

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
GTMC
GRUPO DE TEORIA DA MATERIA CONDENSADA

Francisco Etan Batista de Sousa

Excitons em Ponto Quântico Tipo II de CdTe/CdSe

Fortaleza

2017

Francisco Etan Batista de Sousa

Excitons em Ponto Quântico Tipo II de CdTe/CdSe

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Jeanlex Soares de Sousa

MESTRADO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza - CE

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S696e Sousa, Francisco Etan Batista de.
Excitons em ponto quântico tipo II de CdTe/CdSe / Francisco Etan Batista de Sousa. – 2017.
50 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Jeanlex Soares de Sousa.
1. Pontos quânticos tipo II. 2. Excitons. 3. CdTe/CdSe. I. Título.

CDD 530

FRANCISCO ETAN BATISTA DE SOUSA

EXCITONS EM PONTO QUÂNTICO TIPO II DE CDTE/CDSE

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 08/08/2017.

BANCA EXAMINADORA

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

Dr. Diêgo Rabelo da Costa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Em especial à minha esposa e meu filho.

Agradecimentos

Agradeço a minha esposa e meu filho pela paciência e compreensão e por todo apoio dado nesta trajetória. A minha Mãe, meu Pai e toda a minha família, que me deram a condição de se tornar uma pessoa capaz de lutar pelos meus objetivos.

Ao professor Jeanlex Soares de Sousa pela sábia orientação, ensinamentos e paciência durante os últimos dois anos. A todos os professores do departamento de física que contribuíram enormemente para meu desenvolvimento na universidade desde a graduação, entre estes: Antonio Gomes, Andrey Chaves, Murilo Pereira, André Auto, Eduardo Bedê, Roberto Maluf, Marcos Antonio, Nildo Loiola, José Alves e Paschoal.

Ao professor Teldo Anderson da Silva Pereira por aceitar o convite para participar da banca desta dissertação e por suas sugestões.

Ao professor Gil de Aquino e Diego Rabelo pelo esforço em prol do desenvolvimento e crescimento do GTMC (Grupo de Teoria da Matéria Condensada).

A todos os amigos do GTMC: Luan, Duarte, Gabriel, Ravena, Ícaro, Levi, Victor, Lucas, Johnatan e Maurisan pelo acolhimento e bons momentos que passamos juntos.

Aos meus amigos da graduação: Thiago Amorim, Clécio, Nicolás, Adailton, Levi, Maxwell, João, Ítalo, Hedler, Airton, Thiago Probo e Elissandro pelos bons momentos juntos.

Aos amigos da turma do mestrado, Ronan, Thiago, Johnatan, Leylane, Gilvan e Nelcione pela troca de conhecimento e pelas agradáveis conversas.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

“Devemos examinar as velhas ideias, as velhas teorias, embora pertençam ao passado, pois esse é o único meio de compreender a importância das ideias e teorias novas, bem como a extensão de sua validade.”

Resumo

Pontos Quânticos (PQ's) tem sido fonte de extensivas pesquisas científicas nos últimos anos. Entre várias aplicações deste tipo de estrutura uma tem se destacado como forte candidata a substituição de fontes majoritárias na atual matriz energética mundial, a *Célula Solar de Ponto Quântico* (CSPQ). Neste trabalho são investigadas as propriedades excitônicas de PQ's tipo II CdTe/CdSe com simetria cilíndrica utilizando-se um método capaz de diagonalizar um hamiltoniano de duas partículas do tipo $H(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = H_e + H_h + U(|\vec{r}_e - \vec{r}_h|)$, onde $H_{e,h}$ representa o hamiltoniano das partículas individuais e $U(|\vec{r}_e - \vec{r}_h|)$ a interação coulombiana entre elétrons e buracos. Diferentemente de outras metodologias que utilizam métodos perturbativos para calcular a energia de ligação do exciton fundamental, a metodologia aqui utilizada permite calcular o espectro de energia de excitons em uma faixa de energia que depende unicamente do poder computacional disponível. Foi possível identificar a dependência das propriedades excitônicas com as dimensões do confinamento. Os níveis de energia para os dez primeiros estados de confinamento diminuem com o aumento do raio do poço cilíndrico e com o aumento da largura da barreira em z . Características da simetria da parte espacial da função de onda também foram observadas. Nossos resultados indicam que estamos no caminho certo para a obtenção de outros dados importantes observados em uma CSPQ, como o tempo de vida do exciton e a absorção óptica, que pode nos revelar algo sobre a extração eletrônica e o rendimento quântico destes materiais.

Palavras-Chave: Pontos quânticos tipo II; Excitons; CdTe/CdSe.

Abstract

Quantum Dots (QD's) have been source of extensive scientific research in the last years. Among many applications of this type of structure, one candidate has been highlighted as a strong substitute for the major source in the current global energy matrix, the Quantum Dot's Solar Cells (QDSC). In this work the exciting properties of type II CdTe/CdSe QD's with cylindrical symmetry are investigated. It was developed a computational model that is able to diagonalize a two-particle hamiltonian of the type $H(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = H_e + H_h + U(|\vec{r}_e - \vec{r}_h|)$, where $H_{e,h}$ representing the hamiltonian of individual particles and $U(|\vec{r}_e - \vec{r}_h|)$ the Coulomb interaction between electrons and holes. Differently from other methods, that make use of perturbation theory, to determine the binding energy of the fundamental exciton, the present method is able to calculate the excitonic spectrum in a wide range of energies, whose width depends solely on the available computational power. It has been possible to identify a dependence of this proprieties on the confinement dimensions. For the first ten confinement states, lower energy levels are obtained with the increase of the cylindrical well radius and the barrier width along the z-axis. An analysis of the symmetry of the spatial part the wave function was made as well. Our results indicate that we are on the right way to obtain another important data observed on a QDSC, as excitonic lifetime and optic absorption, may reveal to us something about electronic extraction and quantum yield of these materials.

Keywords: Type II Quantum Dots; Excitons; CdTe/CdSe.

Conteúdo

Resumo	viii
	xi
	xiii
1 Introdução	14
1.1 Semicondutores aplicados: um breve <i>review</i> sobre células solares de ponto quântico	14
1.2 O sistema estudado: PQs CdTe/CdSe	21
2 Fundamentos Teóricos	23
2.1 Teoria básica de excitons	23
2.2 O Hamiltoniano para excitons	24
2.3 O Hamiltoniano Fenomenológico	26
3 Exciton em um PQ Tipo II em um fio quântico	33
3.1 Níveis de Energia	34
3.2 Função de Onda	35
3.3 Energia de Ligação do Exciton	39
4 Conclusões	43
Bibliografia	45
Index	50

Lista de Figuras

- 1.1 Perspectivas da matriz energética mundial para os próximos anos. Panorama baseado nas taxas de desenvolvimento, pesquisas e considerando a precedência de fontes renováveis sobre outras. 15
- 1.2 Tabela de evolução de eficiência de células solares de diferentes tecnologias. As CS's baseadas em PQ's despontam no gráfico a partir de 2010 [13]. . . . 17
- 1.3 Publicações em periódicos nos últimos vinte anos de artigos contendo em seus títulos as palavras chaves *quantum dot* e *solar cell*. (base CAPES/*Web of Sciences*) [18] 18
- 1.4 (a-c) Células solares fabricadas por Seol *et al.* [19]: (a) Estruturas formadas por PQ's de CdSe depositados em CdS/ZnO. (b) O alinhamento das bandas de energia na estrutura. (c) Absorbância em função da deposição de CdSe. (d-f) Células solares fabricadas por Rühle *et al.* [20]: (d) Três arranjos diferentes de PQ's em CS's, mesoporos, nanovaretas e nanotubos inorgânicos. (e) Ilustra o processo de transferência de elétrons; (f) Absorção em função das dimensões do PQ. (g-i) Células solares fabricadas por Kongkanand *et al.* [21]: (g) Representação esquemática de PQ's de CdSe em TiO_2 . (h) Absorbância dos PQ's maiores na faixa do visível. (i) Rendimento quântico em função do tamanho do PQ. 19
- 1.5 (a) Uma junção p-n em um único nanofio. (b) Nanofio isolado de Si. (c) Um único PQ de InAsP de simetria cilíndrica em fio quântico de InP. . . . 20

1.6	Formação das novas bandas de energia na junção das estruturas CdTe e CdSe. Um campo elétrico é gerado com o balanço de carga devido as diferenças das bandas de energia dos materiais, distorcendo-as próximo as junções.	22
2.1	(a) Ilustração da formação de um exciton com e sem interação coulombiana. (b) Formação de exciton de Frenkel e de Mott-Wannier em uma estrutura cristalina.	23
3.1	Ilustração idealizada da função de onda de um exciton em um PQ tipo II em um fio quântico sem a interação coulombiana e com os valores das energias dos gaps (laranja) e do <i>band offset</i> (verde) dos materiais.	33
3.2	Níveis de energia para os 10 primeiros estados excitados de um exciton em um PQ de confinamento cilíndrico com raio de confinamento $R_c = 100, 150$ e 500 \AA em função da largura L_z do PQ no eixo z . A separação entre os níveis apresentam em média um valor em torno de $0,1 \text{ meV}$	34
3.3	Parte real da função de onda do éxciton dos 6 primeiros estados de energia do ponto quântico CdTe/CdSe com dimensões $L_z = 30 \text{ \AA}$ e $R_c = 150 \text{ \AA}$. . .	36
3.4	Probabilidade $P_{eh}(z)$ de encontrar uma das partículas em função da posição z sobre o eixo do ponto quântico para diferentes valores de L_z e $R_c = 150 \text{ \AA}$. (a) Resultados para $L_z = 5, 10$ e 15 \AA . (b) Resultados para $L_z = 20, 30$ e 50 \AA	38
3.5	Probabilidade $P_{eh}(z)$ de encontrar uma das partículas em função da posição z sobre o eixo do ponto quântico para diferentes valores de R_c e $L_z = 20 \text{ \AA}$. . .	39
3.6	Energia de ligação entre o elétron e o buraco para o estado fundamental em função das dimensões de confinamento L_z e R_c	40
3.7	Energia de ligação entre o exciton para os seis primeiros estados excitônicos mantendo $R_c = 15 \text{ nm}$ fixo.	41

Lista de Tabelas

1.1	Parâmetros dos materiais CdTe e CdSe utilizados neste trabalho.	21
-----	---	----

1.1 Semicondutores aplicados: um breve *review* sobre células solares de ponto quântico

A energia solar é a mais abundante fonte de energia de nosso planeta e uma das menos aproveitada na atual matriz energética mundial [1]. De toda a energia emitida pelo Sol em apenas um segundo ($3,8 \times 10^{23}$ W/s), uma pequena fração chega a superfície da Terra, cerca de $1,08 \times 10^{14}$ W, e se apenas 0,1% desta pudesse ser convertida, com um aproveitamento em torno de 10% por exemplo, esse valor seria quatro vezes maior do que a capacidade de produção de energia que o planeta possui hoje. Ou ainda, se contabilizarmos o total anual de radiação solar que chega a superfície da Terra, seria 7.500 vezes maior do que o total de energia consumida anualmente no mundo, se convertida com o mesmo aproveitamento [2].

As perspectivas mostram que a energia solar em breve consiga ser parte significativa da matriz energética mundial. A Figura 1.1(a) mostra um estudo da perspectiva de uso no mundo de diferentes fontes de energia elaborado pelo WBGU (*German Advisory Council on Global Change*). Este estudo, divulgado primeiramente em 2003, mostrou uma perspectiva otimista da matriz energética mundial até 2100 em relação as energias renováveis, baseada nas taxas de desenvolvimento e pesquisas nestas tecnologias e considerando sua precedência por outras fontes de energias. Estimou-se que no ano de 2100, cerca de 60% de toda energia consumida será oriunda de potência solar. Em 2011, o WBGU publicou um panorama atualizado (ver Figura 1.1(b)), colocando a energia solar como uma das maiores fornecedoras diretas de energia para consumo mundial. Para que este panorama se transforme em realidade, a pesquisa básica e aplicada de captação da energia solar de-

vem ser intensificada, pois a tecnologia atual ainda deixa a desejar em um quesito chave para sua popularização: a relação custo-benefício.

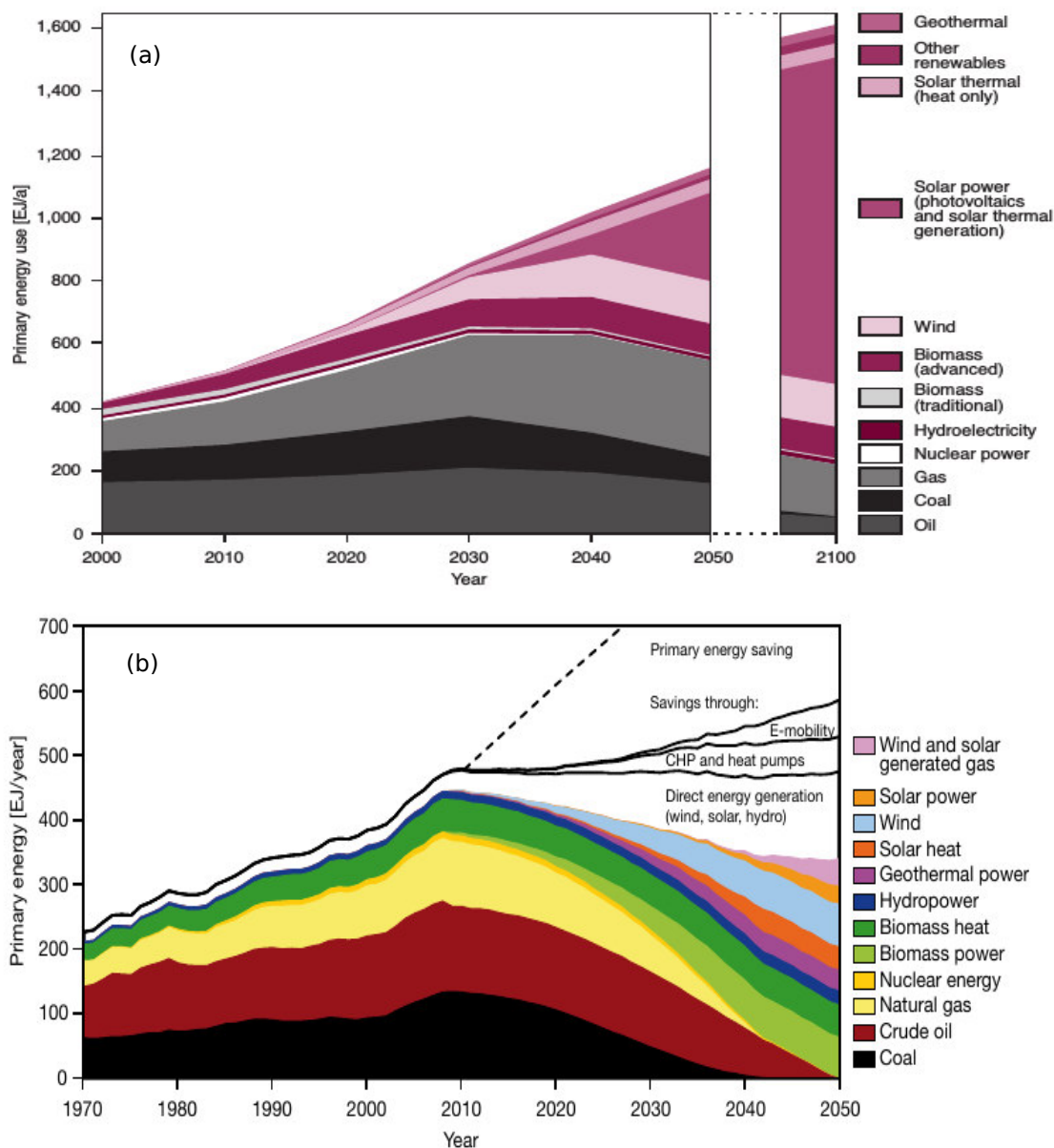


Figura 1.1: Perspectivas da matriz energética mundial para os próximos anos. Panorama baseado nas taxas de desenvolvimento, pesquisas e considerando a precedência de fontes renováveis sobre outras.

