Partindo de uma função de onda $\Psi(\vec{r}, t)$ arbitrária, para dar-mos início a solução do problema, teremos,

$$\Psi(\vec{r}, t + \Delta t) = \exp\left[-\frac{i}{2\hbar}V\Delta t\right]\exp\left[-\frac{i}{\hbar}T\Delta t\right]\exp\left[-\frac{i}{2\hbar}V\Delta t\right]\Psi(\vec{r}, t), \quad (2.28)$$

para que assim obtenhamos a função de onda em um instante Δt posterior. Se podemos fazer uma discretização do espaço, então o potencial V e a função de onda $\Psi(\vec{r}, t) = |\Psi_i\rangle_t$ poderão ser multiplicados. Logo, faremos a princípio a multiplicação ponto a ponto da função de onda pela exponencial da direita, onde existe uma relação com V , e obteremos uma relação do tipo:

$$\xi_i = \exp\left[-\frac{i}{2\hbar}V_i\Delta t\right]|\Psi_i\rangle_t. \quad (2.29)$$

Com isto, o nosso objetivo agora é realizar a multiplicação de ξ_i pelo termo que envolve a energia cinética. Para isto, uma maneira bastante prática, é realizar-mos uma transformada de Fourier em ξ_i , levando-o para o espaço recíproco. Deste modo, então o termo condizente com a energia cinética poderia facilmente ser multiplicado ponto a ponto pela função, como foi feito para o caso da energia potencial no momento em que a função de onda e o termo referente ao potencial se encontravam no espaço real.

Entretanto ao realizarmos esta operação, necessitaríamos impor condições de contorno periódicas ao nosso problema logo se fazermos uso de uma transformada de Fourier. De fato, apresentaremos logo a diante o modo em que isto foi feito neste trabalho, a fim de encontrarmos uma solução estável para este sistema. Entretanto se continuarmos trabalhando no espaço real, poderemos fazer uso da forma apresentada na equação 2.23 assim poderíamos ter uma solução numericamente estável para a propagação no tempo. Assim nós chegaríamos ao termo:

$$\eta_i = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}T\Delta t\right]\xi_i = \left(\frac{1 + \frac{i}{2\hbar}T\Delta t}{1 - \frac{i}{2\hbar}T\Delta t}\right)\xi_i \quad (2.30)$$

Logo podemos obter a relação

$$\left(1 - \frac{i}{2\hbar}T\Delta t\right)\eta_i = \left(1 + \frac{i}{2\hbar}T\Delta t\right)\xi_i \quad (2.31)$$

onde o operador energia cinética é representado por:

$$T_n = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx_n^2} \quad (2.32)$$

Fazendo uso da forma de Cranck-Nicolson, podemos discretizar as derivadas e chegaremos então a uma equação matricial, cuja forma seria,

$$\begin{pmatrix} B & A & 0 & 0 & 0 \\ A & B & A & 0 & 0 \\ 0 & A & B & A & 0 \\ 0 & 0 & A & B & A \\ 0 & 0 & 0 & A & B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ \eta_{i-1} \\ \eta_i \\ \eta_{i+1} \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B' & A' & 0 & 0 & 0 \\ A' & B' & A' & 0 & 0 \\ 0 & A' & B' & A' & 0 \\ 0 & 0 & A' & B' & A' \\ 0 & 0 & 0 & A' & B' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vdots \\ \xi_{i-1} \\ \xi_i \\ \xi_{i+1} \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

Os elementos de matrizes possuem, respectivamente, os seguintes valores:

$$A = -\frac{i\hbar\Delta t}{4m\Delta x_n^2} \quad B = 1 + \frac{i\hbar\Delta t}{4m\Delta x_n^2} \quad (2.34)$$

e

$$A' = \frac{i\hbar\Delta t}{4m\Delta x_n^2} \quad B' = 1 - \frac{i\hbar\Delta t}{4m\Delta x_n^2} \quad (2.35)$$

Pelo fato de já conhecermos os ξ_i , a multiplicação do lado direito na equação 2.29 poderá ser executada sem nenhum outro empecilho, restando apenas os η_i a serem determinados, tarefa que é feita implementando rotinas computacionais já existentes, capazes de resolver este problema.

Enquanto aplicamos o método de Crank-Nicolson, as derivadas que envolveriam o operador evolução temporal seriam descritas em função das diferenças finitas, o que levaria a uma discretização do espaço e das funções dos potenciais. O que levaria a função de onda para um dado instante t a ser discretizada em pontos $i = 1, 2, 3, \dots, N$, o que formaria uma matriz coluna. E como consequência disto a operação da direita em 2.24 teria um caráter matricial, com as incógnitas em Ψ_i para os instantes $t_{\Delta t}$. Quando resolvermos esta equação diversas vezes de modo iterativo, o que teríamos como resultado é uma nova função de onda para cada instante.

O problema com este método consiste em que para casos envolvendo mais que uma dimensão a equação matricial mencionada anteriormente envolverá matrizes penta e heptadiagonais, ou de ordens superiores para cada dimensão, o que levaria um custo computacional exorbitante para a solução de um problema. Porém, a vantagem do método *Split-Operator* é

transformar um problema com um número qualquer de dimensões em um de solução sucessiva de casos unidimensionais, onde cada um é descrito por uma matriz tridiagonal simples, diminuindo drasticamente o custo computacional necessário para uma solução numérica da equação, com uma boa precisão.

2.3.2 Evolução em Tempo Real

Com todas estas ferramentas em mente, estamos prontos para estudarmos a evolução temporal dos pacotes de onda através das nossas camadas de SP. Em princípio devemos analisar o comportamento dos coeficientes de reflexão e transmissão destes pacotes e faremos isto em termos da densidade de corrente de probabilidade na direção y do nosso sistema, que é dada por:

$$J_y(\vec{r}, t) = -i \frac{\hbar}{2m} \left(\Psi(\vec{r}, t)^* \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial y} - \Psi(\vec{r}, t) \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)^*}{\partial y} \right) \quad (2.36)$$

Assim, podemos calcular os coeficientes de transmissão e reflexão na direção de propagação e entre dois pontos fixos do sistema, y_r e y_l , como sendo:

$$T = \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty J_y(x, y_r, t) dx dt \quad (2.37)$$

para a transmissão e

$$R = - \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty J_y(x, y_l, t) dx dt \quad (2.38)$$

para a reflexão. Aqui y_r é um ponto mais a direita no final do sistema computacional e y_l é um ponto no início do grid, localizado mais a esquerda, de onde parte a função de onda, no instante inicial.

Estes parâmetros são importantes, pois a partir deles poderemos encontrar outras informações a respeito do nosso sistema, como o tempo de transmissão do pulso, a corrente elétrica, dentre outras grandezas de possível análise.

2.4 Condições de Contorno Absorventes

Quando se trabalha, de forma teórica, com problemas de propagação de ondas em função do tempo, existem alguns aspectos que devem ser levados em conta, a fim de que a modelagem seja feita da forma mais precisa possível. Uma das grandes dificuldades em simular estes tipos de sistemas é com o fato das reflexões sucessivas nas bordas do grid computacional. Logo, para eliminar efeitos indesejados no cálculo, fazemos uso de uma técnica conhecida como condições de contorno absorventes [28]. Esta técnica consiste basicamente na aplicação de um potencial

imaginário nas extremidades do grid computacional, diminuindo ao máximo os efeitos indesejados na simulação. Entretanto, nenhum destes métodos consegue de fato simular o comportamento físico de uma região livre de potencial.

Na mecânica quântica, um estado qualquer de um sistema é representado por uma função de onda ψ . Logo, toda a evolução no tempo é governada pela equação de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{1}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V_0(x)\psi. \quad (2.39)$$

Então neste caso adicionamos um potencial negativo imaginário e de curto alcance, do tipo $-iV_i(x)$. Logo, o potencial total de um sistema como este será dado por:

$$V(x) = V_0(x) - iV_i(x) \quad (2.40)$$

$V_i(x)$ é de fato o único capaz de absorver, fazendo por tanto com que haja o mínimo de reflexão possível do pulso eletrônico de volta para a área porosa de interesse [29]. a forma de $V_i(x)$ é:

$$V_i(x) = \begin{cases} \frac{V_{oi}}{\cosh^2[(x_l-x)/\alpha]} & , x > x_l \\ 0 & , \text{para qualquer outro.} \end{cases}$$

Aqui V_{oi} é um potencial médio que se relaciona com $V_i(x)$ da seguinte forma,

$$V_{oi} = V_i \frac{\delta x}{\Delta x}$$

com δx sendo a distância entre dois pontos consecutivos do grid e Δx é o intervalo de alcance do potencial absorvente $x_1 \leq x \leq x_2$. x_l é a extremidade inicial da nossa caixa computacional. α é definido como sendo, $\alpha = (1 + iV_i/E)^{\frac{1}{2}}$ neste caso E representa a energia cinética do pacote de onda.

Em busca de resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo, fazemos uso desta ferramenta, juntamente com o método de transformada de Fourier rápida, descrito na seção anterior. Kosloff e Kosloff, em seu artigo nos dão um bom exemplo da solução da equação de Schrödinger para o caso unidimensional, onde foram aplicadas condições de contorno absorventes, como mostra a Figura 2.4.

Podemos observar a queda na amplitude de propagação da onda: na medida em que o tempo avança (de baixo pra cima), vemos uma diminuição bem acentuada nos tempos $t=1$ e $t=2$. Podemos ver claramente nesta figura a eficiência desta técnica, ao fazer com que a onda seja absorvida rapidamente, simulando assim sua propagação até que o pacote seja absorvido por completo, feita em ambiente computacional. Assim, veremos esta técnica sendo associada

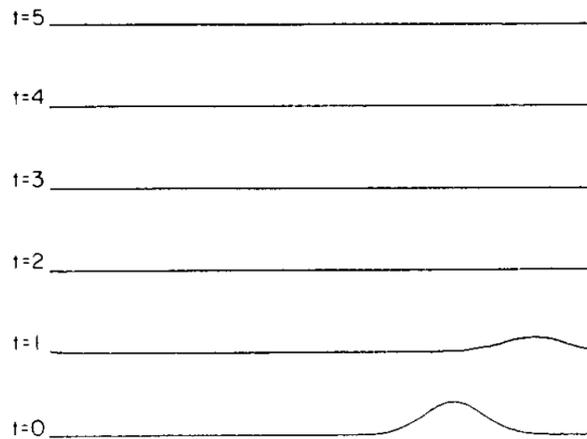


Figura 2.4: Representação gráfica para a solução da equação de Schrödinger unidimensional, sendo solucionada, através do método de Fourier, com condições de contorno absorventes, sendo associadas as suas extremidades em um dado intervalo de tempo.

às condições de contorno periódicas, que serão tratadas na seção seguinte.

2.5 Condições de Contorno Periódicas

Frequentemente, em Física, necessitamos fazer algumas simplificações em nossos sistemas para que possamos obter resultados de uma forma mais razoável. Quando trabalhamos com sistemas eletromagnéticos ou sistemas quânticos, por exemplo, uma das aproximações mais conhecidas é a suposição de que o sistema possua dimensões infinitas. Desde sistemas mais simples, como o campo elétrico devido a uma distribuição unidimensional de cargas, em eletrodinâmica clássica, ou em sistemas quânticos mais complexos, como a propagação de um pulso eletrônico em um certo material.

A implementação deste tipo de artifício em sistemas computacionais vem sendo estudada e aperfeiçoada de forma intensa há muito tempo [30], com o que chamamos de *Condições de Contorno Periódicas (CCP)*. A aplicação desta técnica, principalmente em sólidos que possuem uma certa rede cristalina, tem permitido o desenvolvimento de trabalhos teóricos de grande importância, as CCP possuem ampla aplicação em física quântica, assim como em modelagens de sistemas estudados em química quântica. Prova disto é que pacotes bem conhecidos como o SIESTA [31] ou DMO13 [32], por exemplo, fazem uso deste tipo de aproximação em seus cálculos. As CCP tornam-se interessantes, basicamente, devido a três aspectos:

- As CCP são de fácil aplicação e cálculo em sistemas de matéria condensada;

- CCP são compatíveis com expansões em ondas planas, o que nos permite realizar cálculos de forma relativamente simples de formas em dinâmica molecular;
- Sistemas que utilizam as CCP podem ser facilmente unificados de forma numérica a sistemas não periódicos.

Para exemplificar as CCP podemos observar o exemplo da partícula livre [33], onde aplicamos esta teoria para obtermos uma solução plausível. Seja a função de onda:

$$\psi(\vec{r}, t) = A e^{i[(\vec{k} \cdot \vec{r}) - \omega t]} \quad (2.41)$$

Esta função de onda não é normalizável, por meio das vias convencionais, o que vai contra os postulados da mecânica quântica, apesar de ter um momento bem definido $\vec{p} = \hbar \vec{k}$. Logo, para contornar este problema, vamos definir que todas as funções estejam dentro de um grande volume, sob a forma de um cubo de lado L, e que todas as funções de onda devem satisfazer as mesmas condições de contorno na superfície deste volume, logo se L for suficientemente grande ($L \gg 10^{-6}$ cm), a influência das fronteiras sobre a partícula em movimento em um volume $V=L^3$ será bem pequena. Assim, a função de onda deverá satisfazer o período L, e sua forma será dada por:

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L) \quad (2.42)$$

Substituindo 2.32 em 2.31, podemos verificar que, com a normalização da função de onda, teremos que o fator de normalização terá uma relação direta com o volume, do tipo:

$$\psi_k(\vec{r}, t) = V^{-\frac{1}{2}} e^{i[(\vec{k} \cdot \vec{r}) - \omega t]} \quad (2.43)$$

tal que:

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z$$

onde n_x, n_y e n_z são números inteiros positivos ou negativos.

Neste quadro, o que temos é a necessidade de que o vetor de onda \vec{k} , obedeça a um conjunto de valores discretos, que são determinados pelas equações anteriores. Entretanto, no limite em que $L \rightarrow \infty$, veremos que os valores de \vec{k} tendem a zero, fato que nos leva de volta ao caso de uma partícula livre, que se propaga pelo espaço. Mais uma vez Kosloff e Kosloff em sua publicação, nos apresentam um bom exemplo da solução da equação de Schrödinger, onde foram aplicadas as condições de contorno periódicas, como mostra a figura 2.5. Observe a propagação de um pulso, com tempo inicial igual a zero (de baixo pra cima). Observando em $t=2$, vemos que o pulso começa a alcançar a extremidade do grid computacional. Já no instante $t=3$, podemos ver

a perturbação iniciando-se na extremidade oposta do grid, e surgindo totalmente nos instantes subsequentes.

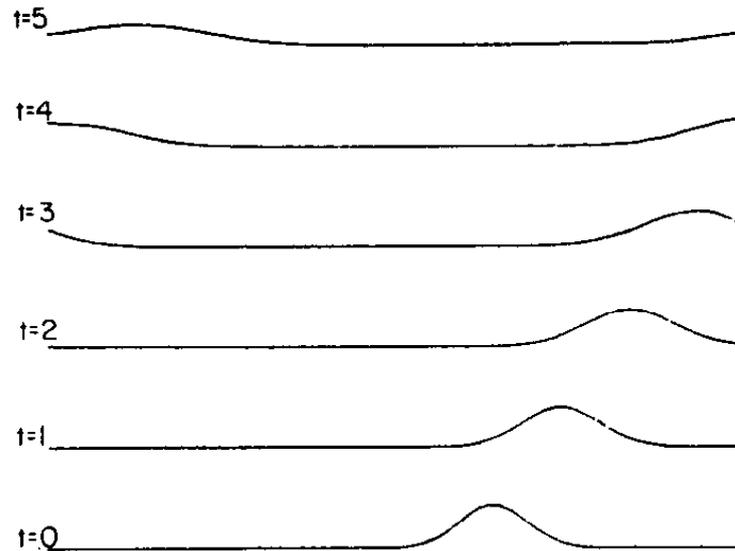


Figura 2.5: Representação gráfica da solução da equação de Schrödinger unidimensional, em diferentes instantes, sendo solucionada, através do método de Fourier, com condições de contorno periódicas, sendo associadas as suas extremidades em um dado intervalo de tempo.

2.5.1 Condições de Contorno Periódicas Associadas a uma Transformada de Fourier

Para o nosso caso, como estamos a princípio resolvendo uma equação diferencial e, levando o termo de energia cinética para o espaço dos \mathbf{K} 's, pois sabemos que ela é dada por, $T = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, onde os \mathbf{K} são vetores inerentes a expansão em ondas planas, necessitamos impor as condições de contorno periódicas, como foi dito anteriormente. Porém, não de uma forma tão simples como a descrita acima. Para este problema, aplicaremos as condições de contorno periódicas associadas a uma transformada de Fourier, como será descrito a seguir.