Os dispositivos responsáveis pela transformação da energia solar em energia elétrica são as células solares (CS's) e, dentre os vários tipos diferentes de CS's, as de ponto quântico (PQ) são a principal motivação para a realização deste trabalho. Tendo em vista os avanços nas técnicas de fabricação de PQ's [3, 4, 5], com o entendimento cada vez maior

da fenomenologia da absorção de fótons por sistemas quânticos de baixa dimensionalidade [6, 7] e com a grande evolução dos métodos de solução de problemas quânticos complexos [8, 9], é possível vislumbrar resultados significativos em médio prazo para tecnologia de células solares baseadas em PQ's.

O Laboratório Nacional de Energias Renováveis (*NREL - National Renewable Energy Laboratory*) divulga periodicamente a evolução da eficiência da conversão de energia de células solares de diferentes tipos desde 1976 até os dias atuais, como mostrado na Figura 1.2. A tecnologia de CS's baseadas em PQ's parece ainda estar dando os seus primeiros passos se comparada a outras tecnologias mais bem estabelecidas como a do Si. De fato, os primeiros trabalhos de síntese de PQ's datam da década de 80 [10]. Métodos mais eficientes de fabricação de PQ's surgiram a partir da década de 90, com os trabalhos de Murray [11] e Rogach [12]. Ainda assim, apenas na presente década foi possível observar um avanço considerável na eficiência das CS's baseadas em PQ's, chegando a superar tecnologias mais antigas, como as de Filmes Finos [13]. O processo de produção de PQ's para este fim tem se tornado cada vez mais sofisticado, ao ponto de se obter estruturas cristalinas nanométricas bem definidas. São três, as principais formas de se utilizar de PQ's em CS's são: CS's de junção Schottky (*junção metal-semicondutor*) [14, 15], CS's híbridas (*polímero-semicondutor*) [16] e CS's de PQ's sensibilizados [17].

Uma busca na base de dados *Web of Science* com as palavras-chave *quantum dot* e *solar cell* nos últimos vinte anos mostram um cenário crescente da pesquisa básica em produção de energia solar usando-se PQ's. Estes dados são mostrados na Figura 1.3. Verifica-se um pico de produção acadêmica no ano de 2014, onde foram publicados cerca de 80 artigos. Apesar dos trabalhos pioneiros nas décadas 80 [10] e 90 [11, 12], o crescimento da pesquisa básica nesta área intensificou-se somente a partir da década de 2000. Em seguida, serão comentados os principais resultados de alguns destes artigos considerados fundamentais para o entendimento do problema a ser estudado nesta Dissertação.

PQ's de CdSe (*Seleneto de Cádmio*) em nanofio (NF) de CdS/ZnO (*Sulfeto de Cádmio/Óxido de Zinco*) foram fabricados em 2010 por Seol *et al.* [19]. Os NF's ordenados foram crescidos em substratos de vidro FTO (*fluorine doped tin dioxide*). Posteriormente, os PQ's de CdSe foram depositados usando o método de deposição por banho químico (CBD, *Chemical Bath Deposition*). As Figuras 1.4 (a-b) mostram uma imagem da estrutura formada após o processo e o alinhamento das bandas de energia na estrutura,

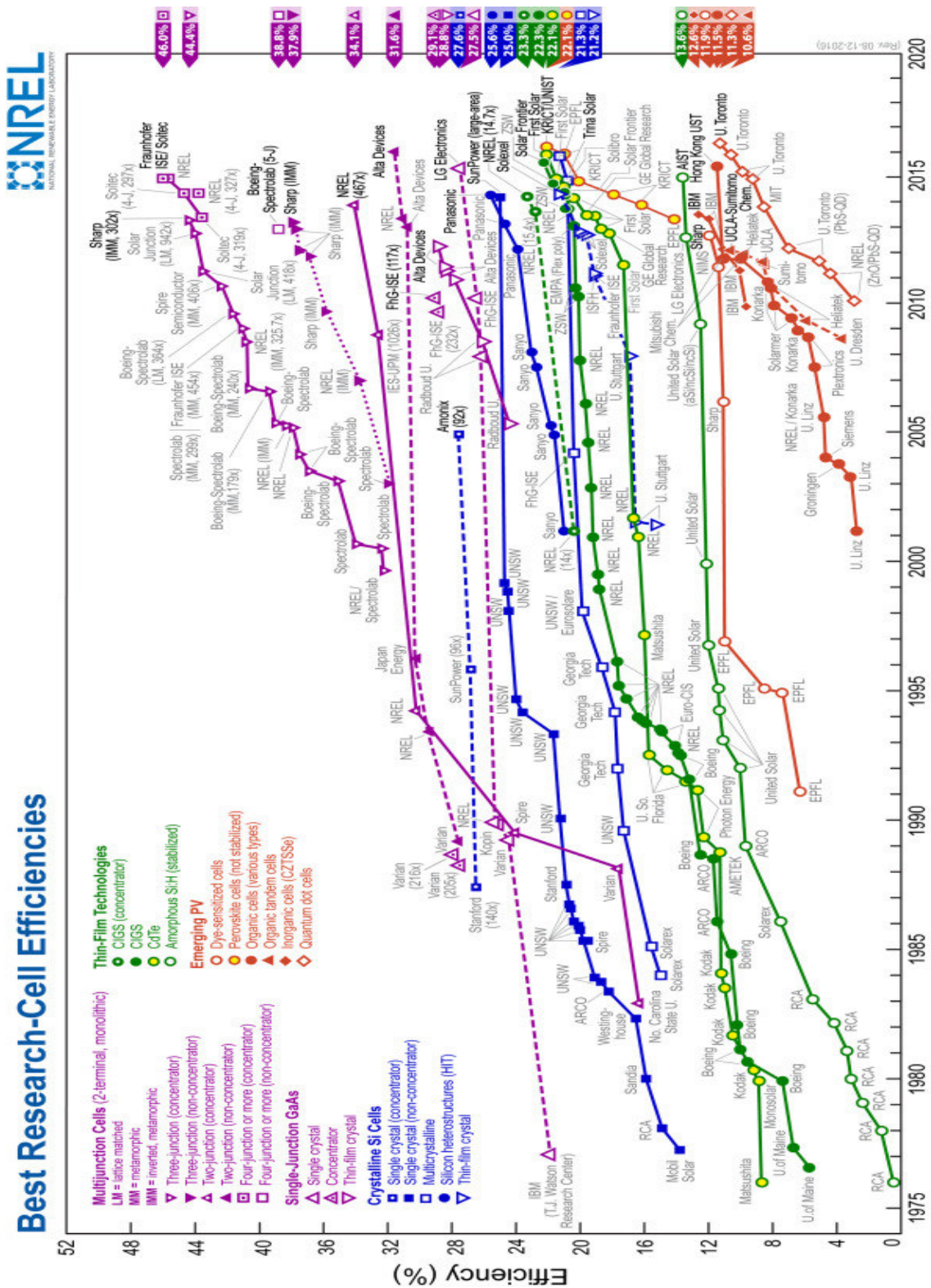


Figura 1.2: Tabela de evolução de eficiência de células solares de diferentes tecnologias. As CS's baseadas em PQ's despontam no gráfico a partir de 2010 [13].

respectivamente. A Figura 1.4 (c) mostra o espectro de absorção das estruturas em função da quantidade de PQ's depositados.

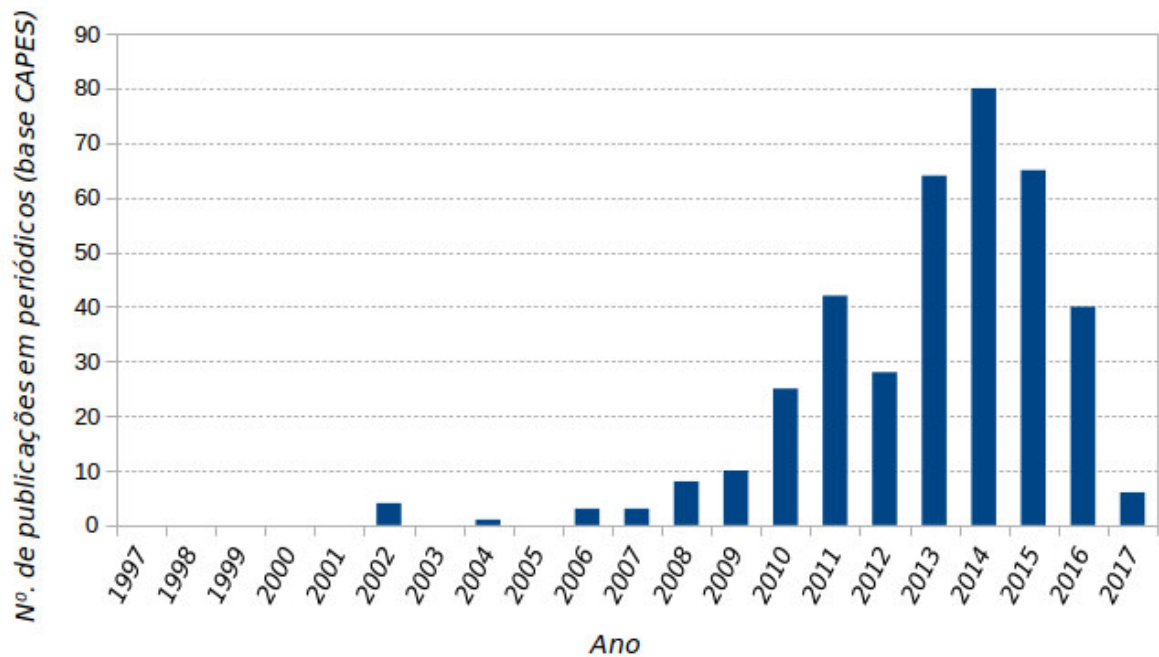


Figura 1.3: Publicações em periódicos nos últimos vinte anos de artigos contendo em seus títulos as palavras chaves *quantum dot* e *solar cell*. (base CAPES/Web of Sciences) [18]

O trabalho de Rühle *et al.*, mostrado nas Figuras 1.4 (d-f), apresenta três tipos de sistemas de PQ's para SC's [20]. Na primeira, Figura 1.4 (d) de cima para baixo, é a de mesoporos, que é um filme fino semiconductor de banda larga. A segunda, são nanovaretas e a terceira, nanotubos inorgânicos. As estruturas são imersas em um eletrolítico redox e o circuito é fechado por um eletrodo (EC). O sistema é iluminado através de um eletrodo transparente. A Figura 1.4 (e) ilustra o processo de transferência de elétrons. O elétron, devido ao alinhamento das bandas dos materiais, ocupa um estado excitado no PQ e após ser iluminado é ejetado para dentro do semiconductor de banda larga, enquanto o PQ oxidado é recarregado pelo processo reação redox. Em (e), é mostrada uma junção de três camadas de CS's de PQ's caracterizando uma CS de terceira geração. O diagrama de bandas de energia mostra o alinhamento das bandas de energia em cada junção. A Figura 1.4(f) mostra a absorção da luz, que tende para valores menores de comprimento de onda com o decréscimo do diâmetro do PQ, evidenciando o efeito do confinamento quântico nos PQ's.

Em 2008, Kongkanand *et al.* sintetizaram PQ's de CdSe em TiO_2 [21]. Eles demonstraram uma dependência da injeção de carga com o tamanho do PQ de CdSe em filmes compostos com nanopartículas (NP) e nanotubos (NT) de TiO_2 . A Figura 1.4 (g) mostra

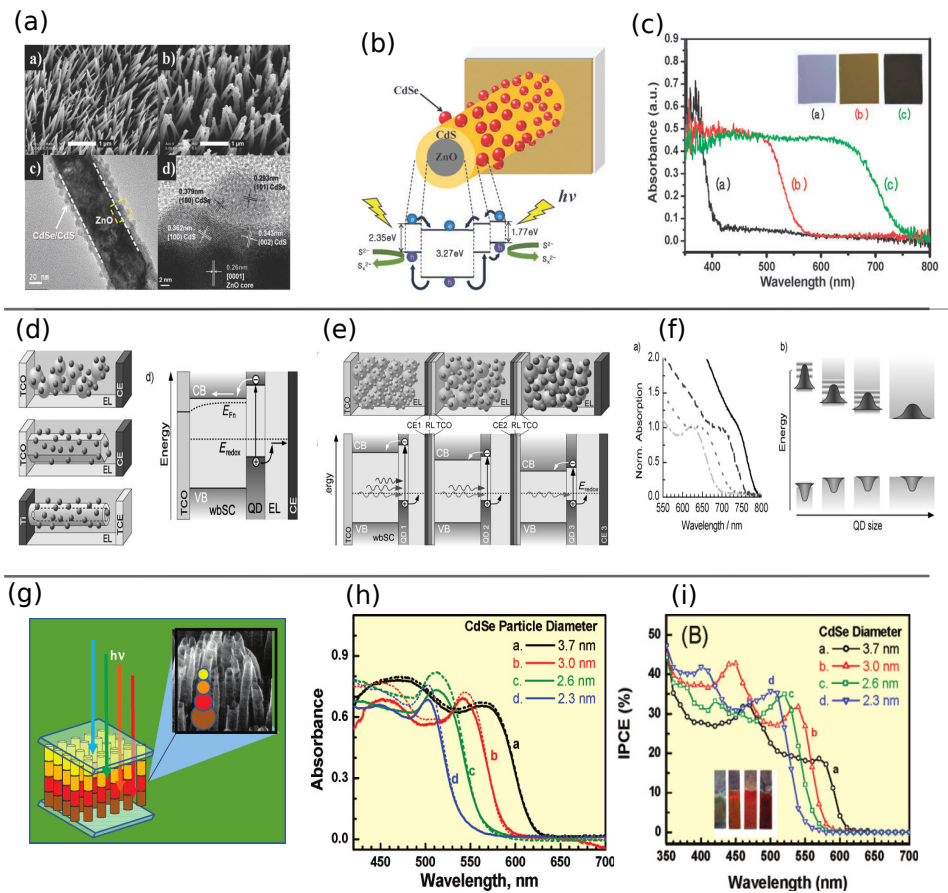


Figura 1.4: (a-c) Células solares fabricadas por Seol *et al.* [19]: (a) Estruturas formadas por PQ's de CdSe depositados em CdS/ZnO. (b) O alinhamento das bandas de energia na estrutura. (c) Absorbância em função da deposição de CdSe. (d-f) Células solares fabricadas por Rühle *et al.* [20]: (d) Três arranjos diferentes de PQ's em CS's, mesoporos, nanovaretas e nanotubos inorgânicos. (e) Ilustra o processo de transferência de elétrons; (f) Absorção em função das dimensões do PQ. (g-i) Células solares fabricadas por Kongkanand *et al.* [21]: (g) Representação esquemática de PQ's de CdSe em TiO_2 . (h) Absorbância dos PQ's maiores na faixa do visível. (i) Rendimento quântico em função do tamanho do PQ.

uma representação esquemática da estrutura. PQ's de tamanho menor possuem maior taxa de injeção de carga em TiO_2 e maior eficiência quântica (EQ) na banda excitônica. Os PQ's de maiores tamanhos possuem uma taxa de absorção maior na faixa do visível. Contudo, a taxa de injeção de carga em TiO_2 é inferior aos de menor tamanho, como mostrado nas Figura 1.4 (h-i).

Outros trabalhos como os de Krogstrup [22], Kelzenberg [23] e Maarten [24], cujos

principais resultados foram complicados nas Figuras 1.5 (a-c), descrevem as propriedades eletrônicas de um único NF. Krongstrup *et al.* verificou que em condições otimizadas uma célula solar de um único nanofio de junção p-n pode ultrapassar o limite Shokley-Queisser de eficiência [22]. Kelzenberg *et al.* mediram propriedades como comportamento ôhmico, densidade de corrente e eficiência quântica em uma CS de um único NF de Si. Uma abordagem não diretamente ligada a CS's, mas que pode ser aproveitada para este fim, foi feita por van Weert [24]. Eles demonstraram que um PQ Tipo I em um NF possui transições óticas estreitas e que apresentam estados específicos de spin que podem ser detectados com luz polarizada, além de apresentar um mecanismo de medida para seleção de spin.

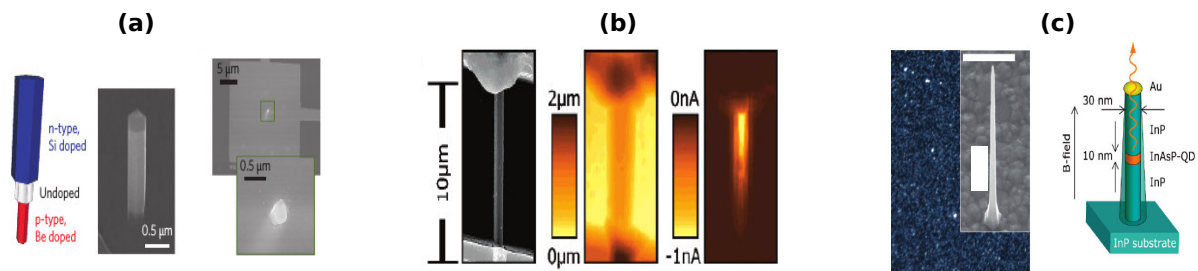


Figura 1.5: (a) Uma junção p-n em um único nanofio. (b) Nanofio isolado de Si. (c) Um único PQ de InAsP de simetria cilíndrica em fio quântico de InP.

Uma grande quantidade de trabalhos teóricos envolvendo PQ's imersos em outras nanoestruturas como os do trabalho de van Weert [24] pode ser encontrada na literatura [25, 26, 27, 28, 29, 30]. Entre estes, Yoshikawa *et al.* propõe o desenvolvimento de uma CS de alta eficiência baseada em super-redes de PQs de $\text{InAs}/\text{In}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{P}$ [28]. Xu *et al.* argumenta que a utilização de PQ's tipo II melhora a eficiência da CS's devido ao fato de que os pares elétron-buraco são produzidos separados espacialmente facilitando sua dissociação [29]. Eles obtiveram voltagens de curto circuito (V_{oc}) em comparação à uma CS de PQ tipo I e reportaram uma eficiência quântica de 18,4%, maior do que de outras CS's de PQ's. Estas duas propostas, baseada em PQ's imersos em um fio quântico representam a base da estrutura investigada nesta Dissertação e representam fortes candidatas a protagonistas nas próximas gerações de CS's.

Trabalhos teóricos anteriores do grupo de pesquisa GTMC (*Grupo de Teoria da Matéria Condensada*) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará também servem de motivação para esta Dissertação. [31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40],

1.2 O sistema estudado: PQs CdTe/CdSe

Alguns materiais utilizados na fabricação de PQ's, como CdSe, InP, InAs, PbS, PbSe e CdTe, já bem estudados na literatura [17], possuem características que maximizam a eficiência de uma CS. Isso é possível, entre outras características, devido ao valor do seu gap de energia que possibilita uma maior absorção na região do espectro visível. PQ's tipo II de CdSe e CdTe em materiais com gap largo como TiO₂, SnO₂ e ZnO foram extensivamente estudados [41, 42] e nanoestruturas híbridas, envolvendo esses dois materiais foram estudadas por Gross [43]. Seus resultados sugerem que a junção destes dois semicondutores pode ter grande valor na aplicação de sistemas fotovoltaicos. Nesta Dissertação, investigaremos PQ's de CdTe/CdSe formando uma heteroestrutura Tipo II originando PQ imerso em um fio quântico (PQ/FQ) de confinamento de simetria cilíndrica similar aos trabalhos de Yoshikawa e Xu [28, 29].

Vários trabalhos foram publicados demonstrando a fabricação de tais sistemas em diversas estruturas cilíndricas, como nanovaretas [44, 45], nanoalteres [46], e outras estruturas de simetria cilíndrica [47, 48, 49]. Isto demonstra que, apesar deste trabalho ser puramente teórico, os resultados obtidos são passíveis de confirmação experimental por outros grupos.

O modelo teórico a ser utilizado baseia-se na aproximação da massa efetiva, cujos parâmetros para o CdSe e CdTe estão listados na Tabela 1.1. A Figura 1.6 (a) ilustra o diagrama esquemático do PQ CdTe/CdSe e o alinhamento de bandas de energia na junções.

Tabela 1.1: Parâmetros dos materiais CdTe e CdSe utilizados neste trabalho.

<i>Material</i>	m_e/m_0	m_h/m_0	$V_e(eV)$	$V_h(eV)$	$E_g(eV)$	ϵ	<i>Fontes</i>
CdTe	0,11	0,69	0,31	0,46	1,86	10,20	[44, 50, 51]
CdSe	0,13	0,45			2,01	9,20	[44, 51]

Esta dissertação está organizada da seguinte maneira. No Capítulo 2, estruturamos a fundamentação teórica do modelo físico que modela a estrutura eletrônica dos excitons nos PQ's de CdTe/CdSe. No Capítulo 3, discutimos os resultados obtidos variando-se diversas parâmetros físicos do sistema como o diâmetro do fio quântico e a espessura do PQ, explorando o comportamento de quantidades como energia de ligação do exciton, função de onda de duas partículas e a densidade de probabilidade de encontrar uma das

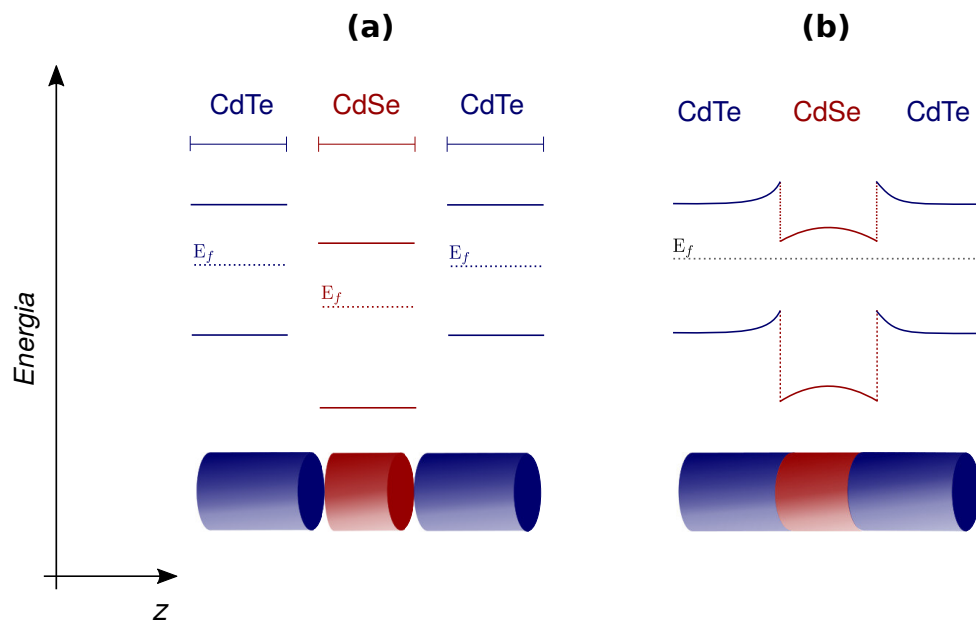


Figura 1.6: Formação das novas bandas de energia na junção das estruturas CdTe e CdSe. Um campo elétrico é gerado com o balanço de carga devido as diferenças das bandas de energia dos materiais, distorcendo-as próximo as junções.

partículas em diferentes regiões da estrutura. No Capítulo 4 são discutidas as conclusões e perspectivas desta Dissertação.

2.1 Teoria básica de excitons

Às vezes considerado como um problema de defeito na estrutura cristalina, e noutras considerado como um caso complexo da estrutura de bandas dos materiais [52], o exciton é uma excitação elementar muito importante na teoria da matéria condensada, cuja compreensão é fundamental para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos.

Quando um elétron em um determinado material em seu estado fundamental absorve a energia de um único fóton com energia maior que *gap* de energia do material, ele salta da banda de valência para a banda de condução deixando para trás um estado eletrônico desocupado que se comporta como uma partícula de carga positiva denominada “buraco”. O estado resultante deste novo sistema excitado é chamado de exciton. Devido a interação Coulombiana atrativa entre elétron e buraco, a energia do exciton deve ser menor que a soma das energia do elétron e do buraco livres na banda de condução e valência respectivamente. Este processo está ilustrado na Figura 2.1 (a).

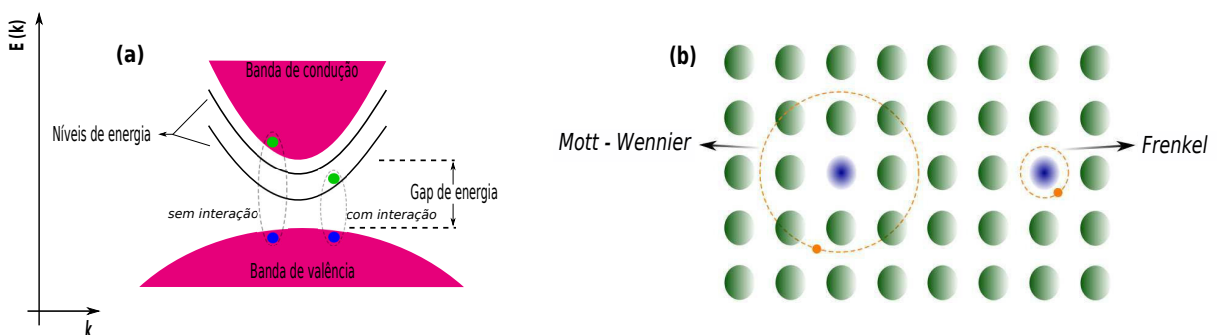


Figura 2.1: (a) Ilustração da formação de um exciton com e sem interação coulombiana. (b) Formação de exciton de Frenkel e de Mott-Wannier em uma estrutura cristalina.

A distância média de separação entre o elétron e o buraco define se os excitons são de Frenkel ou de Mott-Wannier. A Figura 2.1 (b) ilustra a diferença entre os dois tipos de excitons. Os excitons de Frenkel possuem uma distância de separação da ordem da constante de rede do material. Considerando-se um cristal perfeito, pode-se descrever qualitativamente esse tipo de exciton como a excitação de um elétron de um único átomo do cristal para um nível excitado deste mesmo átomo, e a distância de interação entre o elétron e o buraco será de da ordem da distâncias inter-atômicas. Obviamente, este modelo não é exatamente compatível com a formação de bandas de energia no cristal, e esta visão simplificada do exciton de Frenkel serve apenas para ilustrar que a ligação entre o elétron e o buraco é muito forte neste tipo de exciton.