A série de Fourier, nasceu com a necessidade de um método para resolver problemas que tratavam a respeito de fluxo de calor através de materiais comuns. Contudo, ela também é ferramenta de análise abstrata, bem como é aplicada em eletromagnetismo e estatística. A série de Fourier permite a expansão de uma função, em um intervalo finito, em uma série infinita de funções trigonométricas [35]. Logo, seja a equação diferencial a seguir:

$$U'' = \lambda U. \quad (2.44)$$

Podemos assumir condições de contorno periódicas em um certo intervalo finito, para que assim seja possível aproximar-se, no limite do comprimento L , à condição de infinito. Portanto, para o intervalo $-L < x < L$, as condições de existência para a solução da equação 2.42 serão:

$$U(-L) = U(L)$$

Para este caso, a solução mais conveniente a ser empregada é

$$U(x) = \exp[ikx], \quad (2.45)$$

onde

$$U(-L) = \exp[-ikL] = U(L) = \exp[ikL]$$

assim esta imposição implicará em:

$$\exp[2ikL] = 1 \quad \text{ou} \quad 2kL = 2n\pi \quad \text{para} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Com isto, $U'(-L) = U'(L)$ já estará satisfeita, assim sendo as funções de base serão dadas por:

$$U_n(x) = \exp[ik_n x] = \exp[in\pi \frac{x}{L}] \quad \text{para} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.46)$$

Então, a expansão em série de Fourier será feita da seguinte forma:

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} a_n U_n(x) \quad (2.47)$$

$$f(x) = \frac{1}{2L} \sum_{-\infty}^{\infty} \int_{-L}^L U_n(x')^* f(x') U_n(x) dx'$$

$$f(x) = \frac{1}{2L} \sum_{-\infty}^{\infty} \int_{-L}^L \exp[-ik_n x'] f(x') \exp[ik_n x] dx' \quad (2.48)$$

Sendo $k_n = \frac{n\pi}{L}$, devido ao fato de que $U(-L) = U(L)$. Sabemos que o intervalo entre dois n consecutivos é igual a 1, logo k_n sofrerá uma variação constante de $\Delta k_n = \frac{\pi}{L}$. Assim :

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \sum_{-\infty}^{\infty} \frac{\pi}{L} \int_{-L}^L \exp[-ik_n x'] f(x') \exp[ik_n x] dx'$$

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \sum_{-\infty}^{\infty} \exp[ik_n x] \Delta k_n \int_{-L}^L \exp[-ik_n x'] f(x') dx' \quad (2.49)$$

Então, para um dado valor de k , podemos definir a integral:

$$g_L(k) = \int_{-L}^L \exp[-ik_n x'] f(x') dx' \quad (2.50)$$

Se a função f vai a zero suficientemente rápido quando $x' \rightarrow \infty$, esta integral terá um limite

quando $L \rightarrow \infty$, olhando para a função $f(x)$, veremos que para grandes valores de L , o último fator desta expressão será aproximadamente $g(k_n)$, onde a aproximação se tornará exata para $L \rightarrow \infty$, podendo ser reescrita como:

$$f(x) \approx \frac{1}{2\pi} \sum_{-\infty}^{\infty} \exp[ik_n x] \Delta k_n g(k_n) \quad (2.51)$$

Com $L \rightarrow \infty$ teremos $\Delta k_n \rightarrow 0$, o que torna a equação 2.49, numa integral, por este motivo o resultado é:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi} \exp[ikx] g(k) dk \quad (2.52)$$

onde,

$$g(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-ikx] f(x) dx. \quad (2.53)$$

Devido a isto, a função g é chamada de transformada de Fourier de f , e f é conhecida como a transformada de Fourier inversa de g .

Um exemplo de transformada de Fourier muito empregado em mecânica quântica é quando estamos trabalhando com uma função gaussiana, e por vários motivos, as vezes fica muito mais simples abordar um dado problema no espaço recíproco, por isto, será mostrado a transformada de Fourier de uma função gaussiana. Seja,

$$f(x) = \exp\left[-\frac{x^2}{\sigma^2}\right] \quad \text{então} \quad g(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-ikx] \exp\left[-\frac{x^2}{\sigma^2}\right] dx$$

$$g(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-ikx - \frac{x^2}{\sigma^2}\right] dx. \quad (2.54)$$

O artifício agora é completar os quadrados dentro do argumento da exponencial. Assim ficará:

$$-ikx - \frac{x^2}{\sigma^2} = -\frac{1}{\sigma^2} \left[x^2 + \sigma^2 ikx - \frac{k^2 \sigma^4}{4} + \frac{k^2 \sigma^4}{4} \right] = -\frac{1}{\sigma^2} \left[\left(x + \frac{ik\sigma^2}{2} \right)^2 + \frac{k^2 \sigma^4}{4} \right]$$

A integral de f será agora,

$$g(k) = \exp\left[-\frac{k^2 \sigma^2}{4}\right] \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{x'^2}{\sigma^2}\right] dx' \quad \text{onde} \quad x' = x + \frac{ik\sigma}{2}$$

Com esta mudança de variáveis a integral na equação anterior recai sobre uma equação cuja solução já é conhecida, logo o resultado da transformada será:

$$g(k) = \sigma \sqrt{\pi} \exp\left[-\frac{k^2 \sigma^2}{4}\right] \quad (2.55)$$

Repare que a transformação de uma função gaussiana também resultará em outra gaussiana, o que é bastante curioso. Outra função a possuir esta propriedade é a secante hiperbólica, que

é amplamente aplicada em mecânica quântica para solucionar o oscilador harmônico para um conjunto infinito deles [36].

2.6 Mobilidade Eletrônica

A mobilidade eletrônica é a razão dada entre a velocidade de "drift" e o campo elétrico aplicado ao material, assim:

$$\mu = \frac{|v_d|}{E}, \quad (2.56)$$

é conhecido também que as mobilidades dos portadores de carga variam relativamente pouco com a temperatura, obedecendo a uma lei de potência. Sabe-se, também, da existência de uma tendência para que a mobilidade seja maior nos materiais que possuem bandas proibidas estreitas e diretas, pois as bandas estreitas são sempre associadas a massas efetivas pequenas, o que favorece o aumento da mobilidade de portadores.

Contudo, em nosso caso, como já havíamos falado anteriormente, o transporte eletrônico predominante é de natureza dispersiva, devido ao alto grau de inhomogeneidade do SP. Logo, segundo teorias bem estabelecidas na literatura [37-38], acredita-se que este tipo de transporte ocorra em condições de desequilíbrio, onde um equilíbrio térmico na distribuição de energia não é alcançado durante o tempo de propagação do elétron. Assim, os portadores começam a se difundir, sob a influência de um campo elétrico externo proveniente da aplicação de uma diferença de potencial entre pontos da amostra. Para este tipo de situação, usamos uma definição de mobilidade sugerida na referência [39] que é dada por:

$$\mu \equiv \frac{L^2}{Vt_T} \quad (2.57)$$

Onde L é o valor do comprimento na direção de propagação do pulso, V representa a voltagem aplicada e t_T corresponde ao tempo de propagação do pulso. Sabe-se também que o SP, possui uma grande superfície específica, que pode alcançar cerca de $800 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ [40], o que favorece uma alta atividade de adsorção neste material, Logo a mobilidade de portadores em materiais amorfos, como o SP, depende da largura em que há a propagação do pulso no material, ao invés de ser uma propriedade intrínseca do material, o que leva a o que alguns chamam de transporte "anômalo".

2.6.1 Perspectiva Experimental

Como Já foi comentado anteriormente, o silício poroso foi amplamente estudado desde o início da década de noventa. A maior parte destes estudos são de caráter experimental, atendo-se às propriedades óticas do SP. Por este motivo esta pesquisa tem como objetivo aproximar-se de forma concisa do que já se conhece experimentalmente. É com o objetivo de ilustrar a possibilidade do estendimento deste estudo teórico, à medidas feitas em laboratórios que mostramos de forma esquemática, na figura 2.8, um procedimento que pode ser realizado em laboratório, afim de analisar um filme de silício poroso.

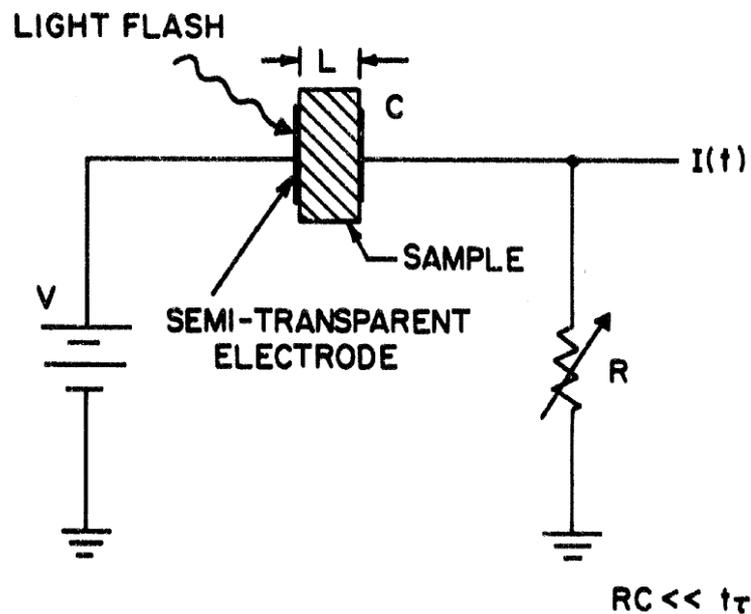


Figura 2.6: Esquema para estudo de sistemas submetidos a voltagens externas, modelo experimental para a medição da mobilidade de portadores de carga, segundo as definições anteriores [38].

A figura 2.8 mostra um filme fino de comprimento L , "sample", entre dois eletrodos metálicos, uma voltagem V é aplicada fazendo uso de uma bateria, que pode ser controlada com uso de uma resistência regulável R . Este esquema de controle de voltagem pode ser facilmente aplicado com ajuda de uma fonte de corrente contínua, frequentemente encontradas nos laboratórios de física. Incide-se luz sobre o sistema, "flash-light", afim de que um fóton gere o pacote de onda eletrônico.

Deste modo, teremos a continuidade dos nossos sistemas imposta por este método, evitando efeitos indesejáveis na simulação, logo obtemos as informações a respeito das grandezas de interesse de uma forma mais precisa e satisfatória. Existem inúmeras áreas da física computacional que fazem uso deste artifício, desde a física estatística até aplicações em matéria

condensada. Agora no capítulo seguinte, apresentaremos os resultados obtidos com a aplicação das técnicas apresentadas neste capítulo, bem como acompanhados de suas devidas discussões.

3 A EVOLUÇÃO TEMPORAL

Para iniciar nossa investigação, iremos nos concentrar primeiramente em um sistema mais simples. A princípio, consideramos a massa efetiva isotrópica e uniforme em todo sistema (material ativo e poros). Devido ao método de solução baseado na imposição de condições de contorno periódicas via transformada de Fourier, não é possível considerar a massa efetiva dependente da posição. Além disso adotou-se $V_0 = 1eV$. O caso da massa efetiva anisotrópica será abordado no próximo capítulo.

3.1 Comportamento Geral de P, T, e R

No nosso sistema, um pulso eletrônico é injetado acelerado por uma voltagem externa aplicada. Por se tratar de um sistema quântico, o caráter probabilístico se faz presente, logo muitos eventos podem ocorrer ao longo deste processo. Como o pulso parte de uma região livre de potencial em direção à região porosa, onde o pulso sofrerá a influência do potencial do meio, a teoria nos diz que o mesmo poderá ser refletido ou transmitido, com a existência, ainda, de uma probabilidade do elétron ser capturado pela estrutura quântica, por meio de armadilha. Então, a probabilidade de encontrarmos o elétron em alguma região do espaço deve ser conservada, sendo igual a um. Esta lei de conservação pode ser descrita matematicamente como:

$$T + R + P = 1, \quad (3.1)$$

onde T e R representam os coeficientes de transmissão e reflexão respectivamente, como já foram descritas nas seções anteriores, e P é a probabilidade de encontrarmos o elétron dentro do sistema. Logo, para um sistema onde temos a conservação da carga, podemos escrever a seguinte equação de continuidade:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (3.2)$$

sendo $\rho(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2$ a densidade de probabilidade, e \vec{J} é a densidade de corrente de probabilidade que pode ser dada de uma forma diferente de 2.26 como sendo:

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{m} \text{Im}(\Psi^* \vec{\nabla} \Psi). \quad (3.3)$$

Integrando-se a equação de continuidade em um volume V , tem-se que:

$$P(t) = \int_V \rho(\vec{r}, t) d\vec{r} \quad (3.4)$$

$$\int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) d\vec{r} = \int_S \vec{J}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{s} \quad (3.5)$$

onde $P(t)$ é a probabilidade de encontrar o elétron em algum lugar dentro do volume V e S denota a superfície que delimita o volume V . Então concluímos que:

$$\int_S \vec{J} \cdot d\vec{s} = -\frac{\partial P}{\partial t} \quad (3.6)$$

o que nos leva a,

$$P(0) = P(t) + \int_0^t dt \int_S \vec{J} \cdot d\vec{s} \quad (3.7)$$

com $P(0)$ e $P(t)$ sendo as probabilidades de se encontrar o elétron em um tempo $t' = 0$ e $t' = t$, respectivamente. Sabe-se que $P(0) = 1$, e com a equação 3.7 obtém-se a evolução temporal de $P(t)$. Os coeficientes T e R foram definidos na secção 2.3.2, segundo a referência [17].

A a Figura 3.1 mostra os comportamentos da transmissão, reflexão e probabilidade, comparados em relação ao padrão de normalização. Em (a) temos o coeficiente de transmissão para um pulso que viaja em uma região onde a porosidade é nula, mostrado pela linha sólida e para uma porosidade de dez por cento visto na linha tracejada e, por fim, para uma região onde a porosidade é de vinte por cento, como mostra a linha pontilhada. O mesmo é válido para (b) e (c).

Observando na Figura 3.1 em (a) e (b) vamos notar um efeito interessante, em (a) vemos que para tempos menores que 100 fs existem valores menores de transmissão relacionados a porosidades não nulas comparados a sistema livre de barreiras, podemos notar ainda que o valor para a transmissão é ligeiramente maior para o sistema onde a porosidade é de 20 % olhando para a linha pontilhada, após esse valor críticos ocorre uma inversão neste efeito, chegando a um comportamento mais coerente com o aumento do número de barreiras. levando o valor do coeficiente de transmissão para $p = 0.1$ (linha tracejada) a ficar acima dos valores de transmissão para o caso de porosidade $p = 0.2$. Acredita-se que isto se deva ao fato de que para pequenos valores de voltagem, onde teríamos energias do pulso menores do que a energia de barreira 1 eV o tempo de transmissão seja dominado pelos valores de reflexão ao invés da

transmissão. No apêndice B poderemos ver a evolução temporal da função de onda para estes casos onde a porosidade é diferente de zero, na figura 4.2 podemos observar claramente que a reflexão é bem maior do que em 4.1, ilustrando o aumento de R com o aumento da porosidade.

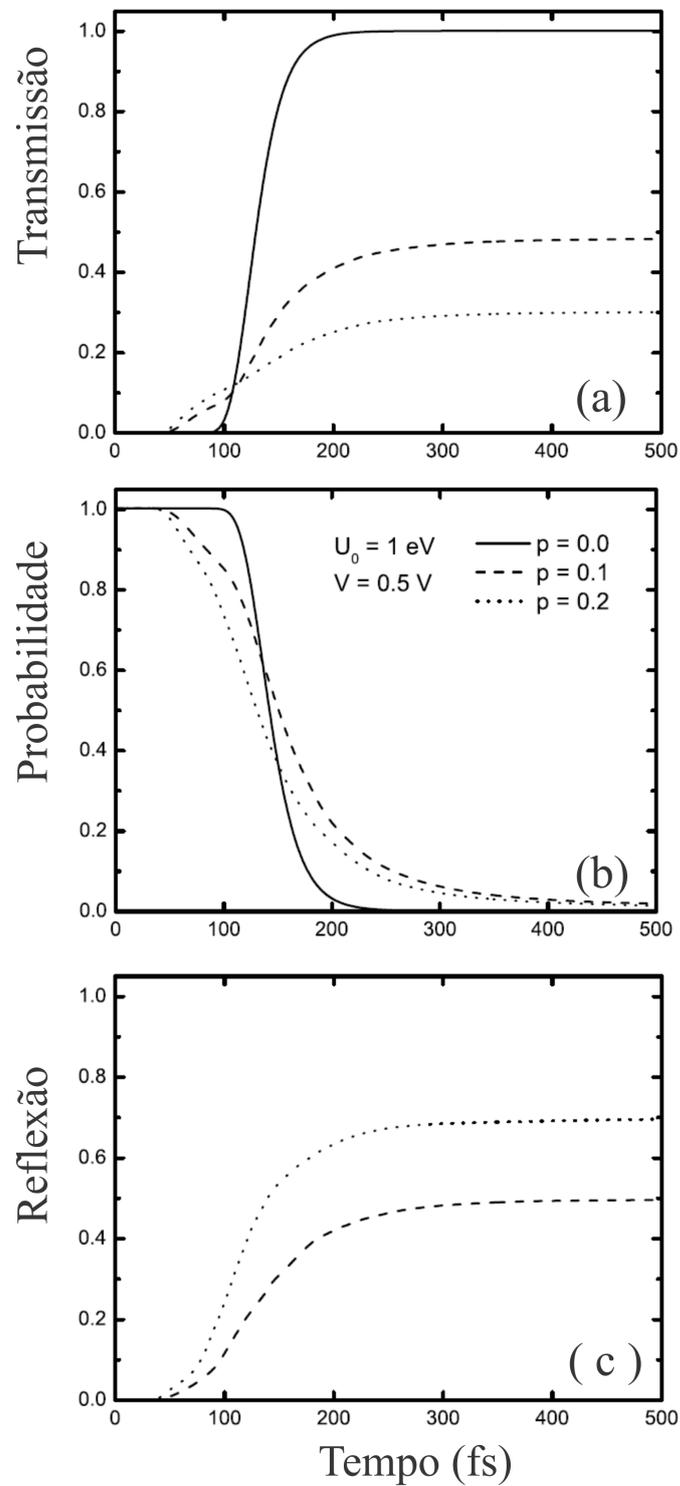


Figura 3.1: Normalização dos coeficientes de transmissão, reflexão e probabilidade, em relação à evolução temporal.