Para os excitons de Wannier, a distância entre o elétron e o buraco é da ordem de algumas constantes de rede da rede cristalina. Este modelo pode ser tratado como um problema semelhante ao do átomo de hidrogênio e ocorre geralmente em semicondutores com massas efetivas pequenas e grandes constantes dielétricas [52]. Neste caso, o raio de interação excitônico será muito maior que raio de Bohr para o átomo de hidrogênio. O exciton que estudaremos aqui é um exciton de Wannier.

2.2 O Hamiltoniano para excitons

Tendo em mente uma preocupação didática, descrever-se-á o hamiltoniano de um sistema excitônico a partir de um problema geral de muitos corpos. Pretende-se, portanto, chegar ao hamiltoniano simplificado do sistema explorado nesta dissertação sem perda de generalidade. O hamiltoniano geral de um sólido contendo uma quantidade de átomos da ordem do número de Avogrado é dado por:

$$\mathcal{H}_T = - \sum_I \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2M_I} - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_i} + \sum_I \sum_{J < I} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} - \sum_I \sum_i \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \sum_i \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \mathcal{H}_s, \quad (2.1)$$

onde a soma em I, J é feita sobre os núcleos atômicos dos átomos do sólido, e a soma em i, j é feita sobre todos os elétrons. M_I e m_i representam as massas nucleares e eletrônicas, respectivamente. Z_I representa os números atômicos de cada átomo, e e é carga elementar dos elétrons. Este hamiltoniana pode ser re-escrito como:

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{T}_n + \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{n-n} + \mathcal{V}_{e-n} + \mathcal{V}_{e-e} + \mathcal{H}_s, \quad (2.2)$$

seguindo a mesma ordem dos termos da Equação 2.1. Os primeiros dois termos, \mathcal{T}_n e \mathcal{T}_e , representam as energias cinéticas dos núcleos e dos elétrons separadamente, os potenciais \mathcal{V}_{n-n} , \mathcal{V}_{e-n} e \mathcal{V}_{e-e} representam as interações núcleo-núcleo, elétron-núcleo e elétron-elétron, respectivamente, e \mathcal{H}_s representa a interação spin-órbita dos elétrons de todo o sistema.

Diagonalizar este hamiltoniano é um problema virtualmente insolúvel devido ao grande número de partículas envolvidas. Devido a isso, simplificações são necessárias para que seja possível uma solução, mesmo que aproximada, para um problema de muitos corpos. A primeira aproximação é a chamada *Aproximação de Born-Oppenheimer* (BO). Nesta, sabendo-se que os núcleos são muito mais pesados do que os elétrons, considera-se que o tempo de resposta dos elétrons seja infinitamente mais rápido que o dos núcleos. Em outras palavras, assume-se que os elétrons do sistema orbitam ao redor de núcleos imóveis. Isto permite desacoplar a dinâmica do sistema de elétrons e núcleos, de forma que a parte eletrônica pode ser resolvida separadamente da parte nuclear. Neste caso, é razoável assumir que a função de onda total do sistema pode ser escrita como $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r})\psi(\vec{R})$, onde $\psi(\vec{r})$ depende apenas das coordenadas eletrônicas e $\psi(\vec{R})$ das coordenadas nucleares. Após algumas manipulações matemáticas (omitidas por não serem relevantes ao objetivo desta Dissertação), é possível mostrar que o hamiltoniano da parte eletrônica é dado por:

$$\mathcal{H}_{el} = \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{e-n} + \mathcal{V}_{e-e} + \mathcal{H}_s. \quad (2.3)$$

Como estamos considerando que o elétron se move em relação a um núcleo fixo, o potencial \mathcal{V}_{e-n} se torna dependente apenas das coordenadas eletrônicas e não mais das coordenadas dos núcleos, ou seja, $\mathcal{V}_{e-n}(\vec{r}, \vec{R}) \rightarrow \mathcal{V}_e(\vec{r})$. Desconsiderando-se ainda a interação spin-órbita \mathcal{H}_s , o hamiltoniano eletrônico se torna

$$\mathcal{H}_{el} = \mathcal{T}_e(\vec{r}) + \mathcal{V}_e(\vec{r}) + \mathcal{V}_{e-e}(|\vec{r}_e - \vec{r}_{e'}|). \quad (2.4)$$

Embora tenha-se desacoplado a parte eletrônica do movimento nuclear, a equação de Schrödinger resultante $\mathcal{H}_{el} |\psi(\vec{r})\rangle = E_{el} |\psi(\vec{r})\rangle$ ainda é incrivelmente complexa, pois também envolve um número de elétrons da ordem do número de Avogadro. E novamente são necessárias aproximações para resolver o problema eletrônico.

Sabendo-se que elétrons são partículas fermiônicas, a função de onda total do sistema deve ser anti-simétrica com relação a permutação entre dois elétrons quaisquer.

Utilizando-se a aproximação de Hartree-Fock, a função de onda total do estado fundamental do sistema contendo $2N$ elétrons pode ser escrita como:

$$\psi_0(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2^N}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\mathcal{P}} \mathcal{P} \psi_{1\alpha}(\vec{r}_1) \psi_{1\beta}(\vec{r}_2) \psi_{2\alpha}(\vec{r}_3) \psi_{2\beta}(\vec{r}_4) \dots \psi_{N\alpha}(\vec{r}_{2N-1}) \psi_{N\beta}(\vec{r}_{2N}), \quad (2.5)$$

onde \mathcal{P} é um operador de permutação que troca as posições das partículas em todas as possíveis combinações, α e β são os índices que indicam spin up e down, respectivamente, e $\psi_{m\alpha}(\vec{r}_n)$ é função de onda do n -ésimo elétron ocupando o m -ésimo estado do sistema. Assume-se que as coordenadas \vec{r}_n também incluem a coordenada de spin. Como as funções $\psi_{m\alpha}(\vec{r}_n)$ forma um conjunto ortonormal, $\psi_0(\vec{r})$ é uma função normalizada e a primeira ordem do estado fundamental de energia pode ser calculado por $E_0^{(1)} = \langle \psi_0 | \mathcal{H}_{el} | \psi_0 \rangle$.

A aproximação de Hartree-Fock também oferece um método conveniente de descrever os estados excitados. Considere, por exemplo, que o $2N$ -ésimo elétron com spin α ocupando o N -ésimo estado de energia de uma única partícula absorva um fóton e seja promovido para o $N + 1$ -ésimo estado de energia, formando assim um exciton. A função de onda total deste estado será [53]:

$$\psi_{ex}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2^N}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\mathcal{P}} \mathcal{P} \psi_{1\alpha}(\vec{r}_1) \psi_{1\beta}(\vec{r}_2) \psi_{2\alpha}(\vec{r}_3) \psi_{2\beta}(\vec{r}_4) \dots \psi_{N+1,\alpha}(\vec{r}_{2N-1}) \psi_{N\beta}(\vec{r}_{2N}). \quad (2.6)$$

A contribuição de primeira ordem da energia total deste estado excitado pode ser calculada como $E_{ex}^{(1)} = \langle \psi_{ex} | \mathcal{H}_{el} | \psi_{ex} \rangle$, e a diferença $E_{ex}^{(1)} - E_0^{(1)}$ é a energia do éxciton.

2.3 O Hamiltoniano Fenomenológico

O hamiltoniano da Equação 2.4 quando aplicado a estados excitados de um material *bulk* pode ser simplificado por um sistema efetivo de apenas duas partículas interagentes: um elétron livre na banda de condução e um buraco livre na banda de valência, com massas efetivas distintas e cargas de sinais opostos, assumindo a seguinte forma:

$$\mathcal{H}_{ex} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_h + \mathcal{V}_{e-h}(|\vec{r}_e - \vec{r}_h|), \quad (2.7)$$

onde $\mathcal{H}_{e,h}$ representa o hamiltoniano que descreve a energia total do elétron (e) e do buraco (h) livres, e $\mathcal{V}_{e-h}(|\vec{r}_e - \vec{r}_h|)$ representa a interação coulombiana entre eles.

A energia total de um exciton pode ser escrita como

$$E = E_e + E_h + E_{eh}, \quad (2.8)$$

onde $E_{e,h}$ representa as energias do elétron e buraco, respectivamente, e E_{eh} a energia de interação entre ambos. No caso de um exciton fundamental em um material *bulk*, a energia total é dada por:

$$E = E_g + E_{eh}, \quad (2.9)$$

onde $E_g = E_{cb} - E_{vb}$ representa o *gap* de energia do material, sendo E_{cb} a energia mínima da banda de condução, e E_{vb} a energia máxima da banda de valência [8]. Como E_{eh} é devido a interação Coulombiana seu valor será negativo e a energia E total encontrada será menor que E_g .

O sistema investigado nesta Dissertação consiste de um exciton confinado em um sistema do tipo ponto quântico em um fio quântico cilíndrico com eixo de simetria na direção z e com barreiras infinitas radiais, com mostrado na Figura 1.6 (a). Devido ao confinamento radial, uma contribuição de energia é adicionada ao sistema e a energia total passa a ser:

$$E_{ex} = E_g + E_e + E_h + E_{eh}. \quad (2.10)$$

O hamiltoniano efetivo de um exciton confinado em um ponto quântico em um fio quântico pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_{ex} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_h + \mathcal{H}_{eh}, \quad (2.11)$$

onde,

$$\mathcal{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla^2 + V_e(z_e) \quad (2.12)$$

$$\mathcal{H}_h = -\frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla^2 + V_h(z_h) \quad (2.13)$$

$$\mathcal{H}_{eh} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{1}{|r_e - r_h|}, \quad (2.14)$$

m_e^* e m_h^* são as massas efetivas para o elétron e o buraco, ϵ é a constante dielétrica do material e $V_e(z_e)$ e $V_h(z_h)$, são os *band offset* dos materiais como dado na Tabela 1.1. Devido a simetria cilíndrica do sistema, o laplaciano nessas coordenadas é dado por:

$$\nabla_i^2 = \frac{1}{\rho_i} \frac{\partial}{\partial \rho_i} \rho_i \frac{\partial}{\partial \rho_i} + \frac{1}{\rho_i^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (2.15)$$

Substituindo no hamiltoniano da Equação 2.11 e rearranjando os termos, tem-se:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ex} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left(\frac{1}{\rho_e} \frac{\partial}{\partial \rho_e} \rho_e \frac{\partial}{\partial \rho_e} + \frac{1}{\rho_e^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta_e^2} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} \right) + V_e(z_e) \\ & -\frac{\hbar^2}{2m_h^*} \left(\frac{1}{\rho_h} \frac{\partial}{\partial \rho_h} \rho_h \frac{\partial}{\partial \rho_h} + \frac{1}{\rho_h^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta_h^2} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m_h^*} \frac{\partial^2}{\partial z_h^2} \right) + V_h(z_h) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{1}{|r_e - r_h|} \end{aligned}$$

ou

$$\mathcal{H}_{ex} = (H_e^\perp + H_e^\parallel) + (H_h^\perp + H_h^\parallel) + H_{e-h}, \quad (2.16)$$

onde $H_{e,h}^\perp$ corresponde a contribuição nas coordenadas ρ e θ e $H_{e,h}^\parallel$ corresponde a contribuição em z . A energia total dada para esse sistema será

$$E_{ex} = (E_e^\perp + E_e^\parallel) + (E_h^\perp + E_h^\parallel) + E_{e-h}. \quad (2.17)$$

A função de onda que diagonaliza o hamiltoniano efetivo do sistema pode ser escrita como:

$$\Psi_{ex} = \Psi_r^{\alpha\beta}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \sum_{ij} A_{ij} \psi_{ij}(z_e, z_h) \phi_i(\rho_e, \theta_e) \phi_j(\rho_h, \theta_h) \quad (2.18)$$

onde A é uma constante de normalização e os índices i e j representam os números quânticos radiais (n, l), ou seja, $i = (n_e, l_e)$ e $j = (n_h, l_h)$. Esta forma de função é consequência direta do confinamento radial por barreiras infinitas e assume que toda a contribuição energética da interação coulombiana do par elétron-buraco pode ser descrita pelo movimento correlacionado das partículas na direção z .

Substituindo-se esta função de onda na equação de Schrödinger efetiva do par elétron-buraco

$$\mathcal{H}_{ex} |\Psi_{ex}\rangle = E_{ex} |\Psi_{ex}\rangle, \quad (2.19)$$

e aplicando-se $\langle \phi_{mn} | = \langle \phi_m(\rho_e, \theta_e) \phi_n(\rho_h, \theta_h) |$ à esquerda, obtêm-se um *hamiltoniano efetivo* de duas partículas que depende apenas das coordenadas em z_e e z_h . Explicitando o procedimento acima, obtemos:

$$\langle \phi_{mn} | \mathcal{H}_{ex} | \Psi_{ex} \rangle = \langle \phi_{mn} | \left(H_e^\perp + H_e^\parallel + H_h^\perp + H_h^\parallel + H_{e-h} \right) | \Psi_{ex} \rangle. \quad (2.20)$$

No intuito de simplificar a notação, assume-se $H_{e,h}^\perp = H_e^\perp + H_h^\perp$. A partir deste ponto, cada termo do hamiltoniano será tratado separadamente, iniciando pelas componentes radiais da parte perpendicular $H_{e,h}^\perp$.

$$\sum_{ij} \langle \phi_{mn} | H_{e,h}^\perp | \phi_{ij} \rangle | \psi_{ij}^z \rangle = E_{e,h}^\perp \sum_{ij} | \psi_{ij}^z \rangle. \quad (2.21)$$

Explicitando o termo $\langle \phi_{mn} | H_{e,h}^\perp | \phi_{ij} \rangle$, ficamos com

$$\sum_{ij} \left(\langle \phi_m | H_e^\perp | \phi_i \rangle \delta_{nj} + \langle \phi_n | H_h^\perp | \phi_j \rangle \delta_{mi} \right) | \psi_{ij}^z \rangle = \sum_{ij} (E_e^\perp \delta_{nj} + E_h^\perp \delta_{mi}) | \psi_{ij}^z \rangle \quad (2.22)$$

As soluções radiais de cada partículas são idênticas. Por simplicidade, apenas a solução para o buraco será explicitada.

$$H_h^\perp |\phi_j\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m_h^*} \left(\frac{1}{\rho_j} \frac{\partial}{\partial \rho_j} \rho_j \frac{\partial}{\partial \rho_j} + \frac{1}{\rho_j^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta_j^2} \right) |\phi_j\rangle = E_h^\perp |\phi_j\rangle. \quad (2.23)$$

Por separação de variáveis, fazendo $\phi_j = \mathcal{R}(\rho)\Theta(\theta)$ e rearranjando os termos, temos

$$\left(\frac{1}{\rho\mathcal{R}} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial \rho} + \frac{1}{\Theta\rho^2} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} \right) = -\frac{2m_h^*}{\hbar^2} E_h^\perp = -k_{n,l}^2 \quad (2.24)$$

$$\left(\frac{\rho}{\mathcal{R}} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial \rho} + \frac{1}{\Theta} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} \right) + \rho^2 k_{n,l}^2 = 0 \quad (2.25)$$

sugerindo que

$$\frac{\rho}{\mathcal{R}} \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial \rho} \rho \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial \rho} + \rho^2 k_{n,l}^2 = -\frac{1}{\Theta} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} = l^2 = \text{constante} \quad (2.26)$$

Para $\Theta(\theta)$ temos

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} = -l^2 \Theta, \quad (2.27)$$

e a solução para está equação é dada por

$$\Theta(\theta) = A_l e^{il\theta} + B_l e^{-il\theta} \quad (2.28)$$

O termo de expoente negativo diverge para $\theta \rightarrow 0$, assim, assumimos o primeiro termo para a nossa solução, pois esta apresenta uma função bem comportada para valores de θ indo de 0 à 2π . A solução para $\Theta(\theta)$ fica então

$$\Theta(\theta) = A_l e^{il\theta} \quad (2.29)$$

Agora trabalharemos na solução para $R(\rho)$. Da Equação 2.26 temos

$$\frac{1}{\rho\mathcal{R}} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial \rho} + \left(k_{n,l}^2 - \frac{l^2}{\rho^2} \right) = 0, \quad (2.30)$$

mas,

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) = \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial \rho} + \rho \frac{\partial^2 \mathcal{R}}{\partial \rho^2}, \quad (2.31)$$

assim, substituindo 2.31 em 2.30, chegaremos à

$$\frac{1}{\rho\mathcal{R}} \left(\frac{\partial \mathcal{R}}{\partial \rho} + \rho \frac{\partial^2 \mathcal{R}}{\partial \rho^2} \right) + \left(k_{n,l}^2 - \frac{l^2}{\rho^2} \right) = 0. \quad (2.32)$$

Agora, multiplicando tudo por $R(\rho)$ e reagrupando os termos ficamos com

$$\frac{\partial^2 \mathcal{R}}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial \rho} + \left(k_j^2 - \frac{l^2}{\rho^2} \right) \mathcal{R} = 0 \quad (2.33)$$

As soluções para esta equação característica que possuem aceitação física são as funções de Bessel de primeiro tipo, dadas por

$$J_j(k_j \rho) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \left(\frac{k_j \rho}{2} \right)^{l+2n}}{n! \Gamma(l+n+1)}. \quad (2.34)$$

Assim, a solução para $R(\rho)$ fica

$$\mathcal{R}(\rho) = B_j J_j(k_j \rho) \quad (2.35)$$

E a solução para $\phi_j(\rho, \theta)$ tem a forma como segue:

$$\phi_j(\rho, \theta) = \mathcal{R}(\rho) \Theta(\theta) = C_j e^{il\theta} J_j(k_j \rho), \quad (2.36)$$

onde C_j é uma constante de normalização que engloba as constantes das soluções das partes em ρ e θ . Podemos encontrar a solução para ϕ_i da mesma forma que fizemos para ϕ_j , com isso, teremos as bases para as soluções da equação Schrödinger da parte perpendicular.

Nosso sistema está confinada dentro do cilindro de raio R de potencial infinito em sua borda, ou seja,

$$V(\rho) = \begin{cases} 0 & -R \leq \rho \leq R \\ \infty & \rho \geq R \end{cases}, \quad (2.37)$$

sendo assim, em $\rho = R$,

$$\mathcal{R}(R) = J_j(k_j R) = 0 \quad (2.38)$$

e teremos

$$k_j R = n \beta_j, \quad (2.39)$$

segue que,

$$k_j = \frac{n \beta_j}{R}, \quad (2.40)$$

onde β_j nos dá os zeros das funções de Bessel de primeiro tipo. Portanto, a energia perpendicular e as funções de onda para a parte perpendicular são, respectivamente,

$$E_{e,h}^{\perp} = \frac{\hbar^2 k_{i,j}^2}{2m_{i,j}^*}, \quad (2.41)$$

e

$$\phi_{ij}(\rho, \theta) = \phi_i(\rho_e, \theta_e)\phi_j(\rho_h, \theta_h) = D_{i,j}e^{il_e\theta}e^{il_h\theta}J_i(k_i\rho_e)J_j(k_j\rho_h). \quad (2.42)$$

O hamiltoniano da parte paralela, $H_{e,h}^{\parallel}$, só depende das coordenadas z_e e z_h , então, considerando ϕ_{ij} normalizada de acordo com as condições de ortonormalidade das funções de Bessel, teremos para este

$$\sum_{ij} \langle \phi_{mn} | \phi_{ij} \rangle (H_e^{\parallel} + H_h^{\parallel}) |\psi_{ij}^z\rangle = \sum_{ij} \delta_{mi}\delta_{nj} (E_e^{\parallel} + E_h^{\parallel}) |\psi_{ij}^z\rangle = (E_e^{\parallel} + E_h^{\parallel}) |\psi_{mn}^z\rangle. \quad (2.43)$$

A última etapa da solução, e talvez a parte mais complicada, é o termo da interação coulombiana

$$\sum_{ij} \langle \phi_{mn} | H_{e-h} | \phi_{ij} \rangle |\psi_{ij}^z\rangle = \sum_{ij} U_{mnij} |\psi_{ij}^z\rangle, \quad (2.44)$$

com

$$U_{mnij} = \langle \phi_{mn} | H_{e-h} | \phi_{ij} \rangle = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon} \langle \phi_m\phi_n | \frac{1}{|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} | \phi_i\phi_j \rangle. \quad (2.45)$$

O termo $\frac{1}{|\vec{r}_e - \vec{r}_h|}$ expandido [54] em funções harmônicas cilíndricas torna-se

$$\frac{1}{|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} = \frac{1}{\pi} \sum_{l=-\infty}^{\infty} e^{il(\theta-\theta')} \int_0^{\infty} dk J_l(k\rho_e) J_l(k\rho_h) e^{-k(z_e - z_h)}. \quad (2.46)$$

Após manipulações matemáticas, este termo torna-se [39]:

$$\frac{1}{|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} = \frac{1}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2 - \delta_{l,0}) \cos[l(\theta_e - \theta_h)] \int_0^{\infty} dk J_l(k\rho_e) J_l(k\rho_h) e^{-k|z_e - z_h|}. \quad (2.47)$$

Usando-se a identidade

$$2 \cos[l(\theta_e - \theta_h)] = e^{il(\theta_e - \theta_h)} + e^{-il(\theta_e - \theta_h)}, \quad (2.48)$$

substituindo 2.47 em 2.45 e fazendo

$$e^{il(\theta_e - \theta_h)} \int_0^{\infty} dk J_l(k\rho_e) J_l(k\rho_h) e^{-k|z_e - z_h|} = \bar{J}_{l+,z}$$

e

$$e^{-il(\theta_e - \theta_h)} \int_0^{\infty} dk J_l(k\rho_e) J_l(k\rho_h) e^{-k|z_e - z_h|} = \bar{J}_{l-,z}, \quad (2.49)$$

teremos a seguinte relação para o potencial efetivo,

$$U_{mnij}(|z_e - z_h|) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{1}{2\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2 - \delta_{l,0}) [\langle \phi_m\phi_n | \bar{J}_{l+,z} | \phi_i\phi_j \rangle + \langle \phi_m\phi_n | \bar{J}_{l-,z} | \phi_i\phi_j \rangle]. \quad (2.50)$$

Com isso, a Equação 2.44 fica

$$\sum_{ij} U_{mnij} |\psi_{ij}^z\rangle = \frac{e^2}{8\pi^2\epsilon} \sum_{ij} \sum_{l=0}^{\infty} (2 - \delta_{l,0}) [\langle \phi_m \phi_n | \bar{J}_{l+,z} | \phi_i \phi_j \rangle + \langle \phi_m \phi_n | \bar{J}_{l-,z} | \phi_i \phi_j \rangle] |\psi_{ij}^z\rangle. \quad (2.51)$$

Com os desenvolvimentos das Equações 2.21, 2.43 e 2.44 a Equação 2.20,

$$\langle \phi_{mn} | \mathcal{H}_{ex} | \Psi_{exc} \rangle = \langle \phi_{mn} | \left(H_{e,h}^{\perp} + H_{e,h}^{\parallel} + H_{e-h} \right) | \Psi_{exc} \rangle,$$

torna-se a seguinte equação de Schrödinger efetiva para duas partículas:

$$\left[H_e^{\perp} + H_h^{\perp} + H_e^{\parallel}(z_e) + H_h^{\parallel}(z_h) + \sum_{ij} U_{mnij}(|z_e - z_h|) \right] |\psi_{mn}(z_e, z_h)\rangle = E_{ex} |\psi_{mn}(z_e, z_h)\rangle. \quad (2.52)$$

Lembrando-se que a função de onda que diagonaliza o hamiltoniano total é dada pela Equação 2.18. A equação de Schrödinger acima mistura diferentes modos radiais do elétron e do buraco. Uma solução prática é truncar a expansão da função de onda 2.18 em um determinado número de modos radiais. Sabe-se também que os modos radiais que envolvem números quânticos radiais $n > 1$ têm energias mais altas. Como o objetivo desta Dissertação é estudar excitons do tipo II, estamos interessados apenas nos estados excitônicos próximos do *gap* da estrutura, ou seja, para números quânticos radiais do estado fundamental tanto do elétron ($n_e = 1, l_e = 0$) quanto do buraco ($n_h = 1, l_h = 0$), pois estes estados estão imersos em um contínuo energético. Computacionalmente, este problema é solucionado numericamente via discretização do hamiltoniano da Equação 2.52 em duas dimensões (z_e e z_h). Esta abordagem permite calcular um grande número de estados excitônicos.

Exciton em um PQ Tipo II em um fio quântico

Este capítulo dedica-se a discussão dos resultados obtidos numericamente para um ponto quântico de CdTe/CdSe com raio R_c e espessura L_z como o mostrado na Figura 3.1. Para esta configuração, o elétron permanece confinado na região do CdSe por uma barreira de potencial no eixo z gerada pelo alinhamento das bandas de energia nos dois materiais. O buraco fica localizado no CdTe em uma faixa de energia contínua. Contudo, a interação coulombiana mantém o buraco localizado na região próxima a interface CdTe/CdSe. A seguir, iremos discutir o espectro de energia excitônico, a função de onda do exciton, e a energia de ligação do par elétron-buraco.

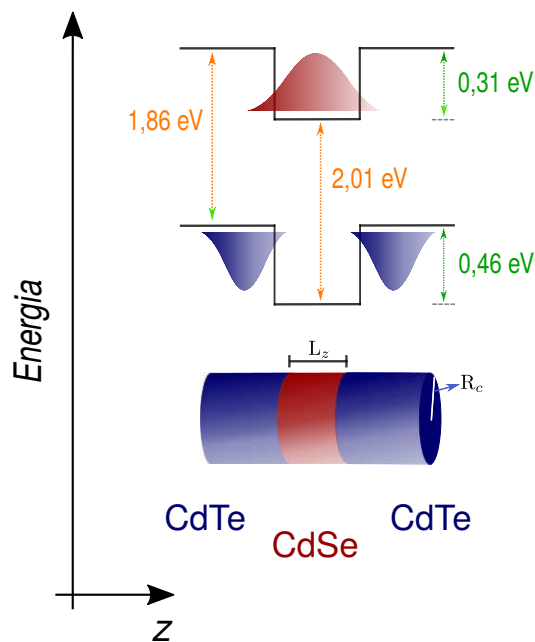


Figura 3.1: Ilustração idealizada da função de onda de um exciton em um PQ tipo II em um fio quântico sem a interação coulombiana e com os valores das energias dos gaps (laranja) e do *band offset* (verde) dos materiais.

3.1 Níveis de Energia

A Figura 3.2 mostra os dez primeiros níveis de energia para três valores do raio de confinamento $R_c = 100, 150, 500 \text{ \AA}$ em função da largura (L_z) do PQ. É possível notar que os níveis de energia diminuem à medida que R_c e L_z aumentam, evidenciando o confinamento quântico. Sabe-se que a energia do exciton contém três principais contribuições $E_{ex} = E_e + E_h + E_{eh}$, onde $E_{e(h)}$ representa as energias do elétron e buraco isolados, e E_{eh} é a energia de interação do par elétron-buraco.