3.2 Efeito de Tamanho e Porosidade

Para dar início ao nosso estudo, vamos a princípio variar estes dois parâmetros: geometria e porosidade, para que possamos ter a noção de como eles influenciam a transmissão do pulso e, conseqüentemente, as outras grandezas envolvidas. O primeiro conjunto de simulações empregado neste trabalho possui um comprimento na direção x igual a $L_x = 400 \text{ \AA}$ e comprimento na direção y , (direção de propagação do pulso) L_y variando entre 400, 600 e 800 \AA . Assim podemos determinar as curvas $T \times V$, $I \times V$, dentre outras, no entanto não ainda de forma otimizada. A seguir, na Figura 3.2, apresentamos as curvas $T \times V$ para diferentes configurações.

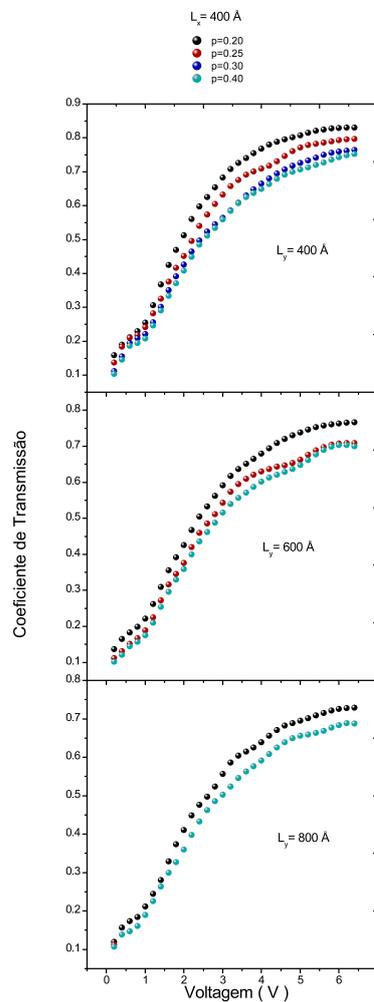


Figura 3.2: Coeficiente de transmissão como função da voltagem, variando com a porosidade relacionada a camada mantendo-se o comprimento na direção y constante.

Podemos observar a existência clara de dois regimes. Na curva da transmissão em função da voltagem aplicada, para o intervalo entre zero e um elétron-volt, que é exatamente o limite

da barreira dos poros, temos uma evolução, aproximadamente, linear do coeficiente de transmissão. Entretanto, vemos também flutuações ao longo da curva, que atribuímos ao fato de estarmos calculando em uma geometria pouco otimizada, como poderemos ver a seguir.

Podemos observar também uma pequena queda no coeficiente de transmissão, quando variamos o mesmo em função da porosidade, com uma tendência de saturação muito rápida, como podemos ver no gráfico para $L_y = 800 \text{ \AA}$ mantido contante, o que nos leva a crer que para pequenas variações na porosidade, acarretam em variações não tão significativas, quanto as obtidas variado-se o valor do tamanho da direção de propagação L_y , como veremos a seguir.

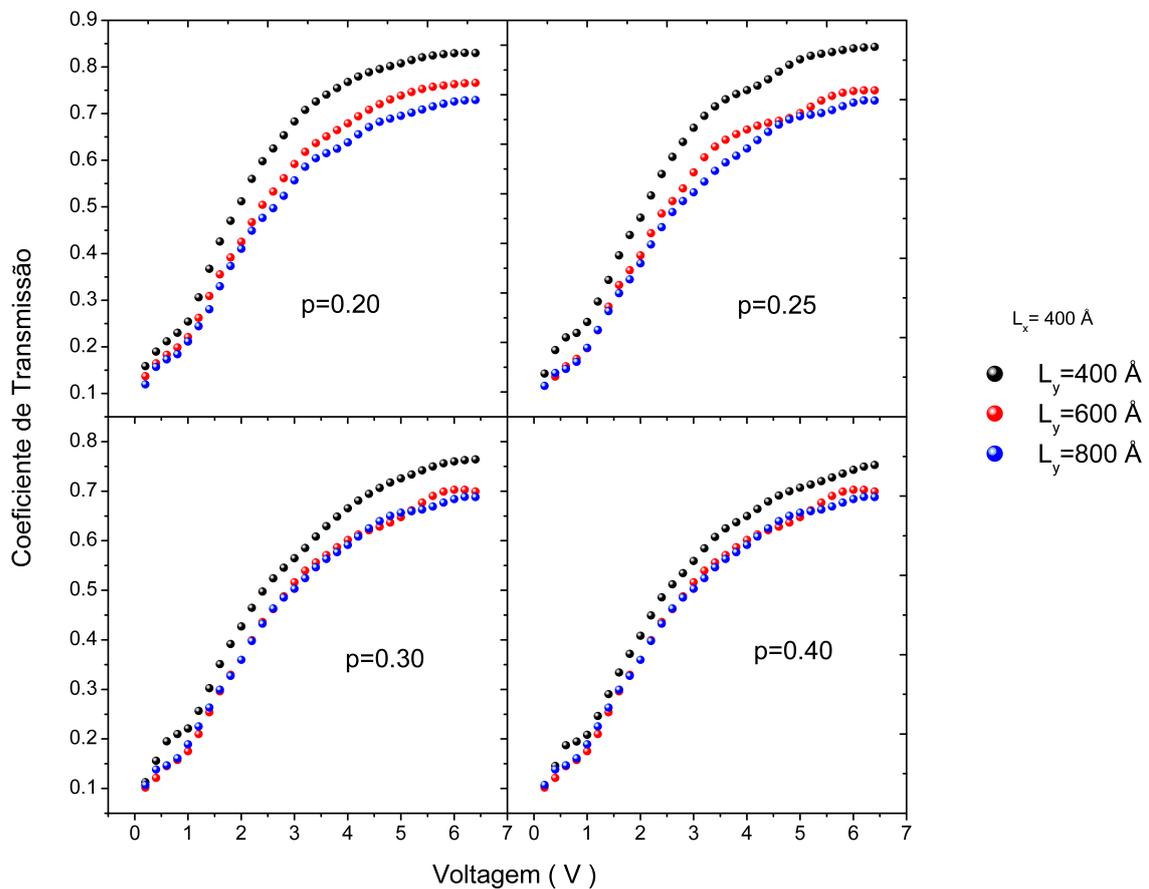


Figura 3.3: Coeficiente de transmissão como função da voltagem, variando o valor da direção y L_y para diferentes valores de porosidade.

Podemos ver na Figura 3.3 que o coeficiente de transmissão sofre uma variação mais acentuada quando variamos o tamanho na direção de propagação, se compararmos com os resultados em que mostrávamos uma variação em relação da porosidade, mantendo-se L_y . É possível ver-

ificar ainda que as flutuações nas curvas estão presentes, e são justificadas devido a influência da direção perpendicular à direção de propagação, L_x , que afeta o valor para a transmissão do pulso.

A seguir, na Figura 3.4 temos os dados referentes a corrente elétrica deste primeiro conjunto de simulações, que é dada pelo modelo da razão entre a carga e o tempo de transmissão,

$$I = \frac{e}{t_T}, \quad (3.8)$$

onde o tempo de transmissão t_T é definido aqui como o tempo necessário para que noventa e cinco por cento do pulso eletrônico injetado seja absorvido, quando em contato com a região porosa.

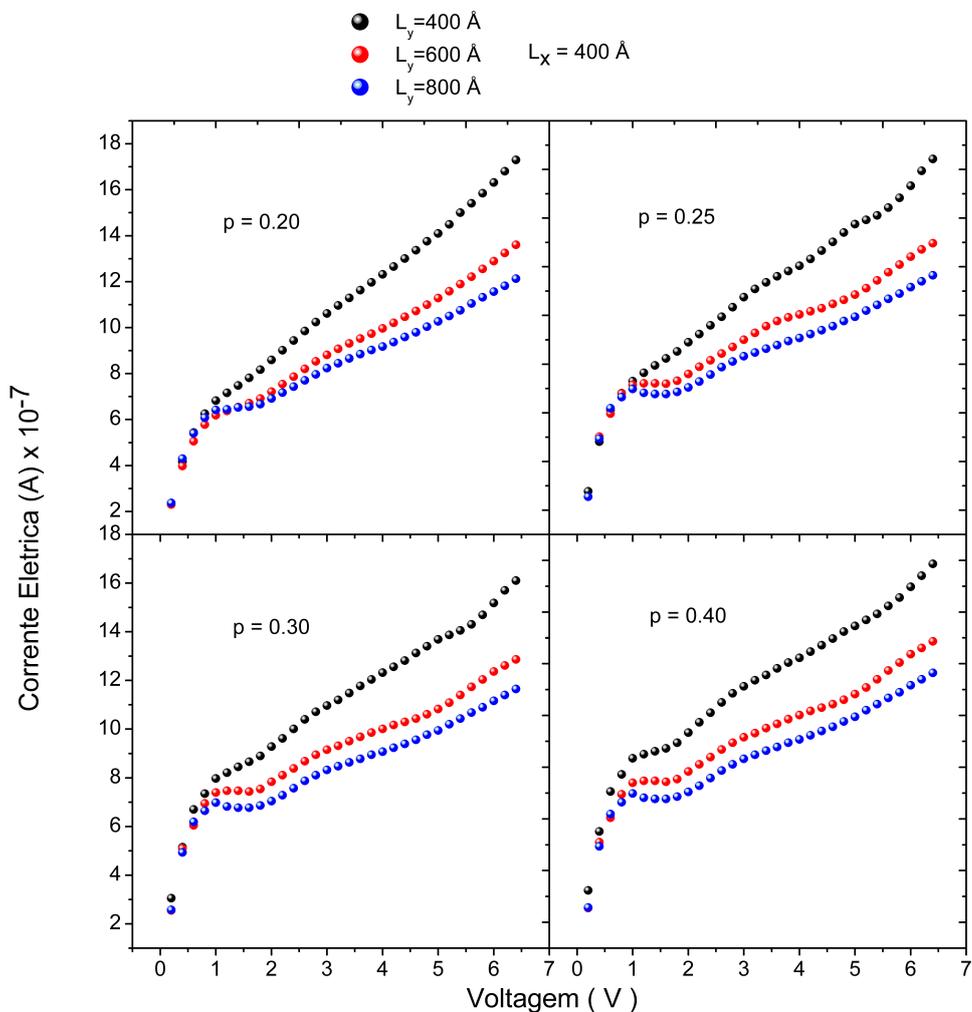


Figura 3.4: Corrente elétrica em função da voltagem externa, com o valor na dimensão de propagação variando em cada gráfico.

Vemos na figura 3.4, dois regimes distintos, para a linearidade da corrente elétrica. Para voltagens menores que 1 eV, temos que o pulso possui, aproximadamente, a mesma difusão ao longo de seu trajeto, o que podemos interpretar pelo fato da condução ocorrer nos espaços preenchidos por silício, ou seja, se difundindo através do material, com quase nenhum tunelamento de poro. Porém, para energias mais altas, vemos uma mudança no coeficiente angular das retas, mostrando uma evidente diferença com o aumento da dimensão na direção de propagação, o que nos leva a crer na existência de um transporte via tunelamento das barreiras, para energias mais elevadas. Estes resultados tornam-se importantes pelo fato de que a natureza do transporte eletrônico em SP ainda permanece em aberto até hoje [32].

3.3 Corrente Elétrica e Mobilidade com $L_x = 800 \text{ \AA}$

A partir de agora, apresentaremos os resultados mantendo o parâmetro L_x fixo com um valor de 800 \AA , como havíamos discutido anteriormente.

3.3.1 Transmissão

Para o coeficiente de transmissão, temos mais uma vez a exposição do mesmo sob duas perspectivas. O primeiro conjunto de resultados $T \times V$ é analisado sob uma variação de diversos valores de L_y , desta vez, variando sobre um grande intervalo de valores. O segundo trata de uma variação em relação a porosidade e , mais uma vez poderemos constatar que, para pequenas variações da porosidade, o coeficiente de transmissão sofrerá pequenas mudanças, como fora visto anteriormente. Mais uma vez comparando a Figura 3.2 com a Figura 3.5, podemos ver que, quando mantemos um valor para L_y fixo e começamos a variar a porosidade, vemos que a variação é um tanto menor quando comparamos a variação do coeficiente de transmissão, sob a variação do valor da dimensão de propagação. Logo somos levados a crer que a geometria exercerá uma influência maior na transmissão, para estes conjuntos de baixas porosidades como pode ser observado na Figura 3.6.

3.3.2 Correlação com o resultados experimentais

Dos vários resultados experimentais obtidos para o silício poroso presentes na literatura, um dos quais podemos comparar e tirar algumas conclusões do quão próximos da realidade estão nossos cálculos, é se compararmos com os resultados da referência [33], onde temos uma curva do inverso do tempo de transmissão de um elétron versus a voltagem aplicada. Onde podemos

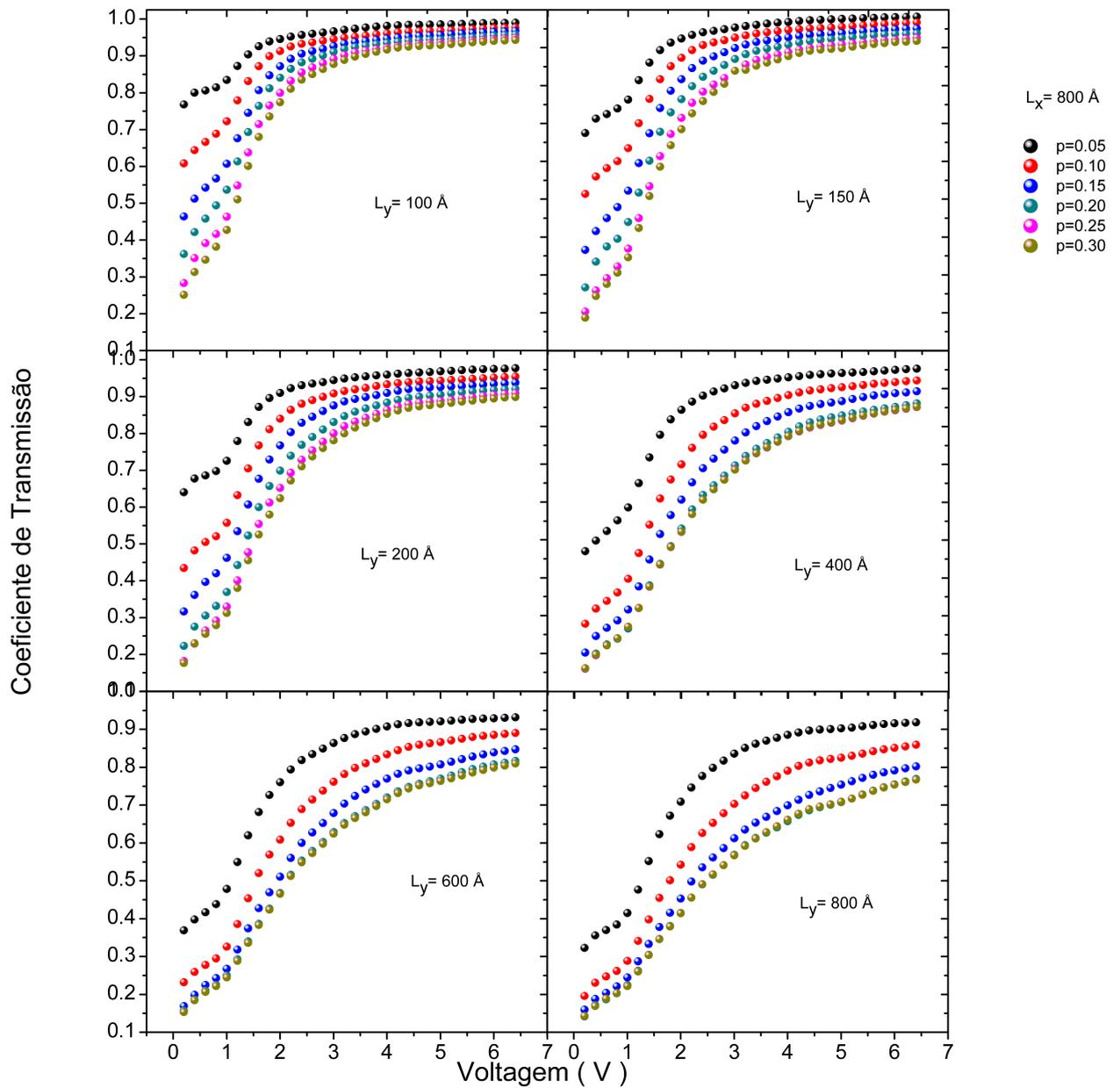


Figura 3.5: Transmissão variando como função da voltagem a porosidade mantendo-se um valor de L_y constante.

observar um comportamento aproximadamente linear desta curva Figura 3.7. O mesmo é observado na curva calculada por nós, para diferentes porosidades como vemos a seguir na Figura 3.8.