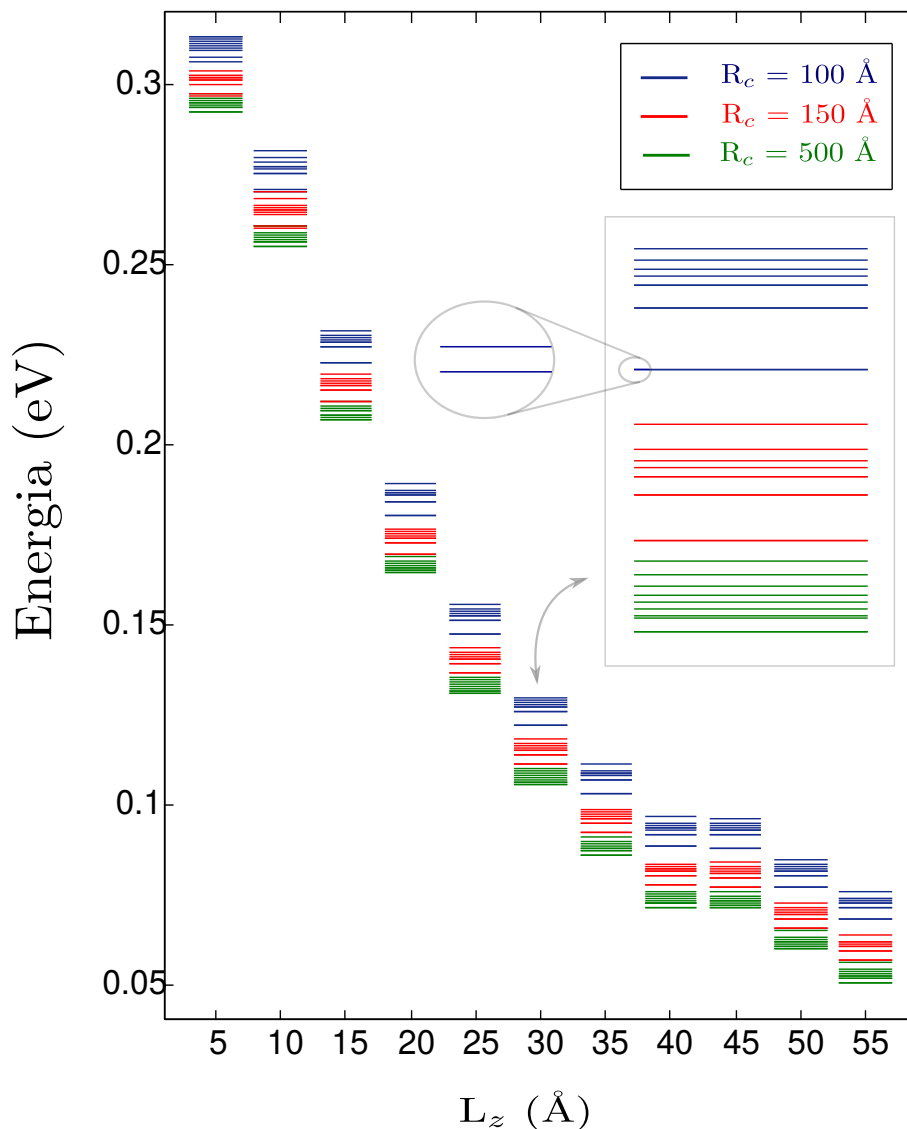


Figura 3.2: Níveis de energia para os 10 primeiros estados excitados de um exciton em um PQ de confinamento cilíndrico com raio de confinamento $R_c = 100, 150$ e 500 \AA em função da largura L_z do PQ no eixo z . A separação entre os níveis apresentam em média um valor em torno de $0,1 \text{ meV}$.

Como o buraco está localizado no contínuo da banda de valência do CdTe, e portanto não submetido a nenhum tipo de confinamento quântico na direção z , o fato da energia do exciton ser inversamente proporcional a L_z deve-se inteiramente ao confinamento quântico do elétron no CdSe. Um outro aspecto que reforça este ponto de vista é que o espectro excitônico forma um contínuo de estados de energia, tendo a separação entre níveis adjacentes menor que 0.1 meV em média, como mostra o inset na Figura 3.2. Portanto o espectro de energia excitônico nos pontos quânticos tipo II de CdTe/CdSe exhibe propriedades mistas de confinamento quântico devido ao confinamento do elétron no CdSe, e de um contínuo energético devido ao buraco estar no conjunto da banda de valência do CdTe, e não estar confinado por um poço quântico mas sim pela interação coulombiana com o elétron. Vale ressaltar que, devido a discretização numérica, o espectro de energia excitônico não forma um contínuo energético perfeito, uma vez que a caixa de discretização computacional que envolve todo o sistema (barreiras e ponto quântico), mesmo que muito grande, ainda é finita. Um espectro energético perfeito só é obtido no limite em que o tamanho da caixa de discretização torna-se infinito. Para alguns valores de R_c com L_z fixo, podemos identificar uma quase degenerescência em alguns estados energéticos, o que não nos permite observar diretamente na Figura 3.2 todos os 10 níveis analisados.

3.2 Função de Onda

O modelo adotado nesta dissertação diagonaliza um hamiltoniano de duas partículas. Portanto, faz-se necessário elucidar as características das funções de onda obtidas no processo de diagonalização. Para cada auto-estado energético de exciton E_{ex} , obtém-se também uma função de onda do tipo $\psi_{ex}(z_e, z_h)$. A Figura 3.3 mostra a parte real dos 6 estados excitônicos de mais baixa energia do ponto quântico CdTe/CdSe para as dimensões $L_z = 30 \text{ \AA}$ e $R_c = 150 \text{ \AA}$.

Analisando o estado fundamental ($n = 1$), observa-se que a função de onda está concentrada na coordenada z_e no intervalo entre -15 \AA e $+15 \text{ \AA}$, evidenciando o confinamento quântico do elétron dentro do CdSe. Já para a coordenada z_h , a função de onda está concentrada entre -300 \AA e $+300 \text{ \AA}$. Nota-se também que a função de onda se anula em uma pequena região simétrica de largura da ordem de 30 \AA ao redor de $z_h = 0$. Isto mostra que o buraco está principalmente localizado na barreira de CdTe, e a probabilidade de

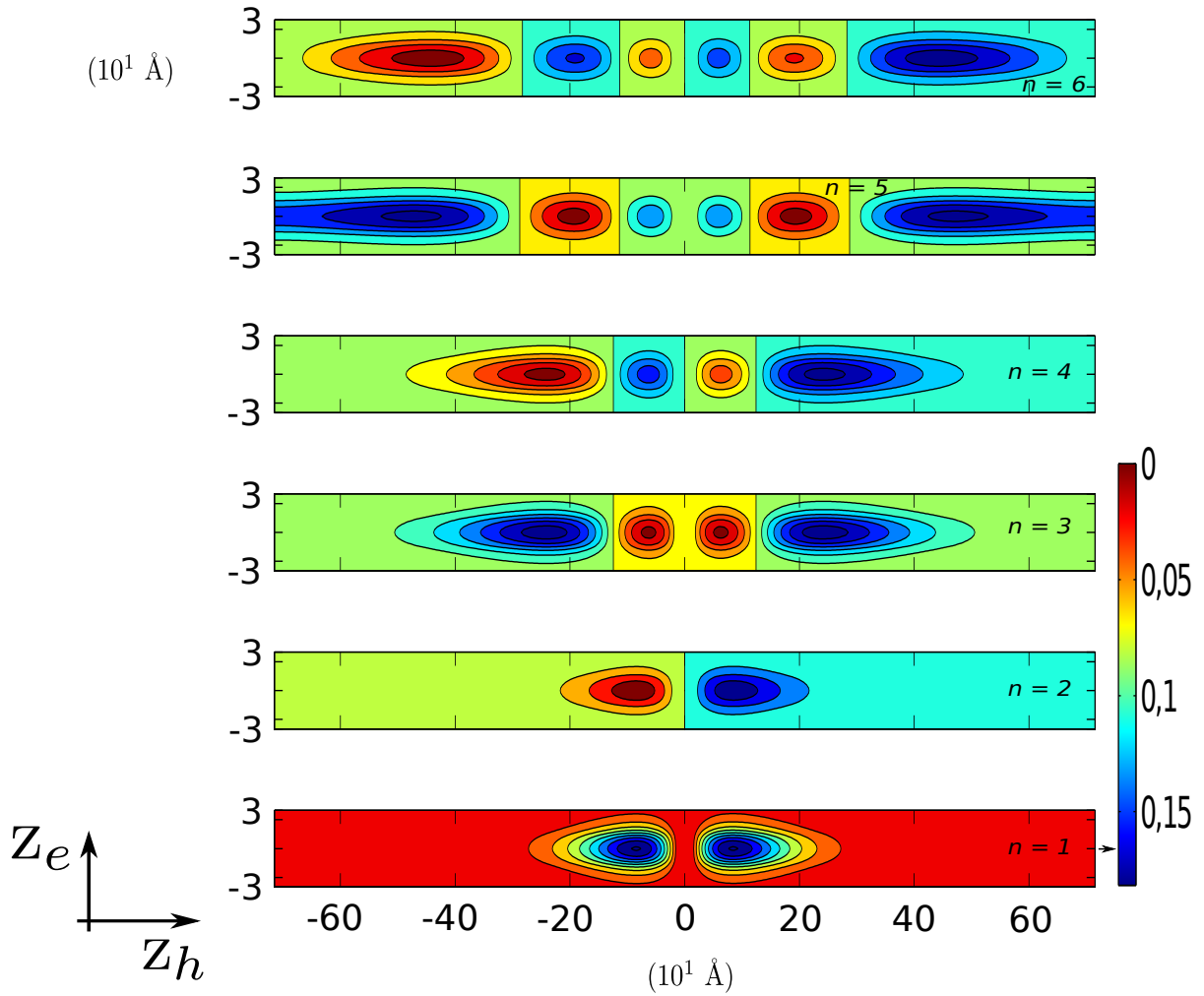


Figura 3.3: Parte real da função de onda do éxciton dos 6 primeiros estados de energia do ponto quântico CdTe/CdSe com dimensões $L_z = 30 \text{ \AA}$ e $R_c = 150 \text{ \AA}$.

encontrá-lo no ponto quântico de CdSe é praticamente nula. Sendo assim, a função de onda de duas partículas $\psi_{ex}(z_e, z_h)$ permite observar simultaneamente a principal característica de um éxciton confinado em uma estrutura tipo II: embora ligados pela atração colombiana, o elétron e o buraco localizam-se em regiões distintas da estrutura. Percebe-se também a função de onda do estado fundamental é par em relação aos dois eixos z_e e z_h .

O primeiro estado excitado ($n=2$) mostra, essencialmente, as mesmas características do estado fundamental. Contudo, a função de onda deste estado é ímpar em relação ao eixo z_h . Para um buraco, a função de onda distribui-se espacialmente dos dois lados das barreiras de CdTe ocupando toda a região da barreira. Na presença de um elétron

no CdSe, este cria um potencial atrativo simétrico em reação aos dois lados do ponto quântico que atrai o buraco e o localiza próximo da interface CdTe/CdSe. Sendo o ponto quântico estreito, estas duas regiões atrativas formam uma espécie de poço quântico duplo para o buraco. Sabe-se que um poço quântico duplo e simétrico tem estados simétricos e anti-simétricos com relação ao centro da estrutura. Esta anti-simetria é necessária para manter a ortonormalidade entre os estados quânticos.

O mesmo efeito pode ser observado nos estados $n = 3$ e $n = 4$. Ambos possuem essencialmente a mesma características, sendo um par e o outro ímpar em relação ao centro da estrutura na direção z_h . Estes dois estados quânticos diferem-se dos estados $n = 1$ e $n = 2$ apenas no número de nodos da função de onda na direção z_h . Os estados $n = 5$ e $n = 6$ também seguem as mesmas características, mas com 2 nodos na função de onda na direção z_h . Pode-se, portanto, generalizar este comportamento para os estados excitônicos mais altos. Finalmente, a formação de um poço quântico duplo efetivo para os buracos devido a atração coulombiana com o elétron explica as características de simetria das funções de onda. Curiosamente, não observamos estados quânticos que exibissem nodos na direção z_e . Isto se deve ao fato de que uma função de onda total com nodos na componente eletrônica representa um estado excitônico excitado no grau de liberdade do elétron. Como o espectro energético do buraco isolado está no contínuo da barreira, há um número virtualmente infinito de estados excitônicos com o elétron no seu estado fundamental abaixo dos estados excitônicos do elétron excitado. Computacionalmente, como hipótese, estes estados poderiam ser encontrados para grandes números quânticos $n \geq 100$, mas a diagonalização de tantos estados requer recursos computacionais maiores que os utilizados no desenvolvimento desta Dissertação.

Embora a visualização da função de onda no formato $\psi_{ex}(z_e, z_h)$ ofereça riqueza de detalhes tanto da localização das partículas quanto da simetria dos estados quânticos, ela pode ser confusa para estados excitônicos muito excitados. Um forma mais conveniente é visualizar a densidade de probabilidade, $P_{eh}(z)$, de encontrar uma das partículas em uma determinada posição do eixo z , dada por:

$$P_{eh}(z) = \int |\psi_{ex}(z_e, z_h)|^2 [\delta(z_e - z) + \delta(z_h - z)] dz_e dz_h. \quad (3.1)$$

A expressão acima oferece uma forma conveniente de se observar a extensão espacial do exciton. A Figura 3.4 mostra a probabilidade $P_{eh}(z)$ de se encontrar uma das partículas ao longo do eixo z nas proximidades de um ponto quântico CdTe/CdSe para diferentes

dimensões L_z , e mantendo-se fixo $R_c = 150 \text{ \AA}$.