Ainda no gráfico de t^{-1} , podemos observar que existe um valor de voltagem para o qual o tempo de transmissão começa a se distinguir dos demais em relação à porosidade. Para

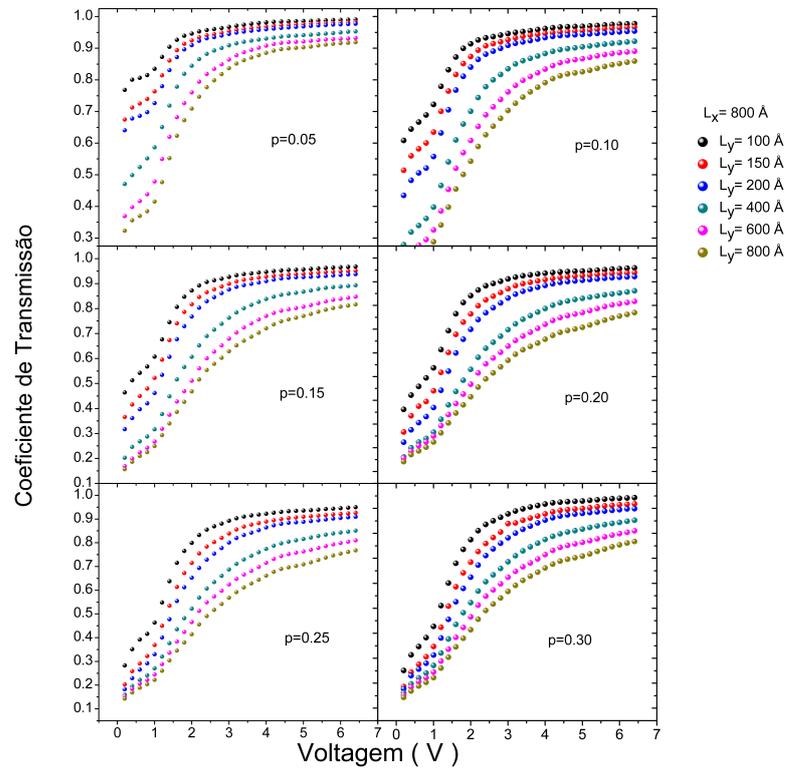


Figura 3.6: Transmissão como função da voltagem variando o comprimento L_y para diversas porosidades mantidas fixas.

voltagens menores que $2V$, os tempos de transmissão são muito próximos, independente do valor da porosidade, e para valores acima disto, existe uma separação em relação às porosidades. Pode-se notar ainda que o tempo de transmissão para porosidades baixas, como a de 5 % por exemplo é bem menor do que para o caso em que a porosidade é 30 %. No Apêndice A é feita uma comparação entre os nossos resultados e resultados obtidos experimentalmente, isto poderá ser visto mais adiante.

3.3.3 Corrente elétrica

Para esta determinada configuração geométrica onde da camada porosa $L_x = 800 \text{ \AA}$, temos a forma da curva para a corrente elétrica, sendo mantida em relação aos resultados já apresentados. Na Figura 3.8 mostramos os gráficos na escala logarítmica em base dez para as correntes, variando os valores para a dimensão de propagação, mantendo-se uma porosidade fixa. Mostramos também em o comportamento da corrente elétrica mantendo o valor de L_y fixo fazendo variar os valores da porosidade em seguida, como podemos ver na Figura 3.8 (b).

Observe a separação entre as curvas de (a) em relação a (b), podemos ver que a corrente

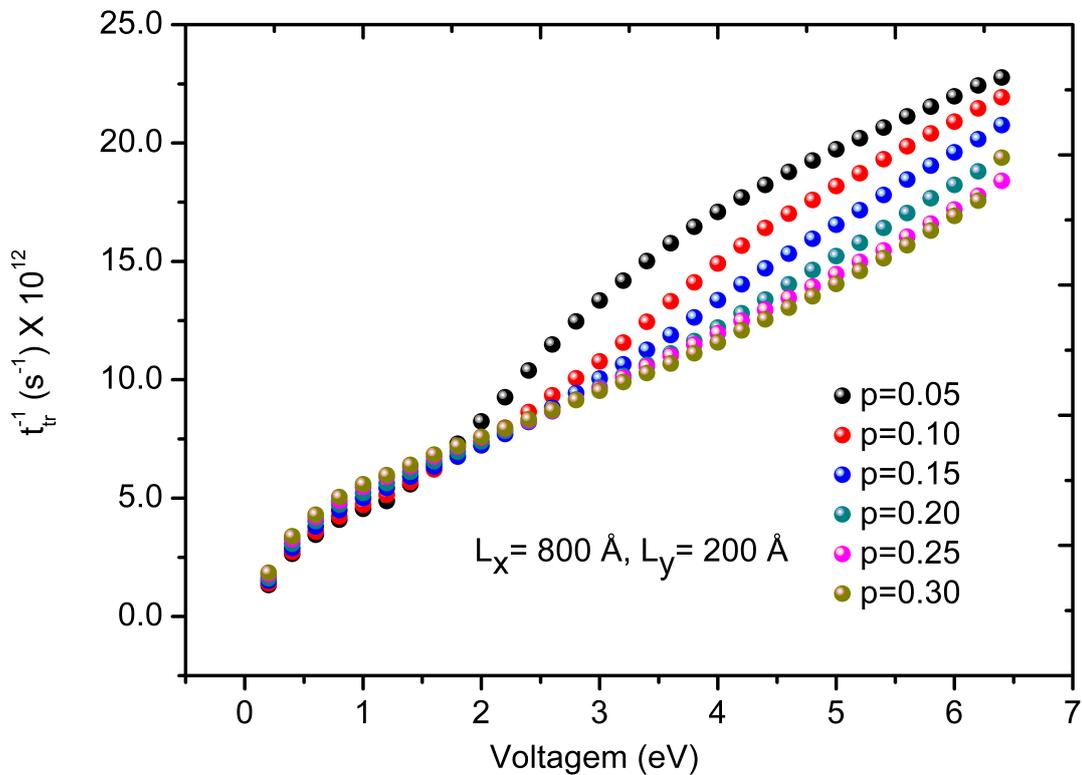


Figura 3.7: Tempo de transmissão contra a voltagem aplicada. Podemos observar um comportamento aproximadamente linear, como no resultado de Lebedev *et al* [43] o que mostra uma boa concordância entre os cálculos e os experimentos.

elétrica sofrerá poucas mudanças para variações da porosidades, já para variações do valor da região porosa existe uma diferença mais acentuada, mostrando que o parâmetro L_y possui uma importância mais acentuada para este tipo de material, do que a variação da própria porosidade.

3.4 Mobilidade

Sabemos que em materiais onde existe uma inhomogeneidade muito grande, a mobilidade não será uma característica intrínseca ao material, sendo uma propriedade que dependerá do grau de deformação do sistema o qual se estuda. Logo, para sistemas baseados em SP, segundo os nossos cálculos, que foram baseados na teoria apresentada na seção 2.5 temos o seguinte resultado para a mobilidade eletrônica:

A Figura 3.9 nos mostra comportamentos distintos de acordo com a porosidade relacionada à camada. Para pequenas porosidades, como 5% e em 10%, podemos ver uma flutuação na

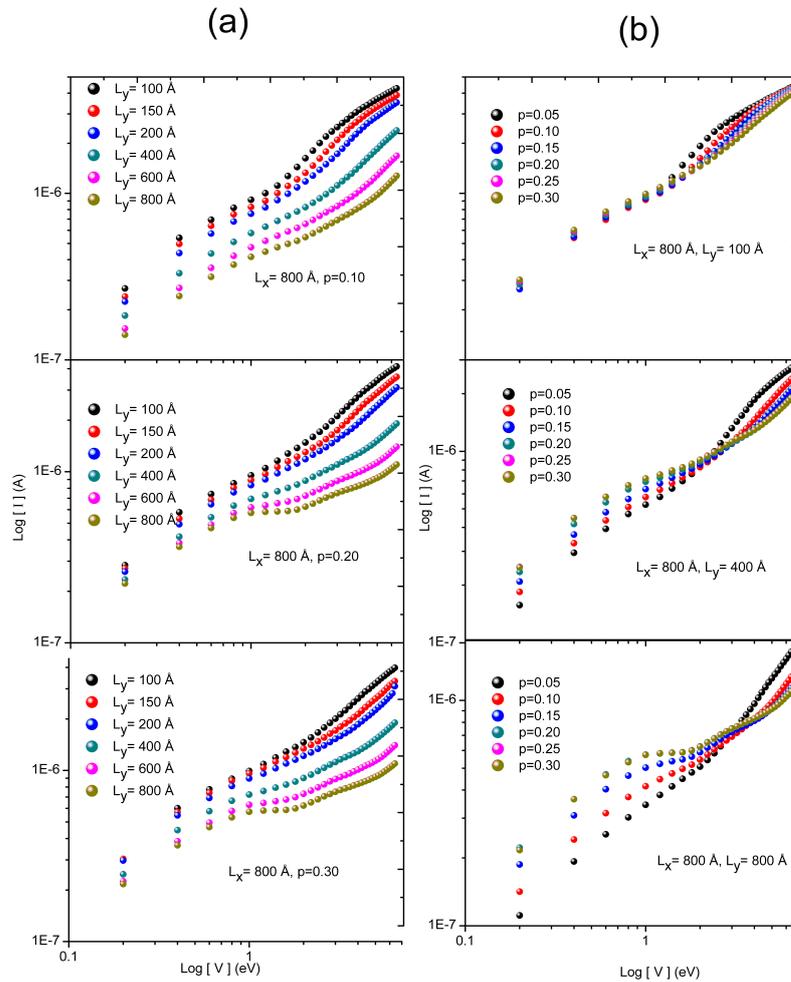


Figura 3.8: Corrente elétrica como função da voltagem (a) mantendo-se uma porosidade fixa variando o valor de L_y em (b) mantendo o valor de L_y fixo fazendo-se variar a porosidade

movilidade. Já para porosidades mais altas como no intervalo de 15 – 30%, podemos ver uma queda comportada em relação à voltagem externa. Acredita-se que isto se deva à influência de um maior número de barreiras, levando a uma maior dificuldade de difusão do pulso, apesar de estarem submetidos a voltagens relativamente altas.

3.5 Influencia da FFT Sobre o Coeficiente de Transmissão.

Como foi comentado na seção 2.5.1 fizemos o uso de uma transformada de Fourier rápida, na direção L_x , afim de uma solução mais eficiente da equação de Schrödinger. Com isto para ter-

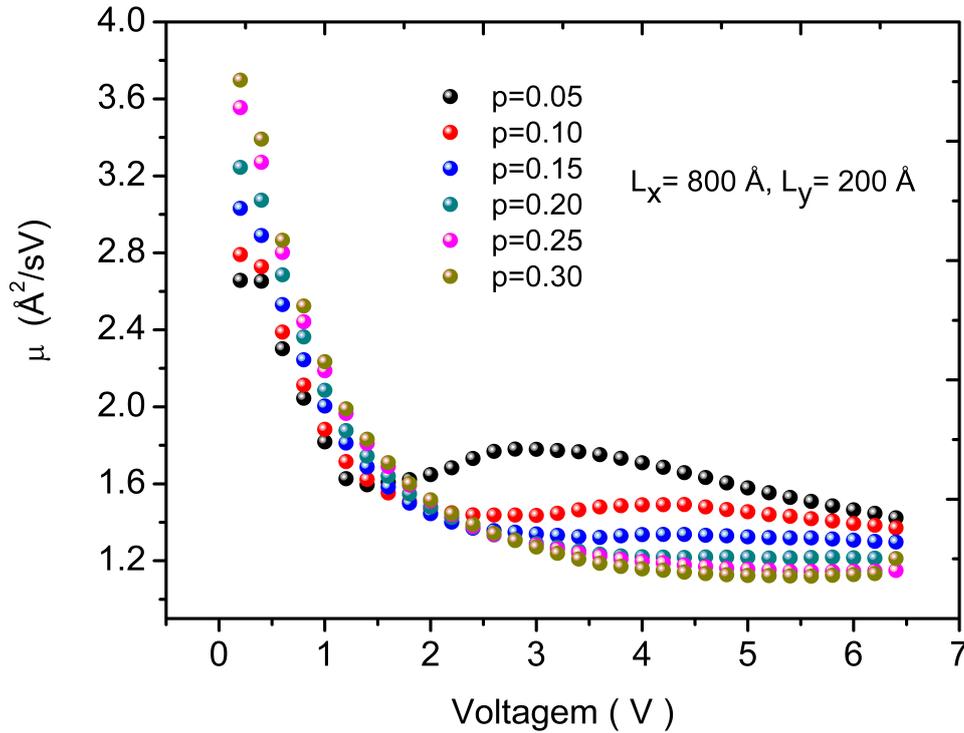


Figura 3.9: Mobilidade eletrônica para uma camada de SP, com dimensões $L_x = 800 \text{ \AA}$ e $L_y = 200 \text{ \AA}$ para um conjunto de diversas porosidades

mos uma ideia de como este artifício influencia no coeficiente de transmissão. Para isto temos o gráfico mostrado na Figura 3.10, onde variamos o tamanho L_x em um intervalo variando de 400 a 1200 \AA , vemos que a variação máxima no coeficiente de transmissão é de aproximadamente 0.05. Isso nos permite dizer que a influência da FFT sobre o coeficiente de transmissão é bem pequena, podendo ser desprezada. As flutuações que surgem nos pontos do gráfico após o valor de 800 \AA deve-se ao fato de que a distribuição dos poros no grid ocorre de forma aleatória, sendo capaz de provocar pequenos desvios de cerca 0.03 no coeficiente de transmissão.

3.6 Evolução à baixas voltagens.

Como havíamos dito anteriormente a barreira de potencial dos poros é igual a 1 eV, portanto faz-se importante uma análise mais detalhada do intervalo de energia que compreende a energia zero até o valor de 1 eV. Para isto significa que devemos olhar mais detalhadamente o intervalo entre 0 e 1 V. Então foi escolhido um sistema onde $L_x = 800 \text{ \AA}$ e $L_y = 200 \text{ \AA}$ fazendo-se então a porosidade variar entre 5 e 30 % como mostra a Figura 3.11. Nela podemos ver que o

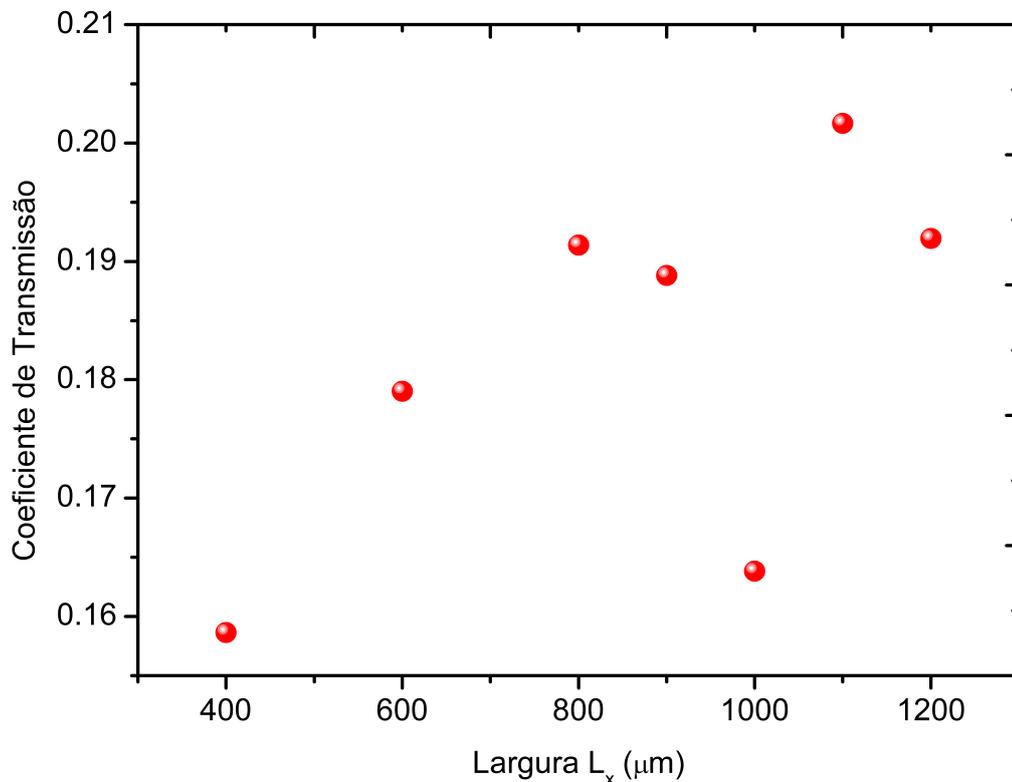


Figura 3.10: Coeficiente de transmissão variando de acordo com o valor de L_x , mantendo-se L_y fixo. Aqui podemos observar que a FFT não afeta de forma significativa o coeficiente de transmissão. Logo o valor de L_x não influenciará significativamente no resultado final.

comportamento nesta região não é linear, e existe uma forte influencia da porosidade ao longo de toda a curva, fazendo com que a transmissão caia a medida em que se varia o valor da porosidade. Se olharmos mais uma vez para a Figura 3.7 poderemos ver que para valores de voltagem maiores que 4 V para a mesma configuração geométrica já não teremos uma forte influencia da porosidade. o que nos leva a crer que para altos valores de energia que o elétron possui, as condições de porosidade contribuirão ainda menos para uma queda no coeficiente de transmissão.

Podemos ver também na Figura 3.11 que o coeficiente de transmissão atinge um valor de saturação para porosidades acima de 25 % onde as curvas para $p = 0.25$ e $p = 0.30$ estão muito próximas e sobrepondo-se em alguns intervalos. Isto evidencia a existência de um mínimo de Transmissão independente do valor da porosidade.

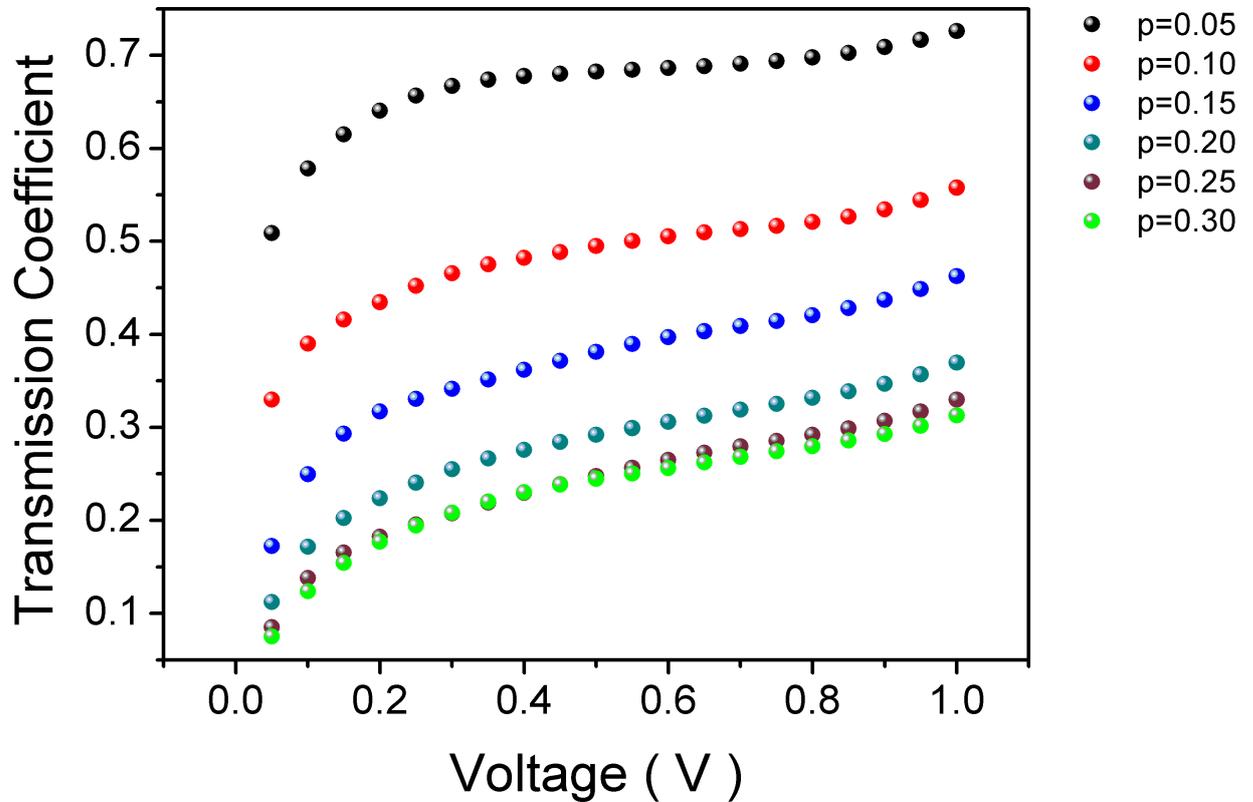


Figura 3.11: Coeficiente de transmissão variando de acordo com a porosidade de para uma configuração de camada onde $L_x = 800 \text{ \AA}$ e $L_y = 200 \text{ \AA}$ para um intervalo de voltagem entre 0 e 1.

Um resultado não menos importante é o tempo de transmissão para o pacote de onda neste intervalo de voltagem, que foi definido na seção 3.2. a Figura 3.12 nos mostra o comportamento para t_T em uma camada nas mesmas condições em que foram tomados os resultados apresentados na Figura 3.11. Aqui podemos ver que não há influencia da porosidade à baixas voltagens no tempo em que o pulso é dissipado. E então temos todas as curvas aproximadamente sobrepostas. Este resultado torna-se importante pois como definimos na seção 3.2 a corrente elétrica no material, está diretamente ligado ao t_T . Quando olhamos para a Figura 3.8 onde é mostrado o inverso do t_T , para estes mesmos valores de L_x e L_y , onde se faz a porosidade variar, pode-se notar que para valores onde V é menor que 1 os pontos do gráfico estão aproximadamente sobrepostos. O que torna este resultado ainda mais coerente. É possível observar no intervalo entre 0 e 0.4 V que a curva onde a porosidade é de 30 % mantém-se levemente abaixo da curva em que $p=5 \%$. Ou seja o tempo de transmissão do pulso foi menor para uma região onde havia um maior número de obstáculos do que em uma região onde o numero de obstáculos era bem menor. Como será visto a seguir isto causará grande influencia na corrente elétrica.

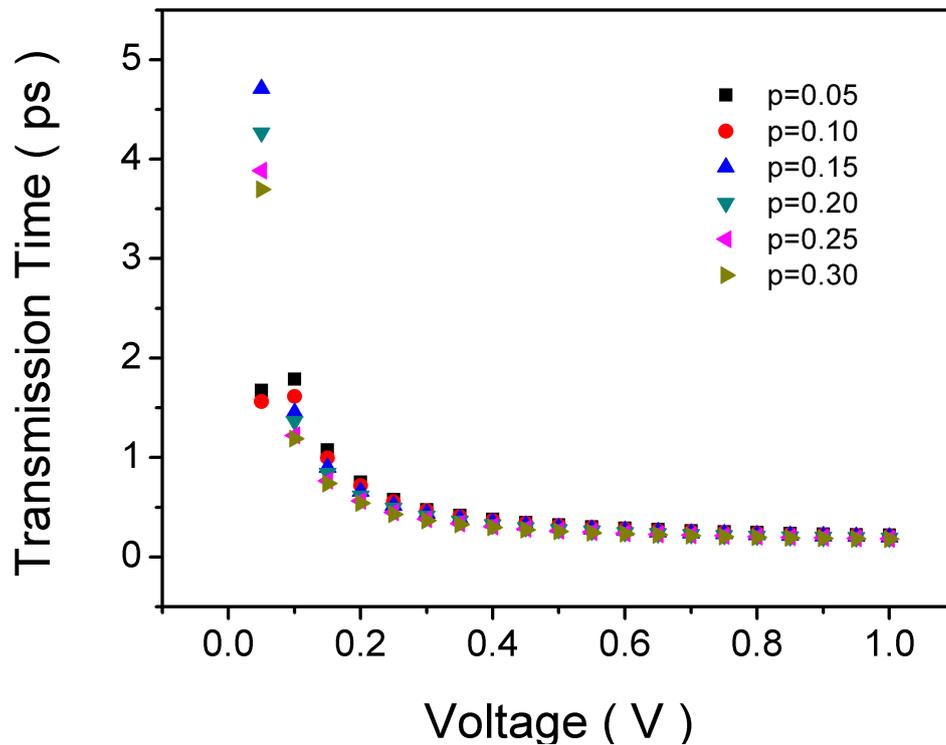


Figura 3.12: Tempo de transmissão variando de acordo com a porosidade de para uma configuração de camada onde $L_x = 800 \text{ \AA}$ e $L_y = 200 \text{ \AA}$ para um intervalo de voltagem entre 0 e 1.

Na Figura 3.13 é possível ver um efeito que é exclusivamente característico deste intervalo de voltagem. O que pode ser visto é que para esta região específica de energia a corrente elétrica é diretamente proporcional ao valor da porosidade, ou seja, para altos valores de porosidade temos valores de corrente maiores do que em porosidades mais baixas. Se compararmos a Figura 3.13 com a Figura 3.9-a vamos ver que esse tipo de comportamento não ocorre quando variamos o valor da direção de propagação em relação a uma porosidade fixa. Entretanto para a figura 3.9-b vemos que o mesmo comportamento está presente e em um determinado valor de voltagem ocorre uma inversão deste efeito, o que nos leva a acreditar que este efeito seja referente apenas a baixas voltagens.

3.7 Comparação Entre Resultados Teóricos e Experimentais

Faremos agora a comparação de alguns resultados já presentes na literatura, com resultados obtidos no decorrer do desenvolvimento desta dissertação. Poderemos ver uma boa concordância de modo qualitativo entre teoria e experimento nos casos a seguir. A Figura 3.14

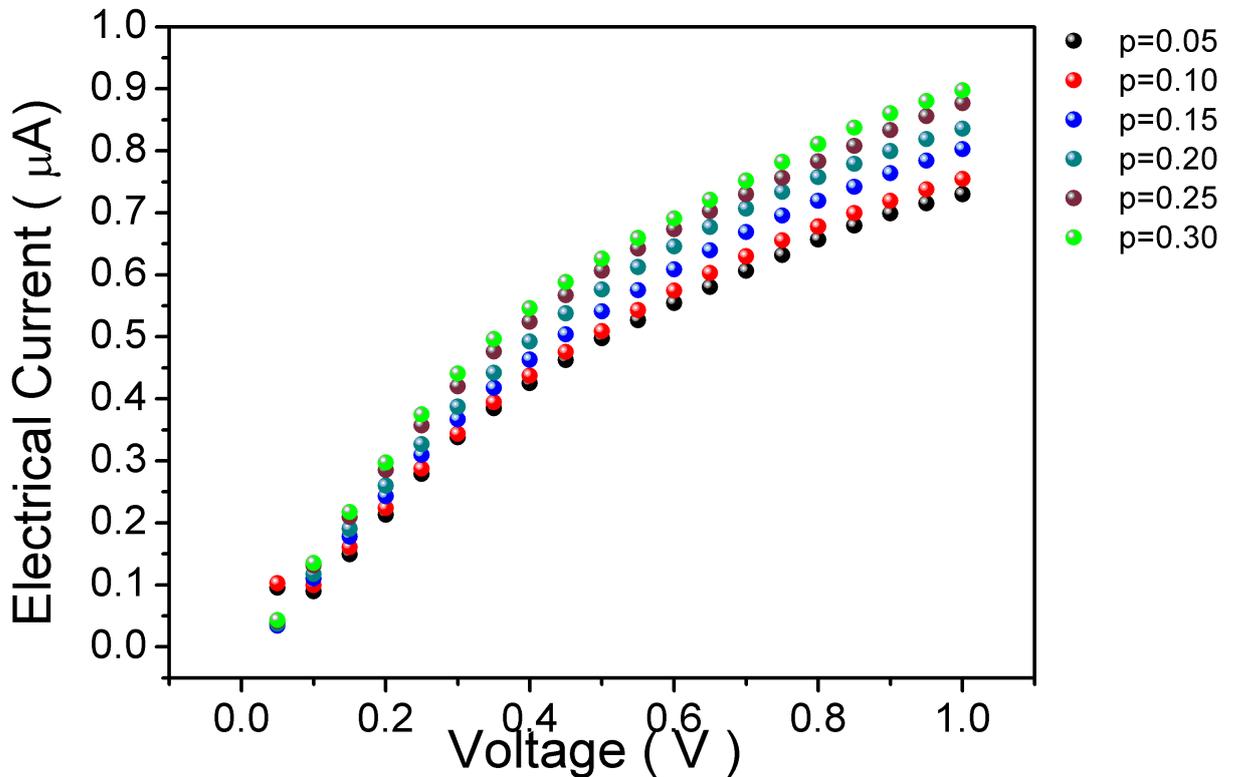


Figura 3.13: Corrente elétrica variando de acordo com a porosidade de para uma configuração de camada onde $L_x = 800 \text{ \AA}$ e $L_y = 200 \text{ \AA}$ para um intervalo de voltagem entre 0 e 1.

mostra alguns resultados obtidos de forma experimental por M. N. Islan [47], onde podemos ver a corrente elétrica em uma escala logarítmica em função da voltagem externa. Os três casos mostrados na Figura 3.14 nos mostram o comportamento das curvas sob diferentes temperaturas e n aqui representa um certo fator de idealidade. Para fins de comparação entre este resultado experimental com um resultado obtido de forma teórica, vamos tomar como referência a terceira curva de corrente de cima para baixo, que foi calculada a 220 K . Então poderemos fazer um paralelo entre as Figuras 3.14 e 3.15 e tirar algumas conclusões qualitativas a respeito de nossos cálculos.

A Figura 3.15 nos mostra o comportamento da corrente elétrica em uma escala semi-logarítmica em função da voltagem externa aplicada. Variando em um intervalo entre zero e meio volt assim como no resultado mostrado na Figura 3.14. Olhando para a curva onde a corrente foi calculada sob um temperatura de 220 K , podemos notar que o comportamento das duas curvas são bastante semelhantes, salvo a ordem em que a escala logarítmica se encontra. Esta diferença de escalas possivelmente se deve ao fato de que neste trabalho nenhuma consideração

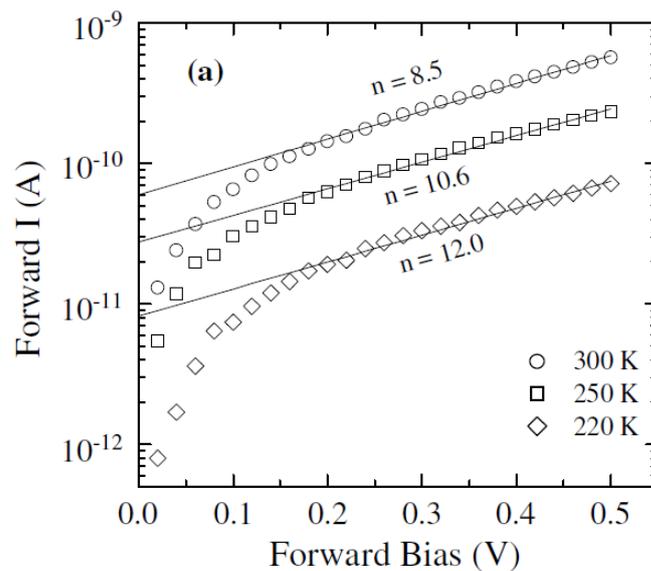


Figura 3.14: Corrente elétrica medida experimentalmente na referencia [47].