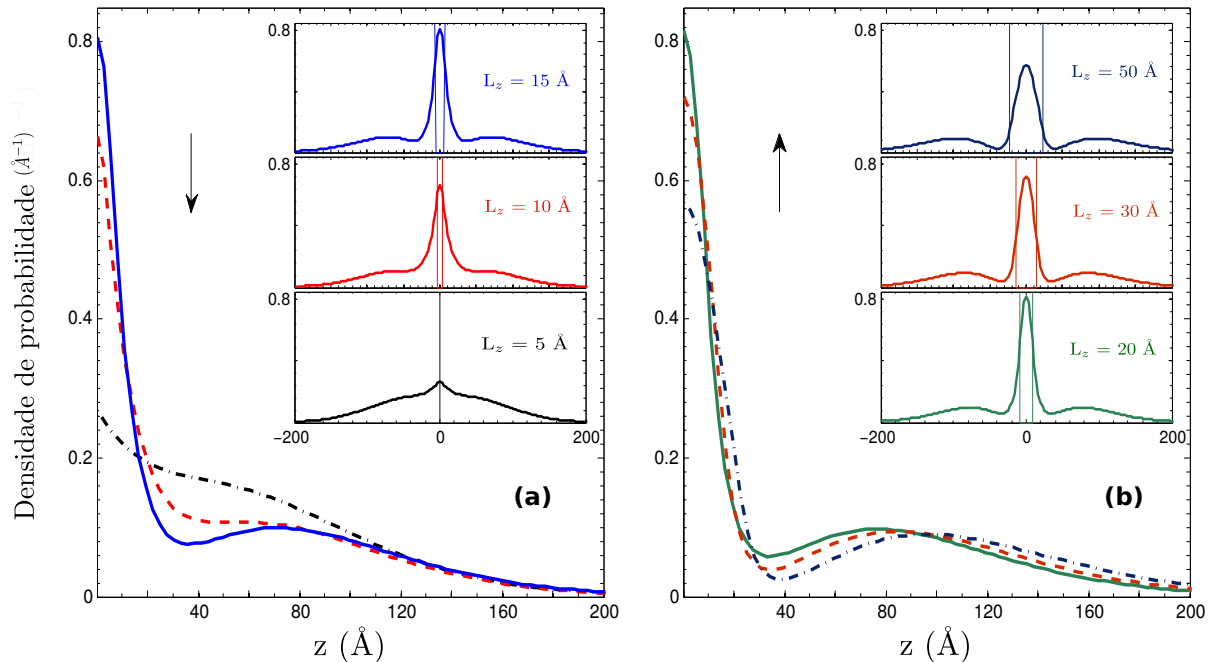


Figura 3.4: Probabilidade $P_{eh}(z)$ de encontrar uma das partículas em função da posição z sobre o eixo do ponto quântico para diferentes valores de L_z e $R_c = 150 \text{ \AA}$. (a) Resultados para $L_z = 5, 10$ e 15 \AA . (b) Resultados para $L_z = 20, 30$ e 50 \AA .

Observa-se um pico de probabilidade na região central da estrutura, e um pico lateral menor. Nota-se também que a altura do pico central depende fortemente da largura L_z , enquanto o pico lateral praticamente não depende de L_z . Contudo a posição do pico lateral se afasta do centro à medida que L_z aumenta. O pico central refere-se ao elétron confinado na região do CdSe. A medida que L_z diminui, a probabilidade por unidade de comprimento de se encontrar o elétron dentro do ponto quântico aumenta. Contudo, para L_z muito pequeno, painel (a), a função de onda do elétron se aproxima do topo do potencial do confinamento, o que aumenta a penetração da função de onda eletrônica na região da barreira, fazendo com que o pico central diminui para L_z muito pequeno. O pico lateral menor refere-se ao buraco na região do CdTe atraído pelo elétron. A medida que L_z aumenta, painel (b), a interação colombiana entre o elétron e buraco diminui e, conseqüentemente, a distância média entre eles aumenta, explicando o afastamento do segundo pico para valores maiores de z , como pode ser visto no painel (b).

A Figura 3.5 mostra a probabilidade $P_{eh}(z)$ para L_z fixo e variando-se o diâmetro da estrutura de confinamento. Para diâmetros finos, o buraco está bem próximo do elétron, uma vez que o volume menor intensifica a interação colombiana entre elétron e buraco. Mas a medida que R_c aumenta, o volume da estrutura aumenta, diminuindo a interação coulombiana e permitindo que o buraco se espalhe por toda região da barreira. Este gráfico mostra que o tipo de função de onda assumida para diagonalizar o hamiltoniano total do sistema, onde o elétron e o buraco pode ser descrito inteiramente no eixo z da estrutura, representa uma aproximação fisicamente aceitável.

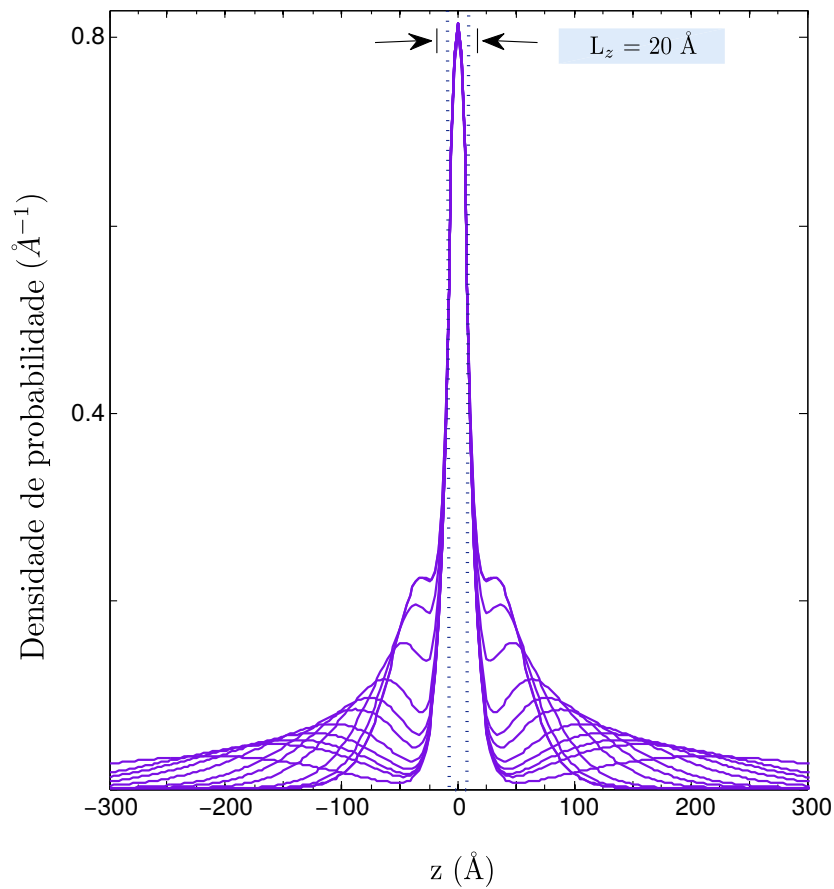


Figura 3.5: Probabilidade $P_{eh}(z)$ de encontrar uma das partículas em função da posição z sobre o eixo do ponto quântico para diferentes valores de R_c e $L_z = 20 \text{ \AA}$.

3.3 Energia de Ligação do Exciton

Até o momento foram discutidas as propriedades físicas da função de onda do exciton nos pontos quânticos de CdTe/CdSe e os efeitos da interação coulombiana na distribuição espacial das partículas. A quantificação da interação coulombiana é determinada pelo

cálculo da energia de ligação do par elétron-buraco. Sabe-se que a energia de ligação é dada por $E_b = E_{ex} - (E_e + E_h)$, onde E_{ex} é a energia do exciton, e $(E_e + E_h)$ é a soma das energias das partículas isoladas. Em nosso hamiltoniana de duas partículas não é possível determinar a energia das partículas isoladamente, mas sim a energia total do par elétron-buraco. Para calcular a energia de ligação usando o modelo apresentado nesta dissertação utiliza-se:

$$E_b = E_{ex} - E_{ex}^{(0)} \quad (3.2)$$

onde $E_{ex}^{(0)}$ é a energia total do par elétron-buraco sem o termo de interação colombiana. Desta forma, o cálculo da energia de ligação dos excitons é feita em duas etapas. Na primeira diagonaliza-se o hamiltoniano incluindo o termo coulombiano, e na segunda sem este termo. A energia de ligação de cada estado excitônico é obtida pela diferença entre os dois espectros de energia.

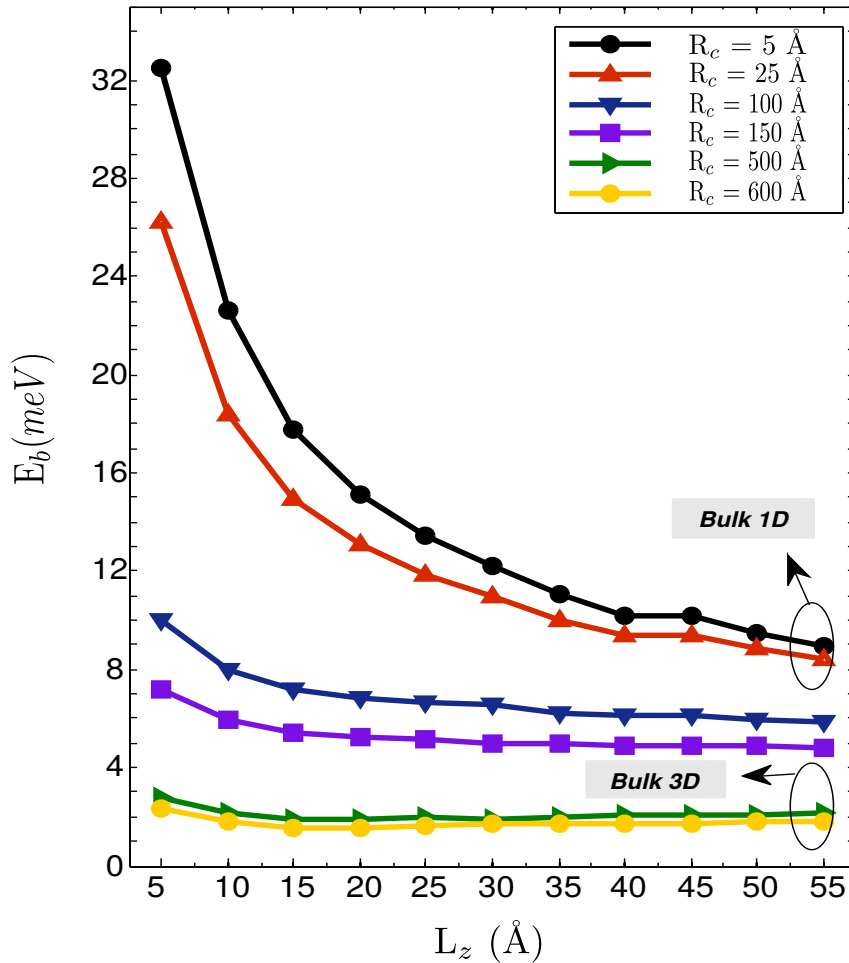


Figura 3.6: Energia de ligação entre o elétron e o buraco para o estado fundamental em função das dimensões de confinamento L_z e R_c .

A Figura 3.6 mostra energia de ligação do estado fundamental em função das dimensões de confinamento do ponto quântico. A energia de ligação é inversamente proporcional a L_z e R_c . No limite em que L_z é grande e R_c pequeno, obtêm-se uma energia de ligação da ordem de 10 meV (limite *bulk* 1D). Para L_z é grande e R_c grandes, a energia de ligação cai para aproximadamente 2 meV. Energias de ligações tão baixas são características de excitons confinados em estruturas de confinamento tipo II. Note também que a medida que R_c cresce para valores muito grandes, nos aproximamos de uma estrutura similar a junção CdTe/CdSe de duas estruturas *bulk*.

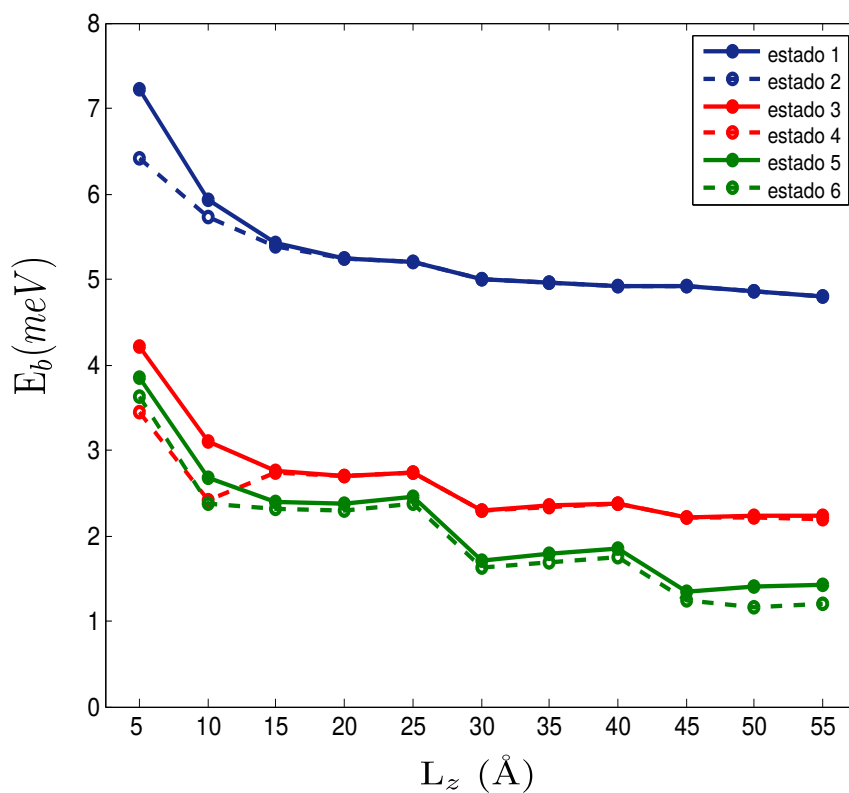


Figura 3.7: Energia de ligação entre o exciton para os seis primeiros estados excitônicos mantendo $R_c = 15$ nm fixo.

A Figura 3.7 mostra a energia de ligação dos seis primeiros estados excitônicos de um ponto quântico em função de L_z e com $R_c = 150$ fixo. No geral, é possível observar que a energia de ligação diminui para estados excitônicos de maior energia. Para pequenos valores de L_z observa-se um *splitting* das energias de ligação aos pares de estados quânticos, evidenciando mais uma vez a formação de um poço duplo efetivo para buracos. Para grandes valores de L_z , este efeito de poço duplo efetivo perde força, e os estados pares e ímpares com relação ao centro da estrutura (agrupados pelo número de nodos na direção

z no grau de liberdade dos buracos) adquirem energias de ligação praticamente idênticas. Vale ressaltar que os estados excitônicos de energia superiores a $n = 6$ têm energias de ligação praticamente nulas.