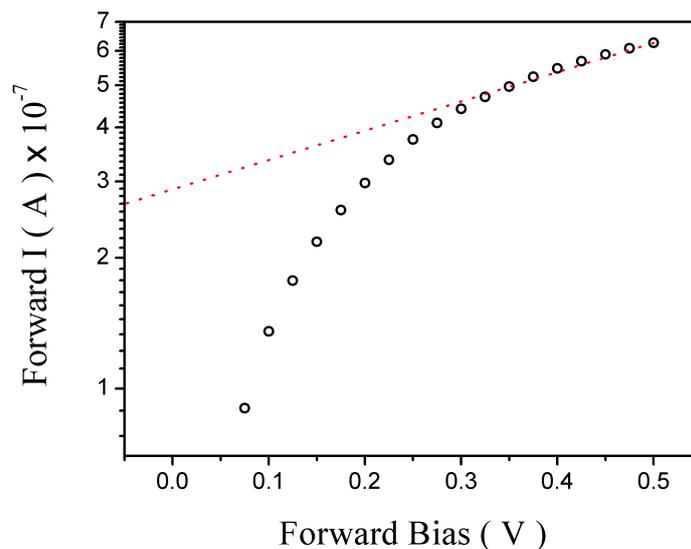


Figura 3.15: Corrente elétrica segundo a previsão teórica adotada neste trabalho, em uma escala semi-logarítmica, em um mesmo intervalo de voltagem do resultado mostrado na Figura 3.14.

de temperatura foi adotada, o que pode provocar esse "shift" na escala. A reta pontilhada que parametriza a curva possui a seguinte equação geratriz, $I = (0,65 \times 10^{-7})V + 5,94 \times 10^{-7}$. Portanto isso mostra uma certa concordância qualitativa entre os resultados calculados e os resultados obtidos através de medidas de laboratório.

A Figura 3.16 mostra um resultado experimental obtido por E. A. Lebedev [43] e colaboradores fazendo medidas em amostras de silício poroso. Nela podemos observar o comportamento do tempo de transmissão para buracos, representados pelos quadrados sólidos, bem

como para elétrons que são mostrados pelos círculos preenchidos. Para fins de comparação com este trabalho, apenas a reta contendo informação sobre os elétrons nos interessa. Podemos ver no resultado da Ref. [43] que o comportamento para o inverso do tempo de transmissão dos elétrons se comporta de forma aproximadamente linear. A mesma tendência à linearidade ocorre no resultado obtido com este trabalho de forma teórica como mostra a Figura 3.17.

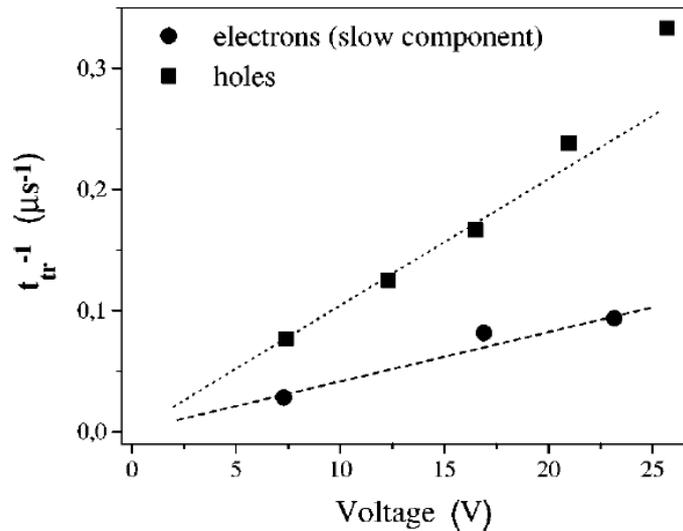


Figura 3.16: Inverso do tempo de transmissão medido, segundo a referencia [33]

Este resultado pode ser ajustado sob uma reta onde temos $t_{tr}^{-1} = (2,71 \times 10^{12})V + 1,93 \times 10^{12}$. Para este resultado foi tomado como base uma camada porosa de dimensões $L_x = 800 \text{ \AA}$ e $L_y = 200 \text{ \AA}$, submetidos a uma porosidade de 20%. Estes mesmo parâmetros exceto pelo valor de porosidade que foi de 30% foram os mesmos quando da obtenção do resultado mostrado na Figura 3.15. Desta forma conseguimos dar suporte de forma qualitativa aos cálculos apresentados aqui, fazendo uso destes resultados de laboratório, mais detalhes a respeito do procedimento experimental dado a estes resultados poderão ser obtidos nas referencias indicadas.

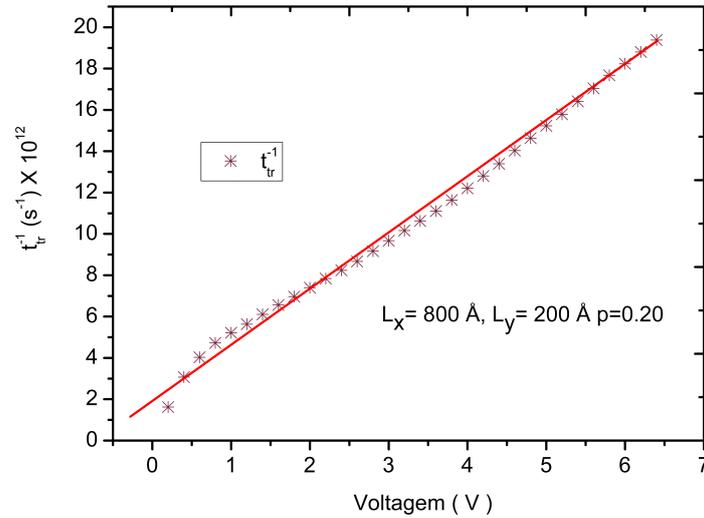


Figura 3.17: Inverso do tempo de transmissão teórico, para os elétrons.

3.8 Evolução do Pacote

A seguir, temos imagens, em diferentes instantes de tempo, da evolução temporal do pacote de onda simulada em computador, o que facilita a nossa visualização do problema em si, e como se comporta o pacote de onda, interagindo com os diferentes tipos de potencial presentes na estrutura. Na Figura 3.18 a evolução do pacote está sendo feita a partir do primeiro quadro da primeira coluna e de cima para baixo, complementando-se da mesma forma com a segunda coluna. Nela podemos observar o comportamento de um elétron viajando por uma camada porosa onde suas dimensões são $L_x = 200 \text{ \AA}$, $L_y = 500 \text{ \AA}$ submetidos a uma porosidade de 10 %. Podemos ver que o coeficiente de transmissão é bem acentuado na coluna da direita, e podemos ter a ideia de como o potencial absorvente age sobre o sistema, o mesmo é representado pela linha pontilhada mais externas ao sistema. Vemos também como se comporta a fração refletida do pulso indo de encontro a borda inicial da camada e também sendo absorvida por um potencial imaginário.

Agora olhando para a segunda coluna da Figura 3.19, onde a porosidade é o dobro em relação a simulação mostrada na Figura 3.18, ou seja $p=0,2$, poderemos notar uma queda brusca na fração refletida do pulso, para os mesmos instantes de tempo do caso anterior. Isto nos dá uma noção de como a porosidade é um parâmetro influente neste tipo de sistemas.

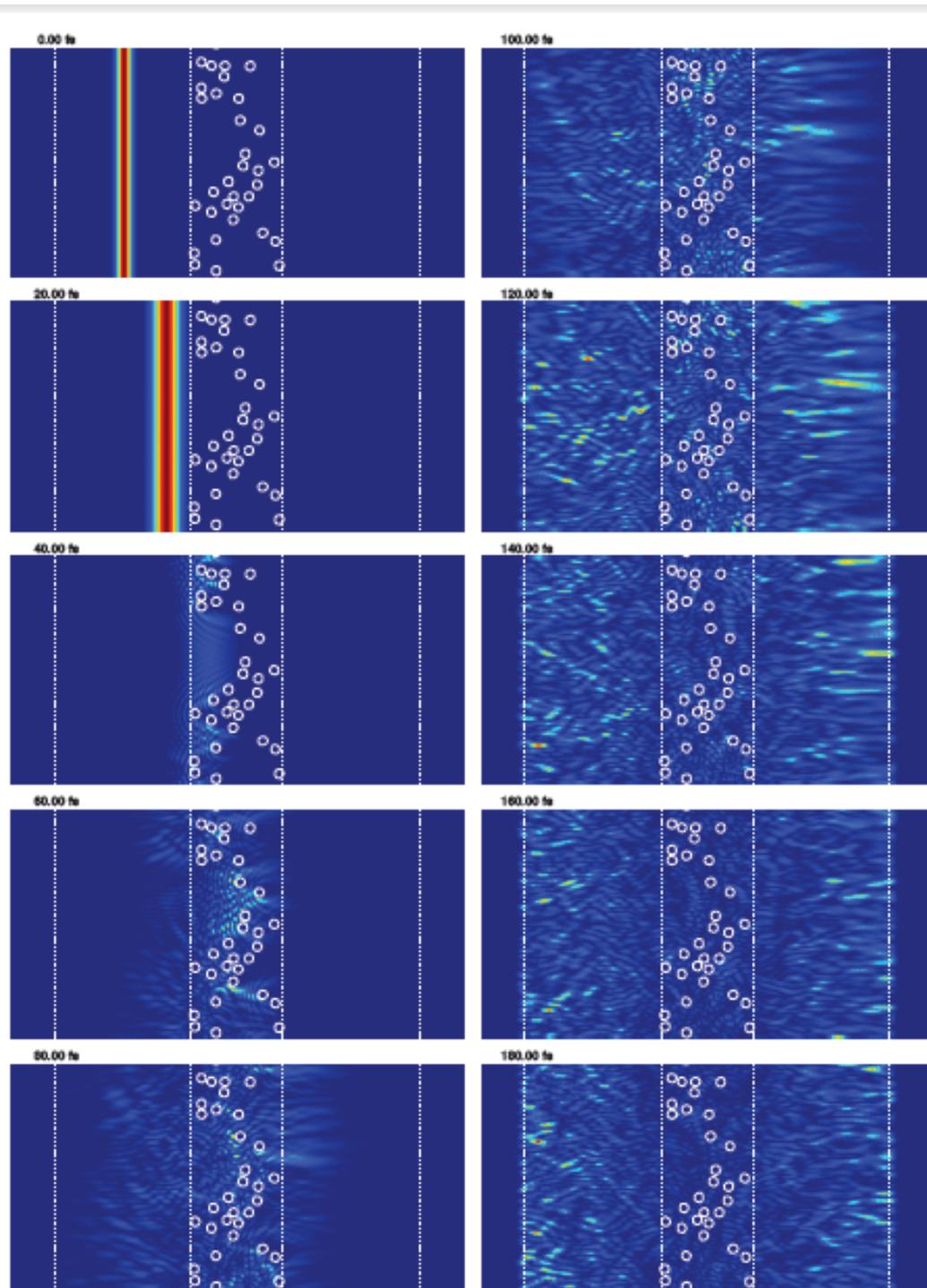


Figura 3.18: Evolução temporal de $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ viajando pela região porosa, $p=0,1$. Aqui o valor para a barreira do poro é de 1 eV, $L_x = 20$ nm, $L_y = 50$ nm, $L_s = 30$ nm e $V=0,5$

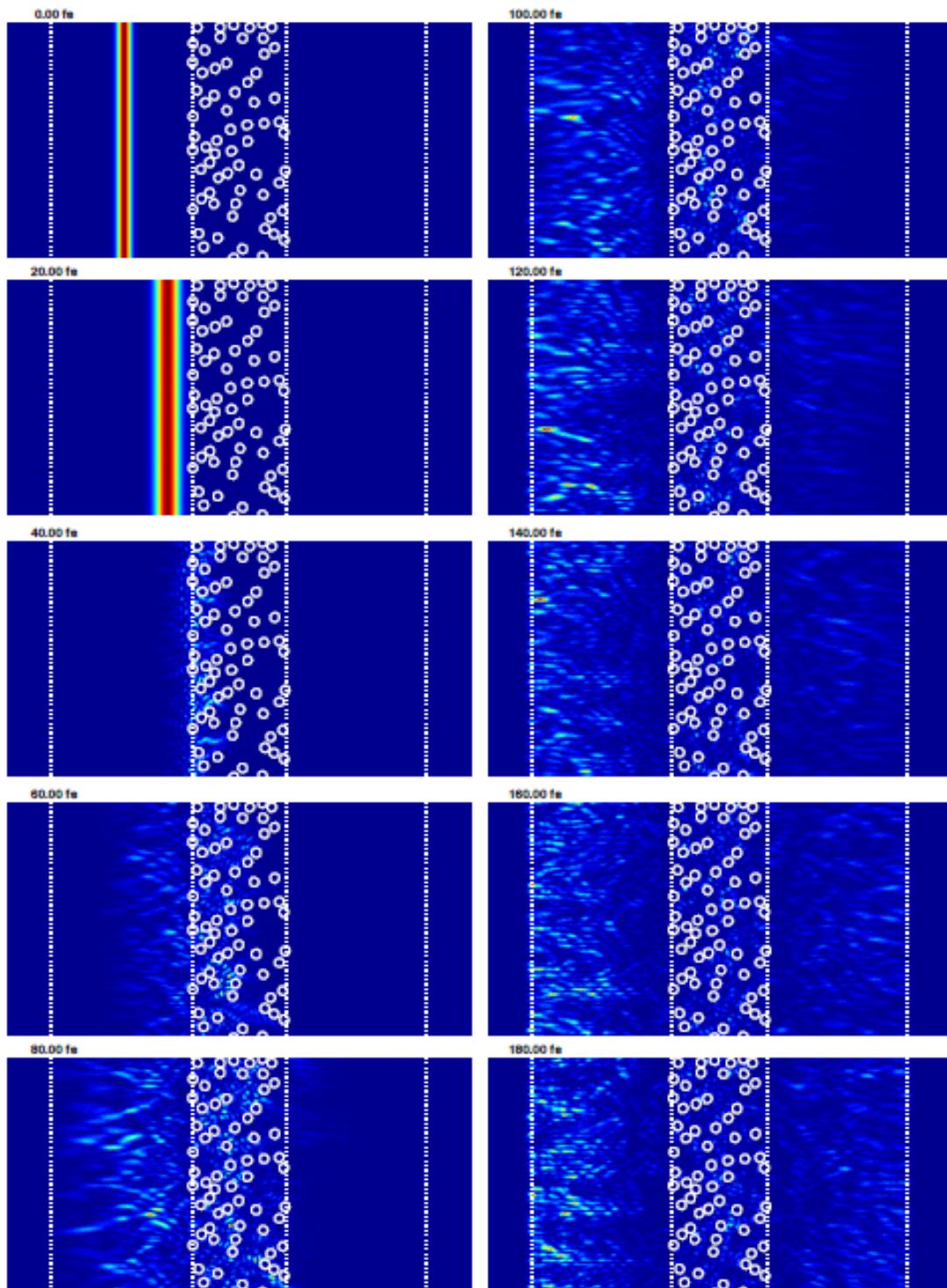


Figura 3.19: Evolução temporal de $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ viajando pela região porosa, de $p=0,2$ aqui o valor para a barreira do poro é de 1 eV, $L_x = 200 \text{ \AA}$, $L_y = 500 \text{ \AA}$, $L_s = 300 \text{ \AA}$ e $V=0,5$

4 SISTEMAS ANISOTRÓPICOS

Para o silício, a estrutura de bandas possui seis vales de energia degenerados e anisotrópicos. Assim, as bordas da banda de condução são elipsoides orientados ao longo das direções cristalográficas $\langle 100 \rangle$ da zona de Brillouin, com massas efetivas longitudinal $m_l = 0,92m$, e massa transversal, $m_t = 0,19m$, [39] como mostra a Figura 4.1 a seguir. O estudo de sistemas baseados

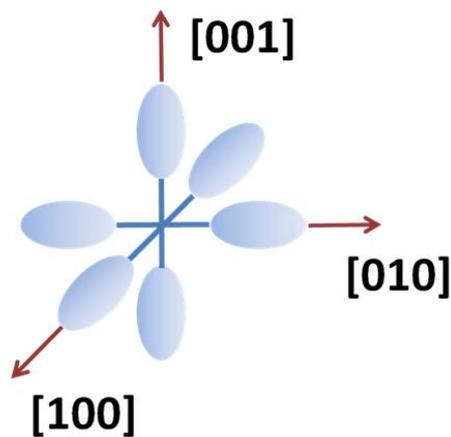


Figura 4.1: Elipsoides com energia constante, para os elétrons no silício.[40]

em massa efetiva anisotrópica é importante, devido ao fato de que o alinhamento das direções destes vales, no espaço dos k_s , leva a efeitos diferenciados e bastante interessantes na estrutura eletrônica do material [48]. Em busca de uma melhor descrição do problema, neste capítulo, apresentamos os resultados onde foram levados em conta o fato da massa efetiva do elétron no silício ser anisotrópica, nos vales xx' , yy' e zz' , tendo seu valor variando, sendo descritos na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores das massas efetivas nos respectivos vales do silício.

Vale	m_x	m_y
xx'	0.980	0.190
yy'	0.190	0.980
zz'	0.190	0.190

Na figura, apresentamos as curvas para os coeficientes de transmissão e reflexão, em função da voltagem externa, junto do tempo de transmissão e corrente elétrica, ambos em função da voltagem, bem como o gráfico do logaritmo natural do tempo de transmissão, para que possamos ter uma ideia de como ele se comporta com a voltagem.

4.1 Transmissão

Os dados a seguir levam em conta uma camada com dimensões $L_x = 800 \text{ \AA}$ e $L_y = 200 \text{ \AA}$ para uma porosidade que varia nos valores de 5 %, 15 % e 30 %. para cada região discutida anteriormente. Para os vales xx' e zz' , não há uma grande diferença para os coeficientes calculados com a massa isotrópica, porém podemos ver uma separação bastante acentuada entre as curvas para o vale yy' .

4.2 Tempo de Transmissão e Corrente Elétrica

Apresentamos agora o tempo de transmissão do pulso, calculado da forma exposta anteriormente para esta configuração do sistema. Um resultado interessante é o tempo de transmissão para os vales xx' e zz' que é aproximadamente os mesmos para todas as porosidades calculadas.

É fundamental para o estudo do transporte, uma boa análise da curva $I \times V$ do sistema em questão. No caso do silício poroso, como vimos anteriormente, a corrente elétrica apresentava comportamentos distintos para dois intervalos da voltagem diferentes. Quando tratávamos do caso da massa isotrópica, porém a figura 4.4 a seguir nos mostra um comportamento diferente, quando a abordagem passa a ser feita, fazendo-se uso da massa efetiva anisotrópica. Constatamos que a curva se comporta de forma aproximadamente linear, nos mostrando um comportamento ôhmico, como poderemos ver na figura 4.4.

Observando o gráfico para a corrente em xx' podemos ver a diferença para os pontos menores que um volt, que antes possuíam claramente dois comportamentos distintos, antes e depois deste valor de voltagem. Agora, observamos o crescimento da corrente elétrica com a voltagem, obedecendo uma certa linearidade.

Um fato importante que devemos observar também é a queda nos valores da corrente elétrica para os vales xx' e yy' . Olhando na tabela 1, podemos ver que na direção y , que é a direção em que o pulso se propaga em nosso modelo, a massa é muito menor do que na direção x . Logo podemos ver que o espalhamento do pulso será dado na maior parte em uma

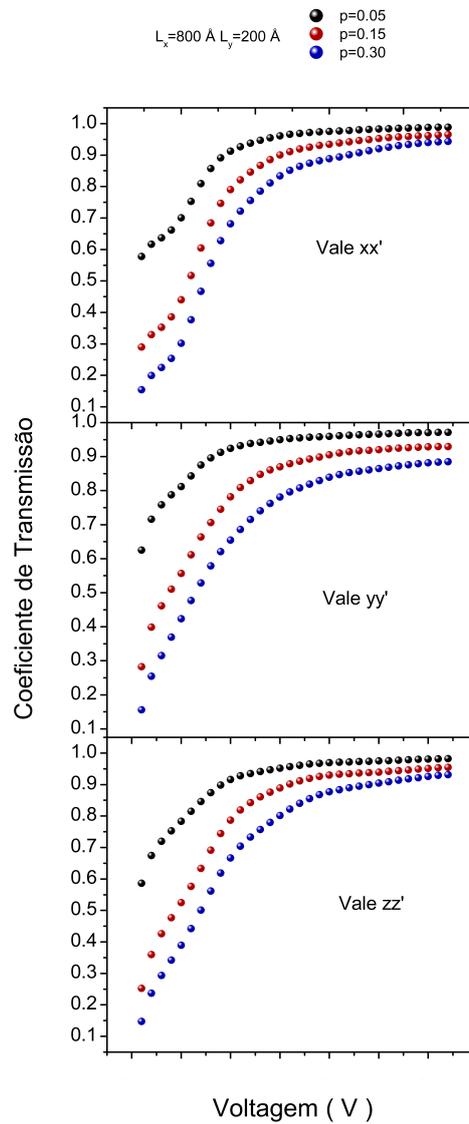


Figura 4.2: Coeficiente de Transmissão para os três vales do silício.

direção preferencial, o que favorecerá a propagação da corrente elétrica.

4.3 Erro Numérico

Todo tipo de solução numérica feita em computador está passiva de um certo erro em seu resultado final. Por isto, nesta seção, iremos apresentar o comportamento deste erro para as grandezas calculadas, e poderemos ter uma ideia de quão precisos os cálculos estão. O desvio

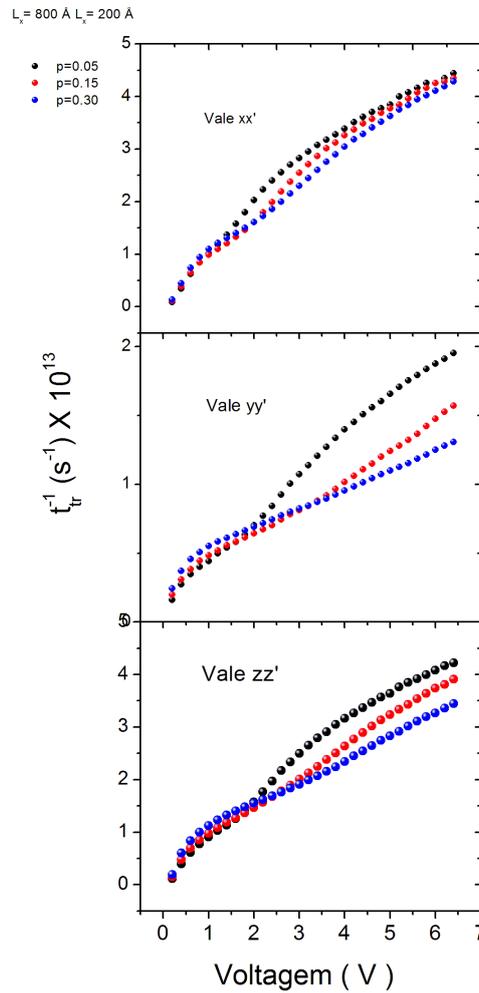


Figura 4.3: Tempo inverso de transmissão do pulso.

padrão s calculado no algoritmo é dado pela equação 4.1:

$$s = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

onde,

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

n aqui representa o número de elementos no conjunto, e x representa o observável.

Em todas as simulações apresentadas até aqui, fizemos sempre $n = 10$, ou seja, havia sempre dez elementos dentro o conjunto e então é somado o desvio padrão do conjunto, utilizando o modelo anterior. Em todos os casos obtivemos desvios sempre três ordens de grandeza menor

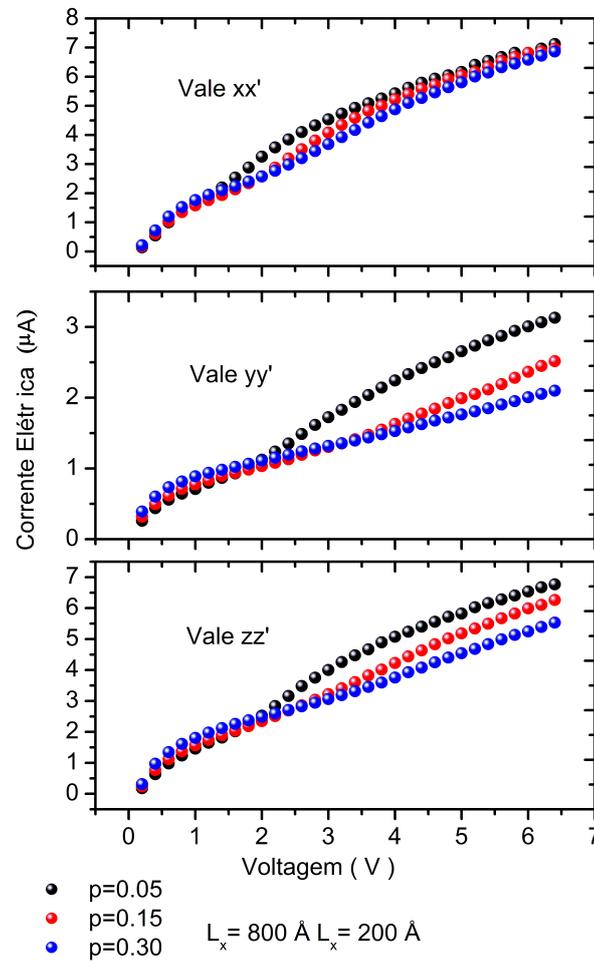


Figura 4.4: Corrente elétrica, para as diferentes curvaturas da banda de condução do silício, mostrando um regime aproximadamente ôhmico ao longo da curva.

do que o valor esperado do observável. o que nos permite dizer que os cálculos sempre tiveram uma boa precisão. A Figura 4.5 nos mostra o coeficiente de transmissão, para o vale xx' , com uma região porosa igual a 200 \AA na direção y (direção de propagação), por 800 \AA na dimensão transversal x . Podemos ver que a barra de erro é bem discreta, em relação aos pontos da curva.

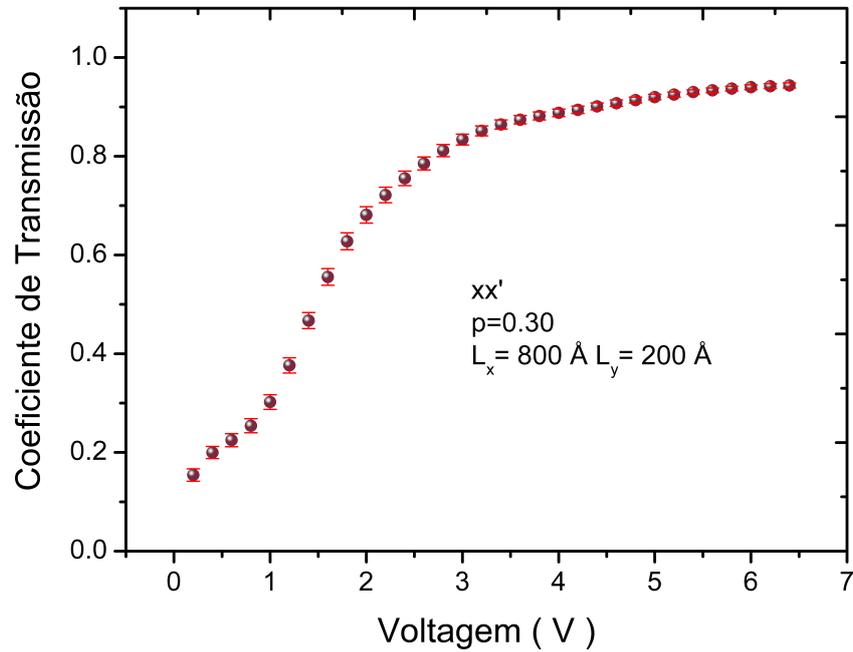


Figura 4.5: Curva contendo a barra de erros para o coeficiente de transmissão calculado com massa anisotrópica, e média feita sobre um conjunto de $n=10$ rodadas.

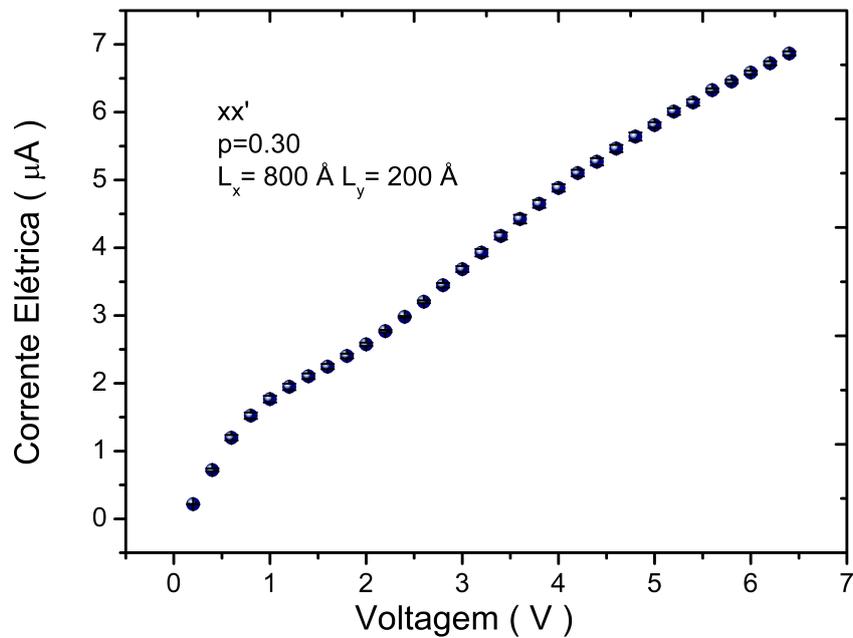


Figura 4.6: Corrente elétrica acompanhada da barra de erros, mostrando mais uma vez a barra de erros bem discreta, em relação ao objeto de medida.

Na Figura 4.6 vemos a corrente elétrica sendo plotada junto de sua barra de erro, para a mesma simulação citada anteriormente. Neste caso, podemos ver que a barra de erros é ainda mais discreta do que a barra do coeficiente de transmissão, mostrada na Figura 4.5. A seguir na Figura 4.7 mostramos o erro para o tempo de voo ou tempo de transmissão do pacote, sendo plotado junto da sua barra de erro. Vemos também na Figura 4.7 a curva log-log.

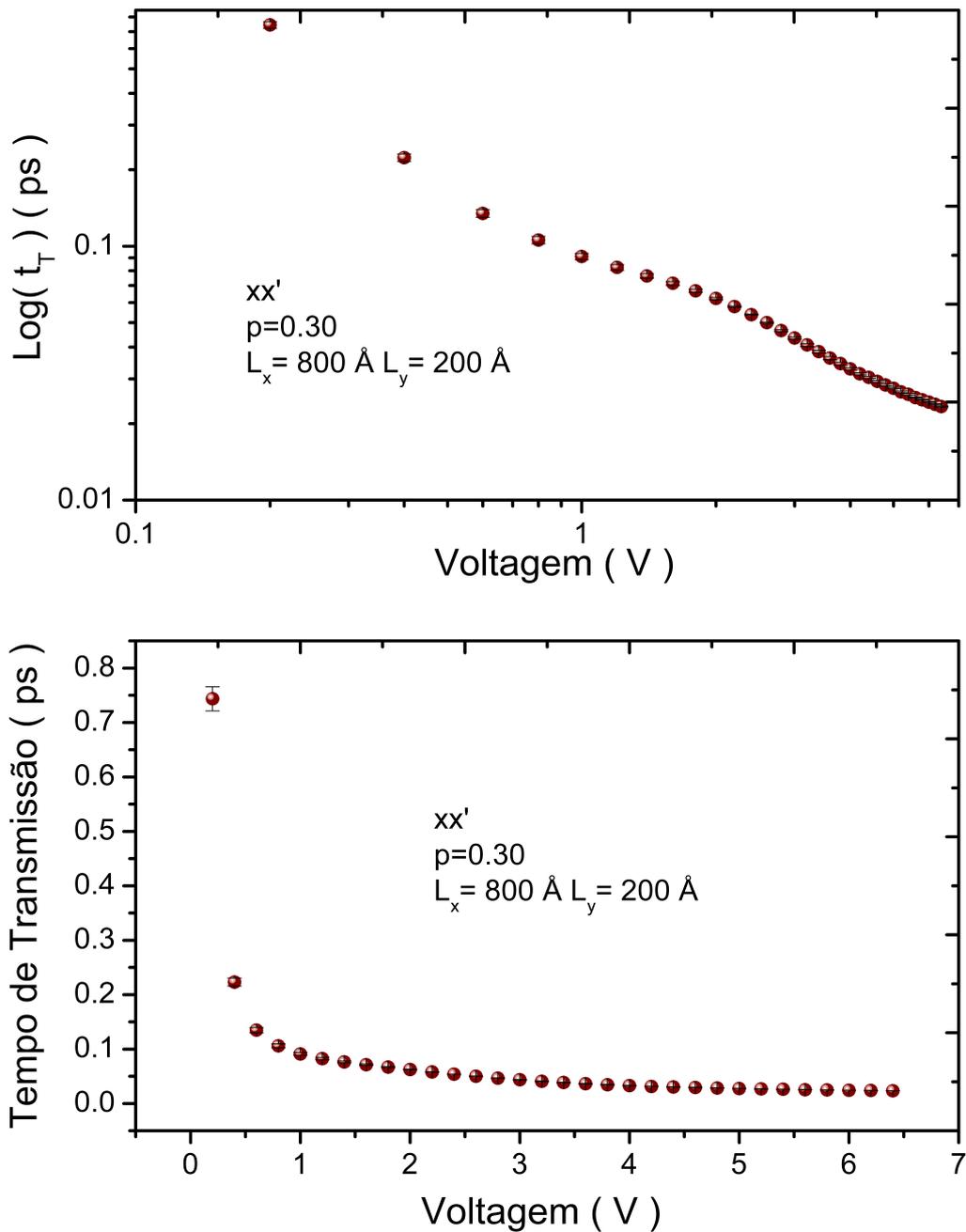


Figura 4.7: Curva log-log para o tempo de transmissão acima, e abaixo temos o gráfico de $t_T \times V$, para o mesmo conjunto já citado.