Nesta Dissertação estudamos as propriedades excitônicas de um ponto quântico tipo II de CdTe/CdSe inserido em um fio quântico que apresenta uma estruturas de confinamento do tipo II, onde o elétron e o buraco estão separados espacialmente devido ao alinhamento das bandas na junção entre os materiais. Foi desenvolvido um hamiltoniano efetivo de duas partículas que reduziu os graus de liberdade de seis (três para cada partícula) para apenas dois (uma para cada partículas referente às coordenadas do eixo cilíndrico). Tal modelo, diferentemente das abordagens tradicionais que estuda a formação de poucos estados excitônicos via métodos perturbativos, permite calcular uma grande quantidade de estados do espectro excitônico de energia, dependendo da infra-estrutura computacional disponível. Entre os principais resultados, podemos destacar:

- A energia dos excitons é uma combinação de um espectro discreto dos elétrons confinados na região do CdSe e de um espectro contínuo dos buracos livre na região do CdTe;
- A energia dos excitons é inversamente proporcional às dimensões de confinamento L_z e R_c . Em particular, este comportamento em relação a L_z decorre exclusivamente do confinamento quântico do elétron na direção z (eixo do fio quântico) na região do CdSe, uma vez que o buraco está livre na região da barreira de CdTe e não sobre confinamento quântico na direção z . Já a relação com R_c decorre do confinamento quântico radial das duas partículas;
- A função de onda excitônica de duas partículas $\psi_{ex}(z_e, z_h)$, por se tratarem de partículas distinguíveis, permite observar propriedades com extensão espacial, localização e simetria das duas partículas simultaneamente;

- A separação entre o par elétron-buraco, neutralmente segregados na interface da junção dos materiais, é inversamente proporcional às dimensões de confinamento L_z e R_c ;
- Em pontos quânticos muito estreitos (L_z pequeno) há a formação de um poço duplo efetivo simétrico na interface para os buracos;
- A energia de ligação dos excitons é fraca, sendo o maior valor obtido da ordem de 8 meV para pequenas dimensões de confinamento, e diminui para estados excitados.

Como perspectivas deste estudo, pretende-se:

- Estudar o caso em que o buraco está confinado e o elétron livre, ou seja um ponto quântico de CdTe envolvido por barreiras de CdSe;
- Desenvolver uma metodologia para estudar a absorção excitônica utilizando formalismo de duas partículas em pontos quânticos tipo II;
- Estudar o comportamento excitônico e o tempo de vida dos exciton quando submetidos a campos elétricos na direção z .

Referências Bibliográficas

- [1] ANEEL. *Atlas de Energia Elétrica do Brasil*. Agência Nacional de Energia Elétrica, disponível em: www.aneel.gov.br, (2002).
- [2] W.E.C. World Energy Council. *Complete Energy Research*. page 8.12, World Energy Council, (2013).
- [3] R. Jelinek. *Carbon Quantum Dots*. Springer International Publishing, 1-3, (2017).
- [4] A. Surrente, R. Carron, P. Gallo, A. Rudra, B. Dwir and E. Kapon. *Self-formation of hexagonal nanotemplates for growth of pyramidal quantum dots by metalorganic vapor phase epitaxy on patterned substrates*. Nano Research, 9(11), 3279-3290, (2016).
- [5] X. Yao, S. Liu, Y. Chang, G. Li, L. Mi, X. Wang and Y. Jiang. *PbS quantum-dot depleted heterojunction solar cells employing CdS nanorod arrays as the electron acceptor with enhanced efficiency*. ACS applied materials interfaces, 7(41), 23117-23123, (2015).
- [6] I. Geru and D. Suter. *Resonance effects of excitons and electrons: basics and applications*. Vol. 869, Springer, (2013).
- [7] L. E. F. Torres, S. Roche and J. C. Charlier. *Introduction to graphene-based nanomaterials: from electronic structure to quantum transport*. Cambridge University Press, (2014).
- [8] P. Harrison. *Quantum Wells, Wires and Dots: Theoretical and Computational Physics*. 23-30, (2001).

- [9] P. Giannozzi, F. Ercolessi and S. de Gironcoli. *Numerical methods in quantum mechanics*. University of Udine, (2013).
- [10] A. I. Erimov, and A. A. Onushchenko. *Quantum size effect in the optical-spectra of semiconductor micro-crystals*. Soviet Physics Semiconductors-Ussr 16.7,775-778, (1982).
- [11] C. Murray, D.J. Norris and G. B. Mounqi. *Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites*. Journal of the American Chemical Society 115.19, 8706-8715, (1993).
- [12] A. L. Rogach, L. Katsikas, A. Kornowski, D. Su, A. Eychmüller and H. Weller. *Synthesis and characterization of thiol-stabilized CdTe nanocrystals*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 100(11), 1772-1778, (1996).
- [13] NREL, National Renewable Energy Laboratory. *Best Research-Cell Efficiencies*. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO., (2016).
- [14] J.M. Luther, M. Law, M.C. Beard, Q. Song, M.O. Reese, R.J. Ellingson and A.J. Nozik. *Schottky solar cells based on colloidal nanocrystal films*. Nano letters, 8(10), 3488-3492. (2008)
- [15] X. Li, H. Zhu, K. Wang, A. Cao, J. Wei, C. Li and D. Wu. *Graphene-on-silicon Schottky junction solar cells*. Advanced Materials, 22(25), 2743-2748, (2010).
- [16] W. U. Huynh, J.J. Dittmer and A. P. Alivisatos. *Hybrid nanorod-polymer solar cells*. Science, 295(5564), 2425-2427, (2002).
- [17] P. V. Kamat. *Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters*. The Journal of Physical Chemistry C, 112(48), 18737-18753, (2008).
- [18] Periódicos CAPES. *Capes - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior*. <http://www.periodicos.capes.gov.br>
- [19] M. Seol, H. Kim, Y. Tak and K. Yong. *Novel nanowire array based highly efficient quantum dot sensitized solar cell*. Chemical Communications, 46(30), 5521-5523, (2010).

- [20] S. Rühle, M. Shalom and A. Zaban. *Quantum-dot-sensitized solar cells*. ChemPhys-Chem, 11(11), 2290-2304, (2010).
- [21] A. Kongkanand, K. Tvrdy, K. Takechi, M. Kuno and P. V. Kamat. *Quantum dot solar cells. Tuning photoresponse through size and shape control of CdSe TiO₂ architecture*. Journal of the American Chemical Society, 130(12), 4007-4015, (2008).
- [22] P. Krogstrup, H. I. Jørgensen, M. Heiss, O. Demichel, J. V. Holm, M. Aagesen and A. F. Morral. *Single-nanowire solar cells beyond the Shockley-Queisser limit*. Nature Photonics, 7(4), 306-310, (2013).
- [23] M. D. Kelzenberg, D. B. Turner-Evans, B. M. Kayes, M. A. Filler, M. C. Putnam, N. S. Lewis and H. A. Atwater. *Photovoltaic measurements in single-nanowire silicon solar cells*. Nano letters, 8(2), 710-714, (2008).
- [24] M. H. Maarten van Weert, N. Akopian, U. Perinetti, M. P. van Kouwen, R. E. Algra, M. A. Verheijen and V. Zwiller. *Selective excitation and detection of spin states in a single nanowire quantum dot*. Nano letters, 9(5), 1989-1993, (2009).
- [25] C. W. Jiang and M. A. Green. *Silicon quantum dot superlattices: Modeling of energy bands, densities of states, and mobilities for silicon tandem solar cell applications*. Journal of Applied Physics, 99(11), 114902, (2006).
- [26] V. Popescu, G. Bester, M. C. Hanna, A. G. Norman and A. Zunger. *Theoretical and experimental examination of the intermediate-band concept for strain-balanced (In, Ga) As/Ga (As, P) quantum dot solar cells*. Physical review B, 78(20), 205321, (2008).
- [27] M. Tytus, J. Krasnyj, W. Jacak, A. Chuchmała, W. Donderowicz and L. Jacak. *Differences between photoluminescence spectra of type-I and type-II quantum dots*. In Journal of Physics: Conference Series (Vol. 104, No. 1, p. 012011). IOP Publishing, (2008).
- [28] H. Yoshikawa, T. Kotani, Y. Kuzumoto, M. Izumi, Y. Tomomura and C. Hamaguchi. *Proposal of high efficiency solar cells with closely stacked InAs/In_{0.48}Ga_{0.52}P quantum dot superlattices: Analysis of polarized absorption characteristics via intermediate-band*. Applied Physics Letters, 105(1), 011120, (2014).

- [29] F. Xu, X. G. Yang, S. Luo, Z. R. Lv and T. Yang. *Enhanced performance of quantum dot solar cells based on type II quantum dots*. Journal of Applied Physics, 116(13), 133102, (2014).
- [30] T. Kotani, S. Birner, P. Lugli and C. Hamaguchi. *A theoretical analysis of the optical absorption properties in one-dimensional InAs/GaAs quantum dot superlattices*. Journal of Applied Physics, 115(14), 143501, (2014).
- [31] R. R. de Carvalho, J. Ribeiro Filho, G. A. Farias and V. N. Freire. *Band structure of a cylindrical GaAs/Al_xGa_{1-x}As superwire*. Superlattices and microstructures, 25(1-2), 221-225, (1999).
- [32] E. W. S. Caetano, V. N. Freire, G. A. Farias and E. F. da Silva. *Optical properties of zincblende GaN/BN cylindrical nanowires*. Applied surface science, 234(1), 50-53, (2004).
- [33] E. W. S. Caetano, V. N. Freire, G. A. Farias and E. F. da Silva Jr. *Exciton confinement in InGaN/GaN cylindrical quantum wires*. Brazilian journal of physics, 34(2B), 702-704.1, (2004).
- [34] J. C. e Silva, A. Chaves, J. A. K. Freire, V. N. Freire and G. A. Farias. *Theoretical investigation of excitons in type-I and type-II Si_{1-x}Ge_x quantum wires*. Physical Review B, 74(8), 085317, (2006).
- [35] A. Chaves, J. Costa e Silva, J. A. K. Freire and G. A. Farias. *Excitonic properties of type-I and type-II Si_{1-x}Ge_x quantum wells*. Journal of applied physics, 101(11), 113703, (2007).
- [36] A. Chaves, J. A. K. Freire and G. A. Farias. *Grading effects in semiconductor nanowires with longitudinal heterostructures*. Physical Review B, 78(15), 155306, (2008).
- [37] A. A. Sousa, T. A. S. Pereira, A. Chaves, J. S. De Sousa and G. A. Farias. *Interfacial confinement in core-shell nanowires due to high dielectric mismatch*. Applied Physics Letters, 100(21), 211601, (2012).

- [38] J. S. de Sousa, J. A. K. Freire and G. A. Farias. *Exciton escape in CdSe core-shell quantum dots: Implications for the development of nanocrystal solar cells*. Physical Review B, 76(15), 155317, (2007).
- [39] J. S. de Sousa, L. Covaci, F. M. Peeters and G. A. Farias. *Time-dependent investigation of charge injection in a quantum dot containing one electron*. Journal of Applied Physics, 112(9), 093705, (2012).
- [40] J. S. de Sousa, G. A. Farias and R. N. Costa Filho. *Exciton extraction in nanocrystal solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 125, 54-58, (2014).
- [41] H.Y. Si, Z.H. Sun and H.L. Zhang. *Photoelectrochemical response from CdSe-sensitized anodic oxidation TiO₂ nanotubes*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 313, 604-607, (2008).
- [42] Q. Shen, M. Yanai, K. Katayama, T. Sawada and T. Toyoda. *Optical absorption, photosensitization, and ultrafast carrier dynamic investigations of CdSe quantum dots grafted onto nanostructured SnO₂ electrode and fluorine-doped tin oxide (FTO) glass*. Chemical physics letters, 442(1), 89-96, (2007).
- [43] D. Gross, A. S. Susha, T. A. Klar, E. Da Como, A. L. Rogach and J. Feldmann. *Charge separation in type II tunneling structures of close-packed CdTe and CdSe nanocrystals*. Nano letters, 8(5), 1482-1485, (2008).
- [44] S. Lee, J.C. Flanagan, J. Kang, J. Kim, M. Shim and B. Park. *Integration of CdSe/Cd_{0.9}Te_{0.1} Type-II Heterojunction Nanorods into Hierarchically Porous TiO₂ Electrode for Efficient Solar Energy Conversion*. Scientific reports, 5, (2015).
- [45] S. Kumar, M. Jones, S. S. Lo and G.D. Scholes. *Nanorod heterostructures showing photoinduced charge separation*. Small, 3(9), 1633-1639, (2007).
- [46] A. Franceschetti, L.W. Wang, G. Bester and A. Zunger. *Confinement-induced versus correlation-induced electron localization and wave function entanglement in semiconductor nano dumbbells*. Nano Letters, 6(5), 1069-1074, (2006).
- [47] J.E. Halpert, V.J. Porter, J.P. Zimmer and M.G. Bawendi. *Synthesis of CdSe/CdTe nanobarbells*. Journal of the American Chemical Society, 128(39), 12590-12591, (2006).

- [48] C. Y. Chen, C.T. Cheng, C.W. Lai, Y.H. Hu, P.T. Chou, Y.H. Chou and H.T. Chiu. *Type-II CdSe/CdTe/ZnTe (Core-Shell-Shell) Quantum Dots with Cascade Band Edges: The Separation of Electron (at CdSe) and Hole (at ZnTe) by the CdTe Layer*. *Small*, 1(12), 1215-1220, (2005).
- [49] S. Kim, B. Fisher, H.J. Eisler and M. Bawendi. *Type-II quantum dots: CdTe/CdSe (core/shell) and CdSe/ZnTe (core/shell) heterostructures*. *Journal of the American Chemical Society*, 125(38), 11466-11467, (2003).
- [50] Y. Yao, T. Kuroda, D.N. Dirin, A.A. Irkhina, R.B. Vasiliev and K. Sakoda. *Exciton states of II-VI tetrapod-shaped nanocrystals*. *Optical Materials Express*, 3(7), 977-988, (2013).
- [51] S.H. Wei, S.B. Zhang and A. Zunger. *First-principles calculation of band offsets, optical bowings, and defects in CdS, CdSe, CdTe, and their alloys*. *Journal of applied Physics*, 87(3), 1304-1311, (2000).
- [52] N.W Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976)*. Google Scholar, 403, (2005).
- [53] R.S. Knox. *Theory of excitons (Vol. 5)*. New York: Academic Press, (1963).
- [54] L. Medina and E. Ley Koo. *Mathematics motivated by physics: the electrostatic potential is the Coulomb integral transform of the electric charge density*. *Revista mexicana de física E*, 54(2), 153-159, (2008).