Assim, temos mostrado o comportamento do sistema quando é feito uso de massa efetiva anisotrópica. Foi visto que existe uma grande diferença para o comportamento da curva da corrente elétrica em função da voltagem, em relação ao caso de massa isotrópica. Que para voltagens menores que um volt, houve uma mudança no comportamento da curva, passando para um regime aproximadamente linear em todo o intervalo de voltagem, e para o vale yy' verificou-se uma queda significativa do valor máximo da corrente elétrica, de cerca de 50 % em relação aos outros dois vales e ao caso da massa efetiva isotrópica. Acredita-se que isto se deva ao fato da massa efetiva na direção de propagação do pulso ser bem maior do que na direção transversal, o que levaria a um maior espalhamento nesta direção.

Foi visto também uma mudança de comportamento no coeficiente de transmissão, quando ele é variado em relação a porosidade, evidenciando uma queda maior nesta grandeza quando o mesmo é calculado com base em massa efetiva anisotrópica. O tempo de transmissão do pulso também sofreu influência da anisotropia da massa, em especial para os casos dos vales xx' e zz' que são aproximadamente iguais, independentes da porosidade. Constatamos também que o erro numérico relacionado aos nossos cálculos permaneceu abaixo das margens aceitáveis, o que demonstra uma boa estabilidade do código empregado.

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho apresentamos uma metodologia bastante eficiente para a solução de equações diferenciais relacionadas a evolução temporal. Assim propusemos estudos numéricos para a propagação de pacotes de ondas, em sistemas sugeridos pela referência [2]. Então, foi possível desenvolver de uma forma bastante satisfatória ao longo de todo o corpo do texto, as proposições teóricas para este sistema. Uma das primeiras conclusões que tomamos é que o método *split-operator* proporciona de forma bastante estável uma solução para equação diferencial dependente do tempo, mostrando um alto desempenho computacional.

Definimos com uma boa precisão a forma das curvas $T \times V$ e $R \times V$. Bem como foram realizados cálculos que visavam a otimização do método. Concluímos também que o modelo para a medição indireta do tempo de transmissão do pulso, apresentado na referência [43], está de bom acordo com o esperado teoricamente, apresentando uma boa concordância entre ambos. O que assegura ainda mais os cálculos e resultados obtidos. Também vimos que os valores do coeficiente de transmissão e reflexão, bem como os outros calculados, apresentaram erros numéricos muito pequenos, cerca de três ordens de grandeza menor do que o objeto de cálculo.

Os cálculos com respeito à corrente elétrica neste tipo de material obtiveram uma grande concordância com dados experimentais, mostrando que em ambos os casos as curvas possuem o mesmo formato, mesmo com o uso do modelo mostrado na seção 3.2, que não leva em conta nenhuma influência da temperatura, como as medidas experimentais que costumam ser vistas na literatura. Constatamos ainda que quando consideramos a massa efetiva anisotrópica, o comportamento da corrente elétrica muda, passando de um quadro onde existem dois regimes distintos para diferentes valores de voltagem, para outro que se aproxima muito mais do regime ôhmico. Vimos na seção 4.3 ainda que existe uma preferência de direção para a propagação do pulso eletrônico, nos diferentes vales do silício poroso. Então mostramos que para a direção onde a massa efetiva é menor, existe um espalhamento do momento muito maior nesta direção, que favorece muito o valor da corrente, chegando a duplicar, dependendo da direção preferencial.

Concluímos também que para pequenas variações na porosidade, não existe uma variação significativa no coeficiente de transmissão, sendo as variações no valor da dimensão de propagação bem mais relevantes, levando a maiores variações na transmissão. Como as diferenças entre as

porosidades eram em geral de apenas 5 %, houve uma pequena queda para conjuntos com diferenças de até 20 %. Podemos concluir então que o pulso se difunde de forma aproximadamente igual para valores de porosidades muito próximos, se mantermos os valores das dimensões geométricas constantes, o que nos fornecerá resultados não muito distintos. É como se imaginássemos que o elétrons tem aproximadamente a mesma “dificuldade“ de se propagar por uma dada região, independente do valor da porosidade. No entanto, quando mantemos uma porosidade fixa, e começamos a variar o valor da dimensão de propagação do pulso, o que estamos fazendo na realidade é aumentando o número de barreiras a serem transpostas pelo pacote de onda, logo, o que temos é de fato uma maior reflexão e consequente mente uma menor transmissão.

Para a maioria dos materiais, que são tratados de forma contínua, em especial os semicondutores, a mobilidade dos portadores de carga é considerada uma propriedade intrínseca ao material, ou seja, é uma propriedade intensiva. No entanto sabemos que esta propriedade pode mudar, a depender do grau de desordem do material que se estuda, como já é bem conhecido na literatura. É o caso dos material amorfos ou de alto grau de inhomogeneidade. Assim, vimos em nossos cálculos que a mobilidade eletrônica para o silício poroso não é uma grandeza intrínseca ao material, e depende do grau de inhomogeneidade do sistema, como é previsto na literatura por meio de trabalhos experimentais. Como a mobilidade é função da voltagem aplicada, teremos mobilidades altas para pequenos valores de V . Este ponto necessita de um pouco mais de estudo para que seja esclarecido de uma melhor forma, porém este efeito já é conhecido na literatura, e constatado de forma experimental em semicondutores como InSb e até mesmo em nanotubos de carbono semicondutores [46]. Algo que também necessita ser verificado é o quanto a temperatura influenciaria nesta mobilidade, se haveria ou não uma interação forte entre fônons e elétrons, capaz de mudar significativamente esta propriedade do sistema.

Cálculos utilizando a massa efetiva anisotrópica, mostram um maior acordo com o que se espera na realidade, para sistemas baseados em silício, tais como um regime ôhmico para a corrente elétrica, e uma maior variação do coeficiente de transmissão para pequenas variações na porosidade. Vimos também que o tempo de transmissão do pulso, (tempo de voo) é praticamente o mesmo para as massas diferentes nas diversas direções cristalográficas, como mostrou a figura 4.3, onde se varia a porosidade em três valores distintos. Mesmo para porosidades muito baixas como é o caso de 5 % e para 30 %.

No conjunto de resultados apresentados nesta dissertação, usamos alguns parâmetros que se mantiveram fixos ao longo de todos os conjuntos de simulações, tais como tamanho do poro, valor do potencial da barreira dos poros, dentre outros. Com isto podemos dizer que como per-

spectivas, ficam a possibilidade da realização de cálculos usando parâmetros de barreira dos poros mais realísticos. Implementar uma variação da mesma também seria de grande interesse, devido ao fato de muitas amostras na realidade possuírem diferentes graus de inomogeneidade, o que acarreta em uma mudança no potencial espalhador dos poros. Bem como a busca de uma lei de potência para o coeficiente de transmissão, indo em busca de um *fitting* ideal para as curvas, descrevendo em função dos parâmetros geométricos do sistema. E uma maior análise para a mobilidade eletrônica nas camadas de silício poroso, em busca de um melhor entendimento da queda da curva com o aumento da voltagem externa.

Uma análise microscópica do sistema também poderá vir a ser feita, olhando características da densidade de estado, e a busca da descrição de efeitos como recombinação dos pares elétron-buraco, o que ajudaria a uma melhor explicação dos fatos relativos à emissão desse tipo de material. Algo muito interessante a ser feito seria a introdução de potenciais no interior da região porosa de modo a formar "armadilhas" e observar o comportamento da transmissão, nestas condições.

Referências

- [1] M. S. Pires, “*Dinâmica Molecular e Cálculos Ab-Initio em Moléculas, Nanocones de carbono e Agregados de Água*” Dissertação de Mestrado, UFC (2009)
- [2] L. Pavesi, R. Guardini, P. Bellutti, “*Porous Silicon N-P Light Emitting Diode*“, Thin Solid Films (1997) 272-276
- [3] L. T. Canham, “*Silicon Quantum Wire Array Fabrication By Electrochemical And Chemical Dissolution Of Wafers*” Appl. Phys. Lett. 57 1046 (1990)
- [4] A. Kux, M. B. Chorin, “*Band Gap Of Porous Silicon*” Phys. Rev. B 51 17535 (1995)
- [5] G. E. Moore, “*Cramming more components onto integrated circuits*” Electronics, 38, 8 (1965)
- [6] C. Peng, K. D. Hirschman, P. M. Fauchet “*Carrier Transport In Porous Silicon Light-Emitting Devices*” J. Appl. Phys, 80 295 (1996)
- [7] E. Galeazzo, W.J. Salcedo, H.E.M. Peres, F.J. Ramirez-Fernandez , “*Porous silicon patterned by hydrogen ion implantation.*” Sensors and Actuators. B, Chemical, Elsevier, 76, (2001).
- [8] M. R. Hermann , J. A. Fleck Jr. ”Split-Operator Spectral Method For Solving The Time-Dependent Schrödinger Equation In Spherical Coordinates” Phys. Rev. A. 38 6000 (1998)
- [9] F. Verstraete, D. Porras , I. Cirac , “*Amrg And Periodica Boundary Conditions: A Quantum Information Perspective*” Cond-Mat 1 (2004)
- [10] D. Neuhauser , M. Baer “The Time-Dependent Schrödinger Equation: Application Of Absorbing Boundary Conditions” J. Chem. Phys. 8 4351 (1989)
- [11] <http://www.urmc.rochester.edu/dermatology/dbng/technology/index.cfm>
- [12] A. Loni, R.J. Bozeat, M. Krüger, M.G. Berger, R. Arens-Fischer, “*Porous Silicon Multi-layer Optical Waveguides*” Thin Solid Films 276 143 (1996)
- [13] M. Araki, H. Koyama and N. Koshidan ”*Controlled Electroluminescence Spectra Os Porous Silicon Diodes With A Vertical Optical Cavity*” Appl. Phys. Lett. 69 2956 (1996)
- [14] S. Lazarouk, P. Jaguiro, and V. Borisenko “*Integrated Optoelectronic Unit Based On Porous Silicon*” Phys. Stat. Sol. 165, 87 (1998)
- [15] E. E Schubert, Y.H. Wang, A. Y. Cho, L. W. Tu, and G. J. Zydzik ”*Resonant cavity light emitting diode*” Appl. Phys. Lett. 60, 921 (1992);

- [16] M. Kruger, M. Marso, M. G. Berger, M. Thonissen, S. Billat, R. Loo, W. Reetz, H. Luth, S. Hilbrich, R. Arens-Fischer, P. Grosse, “*Color-Sensitive Photodetector Based On Porous Silicon Superlattices*” *Thin Solid Films* 297 241 (1997)
- [17] B. K. Ridley, “*Electrons And Phonons In Semiconductor Multilayers*” Cambridge University Press 1997 1^a ED.
- [18] B. K. Ridley, “*Quantum Processes In Semiconductors*” Oxford Science Publications 2000 4^a ED
- [19] A. Chaves, “*Confinamento em Fios Quânticos Semicondutores*” Dissertação de Mestrado - UFC (2007)
- [20] N. W. Ashcroft , N. D. Mermin , ”*Física Do Estado Sólido*” Cengage Learning 2011 1^a ed
- [21] J. J. Sakurai, “*Modern Quantum Mechanics*” Addison-Wesley 1994 1^a ED.
- [22] M. G. Burt, ”*The Justifications For Applying The Effective-Mass Approximation To Microstructures*” *J. Phys. Matter.* 4 6651 (1992)
- [23] J. M. Luttinger, W. Khon , “*Motion Of Electrons And Holes In Perturbed Periodic Fields*” 97 869 (1955)
- [24] G. Dattoli, L. Giannessi, P. L. Ottaviani, and A. Torre. ”*Split-Operator Technique And Solution Of Liouville Propagation Equations*” *Phys. Rev. E* 51 821 (1995)
- [25] M. D. Feit, J. A. Fleck, Jr., and A. Steiger, “*Solution of the Schrödinger equation by a spectral method*” *J. Comput. Phys.* 47, 412 (1982).
- [26] M. J. Simpson, K. A. Landman, “*Analisis Of Split Operator Methods Applied To Reactive Transport With Monod Kinetics*” *Adv. in Whater Res.* 30 2026 (2007)
- [27] D. V. Vlasov , ”*Optimization Of The Split-Operator Method For Modeling Of Quantum System Time Evolution*” *Amer. J. of Under. Res.* 4 19 (2005)
- [28] D. E. Manolopoulos, “*Derivation And Reflection Properties Of A Transmission-Free Absorbing Potential*” *J. Chem. Phys.* 117 9552 (2002)
- [29] R. Kosloff , D. Kosloff ”*Absorbing Boundaries For Wave Propagation Problems*” *J. Comp. Phys.* 63 363 (1986)
- [30] G. Makov , M. C. Payne “*Periodic Bounday Conditions In Ab Initio Calculations*” *Phys. Rev. B* 51 4014 (1995)
- [31] J. M. Soler, E. Artacho J. D. Gale, A. García, J. Junqueira, P. Ordejón, D. S. Portal “*The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*” *J. Phys.: Condens. Matter* 14 2745 (2002)
- [32] J. K. Labanowski, J. W. Andzelm, “*Density Functional Methods In Chemistry*” Springer (1991)
- [33] A. S. Davydov ”*Quantum Mechanics*” Great Britain: Pergamon Press, 1991 2^a ed.

- [34] H. C .M. Fernandes, "Non-Reversible Monte Carlo Simulations Of Spin Models" *Comp. Phys. Comm.* 182 1856 (2011)
- [35] I. Dabo, B. Kozinsky, N. E. Singh-Miller and N. Marzari, "*Eletrostatics In Periodic Boundary Conditions And Real-Space Corrections*" *Phys. Rev. B* 77 115139 (2008) [36] M. Frigo, S. G. Johnson, "*The Design And Implementation Of FFTW3*" *Proc. of the IEEE*, 93 216 (2005)
- [37] T. Tiedje and A. Rose, "*A Physical Interpretation Of Dispersive Transport In Disordered Semiconductors*", *Solid State Comm.* 37 49 1980
- [38] H. Scher and E. W. Montroll, "*Anomalous Transit-Time Dispersion In Amorphos Solids*" *Phys. Rev. B* 12 2455 (1975)
- [39] P. Rao, E. A. Schiff, L. Tsybeskov, and P. M. Fauchet, "*Electron Time-Of-Flight Neasurements In Porous Silicon*" *Mat. Res. Soc*, 452 613 (1996)
- [40] P. A. Forsh, M. N. Martyshov, A. P. Latysheva, A. S. Vorontsov, V. Yu. Timoshenko, and P. K. Kashkarov "Mobility of charge carriers in porous silicon layers" *J. of Exp. and Teor. Phys.* 107 2008
- [41] R. G. Mathur, Vivechana, R. M. Mehra, P. C. Mathur and V. K. Jain, "Electron transport in porous silicon", *Thin solid films* 312 (1998) 254-258
- [42] J. Jacobs, B. Hamilton, L.T. Canham, D. Teehan , "*Probing Carrier Transport In Pours Silicon With Synchrotron Radiation*" *J. Pourous Mat.* 7, 115-118 (2000)
- [43] E. A. Lebedev, E. A. Smorgonskaya, G. Polisski, "*Drift Mobility Of Excess Carries In Porous Silicon*", *Phys. Rev. B*, 57, 14607 (1998)
- [44] C. Kittel, "Física do Estado Sólido", oitava edição LTC (2006)
- [45] J. S. de Sousa, J. P. Leburton, V. N. Freire and E. F. da Silva, Jr. "*Intraband Absorption and Stark Effect in Silicon Nanocrystals*" *Phys. Rev. B* 72, 155438 (2005)
- [46] T. Dürkop, S. A. Getty, Enrique Cobas, and M. S. Fuhrer, "*Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes*" *Nano Letters* 4, 35 (2004)
- [47] Md. N. Islam, Sanjay K. Ram and S. Kumar, "*Band Edge Discontinuities And Carrier Transport In S-Si/Porous Silicon Heterojunctions*", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 5840-5846
- [48] A. Thean and J. P. Leburton, "*Stark effect and single-electron charging in silicon nanocrystal quantum dots*" *J. Appl. Phys.* 89, 2808 (2001)
- [49] Canuto C., Hussaini M. Y., Quarteroni A., and Zang T.A. (2006) *Spectral Methods. Fundamentals in Single Domains.* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg

