UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE POÇOS QUÂNTICOS COM DOPAGEM SELETIVA

Sebastião Rocha Aladim Neto

USP / IFQSC / SBI
[redacted]
8-2-000067

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, para a obtenção do título de Mestre em Física Básica.

Orientador : Dr. Gilmar E. Marques

São Carlos – São Paulo

– 1990 –

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

MEMBROS DA COMISSAO JULGADORA DA DISSERTACAO DE MESTRADO DE SEBASTIAO ROCHA ALADIM NETO APRESENTADA AO INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SAO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SAO PAULO, EM 29 DE MAIO DE 1990.

COMISSAO JULGADORA:

Prof.Dr.Gilmar Eugenio Marques

Prof.Dr.Heitor Cury Basso

Prof.Dr.Pierre Basmaji

Cx. Postal, 369 - FONE (0162) 71-1016 - CEP 13.560 - São Carlos - SP - Telex 162374 - FQSC - BR - BRASIL

Aos meus Pais. Em retribuição à educação e as oportunidades que me deram.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Gilmar pela orientação e paciência.

Ao Abraham pela amizade, incentivo, e por ter me mostrado como abordar um problema difícil... um pé depois do outro.

À turma do "corredor", Nagib, Miled, Santoro, Wilson, Beto, Zé Carlos, Liliane, por terem ajudado a manter o moral sempre alto.

Aos sócios do "corredor", Braz e Reginaldo

À Du, minha amiga, pelas sugestões, datilografia e correções de português.

À Du, minha mulher, pelo carinho, amor, dedicação e incentivo que tornaram estes dois anos de trabalho menos árduos.

A todos, que tenham contríbuido de alguma forma para a realização desta tese, meu agradecimento em particular.

R E S U M O

Neste trabalho realizamos o cálculo da estrutura eletrônica de poços quânticos com dopagem seletiva, usando um método **k·p** com 8 bandas. Utilizamos um processo de bloco–diagonalização para reduzir o Hamiltoniano 8x8 a dois blocos 4x4 a fim de diminuir o esforço computacional. Calculamos o efeito do potencial auto-consistente sobre a massa dos portadores e sobre as densidades de estado.

Os resultados obtidos para as energias de excitação de uma partícula estão em pleno acordo com os dados obtidos em experimentos de absorção ótica intra–banda (espalhamento Raman ressonante).

A B S T R A C T

In this work we developed a calculation of the electronic structure of modulation doped quantum wells using a $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ method with 8 bands. We have used a procedure which block–diagonalizes this 8x8 Hamiltonian into two 4x4 blocks to reduce the computacional effort. We have calculated the effect of the self–consistent potential on the effetive mass of carriers and on the densities of states.

The results obtained for one–particle excitations are in complete agreement with intra–band optic absorption experiments (ressonant Raman scattering).

Índice

Resumo i

Abstract ii

Capítulo I – Introdução

I.1 Poços Quânticos 1

I.2 Poços Quânticos com Dopagem Seletiva 1

Capítulo II – Estrutura de Bandas de Semicondutores do Grupo III–V

II.1 Estrutura Cristalina 6

II.2 Estrutura de Bandas 6

II.3 Estrutura Eletrônica de Soluções Sólidas 11

Capítulo III – O Método **k·p**

III.1 Introdução 12

III.2 A Representação **k·p** 12

III.3 Teoria de Perturbação de Lœwdin–Feenberger 15

III.4 Hamiltoniano para Semicondutores do Grupo II–VI e III–VI 18

III.5 Interação Spin–Órbita 21

III.6 Bloco–Diagonalização do Hamiltoniano 8x8 25

III.7 Determinação dos Parâmetros do Hamiltoniano 27

Capítulo IV – A Aproximação de Função Envelope

IV.1 Introdução 32

IV.2 Banda Não–Degenerada 32

IV.3 Banda Degenerada 42

IV.4 Condição de Contorno da Função Envelope 44

Capítulo V – Método Autoconsistente para o Cálculo de Bandas de Energia

V.1 Introdução 48

V.2 Expansão em funções Ortogonais 48

V.3 Cálculo Autoconsistente 55

Capítulo VI – Resultados e Conclusões

VI.1 Resultados e Discussões 61

VI.2 Conclusões 67

Apêndice A 81

Apêndice B 84

Bibliografia 86

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO

I.1 – Objetivos

Elétrons confinados em camadas bidimensionais de semicondutores, como em heterojunções e poços quânticos, são de grande importância não só para a Física como para a tecnologia. Isto deve-se ao fato de que, nestes sistemas, parâmetros fundamentais que governam o comportamento dos elétrons podem ser modificados experimentalmente. Por exemplo, a massa, os níveis eletrônicos e a concentração de elétrons podem ser modificados para qualquer situação de interesse. Desta forma, tais sistemas podem ser usados para investigar questões básicas como, por exemplo, em teoria de muitos corpos, ou para a aplicação em dispositivos eletrônicos e/ou eletroóticos. Em qualquer destes casos o conhecimento da estrutura eletrônica torna-se essencial para se determinar as propriedades desses sistemas.

O objetivo de nosso trabalho foi o desenvolvimento de um método sofisticado para se calcular a estrutura eletrônica de poços quânticos com dopagem seletiva[1] onde consideramos todos os possíveis acoplamentos de um elétron neste sistema.

Os cálculos realizados até hoje[2,3] não consideram o acoplamento entre as bandas de valência e a banda de condução. No nosso caso, utilizamos um método multibandas **k·p** de dimensão 8x8, onde este acoplamento é levado em consideração explicitamente.

I.2 – Poços Quânticos com Dopagem Seletiva

Poços quânticos de semicondutores são formados quando uma camada estreita (da ordem de 30 Å a 500 Å) de um semicondutor é limitada dos dois lados por um outro semicondutor de "gap" maior[4]. Para o uso de poços quânticos como dispositivos eletrônicos devem existir, dentro do poço, portadores em quantidade suficiente para o início dos processos de condução. Em outros dispositivos, tais como diodos e transistores, estes portadores devem ser introduzidos através de dopagem, de

forma que, através de algum processo de ionização, os dopantes forneçam as cargas necessárias. Nos diodos, essa ionização é obtida através da energia térmica. Em poços quânticos dopados existe uma ionização considerável mesmo a temperaturas próximas do zero absoluto. Neste caso a ionização ocorre para manter o potencial químico igual entre as interfaces, não dependendo, portanto, da temperatura. A ionização térmica também ocorre em poços quânticos, devido a impurezas residuais como o carbono, mas seu efeito é importante apenas em heterojunções(4).

Um poço quântico dopado é construído da mesma forma que um poço quântico comum. A diferença é que, quando se está crescendo a barreira, usa-se uma mistura que contenha o dopante na concentração desejada. Desta forma em cada barreira existirá uma região onde o dopante estará localizado. O esquema de um poço dopado pode ser resumido na fig. 1.1a. Nesta figura μ é o potencial químico, L_w a largura do poço e L_s o comprimento da região de separação entre as impurezas e o poço. A configuração mostrada na fig 1.1a não é estável, uma vez que, os elétrons ligados às impurezas têm agora níveis de energia ressonantes com os estados eletrônicos na região do poço. Assim, através de tunelamento, estes elétrons transferem-se para o poço ocupando os níveis disponíveis[1] e elevando o potencial químico na região. Esta transferência continua até que o potencial químico do poço iguale ao da barreira. Neste momento cessa a transferência de carga e o sistema atinge uma configuração estável. A configuração final está esquematizada na fig. 1.1b, onde vemos o aparecimento de um novo comprimento, L_d, relevante ao problema, e que chamaremos comprimento da região de depleção. Esta é a largura da região onde os doadores estão ionizados, e deve depender, portanto, da concentração de doadores e da estrutura eletrônica do poço.

A localização do potencial químico é determinada pelo tipo de impureza usada, e pela distância desta ao poço. A dependência com a distância ao poço deve-se à perturbação causada por este nos estados eletrônicos da impureza. Considerando poços com a largura da camada de separação suficientemente larga, $L_s \gtrsim 100$ Å, pode-se usar os níveis conhecidos do dopante no volume do cristal.

---

[1]Devido à conservação de energia no processo de tunelamento, o estado final do elétron no poço nem sempre é o de menor energia. Ocorre então um processo de relaxação, mediado por fônons, que leva o elétron para o estado desocupado de menor energia.

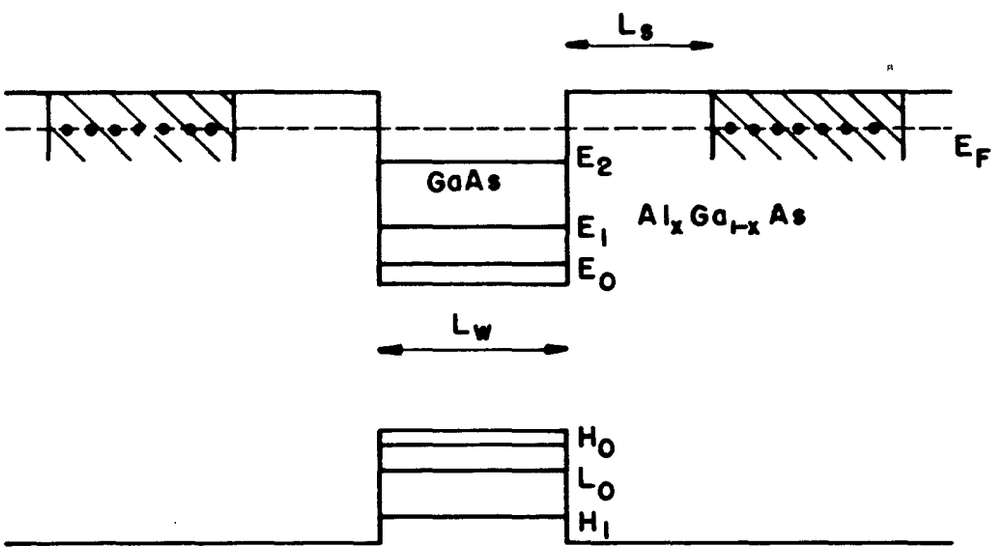

Fig. 1.1b: Poço quântivo semicondutor com dopagem seletiva (Configuração Estável). L_w é a largura do poço, L_s é a largura da região que separa os doadores dos elétrons no poço. L_d é a largura da região onde os doadores estão ionizados.

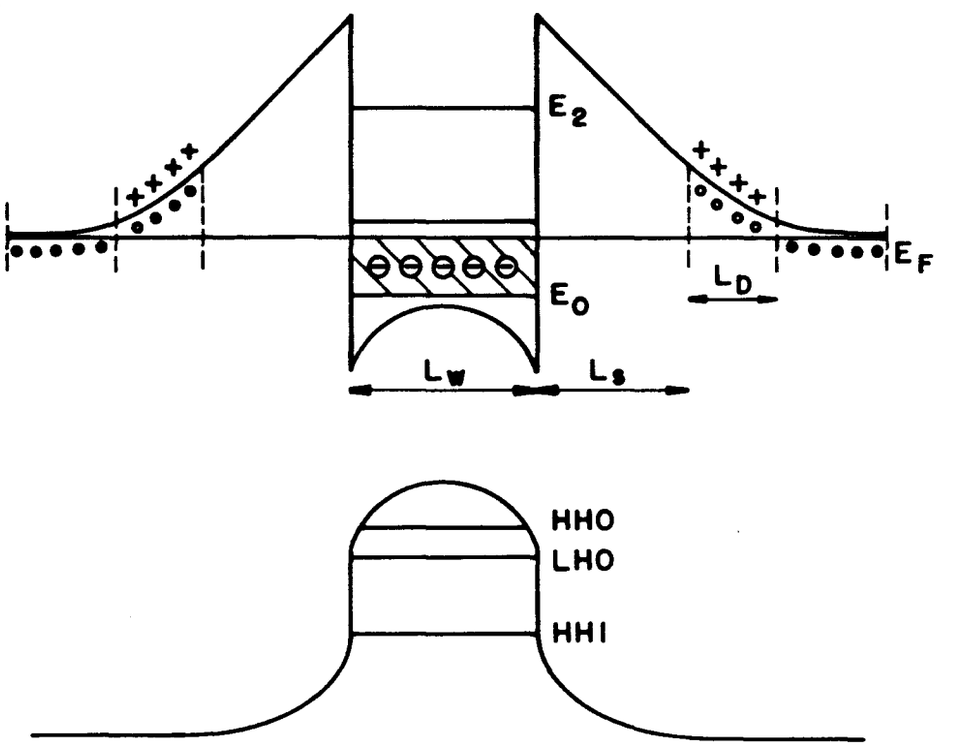

Fig 1.1a: Poço quântivo semicondutor com dopagem seletiva (Configuração Instável). L_w é a largura do poço, L_s é a largura da região que separa os doadores dos elétrons no poço. E_f é o nível de Fermi, fixo pelo nível das impurezas.

Existe ainda, mesmo no cristal perfeito, uma dependência destes níveis de impureza com a concentração da liga. No caso do silício em arseneto de gálio e alumínio, este nível de impureza depende, de maneira não–trivial, da concentração de alumínio. Contudo, a origem de tais níveis ainda não é bem compreendida.

CAPÍTULO II

ESTRUTURA DE BANDAS DE SEMICONDUTORES DO GRUPO III – V

II.1 – Estrutura Cristalina

Semicondutores do grupo III–V cristalizam–se em uma estrutura do tipo Zinc–Blend[1]. Esta estrutura cristalina é formada por duas redes FCC deslocadas, uma em relação a outra, de 1/4 do parâmetro de rede na direção diagonal (fig. 2.1), como na estrutura cristalina do tipo Diamante, porém com átomos diferentes em cada rede. A principal diferença entre as estruturas Zinc–Blend e a do Diamante é a falta de simetria de inversão espacial da primeira. Sem simetria de inversão espacial o Teorema de Kramer[2,3] ainda é válido, ou seja, as energias nos pontos **k** e –**k**, onde **k** é um vetor da primeira zona de Brillouin, são degeneradas. Contudo, a degenerescência de spin é perdida, já que inverter o spin em uma função de onda $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ é o mesmo que olhar para a função $\Psi_{\mathbf{k}}(-\mathbf{r})$, resultando em energias diferentes se não existe simetria de inversão espacial[2,3].

A zona de Brillouin da estrutura do tipo Zinc–Blend é um octaedro truncado. Seus principais pontos e linhas de simetria estão indicados na fig. 2.2 usando–se a notação de Bouckert *et al.*[4]. Esta estrutura pertence ao grupo de simetria espacial T_d, o grupo de simetria do tetraedro[5]. Uma vez que iremos considerar o spin do elétron, nós extendemos este grupo para o grupo duplo T_d^2, incluindo a representação $\bar{E}$ para a rotação 360^0, que troca o sinal da função de onda[5].

Na tabela II.I encontram–se os caracteres da representação do grupo T_d^2 para o ponto Γ, que será discutido neste trabalho.

II.2 – Estrutura de Bandas

Estamos interessados principalmente no ponto Γ ($\mathbf{k} = 0$), onde ocorrem os extremos das bandas de condução e valência em semicondutores do grupo III–V.

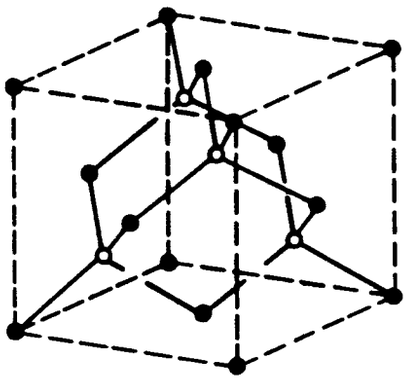

Fig. 2.1 : Estrutura cristalina do tipo Zinc–Blend.

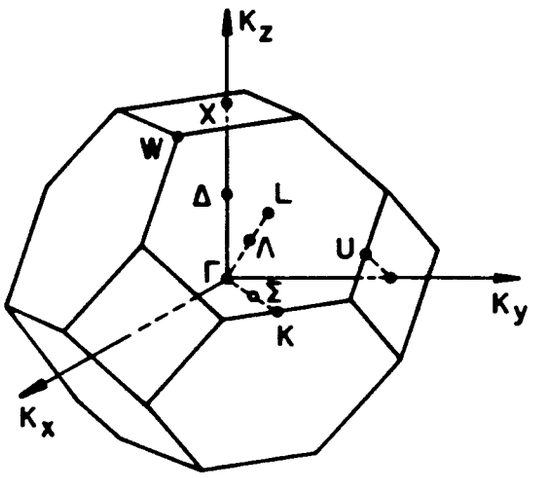

Fig. 2.2 : 1ª Zona de Brillouin para a estrutura Zinc–Blend, usando–se a notação de Bouckert et al.[4].

Este interesse deve-se ao fato de que os vetores de onda em poços quânticos são, geralmente, da ordem de 1 / 100 Å, ou seja, muito menores que os vetores da

Tabela II.1 – Caracteres para o grupo de simetria no ponto $\Gamma^{(6)}$.

	E	$\bar{E}$	$6C_4^2$	$8C_3$	$8\bar{C}_3$	$6IxC_4$	$6Ix\bar{C}_4$	$12IxC_2$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	1	1	−1	−1	−1
Γ_3	2	2	2	−1	−1	0	0	0
$\Gamma_4(x,y,z)$	3	3	−1	0	0	−1	−1	1
Γ_5	3	3	−1	0	0	1	1	−1
Γ_6	2	−2	0	1	−1	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
Γ_7	2	−2	0	1	−1	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
Γ_8	4	−4	0	−1	1	0	0	0

rede recíproca (≃ 1 / Å).

Nos compostos binários do grupo III–V, como o GaAs, existem oito elétrons de valência por cela unitária, onde três são do elemento da coluna III e cinco do elemento da coluna V. Os outros elétrons, que ocupam os orbitais mais profundos, não tomam parte nos processos em que estamos normalmente interessados, como condução e absorção ótica. São os oito elétrons externos que formam as ligações tetraédricas entre os átomos da rede.

Se considerarmos um átomo da coluna III ou da coluna V no vácuo e desprezarmos os efeitos de spin–órbita, os estados s e p serão degenerados. No interior do cristal esta degenerescência é quebrada pela menor simetria da estrutura cristalina, dando origem a um estado s com energia diferente da do estado p. Os orbitais s e p de átomos vizinhos podem agora combinar-se formando estados s–s e p–p ligantes e não–ligantes. Os quatro estados ligantes, ocupados pelos oito elétrons disponíveis por cela, possuem energias menores que os estados não–ligantes, dando

origem à banda de valência. Os estados não–ligantes permanecem vazios, dando origem a banda de condução. A primeira banda de condução é do tipo s não–ligante, enquanto que a banda de valência é do tipo p ligante (fig. 2.3).

A função de onda total para a banda de condução deve transformar–se de acordo com a representação Γ_1 da tabela I, já que se origina de orbitais do tipo s (escalar). Enquanto que a banda de valência transforma–se de acordo com a representação Γ_4, pois é formada por orbitais do tipo p (fig. 2.3). Estes orbitais transformam–se como vetores, daí a notação (x,y,z) para a representação Γ_4 na tabela I.

Até aqui não discutimos o efeito do spin do elétron, nem do acoplamento spin–órbita[7] na estrutura de bandas. O efeito de incluir–se o spin é de se formar funções de onda que são o produto de uma parte puramente espacial, com uma parte puramente de spin. A função de onda total transformar–se–á , então, como o produto direto da representação da parte espacial e a representação $D^{1/2}$, que é a representação para o grupo SU(2) ou spin 1/2[5]. A decomposição deste produto direto, em termos da representação do grupo T_d^2 no ponto Γ, é dada na tabela II.2. O efeito do termo de acoplamento spin–órbita levanta a degenerescência criada pela decomposição do produto direto, i.e., quando a decomposição dá origem a mais de um termo, eles são separados pelo acoplamento spin–órbita, como indicado na tabela II.2 e na fig. 2.4.

Referiremo–nos várias vezes às funções de base $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$ e $|s\rangle$, ou às combinações lineares destas, como as funções de Bloch em uma dada banda. Isto será feito apenas para enfatizar o caráter da representação do grupo de simetria das funções de Bloch destas bandas.

Tabela II.2 – Decomposição do produto direto $T_d^2 \otimes D^{1/2}$ [6].

Γ_i	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
$\Gamma_i \otimes D^{1/2}$	Γ_6	Γ_7	Γ_8	$\Gamma_7+\Gamma_8$	$\Gamma_6+\Gamma_8$

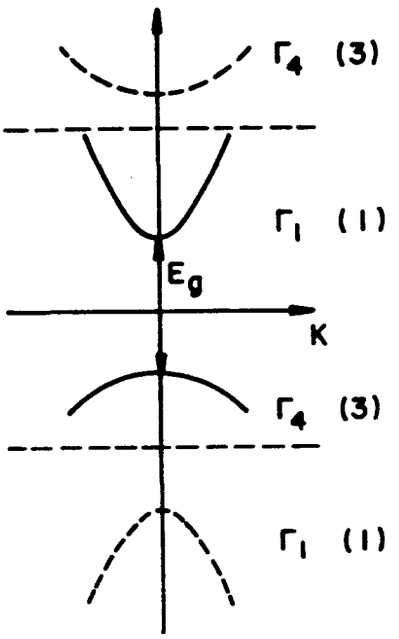

Fig. 2.3 : Estrutura de bandas em um semicondutor com spin–órbita igual a zero. Em parênteses estão indicadas as degenerescências das bandas.

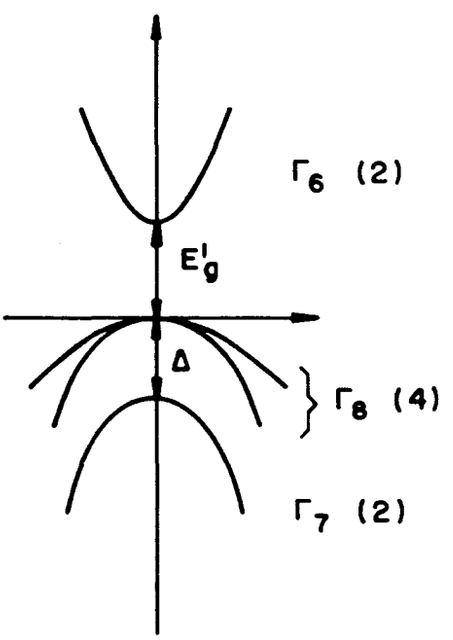

Fig. 2.4 : Estrutura de bandas para materiais do grupo III–V. Em parênteses estão indicadas as degenerecências das bandas.

II.3 – Estrutura Eletrônica de Soluções Sólidas

É possível formar soluções sólidas, ternárias ou quaternárias, com os elementos do grupo III–V ou do grupo II–VI. Nestas soluções dois átomos do grupo III (II) ocupam aleatoriamente os sítios de uma das redes f.c.c., enquanto a outra é ocupada pelos átomos do grupo V (VI).

Do ponto de vista da estrutura eletrônica estes materiais não são cristalinos. Devido a distribuição aleatória dos átomos na rede Zinc -Blend, o potencial sentido pelos elétrons não possui simetria de translação. É possível recuperar esta simetria fazendo–se uso de uma aproximação. Para isto substituímos o potencial real por um potencial médio. Considere a solução sólida $AB_{1-x}C_x$, onde B e C são átomos do grupo III, por exemplo. No lugar do potencial V(r) não periódico, criado pelos átomos B (V_B) e C (V_C) usa–se o potencial $\langle V \rangle = x\, V_C + (1-x)\, V_B$. Com isto recupera–se a invariância de translação e, com ela, podemos definir estados de Bloch além de bandas de energia, massas efetivas, etc. .

Uma vez que o potencial médio depende da concentração, parâmetros como gap de energia e massas efetivas tornam–se dependentes desta concentração.

Se dois compostos binários possuem estrutura de bandas semelhantes e parâmetros de rede de mesma ordem, o gap fundamental varia quase linearmente do valor de um ao valor do outro com a concentração da liga. Um exemplo bem conhecido, que pertence ao grupo II–VI, é a liga $Hg_{1-x}Cd_xTe$. O gap desta liga varia quase linearmente entre os do HgTe e do CdTe. Esta linearidade não se mantém se a estrutura de bandas for diferente ou se os parâmetros de rede forem muito diferentes. Este é o caso da solução sólida $Ga_{1-x}Al_xAs$. O mínimo da banda de condução no GaAs ocorre no ponto Γ, enquanto que para o AlAs o mínimo ocorre próximo ao ponto X. Apesar dos parâmetros de rede serem de mesma ordem, a dependência do gap fundamental com a concentração é fortemente não–linear.

CAPÍTULO III

O Método k·p

III.1 – Introdução.

O método **k·p**[1] foi desenvolvido, inicialmente, para explorar as propriedades das bandas de energia e funções de onda perto de algum ponto importante na zona de Brillouin, através do uso de teoria de perturbação. O método é uma conseqüência direta da equação para as funções de Bloch. Ele foi usado em alguns casos, nos primórdios do desenvolvimento da teoria de bandas, sem ter sido dignificado como um método. Coube a Dresselhauss *et al.*[2] estabelecerem a importância do método como uma base rigorosa para a determinação da estrutura de bandas.

O método, junto com o uso do grupo de simetria do cristal, mostra que a estrutura de bandas em torno de um ponto **k**, um extremo na primeira zona de Brillouin, depende de um pequeno número de parâmetros como massas eletrônicas e gaps, que podem ser determinados experimentalmente.

As funções de Bloch para um dado **k** formam uma base completa de funções periódicas na cela unitária, portanto, conhecendo–se os elementos de matriz do momento e as energias para todas as bandas nesta base, as energias para outros vetores **k** estarão completamente determinadas.

As limitações do método não provém das limitações da teoria de perturbação, mas do quanto podemos conhecer, ou determinar empiricamente, da matriz **k·p**.

III.2 – A Representação k·p

Como foi dito na seção anterior, conhecendo–se os elementos de matriz **k·p**, para um ponto **k** da zona de Brillouin, podemos determinar a estrutura de bandas em torno deste ponto. Isto é o que chamamos de representação **k·p**. Esta representação pode ser obtida resolvendo a equação de Schroedinger para um elétron movendo–se em um potencial, V(**r**), com a periodicidade da rede . A função de

onda para um elétron movendo-se neste potencial pode ser escrita como:

$$\Psi_n(\mathbf{r},\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \qquad 3.1$$

onde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ é uma função com periodicidade da rede, e que obedece à seguinte equação, incluindo a interação spin-órbita,

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m_o} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{4m_o^2c^2}\,(\sigma \times \nabla\, V(\mathbf{r}))\cdot\mathbf{p} + \right.$$

$$\left. \frac{\hbar}{m_o}\,\mathbf{k}\cdot\mathbf{p} + \mathbf{k}\cdot\left(\frac{\hbar^2}{4m_o^2c^2}\,\sigma \times \nabla\, V(\mathbf{r})\right) \right] u_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) = E_n'(\mathbf{k})\, u_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) \qquad 3.2$$

onde $\sigma=(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ são as matrizes de Pauli para o spin do elétron, $\mathbf{p}$ o momento orbital do elétron, $\hbar\mathbf{k}$ o momento cristalino, e n o índice de banda. O quinto termo do lado esquerdo da eq. 3.2 é o mais importante, e é o que dá o nome ao método. O quarto termo, independente de $\mathbf{k}$, é responsável pela quebra da degenerescência da banda de valência, como veremos adiante. O último termo, apesar de depender de $\mathbf{k}$, não será considerado pois, quando comparado com o momento orbital $\mathbf{p}$ nas regiões onde a interação spin-órbita é importante, ou seja, no interior dos átomos do cristal, o momento do cristal, $\hbar\mathbf{k}$, é desprezível.

Por simplicidade de exposição não consideraremos, por enquanto, a interação spin-órbita. Com esta simplificação a eq. 3.2 torna-se:

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m_o} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{m_o}\,\mathbf{k}\cdot\mathbf{p} \right] u_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})\, u_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) \qquad 3.3$$

onde

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n'(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2}{2m_o}\,k^2. \qquad 3.4$$

Como foi dito na seção III.1, devemos procurar as soluções da eq. 3.3, em

torno de um dado $\mathbf{k}_o$, para o qual a solução é conhecida. Escrevendo $u_{\mathbf{k}_o,n}(\mathbf{r})$ como sendo esta solução conhecida, podemos usar estas funções como uma base para resolver a eq. 3.3 para qualquer outro $\mathbf{k}$ em torno de $\mathbf{k}_o$, ou seja,

$$u_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) = \sum_{n'} C_{n,n'}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_o)\, u_{\mathbf{k}_o,n'}(\mathbf{r}). \qquad 3.5$$

Somando e subtraindo o termo $-\frac{\hbar^2}{2m_o}\mathbf{k}_o^2 + \frac{\hbar}{m_o}\mathbf{k}_o\cdot\mathbf{p}$ ao Hamiltoniano da eq. 3.3, podemos reescrevê-lo como:

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m_o} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{m_o}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_o)\cdot\mathbf{p} + \frac{\hbar^2}{2m_o}(\mathbf{k}^2 - \mathbf{k}_o^2)\right]u_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k})\, u_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) \qquad 3.6$$

e, substituindo a expansão da eq. 3.5 na eq. 3.6, obtém-se a equação de autovalor matricial para os coeficientes $C_{n,n'}(\mathbf{k}-\mathbf{k}_o)$:

$$\sum_{n'}\left[\left[E_n(\mathbf{k}) + \frac{\hbar^2}{2m_o}(\mathbf{k}^2 - \mathbf{k}_o^2)\right]\delta_{n'n} + \frac{\hbar}{m_o}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_o)\cdot\mathbf{p}_{n'n}\right] C_{n'n} = E_n\, C_{n'n} \qquad 3.7$$

onde

$$\mathbf{p}_{n'n} = \int d^3r\, u^*_{\mathbf{k}_o,n}(\mathbf{r})\, \mathbf{p}\, u_{\mathbf{k}_o,n'}(\mathbf{r}) \;. \qquad 3.8$$

A eq. 3.7 é a equação para a função de Bloch $u_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r})$ no ponto $\mathbf{k}$, escrita na representação $\mathbf{k}_o$. Ela é válida para qualquer ponto $\mathbf{k}_o$, mas usualmente é escrita para um $\mathbf{k}_o$ com alguma característica especial que possa ser usada na simplificação do cálculo, tal como possuir alta simetria e/ou ser um extremo de banda. Restringindo $\mathbf{k}$ a valores próximos de $\mathbf{k}_o$, podemos tratar o termo:

$$H_o = \frac{\hbar}{m_o}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_o)\cdot\mathbf{p}_{n'n} \qquad 3.9$$

como uma perturbação.

A matriz do Hamiltoniano obtida com o uso da base $u_{\mathbf{k}_0,n}(\mathbf{r})$ tem dimensão igual ao número de bandas do cristal, e todas estas estão acopladas entre si pelo termo $\mathbf{p}_{n'n}$. Desta forma parece que estamos tornando o problema mais difícil ao invés de resolvê-lo. Pode-se dar um passo importante na direção da solução se analisarmos a matriz obtida de um outro ponto de vista. Se resolvessemos a eq. 3.7 por teoria de perturbação, poderíamos afirmar o seguinte: a energia $E_n(\mathbf{k})$ de um banda n é igual a energia $E_n(\mathbf{k}_0)$ mais termos proporcionais à razão

$$\frac{\mathbf{p}_{n\ n'}}{E_n(\mathbf{k}_0) - E_{n'}(\mathbf{k}_0)},$$

de modo que bandas de energia muito separadas energeticamente da banda em que estamos interessados darão uma contribuição muito pequena à banda n, enquanto que as mais próximas darão uma contribuição muito maior. Isto significa que, se pudermos isolar as contribuições das bandas que estão muito separadas da banda n das que estão muito próximas, a dimensão da matriz original pode ser fortemente reduzida, e o problema estará bem mais próximo de uma solução. Um problema análogo a este foi encontrado por Lœwdin[3] em teoria quântica molecular, e por Feenberger[4] em teoria de espalhamento.

III.3 – Teoria de Perturbação de Lœwdin–Feenberger

Nesta seção analisaremos a teoria de perturbação de Lowdin–Feenberger. Nós estamos interessados na solução da equação de Schroedinger,

$$H\ \Psi(\mathbf{r}) = E\ \Psi(\mathbf{r}). \qquad 3.10$$

Escolhendo uma base qualquer de funções ortonormais $\varphi_n(r)$, podemos escrever a função $\Psi(\mathbf{r})$ como

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_n C_n \, \varphi_n(\mathbf{r}) \qquad 3.11$$

e transformar a eq. 3.10 na equação secular:

$$\sum_n [\, H_{mn} - E \, \delta_{mn} \,] \, C_n = 0 \qquad 3.12$$

onde

$$H_{mn} = \int d^3\mathbf{r} \; \varphi_m^*(\mathbf{r}) \; H \; \varphi_n(\mathbf{r}) \; . \qquad 3.13$$

Assumimos que nosso espaço de estados, descrito pelas funções φ_n, pode ser dividido em dois grupos. Um grupo de estados que interage fortemente entre si, e um outro grupo que interage fracamente com o primeiro. Podemos, então, separar as contribuições devidas aos dois grupos, que chamaremos de A e B respectivamente. Escolhendo um nível m (ou banda), em particular, podemos escrever a eq. 3.12 como:

$$C_m \, (\, H_{mm} - E \,) + \sum_{n \neq m}^{A} H_{mn} \, C_n + \sum_{n \neq m}^{B} H_{mn} \, C_n = 0 \qquad 3.14a$$

ou

$$C_m \, (\, E - H_{mm} \,) = \sum_n^{A} H'_{mn} \, C_n + \sum_n^{B} H'_{mn} \, C_n \qquad 3.14b$$

onde definimos $H'_{mn} \equiv H_{mn}(1-\delta_{mn})$. Da eq. 3.14b podemos escrever, para os coeficientes da expansão, a equação:

$$C_m = \sum_n^{A} \frac{H'_{mn}}{E - H_{mm}} \, C_n + \sum_n^{B} \frac{H'_{mn}}{E - H_{mm}} \, C_n \qquad 3.15$$

O coeficiente C_m fornece a componente da função de onda $\Psi(\mathbf{r})$ na banda m. Contudo, precisamos eliminar do cálculo desta função total qualquer referência ao

grupo de estados B. Isto pode ser feito através de um processo de iteração, substituindo para C_n, em todas as somas de estados exclusivos de B, a própria expressão da eq 3.15. Assim, obtemos a expressão formal:

$$C_m = \sum_n^A \left[\frac{H'_{mn}}{(E - H_{mm})} + \sum_\alpha^B \frac{H'_{m\alpha} \quad H'_{\alpha m}}{(E - H_{mm})(E - H_{\alpha\alpha})} + \right.$$

$$\left. \sum_{\alpha,\beta}^B \frac{H'_{m\alpha} \quad H'_{\alpha\beta} \quad H'_{\beta m}}{(E - H_{mm})(E - H_{\alpha\alpha})(E - H_{\beta\beta})} + \cdots \right] C_n. \qquad 3.16$$

Introduzindo a notação:

$$U^A_{mn} = H'_{mn} + \sum_\alpha^B \frac{H'_{m\alpha} \, H'_{\alpha n}}{(E - H_{\alpha\alpha})} + \sum_{\alpha,\beta}^B \frac{H'_{m\alpha} \, H'_{\alpha\beta} \, H'_{\beta n}}{(E - H_{\alpha\alpha})(E - H_{\beta\beta})}, \qquad 3.17$$

obtemos, caso m seja um estado do grupo B, que:

$$C_m = \sum_n^A \frac{U^A_{mn} - H_{mn}\,\delta_{mn}}{(E - H_{mm})} C_n , \qquad 3.18$$

o que elimina, na expansão da função de onda total, a referência aos estados do grupo B. Caso m seja um estado do grupo A, obtemos:

$$C_m = \sum_n^A \frac{U^A_{mn}}{(E - H_{mm})} C_n , \qquad 3.19$$

ou

$$(E - H_{mm}) C_m = \sum_n^A U^A_{mn} C_n . \qquad 3.20a$$

Como $U^A_{mm} = H_{mm}$, podemos escrever, finalmente:

$$\sum_{n}^{A} [U^A_{mn} - E \delta_{mn}] C_n = 0 . \qquad 3.20b$$

Isto termina a transformação para o sub–espaço de funções A. Obtivemos um novo Hamiltoniano dado pela matriz U^A_{mn}, da eq. 3.17, que é o Hamiltoniano inicial "renormalizado" incluindo somente os estados do grupo A. A dimensão deste Hamiltoniano é, portanto, a dimensão do sub–espaço A. A função de onda $\Psi(\mathbf{r})$ pode ser escrita, usando–se a eq. 3.15 para os coeficientes C_n, apenas com as funções φ_n pertencentes à A. O próximo passo será a aplicação desta teoria para o caso específico de um semicondutor do grupo III–V ou II–VI com estrutura Zinc–Blend, para a obtenção da estrutura de bandas..

III.4 – Hamiltoniano para Semicondutores do Grupo II–VI e III–VI

Consideraremos como estados de Bloch do grupo A as funções discutidas no Cap. II, isto é, $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$ para os estados da banda de valência e $|s\rangle$ para a banda de condução e, como estados B os estados da banda ligante Γ_1, que chamaremos de Γ_1^V, e os estados da banda não–ligante Γ_4, que chamaremos de Γ_4^C. Como exemplo, podemos calcular alguns elementos da matriz Hamiltoniana da perturbação $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ entre os estados A, desconsiderando a interação spin–órbita. O elemento de matriz entre estados $|s\rangle$ é:

$$H_{ss} = \frac{\hbar}{m_o} \langle s| \mathbf{k}\cdot\mathbf{p} |s\rangle . \qquad 3.21$$

Após a renormalização, obtemos:

$$U_{ss} = \frac{\hbar}{m_o} \langle s| \mathbf{k}\cdot\mathbf{p} |s\rangle + \frac{\hbar^2}{m_o^2} \sum_{\alpha}^{B} \frac{|\langle s| \mathbf{k}\cdot\mathbf{p} |u_\alpha\rangle|^2}{(E_c - E_\alpha)} . \qquad 3.22$$

Podemos usar a simetria das bandas para analisar a eq. 3.22, uma vez que o estado inicial $|i\rangle$ e o final $|f\rangle$ transformam-se como alguma representação $\Gamma_{i,f}$, e o operador **p** como Γ_4. Termos do tipo $\langle f|\ \mathbf{k}\cdot\mathbf{p}\ |i\rangle$ serão zero a menos que a decomposição do produto $\Gamma_4 \otimes \Gamma_i$ contenha a representação do estado final $|f\rangle$. Na Tabela III.1 damos as regras de seleção nescessárias para a construção do Hamiltoniano.

Tabela III.1 – Regras de Seleção para os elementos de matriz .

Γ_i	Γ_1	Γ_4
$\Gamma_i \otimes \Gamma_4$	Γ_4	$\Gamma_1+\Gamma_3+\Gamma_4+\Gamma_6$

Desta tabela vemos que o termo $\langle s|\ \mathbf{k}\cdot\mathbf{p}\ |s\rangle$ é zero. Termos do tipo $\langle s|p_y|x\rangle$ e $\langle s|p_z|x\rangle$, apesar da regra de seleção permitir, também são zero já que as reflexões nos planos (010) e (001) , respectivamente, mudam o sinal destes elementos de matriz. Portanto, podemos escrever a eq. 3.22 como:

$$U_{ss} = \left[\frac{\hbar^2}{m_o^2} \sum_{\alpha}^{\Gamma_4^v} \frac{|\langle s|\ p_x\ |u_\alpha\rangle|^2}{(\ E_c - E_\alpha\ )} \right] (\ k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\ ), \qquad 3.23a$$

ou

$$U_{ss} = A'\ k^2\ , \qquad 3.23b$$

onde $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$, e

$$A' = \frac{\hbar^2}{m_o^2} \sum_{\alpha}^{\Gamma_4^v} \frac{|\langle s|\ p_x\ |u_\alpha\rangle|^2}{(\ E_c - E_\alpha\ )}\ . \qquad 3.24$$

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

O elemento de matriz da perturbação **k**-**p** entre o estado $|s\rangle$ e $|x\rangle$ é dado por:

$$U_{sx} = \frac{\hbar}{m_o} \langle s| \mathbf{k}\cdot\mathbf{p} |x\rangle \qquad 3.25$$

e, após a transformação, obtemos,

$$U_{sx} = \frac{\hbar}{m_o}\langle s| \mathbf{k}\cdot\mathbf{p} |x\rangle + \frac{\hbar^2}{m_o^2} \sum_{\alpha}^{B} \frac{\langle s| \mathbf{k}\cdot\mathbf{p} |u_\alpha\rangle\langle u_\alpha| \mathbf{k}\cdot\mathbf{p} |x\rangle}{((E_c + E_v)/2 - E_\alpha)} \qquad 3.26a$$

ou

$$U_{sx} = \frac{\hbar}{m_o}\langle s| p_x |x\rangle k_x + \left[\frac{\hbar^2}{m_o^2} \sum_{\alpha}^{\Gamma_4^v} \frac{\langle s| p_y |u_\alpha\rangle\langle u_\alpha| p_z |x\rangle}{((E_c + E_v)/2 - E_\alpha)}\right] k_y k_z \qquad 3.26b$$

Definindo as constantes:

$$P = -i \frac{\hbar}{m_o}\langle s| p_x |x\rangle , \qquad 3.27$$

conhecida como parâmetro de Kane[4], e

$$B = \frac{\hbar^2}{m_o^2} \sum_{\alpha}^{\Gamma_4^v} \frac{\langle s| p_y |u_\alpha\rangle\langle u_\alpha| p_z |x\rangle}{((E_c + E_v)/2 - E_\alpha)} , \qquad 3.28$$

podemos escrever a eq. 3.26b como:

$$U_{sx} = i\, P\, k_x + B\, k_y k_z . \qquad 3.29$$

Repetindo o mesmo procedimento para todos os elementos de matriz, obtemos o

Hamiltoniano final:

$$H = \ldots$$

$$\begin{bmatrix} E_c + (A+\hbar^2/2m_o)k^2 & B\,k_y k_z + iP\,k_x & B\,k_x k_z + iP\,k_y & B\,k_x k_y + iP\,k_z \\ B\,k_x k_y + iP\,k_x & Lk_x^2 + M(k_y^2+k_z^2) + E_v + \hbar^2/2m_o\,k^2 & N'\,k_x k_y & N'\,k_x k_z \\ B\,k_x k_z + iP\,k_y & N'\,k_y k_z & Lk_y^2 + M(k_y^2+k_z^2) + E_v + \hbar^2/2m_o\,k^2 & N'\,k_y k_z \\ B\,k_x k_y + iP\,k_z & N'\,k_x k_z & N'\,k_y k_z & Lk_z^2 + M(k_x^2+k_y) E_v + \hbar^2/2m_o\,k^2 \end{bmatrix} \qquad 3.30$$

onde A, P e B são dadas pelas expressões obtidas acima, e as outras constantes, L, M e N, de origem análoga, seguem a notação da ref. (1). Este cálculo fornece um Hamiltoniano correto até primeira ordem na perturbação **k·p** e inclue os efeitos de bandas externas ao problema. Como mencionado no Capítulo II, este ainda não é o Hamiltoniano correto para materiais III–V, devido a ausência da interação spin–órbita, importante nestes materiais. O próximo passo, portanto, é a inclusão do termo de acoplamento spin–órbita, que será analisada na seção seguinte.

III.5 – Interação Spin–Órbita

Incluindo o spin do elétron nosso espaço de estados quadridimensional torna–se 8–dimensional. Devido à interação spin–órbita os estados da banda de valência separam–se em um estado singleto, $J = 1/2$, e em um estado dubleto, $J = 3/2$. A separação em energia destes estados é dada pelo elemento de matriz:

$$\Delta = -3i\,\frac{\hbar}{4m_o^2c^2}\langle s|\,[\nabla V(\mathbf{r})\times\mathbf{p}]_y\,|z\rangle\ . \qquad 3.31$$

Os termos, que surgem no Hamiltoniano final devido a "renormalização" da interação spin–órbita com as outras bandas, dão origem a elementos de matriz

proporcionais a **k**, mas de pequena magnitude[1], e não serão incluídos.

O Hamiltoniano da interação spin–órbita é diagonal na base do momento angular $|J,m_j\rangle$ de modo que, transformando o Hamiltoniano **k.p** para esta base, a perturbação de spin–órbita é acrescentada somente aos termos da diagonal. Esta transformação pode ser feita usando–se a expressão para $|j,m_j\rangle$ em termos de harmônicos cúbicos:

$$
\begin{aligned}
|u_1\rangle &= |1/2,1/2\rangle = |s\rangle\uparrow \\
|u_2\rangle &= |3/2,3/2\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|x\rangle\uparrow + i|y\rangle\uparrow) \\
|u_3\rangle &= |3/2,1/2\rangle = \frac{i}{\sqrt{6}}(|x\rangle\downarrow + i|y\rangle\downarrow - 2\,|z\rangle\uparrow) \\
|u_4\rangle &= |1/2,1/2\rangle = \frac{i}{\sqrt{3}}(|x\rangle\downarrow + i|y\rangle\downarrow + |z\rangle\uparrow)
\end{aligned}
\qquad 3.32a
$$

e

$$
\begin{aligned}
|u_5\rangle &= |1/2,-1/2\rangle = |s\rangle\downarrow \\
|u_6\rangle &= |3/2,-3/2\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|x\rangle\downarrow - i|y\rangle\downarrow) \\
|u_7\rangle &= |3/2,-1/2\rangle = \frac{i}{\sqrt{6}}(|x\rangle\uparrow - i|y\rangle\uparrow + 2\,|z\rangle\downarrow) \\
|u_8\rangle &= |1/2,-1/2\rangle = \frac{i}{\sqrt{3}}(|x\rangle\uparrow - i|y\rangle\uparrow - |z\rangle\downarrow)
\end{aligned}
\qquad 3.32b
$$

onde o segundo grupo de estados pode ser obtido do primeiro através da aplicação do operador de inversão temporal $\hat{K} = -i\sigma_y\cdot\hat{C}\cdot\hat{J}$, onde σ_y é a matriz de Pauli que inverte a componente de spin, $\hat{C}$ o operador de conjugação complexa e $\hat{J}$ o operador de inversão espacial. No nosso caso, foram escolhidos a direção z para a quantização do momento angular e o ordenamento dos estados igual ao de Cohen e Marques[5]. Esta escolha será útil mais a frente, mas ela difere da utilizada por outros autores como, por exemplo, Okhawa e Uemura[6], Altarelli, Kemberg e Fasolino[7], Broido e Sham[8] e Eppenga, Schuurmans e Colak[9]. Contudo, o ordenamento escolhido por nós é quase sempre o ordenamento energético das bandas e, portanto, mais conveniente.

O Hamiltoniano **k·p** final pode ser agora obtido facilmente. Tomando U como a matriz que transforma a base de harmônicos cúbicos para a base de momento angular $|j,m_j>$, cujos elementos podem ser obtidos por inspeção do grupo de estados acima, e escrevendo o Hamiltoniano inicial como:

$$\mathbf{H}_o = \begin{bmatrix} \mathbf{H}_s & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{H}_u \end{bmatrix} \qquad 3.33$$

onde cada $\mathbf{H}_{s,u}$ é uma matriz 4x4 idêntica a matriz da eq. 3.30 obtemos, através da transformação unitária, o Hamiltoniano com interação spin–órbita para qualquer semicondutor do tipo Zinc–Blend, no ponto Γ:

$$\mathbf{H}_{so} = \mathbf{U}^{\dagger} \cdot \mathbf{H}_o \cdot \mathbf{U} \qquad 3.34a$$

ou

$$\mathbf{H}_{so} = \ldots$$

$$\begin{bmatrix} D_{el} & -\sqrt{3}\,A_+ & \sqrt{2}\,B & -B & 0 & 0 & -A_- & -\sqrt{2}\,A_- \\ -\sqrt{3}\,A_+^* & D_{hh} & \sqrt{2}\,L & -L & 0 & 0 & -S & -\sqrt{2}\,S \\ \sqrt{2}\,B^* & \sqrt{2}\,L^* & D_{lh} & Q & A_+^* & S & 0 & \sqrt{3}\,L \\ -B^* & -L^* & Q & D_{so} & \sqrt{2}\,A_+^* & \sqrt{2}\,S & -\sqrt{3}\,L & 0 \\ 0 & 0 & A_+ & \sqrt{2}\,A_+ & D_{el} & -\sqrt{3}\,A_- & \sqrt{2}\,B & -B \\ 0 & 0 & S^* & \sqrt{2}\,S^* & -\sqrt{3}\,A_-^* & D_{hh} & \sqrt{2}\,L^* & -L^* \\ -A_-^* & S^* & 0 & -\sqrt{3}\,L^* & \sqrt{2}\,B^* & \sqrt{2}\,L & D_{lh} & Q \\ -\sqrt{2}\,A_-^* & -\sqrt{2}\,S^* & \sqrt{3}\,L^* & 0 & -B^* & -L & Q & D_{so} \end{bmatrix} \qquad 3.34b$$

onde

$$D_{el} = E_g + (F + 1/2)(k^2 + k_z^2); \quad k^2 = k_x^2 + k_y^2.$$

$$
\begin{aligned}
D_{hh} &= D_{+};\ D_{lh} = D_{-}\ , \\
D\pm &= -(\gamma_1 \pm \gamma_2)\, k^2 - (\gamma_1 \pm 2\gamma_2)\, k_z^2, \\
D_{so} &= -\Delta - \tfrac{\gamma_1}{2}(k^2 + k_z^2), \\
A\pm &= \frac{1}{\sqrt{6}} P\, k\pm \pm \sqrt{\tfrac{2}{3}}\, G\, k_z\, k_{\mp}, \\
B &= \frac{2}{\sqrt{3}} P\, k_z - i\sqrt{\tfrac{4}{3}}\, G\, k_x k_y, \\
L &= 2i\sqrt{\tfrac{3}{2}}\, \gamma_3\, k_z\, k_{-}, \\
S &= \sqrt{3}\,(\bar{\gamma}\, k_-^2 - \mu\, k_+^2)\,/\,2, \\
Q &= \sqrt{2}\,\gamma_2\,(k_z^2 - k^2), \\
k\pm &= k_x \pm i k_y = k\, e^{i\theta};
\end{aligned}
\qquad 3.35
$$

Por coerência com a literatura, algumas constantes foram redefinidas, de modo que A, B e L desta seção não são as mesmas que as da seção anterior. EL, HH, LH e SO são abreviações para elétron, 'heavy–hole', 'light–hole' e spin–órbita. O termo 'heavy' e 'light' são usados para diferenciar os estados degenerados em **k**=0 que são diferentes em massa. Nas expressões 3.35, $E_g = (E_c - E_v)$ é o gap fundamental do material; P é o parâmetro de Kane; F o parâmetro de segunda ordem (idêntico a A da seção anterior); γ_1, γ_2 e γ_3 são equivalentes aos parâmetros de Luttinger[10] para a banda Γ_8 , que podem ser escritos em termos dos parâmetros antigos M, L e N como:

$$
\begin{aligned}
\gamma_1 &= -\,{}^1/_3\,(L - 2M) - 1 \\
\gamma_2 &= -\,{}^1/_3\,(L + M) \\
\gamma_3 &= -\,N/3
\end{aligned}
\qquad 3.36
$$

Δ é a energia de separação spin–órbita entre as bandas Γ_8 e Γ_7 (fig.2.4); θ é o ângulo entre k_x e k_y; $\mathbf{k} = (k_x, k_y, 0)$ é o vetor no plano, e redefinimos o zero de energia que passa a ser no topo da banda de valência. O parâmetro μ, na definição de S, é o termo de 'warping' da banda de valência (condução) em semicondutores normais (invertidos), e G é o termo de assimetria de inversão para a banda de valência, análogo à constante B da seção anterior. Este último parâmetro é o

responsável pela separação do dubleto de Kramer em materiais Zinc–Blend e é zero para materiais do tipo Diamante. Mesmo para materiais com estrutura Zinc–Blend, G é pequeno[11,12] e portanto será considerado apenas como uma perturbação.

O Hamiltoniano 3.34 é suficiente para o tratamento das bandas de energia de um semicondutor Zinc–Blend. Porém, para heteroestruturas e poços quânticos, k_z torna–se o operador $-i\frac{d}{dz}$ e o Hamiltoniano 8x8 passa a representar um sistema de oito equações diferenciais de 2º grau acopladas. Assim, devemos procurar decompor o Hamiltoniano da eq. 3.29 em blocos menores, tratáveis, ao menos, numericamente.

III.6 – Bloco–Diagonalização do Hamiltoniano 8x8

Existem várias maneiras de se simplificar o Hamiltoniano da eq. 3.34. Podemos, por exemplo, supor que o acoplamento spin–órbita Δ é muito grande, excluindo os materiais de Δ pequeno, e desacoplamos estas banda das outras seis, duas de condução e quatro de valência, ficando com um Hamiltoniano menor, de dimensão 6x6. Podemos tomar este Hamiltoniano 6x6 e desacoplar a banda de condução das bandas de valência, ficando com um Hamiltoniano 4x4 para a banda de valência, excluindo materiais de gap estreito, semelhante ao Hamiltoniano de Luttinger.

Usaremos um método diferente[5,13]. Usaremos novamente uma transformação unitária para diagonalizar o Hamiltoniano 8x8 em dois blocos 4x4, que separa o espaço em dois grupos de estados que são, relacionados entre si pela simetria de inversão temporal, de maneira semelhante a que foi feito por Marques, White e Sham[14] para o Hamiltoniano 6x6, e por Broido e Sham[8] para o Hamiltoniano [illegible] O Hamiltoniano bloco-diagonalizado torna–se mais fácil de ser trabalhado, uma vez que os estados de spin degenerados podem ser tratados separadamente. Desta forma, não há necessidade de nenhuma aproximação drástica que possa diminuir a aplicabilidade do método a um certo número de materiais a serem estudados.

Para realizar a transformação descrita acima nos escrevemos o Hamiltoniano, eq. 3.34, como a soma de matrizes 8x8,

$$H = H_s(\bar{\gamma}) + H_w(\mu) \qquad 3.37$$

onde $H_s(\bar{\gamma})$ é a parte simétrica do Hamiltoniano 3.34b, e $H_w(\mu)$ a parte de 'warping'. É sempre possível achar quatro ângulos ζ, ϕ, η e ξ de modo que a parte simétrica de H, H_s, assuma a forma de dois blocos 4x4 após a aplicação da transformação unitária U,

$$U = \begin{bmatrix} T & S \\ -S^* & T^* \end{bmatrix} \qquad 3.38$$

onde

$$T = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\zeta} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\phi} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\eta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\xi} \end{bmatrix}, \qquad 3.39$$

e S é uma matriz 4x4 cuja diagonal é dada por $S = -T^*$. A aplicação desta transformação à parte de 'warping', ou seja,

$$U^{\dagger} \cdot H_w \cdot U = H_{w1} + H_{w2} , \qquad 3.40$$

leva a matriz H_{w1} a uma forma bloco–diagonal. A matriz H_{w2} não é bloco–diagonal, mas a contribuição do bloco fora da diagonal na dispersão dos níveis de energia é pequena e só pode ser observada para valores de **k** muito grandes. Portanto, nós desprezaremos este termo. De qualquer maneira, conferimos esta aproximação comparando as energias do Hamiltoniano 8x8 com as do Hamiltoniano 4x4 para vários valores de **k**. Para **k** da ordem de 10^5 cm^{-1}, que é muito maior do que os vetores da zona de Brillouin em que estamos interessados,o erro encontrado foi de aproximadamente 0.1% . Portanto, consideramos esta aproximação bastante segura.

Somando as partes do Hamiltoniano 4x4 final, obtemos para o bloco superior, que chamaremos estados–U,

$$H_u = \begin{bmatrix} D_{el} & P_1 & P_2 & P_3 \\ P_1 & D_{hh} & L_1 & L_2 \\ P_2 & L_1^* & D_{lh} & Q_1 \\ P_3 & L_2^* & Q_1^* & D_{so} \end{bmatrix} \qquad 3.41$$

onde

$$\begin{aligned} P_1 &= -\frac{1}{\sqrt{2}} P\, k \\ P_2 &= \sqrt{\frac{2}{3}} P\, k_z - i\frac{1}{\sqrt{6}} P\, k \\ P_3 &= -\frac{1}{\sqrt{3}} P\, k_z - i\frac{1}{\sqrt{3}} P\, k \\ L_1 &= \sqrt{3}\, \gamma_3 k\, k_z - i\frac{\sqrt{3}}{2} k^2 \gamma(\theta) \\ L_2 &= -\sqrt{\frac{3}{2}}\, \gamma_3 k\, k_z - i\sqrt{\frac{3}{2}} k^2 \gamma(\theta) \\ Q_1 &= \sqrt{2}\, \gamma_2 (k_z^2 - 2k^2) + i\frac{3}{\sqrt{2}} \gamma_3 k\, k_z. \end{aligned} \qquad 3.42$$

D_{el}, D_{hh}, D_{lh} e D_{so} são idênticos aos definidos na eq. 3.35, e $\gamma(\theta) = \gamma_3 + (\gamma_2 - \gamma_3)\cos^2(2\theta)$ é a maior contribuição do termo de 'warping' ao Hamiltoniano. O bloco inferior é igual ao complexo conjugado do bloco superior, como requer a transformação de inversão temporal, que liga os dois subespaços de estados do Hamiltoniano total.

III.7 – Determinação dos Parâmetros do Hamiltoniano

Nesta teoria **k·p** existem sete parâmetros que determinam a estrutura de banda (Eg, P, F, Δ, γ_1, γ_2 e γ_3) e que são obtidos do espectro de absorção magnetoótica. Na literatura existe um grande número destes parâmetros tabelados, os

quais dependem da aproximação utilizada para fitar os resultados do espectro. Por exemplo, pode-se fitar os resultados usando um Hamiltoniano 6x6. E em várias destas tabelas a contribuição de segunda ordem, F, para a massa da banda Γ_6 é ignorada.

Desde que o gap fundamental, E_g, e a separação de spin-órbita, Δ, podem ser obtidos independentemente, como função da concentração da liga e da temperatura, pode-se usá-los junto com as massas efetivas m_c, m_{hh}, m_{lh}, m_{so} na direção [100], e a massa do buraco pesado na direção [111] para o cálculo dos cinco parâmetros restantes, P, F, γ_1, γ_2, e γ_3.

O Hamiltoniano 4x4 pode ser diagonalizado e, considerando termos até a ordem de k^2 nas energias, obtém-se as massas da relação:

$$\frac{1}{m_i^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2}{\partial k^2} E_i(\mathbf{k}) \qquad 3.43$$

onde i = EL, HH, LH, SO.

Obtemos, para a massa da banda Γ_6 na direção [0,0,1] (condução), a expressão:

$$\frac{1}{m_{el}^*} = 1 + 2F + \frac{4}{3}\frac{P^2}{E_g}\left[1 + \frac{1}{2}\frac{E_g}{(E_g+\Delta)}\right] \qquad 3.44$$

que mostra explicitamente o desvio da parabolicidade devido a contribuição das outras bandas. Obtemos também a massa efetiva do buraco-pesado (HH) na direção [001] como função dos parâmetros γ_1 e γ_2:

$$\frac{1}{m_{hh}^*} = \gamma_1 - 2\gamma_2 \qquad 3.45$$

e a massa do buraco leve (LH) na direção [001] é dada por:

$$\frac{1}{m^*_{lh}} = \gamma_1 + 2\gamma_2 + \frac{4}{3}\frac{P^2}{E_g} . \qquad 3.46$$

Na direção [111] a massa do buraco pesado é :

$$\frac{1}{m^*_{hh}} = \gamma_1 - 2\gamma_2 \qquad 3.47$$

e, finalmente, para a massa do ramo Γ_7, devido ao spin–órbita (SO) obtemos:

$$\frac{1}{m^*_{so}} = \gamma_1 + \frac{2}{3}\frac{P^2}{E_g}\left[\frac{E_g}{(E_g+\Delta)}\right] \qquad 3.48$$

Podemos observar, nestes casos, que as massas de spin–órbita e do buraco leve sofrem correções devido ao seu acoplamento com a banda de condução. Já a massa do buraco pesado é obtida diretamente da derivada segunda do termo da diagonal D_{hh}, uma vez que, em $\mathbf{k} = 0$, este ramo não se acopla com outras bandas.

As massas efetivas, a energia do gap e a separação spin–órbita, uma vez conhecidas para uma dada concentração, podem ser substituídas nas eqs. 3.44–3.48 que, quando resolvidas, fornecem os parâmetros do Hamiltoniano para aquela concentração.

Nas tabelas III.2 e III.3 encontram–se os valores destes parâmetros para os materiais GaAs, AlAs, GaInAs e AlInAs. Para o valor do 'gap' da liga GaAlAs como função da concentracão usaremos o valor[15],

$$E_g = 1519.2 + 1247\ x \qquad 3.49$$

Tabela III.2 – Conjunto de parâmetros para GaAl e AlAs, a baixas temperaturas. As massas estão em unidades da massa do elétron livre.

	m_c^*	m_h^*	m_l^*	m_{so}^*	$m_h^*(111)$	Δ(meV)
GaAs	0.0665	0.3800	0.0870	0.1735	0.9524	340.
AlAs	0.1500	0.4785	0.2079	0.3147	1.1490	280.

Tabela III.3 – Conjunto de parâmetros para $Ga_{0.47}In_{0.53}As$, $Al_{0.48}In_{0.52}As$, a baixas temperaturas, na composicão em que os parâmetros de rede são compatíveis. As massas estão em unidades da massa do elétron livre.

	m_c^*	m_{hh}^*	m_{lh}^*	m_{so}^*	$m_h^*(111)$	E_g(meV)	Δ(mev)
GaInAs	0.0410	0.3800	0.0520	0.1300	0.7800[a]	813.	360
AlInAs	0.1500	0.4785	0.2079	0.3147	1.1490[b]	1508.	332

a – interpolado da ref. 16

b – ref 17

Apesar de todos os parâmetros serem determinados de forma consistente, algumas vezes os valores experimentais das massas, para um dada concentração e para cada material, são difíceis de se encontrar e devemos usar algum tipo de aproximação ou interpolação. Com este Hamiltoniano e os parâmetros calculados da maneira acima, o movimento dos elétrons e buracos, em qualquer semicondutor Zinc–Blend, heterojunção ou poço quântico, pode ser determinado.

CAPÍTULO IV

A APROXIMAÇÃO DE FUNÇÃO ENVELOPE

IV.1 – Introdução

A aproximação de função envelope é uma teoria de massa efetiva usada para descrever o movimento de elétrons e buracos sobre a influência de perturbações do campo periódico de um cristal. Nesta descrição encaixam-se grande parte dos problemas da teoria dos sólidos.

As origens do método podem ser traçadas até o trabalho de Wannier[1] sobre estados excitados em semicondutores. Mas, J. C. Slater[2] foi quem realmente percebeu a importância do trabalho de Wannier, especificamente do hoje conhecido Teorema de Wannier, para o desenvolvimento de uma teoria do movimento dos elétrons e buracos em perturbações do campo periódico. Slater utilizou o trabalho de Wannier para estudar estados de impurezas e estados excitados em semicondutores. Adams[3] generalizou o método para incluir transições entre bandas. Contudo, estes trabalhos trataram apenas casos simples, onde a banda considerada era não-degenerada e com o extremo no centro da zona de Brillouin. Foi com o trabalho de Luttinger e Kohn[4] que generalizações necessárias, tais como degenerescência das bandas e mínimo fora do centro da zona de Brillouin, foram desenvolvidas para descrever casos importantes como nos dos materiais Si e Ge. A partir daí, o método finalmente foi colocado em bases formais sólidas.

Nós iremos, a seguir, discutir estas generalizações e as condições de contorno para a função envelope em poços quânticos[5,6], usadas em nosso trabalho.

IV.2 – Banda Não-Degenerada

Assumindo um potencial perturbativo $U(\mathbf{r})$ que age sobre uma partícula, e H_o como o Hamiltoniano do sistema não-perturbado, periódico, com autofunções $\Psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r})$ e autovalores $E_n(\mathbf{k})$, onde n numera as bandas e $\mathbf{k}$ os estados na primeira zona de

Brillouin, a equação de Schroedinger para o sistema periódico é escrita como:

$$H_o\Psi_n(\mathbf{r},\mathbf{k}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_o}\nabla^2 + V_c(\mathbf{r})\right] \Psi_n(\mathbf{r},\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k})\ \Psi_n(\mathbf{r},\mathbf{k}) \qquad 4.1$$

onde $V_c(\mathbf{r})$ é o potencial cristalino. Chamando de $\Phi(\mathbf{r})$ a função de onda do sistema perturbado, a equação que descreve o sistema com a perturbação $U(\mathbf{r})$ é:

$$\left[\ H_o + U(\mathbf{r})\ \Phi(r)\ \right] = E\ \Phi(\mathbf{r}). \qquad 4.2$$

Para resolver esta equação, Slater propôs a expansão da solução em funções do tipo Wannier. Contudo, nós seguiremos o método de Luttinger e Kohn, que será facilmente generalizado mais adiante para o caso de bandas degeneradas. Considerando, portanto, o conjunto de funções de base:

$$\chi_n(\mathbf{r},\mathbf{k}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{o,n}(\mathbf{r})\ , \qquad 4.3$$

é necessário, de início, mostrar que podemos expandir qualquer função nesta base. Isto pode ser mostrado provando-se que as funções $\chi_n(\mathbf{r},\mathbf{k})$ formam um conjunto completo.

Considere um função $f(\mathbf{r})$ qualquer, expandida em termos das $\Psi_n(\mathbf{r},\mathbf{k})$, que formam uma base completa:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_n \int d^3\mathbf{k}\ g_n(\mathbf{k})\ \Psi_n(\mathbf{r},\mathbf{k})$$

$$\sum_n \int d^3\mathbf{k}\ g_n(\mathbf{k})\ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\ u_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}), \qquad 4.4$$

usando-se a expansão das funções de Bloch em um dado $\mathbf{k}$ em termos das funções de Bloch em $\mathbf{k}=0$ (seção II.2):

$$u_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) = \sum_m C_{n,m}(\mathbf{k})\ u_{o,m}(\mathbf{r}) \qquad 4.5$$

e fazendo a substituição da eq. 4.5 na eq. 4.4, obtém-se:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_n \int d^3\mathbf{k}\ \bar{g}_n(\mathbf{k})\ \chi_n(\mathbf{r},\mathbf{k})\ , \qquad 4.6$$

e

$$g_n(\mathbf{k}) = \sum_m C_{nm}(\mathbf{k})\ g_m(\mathbf{k}). \qquad 4.7$$

A ortogonalidade pode ser demonstrada facilmente. Para as $\Psi_n(\mathbf{r},\mathbf{k})$ a ortogonalidade é dada por:

$$(\Psi_n(\mathbf{k})|\Psi_m(\mathbf{q})) = \int_{vol} d^3\mathbf{r}\ \Psi_n(\mathbf{r},\mathbf{k})\ \Psi_m(\mathbf{r},\mathbf{q}) = \delta_{nm}\ \delta(\mathbf{k}-\mathbf{q}). \qquad 4.8$$

Para as $\chi_n(\mathbf{r},\mathbf{k})$ tem-se:

$$(\chi_n(\mathbf{k})|\chi_m(\mathbf{q})) = \int_{vol} d^3\mathbf{r}\ e^{i-(\mathbf{k}-\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}}\ u^*_{o,n}(\mathbf{r})\ u_{o,m}(\mathbf{r}). \qquad 4.9$$

Uma vez que o produto $u^*_{o,n}(\mathbf{r})\ u_{o,m}(\mathbf{r})$ é periódico no cristal, podemos expandí-lo em uma série de Fourier, usando vetores da rede recíproca:

$$u^*_{o,n}(\mathbf{r})\ u_{o,m}(\mathbf{r}) = \sum_j B_j^{nm}\ e^{i\mathbf{G}_j\cdot\mathbf{r}} \qquad 4.10$$

onde $\mathbf{G}_j$ são os vetores da rede recíproca e B_j^{nm} os coeficientes de Fourier da expansão. Substituindo a eq. 4.10 na eq. 4.9 obtém-se:

$$(\chi_n(\mathbf{k})|\chi_m(\mathbf{q})) = \sum_j (2\pi)^3\ B_j^{mn}\ \delta(\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{G}_j). \qquad 4.11$$

Como k e **q** pertencem a primeira zona de Brillouin, $\mathbf{k}-\mathbf{q} = \mathbf{G}_j$ é relevante somente para $\mathbf{G}_j = 0$, então:

$$(\chi_n(\mathbf{k})|\chi_m(\mathbf{q})) = (2\pi)^3 B_o^{nm}\ \delta(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \qquad 4.12$$

e da expressão para os coeficientes de Fourier:

$$B_j^{mn} = \frac{1}{\Omega} \int_{cela} d^3\mathbf{r}\ e^{i\mathbf{G}_j\cdot\mathbf{r}}\ u^*_{o,n}(\mathbf{r})\ u_{o,m}(\mathbf{r}) \qquad 4.13$$

onde Ω é o volume da cela unitária. Para $\mathbf{G}_j = 0$ tem-se:

$$B_o^{mn} = \frac{1}{(2\pi)^3}\ \delta_{nm}\ . \qquad 4.14$$

Portanto, substituindo a eq. 4.14 na eq. 4.12, obtemos a expressão para a ortogonalidade das $\chi_n(\mathbf{r},\mathbf{k})$:

$$(\chi_n(\mathbf{k})|\chi_m(\mathbf{q})) = \delta_{nm}\ \delta(\mathbf{k} - \mathbf{q}). \qquad 4.15$$

Voltando a solução do problema colocado pela eq. 4.2, propõe-se portanto o seguinte 'ansatz':

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_n \int d^3\mathbf{k}\ A_n(k)\ \chi_n(\mathbf{r},\mathbf{k})\ , \qquad 4.16$$

que, substituída na eq. 4.2, fornece a equação:

$$\sum_n \int d^3\mathbf{k}\ (n\mathbf{k}|H_o + U(\mathbf{r})|m\mathbf{q})\ A_m(\mathbf{q}) = E\ A_n(\mathbf{k})\ , \qquad 4.17$$

onde $(n\mathbf{k}|H_o + U(\mathbf{r})|m\mathbf{q})$ é a notação para o elemento de matriz com respeito a função $\chi_n(\mathbf{r},\mathbf{k})$, ou seja :

$$(n\mathbf{k}|H_o + U(\mathbf{r})|m\mathbf{q}) = \int d^3\mathbf{r}\ \chi^*_n(\mathbf{r},\mathbf{k})\Big[H_o + U(\mathbf{r})\Big]\chi_n(\mathbf{r},\mathbf{k}). \qquad 4.18$$

O elemento de matriz para H_o é dado por:

$$(n\mathbf{k}|H_o|m\mathbf{q}) = \int_{cela} d^3\mathbf{r}\ e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\ u^*_{no}(\mathbf{r})\ H_o\ e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\ u_{mo}(\mathbf{r}) =$$

$$= \int_{cela} d^3\mathbf{r}\ e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}\ u^*_{n\mathbf{k}}\left[E_m + \frac{\hbar}{m_o}\ \mathbf{q}\cdot\mathbf{p} + \frac{\hbar^2}{2m_o}\ \mathbf{q}^2\right]\ u_{mo} \qquad 4.19$$

onde $E_m = E_m(\mathbf{q} = \mathbf{0})$ é a energia no extremo da n–ésima banda e $\mathbf{p}=-i\hbar\nabla$ é o operador de momento. Uma vez que o fator que multiplica o termo exponencial do lado direito da eq. 4.19 é periódico na cela unitária, o mesmo argumento usado para mostrar a ortogonalidade da base nas eqs. 4.9 e 4.10 pode ser usado novamente, daí obtemos que:

$$(n\mathbf{k}|H_o|m\mathbf{q}) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}\delta(\mathbf{k}-\mathbf{q})\int_{cela} d^3\mathbf{r}\ u^*_{n\mathbf{k}}\left[E_m + \frac{\hbar}{m_o}\mathbf{q}\cdot\mathbf{p} + \frac{\hbar^2}{2m_o}\ \mathbf{q}^2\right]\ u_{mo}$$

$$= \delta(\mathbf{k}-\mathbf{q})\ \left[(E_m + \frac{\hbar^2}{2m_o}\ \mathbf{q}^2\ )\delta_{nm} + \frac{\hbar}{m_o}\sum_{\alpha} k_\alpha\ P^\alpha_{nm}\ \right] \qquad 4.20$$

onde a quantidade p^α_{nm}, definida como:

$$p^\alpha_{nm} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}\int_{cela} d^3\mathbf{r}\ u^*_{no}(\mathbf{r})\ \frac{\hbar}{i}\nabla\ u_{mo}(\mathbf{r}), \qquad 4.21$$

é o elemento de matriz do momento entre as varias bandas do problema. Usaremos, daqui para frente, a convenção da soma de Einstein no produto escalar da eq. 4.20 acima.

Usando o mesmo procedimento para o elemento de matriz do potencial $U(\mathbf{r})$, obtemos:

$$(\mathbf{nk}|U|\mathbf{mq}) = \int_{cela} d^3\mathbf{r}\ e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}\ u^*_{no}(\mathbf{r})\ U(\mathbf{r})\ u_{mo}(\mathbf{r}), \qquad 4.22a$$

$$(\mathbf{nk}|H_o|\mathbf{mq}) = \sum_j \int_{cela} d^3\mathbf{r}\ e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}\ e^{-iG_j\cdot\mathbf{r}}\ B_j^{mn}\ U(\mathbf{r}), \qquad 4.22b$$

e, pelos mesmos argumentos que levam à eq. 4.10, podemos escrever:

$$(\mathbf{nk}|H_o|\mathbf{mq}) = (2\pi)^3 \sum_j B_j^{mn}\ U(\mathbf{q}-\mathbf{k}-G_j), \qquad 4.23$$

onde

$$U(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{cela} d^3\mathbf{r}\ e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\ U(\mathbf{r}). \qquad 4.24$$

Supondo que o potencial $U(\mathbf{r})$ é suave, ou seja, que varia pouco dentro da cela unitária, as componentes de Fourier do potencial estarão quase todas concentradas dentro da primeira zona de Brillouin e apenas o termo $j = 0$ será importante na soma da eq. 4.23. Temos portanto:

$$(\mathbf{nk}|H_o|\mathbf{mq}) = (2\pi)^3\ B_0^{mn}\ U(\mathbf{q}-\mathbf{k}) = \delta_{nm}\ U(\mathbf{q}-\mathbf{k}). \qquad 4.25$$

Das eqs. 4.17, 4.21 e 4.25 temos a expressão final para a matriz do Hamiltoniano:

$$\left[E_m + \frac{\hbar^2}{2m_o}\mathbf{k}^2\right]A_n(\mathbf{k}) + \frac{\hbar}{m_o}\sum_\alpha k_\alpha p^\alpha_{nm}\ A_m(\mathbf{k}) + \int d^3\mathbf{q}\ U(\mathbf{k}-\mathbf{q})A_n(\mathbf{q}) =$$

$$= E\ A_n(\mathbf{k}) \qquad 4.26$$

Observando esta equação vemos que ela não está em uma forma prática, já que, para tratarmos o efeito de perturbação sobre uma banda, devemos incluir todas as outras bandas através da soma em p^α_{nm}. Podemos portanto utilizar o mesmo método usado no Cap. II para tratar o termo não-diagonal como perturbação e

"renormalizar" o efeito destas bandas externas.

Seja n a banda em que estamos interessados, o Hamiltoniano "renormalizado" será portanto do tipo:

$$H_{nn} = H^{\circ}_{nn} + \sum_{i} \frac{H_{ni}H_{in}}{E_n - E_i} + \ldots \qquad 4.27$$

onde

$$H_{ni} = \frac{\hbar}{m_o} k_\alpha p^\alpha_{ni} , \qquad 4.28$$

e, após a transformação, obtém-se:

$$\left[E_m + \frac{\hbar^2}{2m_o} \mathbf{k}^2 + \frac{\hbar^2}{m_o^2} k_\alpha k_\beta \sum_m \frac{p^\alpha_{nm} p^\beta_{mn}}{E_n - E_m}\right] B_n(\mathbf{k}) + \int d^3\mathbf{q}\ U(\mathbf{k}-\mathbf{q}) B_n(\mathbf{q}).$$

$$= E\ B_n(\mathbf{k}) \qquad 4.29$$

Os coeficientes $B_n(\mathbf{k})$ são obtidos pelo mesmo método, e são dados por:

$$B_n(\mathbf{k}) = \left[\delta_{mn} + \frac{\hbar^2}{m_o^2} k_\alpha k_\beta \sum_m \frac{p^\alpha_{nm} p^\beta_{mn}}{E_n - E_m}\right] A_m(\mathbf{k}). \qquad 4.30$$

Comparando a expressão entre parênteses, na eq. 4.28, com a expansão de $E_n(\mathbf{k})$ em série de Taylor até k^2, em torno do mínimo da banda,

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(0) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} E_n(\mathbf{k})\ k^\alpha k^\beta + O(k^4), \qquad 4.31$$

obtemos a regra da soma:

$$\frac{2\hbar}{m_o} k_\alpha k_\beta \sum_m \frac{p^\alpha_{nm} p^\beta_{mn}}{E_n - E_m} = \delta_{\alpha\beta} - \frac{m_o}{\hbar} \frac{\partial^2}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} E_n(\mathbf{k}) , \qquad 4.32$$

desta forma, após a substituição da eq. 4.31, podemos escrever a eq. 4.29 como:

$$E_n(\mathbf{k})\ B_n(\mathbf{k}) + \int d^3\mathbf{q}\ U(\mathbf{k}-\mathbf{q})\ B_n(\mathbf{q}) = E\ B_n(\mathbf{k}) \qquad 4.33$$

Esta equação pode ser escrita no espaço real usando a definição da transformada de Fourier de $B_n(\mathbf{k})$:

$$F_n(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{q}\ e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\ B_n(\mathbf{q}) . \qquad 4.34$$

Multiplicando-se a eq. 4.33 por $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ e integrando obtém-se

$$E_n(-i\hbar\nabla)\ F_n(\mathbf{k}) + \int_{vol} d^3\mathbf{r}\ \Delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\ F_n(\mathbf{r}) = E\ F_n(\mathbf{r}) \qquad 4.35$$

onde

$$\Delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{cela} d^3\mathbf{q}\ e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \qquad 4.36$$

e a expressão $E_n(-i\hbar\nabla)$ significa que $\mathbf{k}$ deve ser substituído pelo operador $-i\nabla$ na expansão de $E_n(\mathbf{k})$. Além disso

$$\int_{vol} d^3\mathbf{r}\ \Delta(\mathbf{r}) = 1 \qquad 4.37$$

pois $\Delta(\mathbf{r})$ cai com r^3 a grandes distâncias. Uma vez que o único comprimento em $\Delta(\mathbf{r})$ deve ser o espaçamento da rede a, $\Delta(\mathbf{r})$ deve ser do tipo de uma função $\delta(\mathbf{r})$, de extensão $\sim a$. Desta forma em qualquer integral como a da eq. 4.35, onde $\Delta(\mathbf{r})$ é multiplicada por uma função que varia suavemente na cela unitária, $\Delta(\mathbf{r})$ se comportará como uma função delta de Dirac e podemos escrever:

$$E_n(-i\hbar\nabla)\ F_n(\mathbf{k}) + U(\mathbf{r})\ F_n(\mathbf{r}) = E\ F_n(\mathbf{r}), \qquad 4.38$$

que é análogo à equação de Schroedinger para uma partícula movendo-se em um potencial $U(\mathbf{r})$ e onde a energia cinética é dada pelo equação da banda $E_n(\mathbf{k})$. Desde que, para $k \sim 0$, $A_n(\mathbf{k}) \sim B_n(\mathbf{k})$, o termo principal na função de onda será:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{k}\ B_n(\mathbf{k})\ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{o,n}(\mathbf{r}) = F_n(\mathbf{r})\ u_{o,n}(\mathbf{r}). \qquad 4.39$$

A eq. 4.38 não contem termos de acoplamento entre bandas de modo que, se estamos interessados em elétrons da banda de condução, podemos escrever a função de onda como:

$$\Phi(\mathbf{r}) = F(\mathbf{r})\ \Psi_n^c(\mathbf{r},o), \qquad 4.40$$

onde $F(\mathbf{r})$ é a função envelope e $\Psi_n(\mathbf{r},o)$ é a função de onda do elétron no fundo da banda de condução. Na fig. 4.1 a função $\Phi(\mathbf{r})$ foi esquematizada para o caso de uma impureza em uma rede unidimensional.

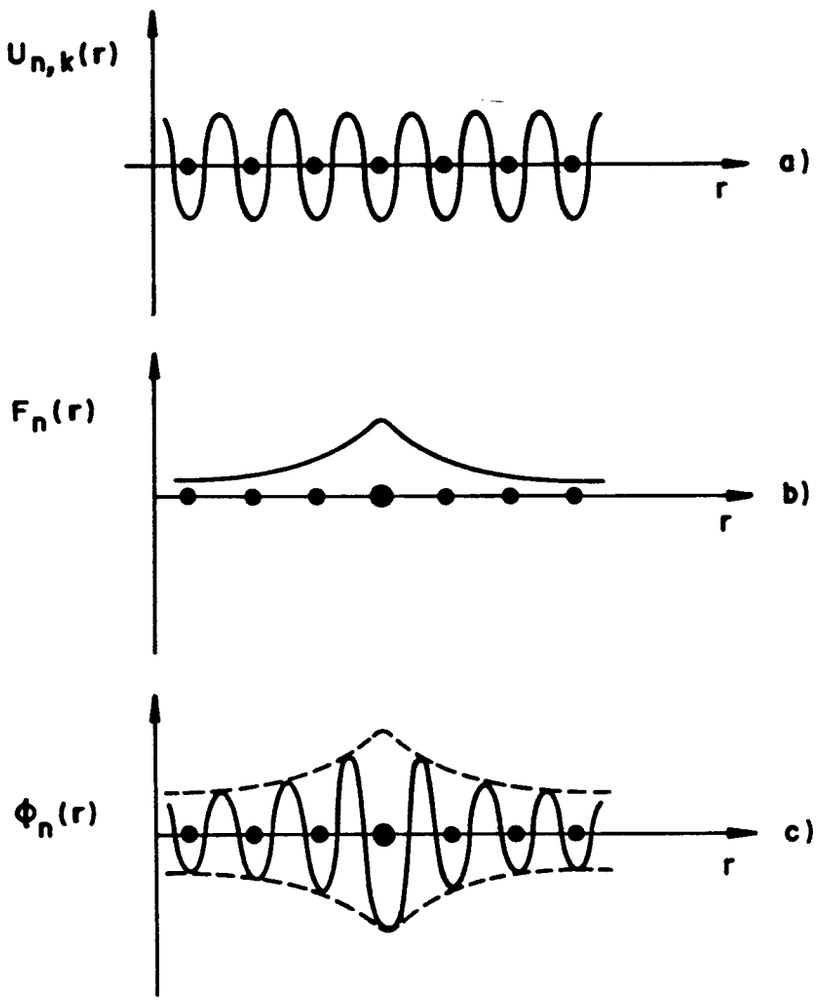

Fig. 4.1 : Função envelope para uma impureza em uma rede linear. Em a) é mostrado uma função típica de Bloch, com a periodicidade do cristal, em b) a função envelope que é calculada da eq.4.38, e em c) a função de onda total $\phi_n(r)= u_{n,0}(r)F_n(r)$ no cristal com o potencial perturbativo da impureza.

IV.3 – Banda Degenerada

Passamos agora para o caso de uma banda degenerada com extremo em $\mathbf{k} = 0$. Não levaremos em consideração o acoplamento spin–órbita que possa existir.

Considere os estados $\Psi_j(\mathbf{r},\mathbf{k})$, todos com a mesma energia em $\mathbf{k} = \mathbf{0}$:

$$H_o\ \Psi_j(\mathbf{r},\mathbf{k}) = E_j(\mathbf{k})\ \Psi_j(\mathbf{r},\mathbf{k}). \qquad 4.41$$

Por simplicidade consideraremos as outras funções que não são degeneradas também como $\Psi_j(\mathbf{r},\mathbf{k})$ porém com $j > n$, onde $\Psi_1,...,\Psi_n$ são as autofunções degeneradas.

De maneira análoga a seção anterior, temos:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_j \int d^3\mathbf{r}\ A_j(\mathbf{k})\ \chi_j(\mathbf{r},\mathbf{k}). \qquad 4.42$$

Se a perturbação for ainda $U(\mathbf{r})$ teremos:

$$\sum_m \int d^3\mathbf{q}\ (n\mathbf{k}|H_o + U(\mathbf{r})|m\mathbf{q})\ A_m(\mathbf{q}) = E\ A_n(\mathbf{k}). \qquad 4.43$$

Da mesma análise segue ainda que, para as funções degeneradas em consideração:

$$\left[E_m + \frac{\hbar^2}{2m_o}\mathbf{k}^2\right]A_j(\mathbf{k}) + \frac{\hbar}{m_o}\sum_i k_\alpha p^\alpha_{ji}\ A_i(\mathbf{k}) + \int d^3\mathbf{q}\ U(\mathbf{k}-\mathbf{q})A_j(\mathbf{q}) =$$

$$= E\ A_j(\mathbf{k}). \qquad 4.44$$

Fazendo a renormalização da interação, onde o sub–espaço final será determinado pelas n funções degeneradas, obtemos, até segunda ordem em $\mathbf{k}$, o Hamiltoniano:

$$\sum_{j'}\left[E_o + \frac{\hbar^2}{2m_o}\mathbf{k}^2\right]\delta_{jj'} + \frac{\hbar^2}{m_o^2}k_\alpha k_\beta \sum_j \frac{p^\alpha_{jj}p^\beta_{jj'}}{E_o - E_j}\Bigg]\ B_{j'}(\mathbf{k}) + \int d^3\mathbf{q}\ U(\mathbf{k}-\mathbf{q})B_i(\mathbf{q})$$

$$= E\ B_i(\mathbf{k}). \qquad 4.45$$

Consideremos, por simplicidade, $E_o = 0$ no fundo da banda, então podemos escrever:

$$\sum_{j'} D^{\alpha\beta}_{ij'} k_\alpha k_\beta\ B_{j'}(\mathbf{k}) + \int d^3\mathbf{q}\ U(\mathbf{k}-\mathbf{q}) B_i(\mathbf{q}) = E\ B_i(\mathbf{k}), \qquad 4.46$$

onde

$$D^{\alpha\beta}_{ij'} = \frac{1}{2m_o}\ \delta_{ij'}\delta_{\alpha\beta} + \frac{\hbar^2}{m_o^2} \sum_j \frac{p^\alpha_{ij} p^\beta_{jj'}}{E_o - E_j}. \qquad 4.47$$

Os números $D^{\alpha\beta}_{ij}$ tomam o lugar da massa na teoria de bandas não degeneradas. E, uma vez que estes números podem ser determinados experimentalmente através das massas dos portadores, podemos usá-los para determinar o movimento de elétrons e buracos no caso degenerado.

Usando a transformada de Fourier de $B_j(\mathbf{k})$, obtemos a equação no espaço real:

$$\sum_{j'} D^{\alpha\beta}_{ij'} (-i\nabla)_\alpha (-i\nabla)_\beta\ B_{j'}(\mathbf{k}) + \int d^3\mathbf{q}\ U(\mathbf{k}-\mathbf{q}) B_i(\mathbf{q}) = E\ B_i(\mathbf{k}), \qquad 4.48$$

onde $(i\nabla)_\alpha$ é a componente α do gradiente.

O termo principal da função de onda torna-se:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_i F_i(\mathbf{r})\ \chi_i(\mathbf{r},\mathbf{k}). \qquad 4.49$$

A quantidade de números $D^{\alpha\beta}_{ij}$ pode ser reduzida pelo uso de simetria. No caso do diamante, por exemplo, a banda de valência é descrita por apenas três parâmetros[7,8].

Todo o procedimento deste capítulo pode ser utilizado para determinar o

Hamiltoniano em qualquer ponto do espaco **k** com ou sem campo magnético[4], ou sem perturbação. Neste caso o Hamiltoniano é totalmente equivalente ao obtido da teoria **k·p** do Cap II. Reciprocamente o Hamiltoniano 4x4 do capítulo anterior pode ser usado para estudar estados de impurezas, níveis excitados, etc., em qualquer semicondutor do tipo Zinc–Blende.

Em qualquer dos casos um problema de muitos corpos, impossível de resolver, é substituído por um problema solúvel, mas difícil, já que se trata de um sistema de equações diferenciais de segundo grau acopladas.

IV.4 – Condição de Contorno da Função Envelope

O problema principal no uso da teoria da função envelope para o estudo da estrutura eletrônica de heteroestruturas é o problema da condição de contorno para as funções envelopes na interface semicondutora. A princípio, para resolver este problema, devemos conhecer as funções de Bloch em cada semicondutor que compõem a interface. Isto requeriria o uso de algum método para o cálculo da estrutura eletrônica de cada cristal, e tornaria o método da função envelope muito complicado. Pode–se fazer uma aproximação, considerando, por exemplo, que estas funções de Bloch são idênticas em cada material, e então calcular os elementos de matriz necessários nesta base. Consideraremos, entretanto, uma abordagem diferente[9]. Em cada cela unitária escolhe–se uma base de funções ortogonais, e obtêm–se as condições de contorno de forma a satisfazer a conservação de corrente mediada nas celas. Nós veremos que a única exigência, neste caso, será que as funções de Bloch em cada cristal estejam em correspondência unívoca.

Consideremos a seguinte hipótese para a função de onda total:

$$\Phi^i(\mathbf{r}) = \sum_j F_j^i(\mathbf{r})\ \chi_j^i(\mathbf{r},\mathbf{k}), \qquad 4.50$$

onde i é o índice para a cela unitária, j rotula as bandas e F_j^i e χ_j^i são análogas as funções das seções anteriores. O conjunto $\{\chi_j^i\}$ de soluções em uma cela unitária é equivalente a qualquer outro conjunto $\{\chi_j^{i'}\}$ no sentido que, se o potencial cristalino

$U(\mathbf{r}^i)$ (valor do potencial perturbativo no centro da cela unitária) variar continuamente até o valor $U(\mathbf{r}^j)$, na passagem da cela unitária i para a cela j, estas funções transformar-se-ão umas nas outras, e as energias $\{E_n^i\}$ do fundo de cada banda n também transformar-se-ão nas energias $\{E_n^j\}$.

Da definição da função de onda na eq. 4.50 acima, obtemos a corrente como:

$$\mathbf{J}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar}{2im_o} \left[\Phi^{i*}(r)\ \nabla\Phi^i(r) - (\nabla\Phi^{i*}(r))\ \Phi^i(r) \right]. \qquad 4.51$$

Esta não é a forma necessária para o caso da função envelope, uma vez que a teoria descreve eventos em regiões de comprimento maior que o parâmetro de rede. No nosso caso, o que precisamos é da média da corrente na cela unitária. Usando a ortogonalidade das funções $\chi_j^i(\mathbf{r})$ como:

$$(\chi_m^i \mid \chi_n^i) = \delta_{nm}\ \Omega^i \qquad 4.52$$

onde Ω^i é o volume da cela unitária, obtemos para a média da corrente por cela unitária:

$$\langle \mathbf{J}(\mathbf{k}) \rangle = \frac{\hbar}{2im_o} \left[\sum_j F_j^{i*}(\mathbf{r})\ \nabla\ F_j^i(\mathbf{r}) + \sum_{jj'} F_j^{i*}(\mathbf{r})\ P_{jj'}^i\ F_j^i(\mathbf{r}) \right] + \text{c.c.}$$

4.53

onde c.c. indica o complexo conjungado da expressão dos dois termos entre chaves, e $P_{jj'}^i$ tem uma definição modificada, tal que:

$$P_{jj'}^i = \frac{1}{\Omega^i}\ (\chi_j^i | -i\hbar\nabla\ | \chi_{j'}^i). \qquad 4.54$$

Dentro da aproximação de função envelope é a eq. 4.53 que deve ser conservada na interface. O mesmo é verdadeiro para a média da densidade de probabilidade em cada cela unitária:

$$\langle \Phi^i \Phi^{i^*} \rangle = \sum_j F_j^{i^*}(\mathbf{r}) F_j^i(\mathbf{r}). \qquad 4.55$$

No que se segue, substituiremos o argumento r da expressão da função envelope pelo vetor de posição do centro da cela unitária $\mathbf{r}^i$.

Em cada cela unitária consideramos o Hamiltoniano H_o como sendo apenas o termo cinético e obtemos o sistema acoplado de equações diferenciais para a função envelope:

$$\left[E_n^i - E - \frac{\hbar^2}{2m_o} \nabla^2 \right] F_j^i(\mathbf{r}^i) + \frac{\hbar}{im_o} \sum P_{jm}^i \nabla F_m^i(\mathbf{r}^i) = 0 \qquad 4.56$$

Esta é a mesma equação que já obtivemos anteriormente (eq. 4.26), mas em uma base ligeiramente diferente. E_n^i é a energia do fundo da banda associada com a função χ_n^i. Se o índice i variar continuamente através da interface como função da distribuição espacial de dopante, as funções de base passam a variar espacialmente e, desta forma, os elementos de matriz passam a depender da posição. Assumindo a variação apenas na direção z, o índice i pode ser substituído pela variável z. Assim, o termo $P_{jj'}^i$ na eq. 4.56 passa a depender da posição e a equação deixa de ser hermitiana. Nós devemos achar, portanto, um procedimento para "re–quantizar" o Hamiltoniano da eq. 4.56. Este problema ainda é discutido na literatura e vários processos empíricos[10], e semi–empíricos[11], foram inventados. Nós usaremos uma regra criada por H. Weyl[12] que pode ser colocada da seguinte forma: para quantizar um Hamiltoniano que consiste da soma de vários produtos dos operadores $\hat{x}$ e $\hat{p}$ devemos tornar esta soma a mais simétrica possível nestes operadores. No nosso caso, obtemos:

$$\left[E_n^i - E - \frac{\hbar^2}{2m_o} \nabla^2\right] F_j(z) + \frac{\hbar}{im_o} \sum \left[\frac{d}{dz} P_{jm}(z) + P_{jm}(z) \frac{d}{dz}\right] F_m(z) = 0. \qquad 4.57$$

A condição de contorno pode ser, então, obtida integrando–se esta equação através da interface, que suporemos em z = 0. Após a integração, obtemos:

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \left[\frac{d}{dz} F_j(z) + \frac{\hbar}{im_o} \sum_m P_{jm}(z) \; F_m(z) \right] = 0. \qquad 4.58$$

Esta é a condição que obteríamos se impuséssemos a continuidade de corrente:

$$\langle J(-\varepsilon) \rangle = \langle J(\varepsilon) \rangle, \qquad 4.59$$

onde

$$\langle J(z) \rangle = \frac{\hbar}{2im_o} \left[\sum_j F_j(z) \left[\frac{d}{dz} F_j(z) + \sum_m P_{jm}(z) \; F_m(z) \right] \right] + c.c. \qquad 4.60$$

Portanto o Hamiltoniano, simetrizado como acima, satisfaz a condição de continuidade da corrente de probabilidade. No caso de uma banda não–degenerada a condição de contorno será dada por:

$$\frac{1}{m_A^*} \frac{d}{dz} F(z) \Big|_{-\varepsilon} = \frac{1}{m_B^*} \frac{d}{dz} F(z) \Big|_{+\varepsilon} . \qquad 4.61$$

onde $m^*_{A,B}$ é a massa efetiva da região respectiva e $F(z)$ a função envelope.

Em muitos trabalhos sobre heteroestruturas , que utilizam a aproximação de função envelope, esta condição de contorno não é usada e é comum considerar as massas iguais entre as interfaces. Em alguns materiais esta aproximação pode até ser admitida, mas em materiais, como interfaces HgCdTe–HgCdSe, pode ocorrer uma inversão do tipo de portador (elétron → buraco), causando uma diferença de sinal na eq. 4.61, e a função envelope estaria totalmente errada se não considerássemos esta equação de continuidade..

CAPÍTULO V

MÉTODO AUTOCONSISTENTE PARA O CÁLCULO DE BANDAS DE ENERGIA

V.1 – Introdução

Neste capítulo, especificamente na seção V.2, nós resumiremos os resultados dos capítulos anteriores em um método numérico para o cálculo da estrutura eletrônica em poços quânticos dopados.

Na seção V.3, nós discutiremos o método no caso de bandas vazias para esclarecer pontos relativos a expansão em bases ortogonais, condição de contorno das funções de base, limites de validade do método, etc. Na seção V.4, analisaremos a solução do problema de poços dopados através de métodos.

V.2 – Expansão em Funções Ortogonais

O cálculo da estrutura eletrônica em poços quânticos pode ser colocado da seguinte maneira: assume–se que os materiais que compõem o sistema podem ser descritos pelo Hamiltoniano da eq. 3.41 e, usando o resultado do Cap. IV, substituímos k_z por $-i\frac{d}{dz}$, para obtermos o sistema de equações diferenciais para a função envelope em um poço quântico:

$$\left[H^i(\frac{d}{dz}, \mathbf{k}) + \delta E_v(z)\ I \right] \mathbf{A} = E\ \mathbf{A} \qquad 5.1a$$

onde i = poço, barreira, $\delta E_v(z)$ é o potencial para os portadores (Apêndice A), I é a matriz unitária 4x4 e H^i é a matriz dada por:

$$H^i = \begin{bmatrix} D_{el} & P_1 & P_2 & P_3 \\ P_1 & D_{hh} & L_1 & L_2 \\ P_2 & L_1^* & D_{lh} & Q_1 \\ P_3 & L_2^* & Q_1^* & D_{so} \end{bmatrix}, \qquad 5.1b$$

onde

$$\begin{aligned}
P_1 &= -\frac{1}{\sqrt{2}} P\, k \\
P_2 &= -\sqrt{\frac{2}{3}}\, P\, i\frac{d}{dz} - i\frac{1}{\sqrt{6}} P\, k \\
P_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} P\, i\frac{d}{dz} - i\frac{1}{\sqrt{3}} P\, k \\
L_1 &= -\sqrt{3}\, \gamma_3 k\, i\frac{d}{dz} - i\frac{\sqrt{3}}{2} k^2 \gamma(\theta) \\
L_2 &= \sqrt{\frac{3}{2}}\, \gamma_3 k\, i\frac{d}{dz} - i\sqrt{\frac{3}{2}} k^2 \gamma(\theta) \\
Q_1 &= -\sqrt{2}\, \gamma_2 \left(\frac{d^2}{dz^2} + 2k^2\right) + \frac{3}{\sqrt{2}} \gamma_3 k \frac{d}{dz}. \qquad 5.1c \\
D_{el} &= E_g + (F + 1/2)\left(k^2 - \frac{d^2}{dz^2}\right) ; \quad k^2 = k_x^2 + k_y^2. \\
D_{hh} &= D_+ ; \; D_{lh} = D_- . \\
D_+ &= -(\gamma_1 + \gamma_2)\, k^2 + (\gamma_1 + 2\gamma_2) \frac{d^2}{dz^2}, \\
D_{so} &= -\Delta - \frac{\gamma_1}{2}\left(k^2 - \frac{d^2}{dz^2}\right),
\end{aligned}$$

e os parâmetros E_g, Δ, γ_1, γ_2, γ_3 e F, são todos dependentes do índice i referente ao poço ou à barreira.

Existem duas maneiras de se resolver este sistema de equações. O primeiro consiste em escrever as funções envelope, em cada região, como uma combinação linear de funções do tipo ondas planas e casar as soluções nas interfaces, usando a condição de contorno. Com isto, obtém-se um sistema de equações lineares para os coeficientes da expansão e as energias são obtidas através das raízes de equações transcedentais.

O outro método consiste na expansão das funções envelope em alguma base

ortogonal de funções, análogo ao método de combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO) da física molecular. As energias e autofunções são obtidas da matriz do Hamiltoniano gerada pelo método. Optamos, neste trabalho, por uma abordagem numérica baseada na expansão da solução em uma base apropriada.

Analisemos a função de onda deste Hamiltoniano. Trata–se de um sistema de equações diferenciais cuja solução é escrita como um vetor com quatro componentes:

$$\mathbf{A}(z) = \begin{bmatrix} A_1(z) \\ A_2(z) \\ A_3(z) \\ A_4(z) \end{bmatrix}, \qquad 5.2$$

onde o índice 1 indica elétrons, 2 'heavy–hole', 3 'light–hole' e 4 'split–off'. Esta é a forma da solução do sistema de equações diferenciais, mas não é a função envelope para o sistema que estamos estudando. Como o Hamiltoniano original tem uma degenerescência de spin, que foi resolvida através da bloco–diagonalização (seção III.6), nossos estados são 8–dimensionais. Portanto, o vetor da eq. 5.2 nada mais é que um conjunto de componentes não–nulas deste vetor de dimensão 8, que pode ser escrito como:

$$\mathbf{A}(z) = \begin{bmatrix} A_1(z) \\ A_2(z) \\ A_3(z) \\ A_4(z) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \qquad 5.3$$

onde os $A_i(z)$ são soluções do Hamiltoniano do bloco superior. Analogamente, temos para as soluções do bloco inferior:

$$A(z) = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ A_5(z) \\ A_6(z) \\ A_7(z) \\ A_8(z) \end{bmatrix}. \qquad 5.4$$

Nós chamaremos estas soluções, de maneira informal[1], como solução 'spin' para cima (eq. 5.3) e solução 'spin' para baixo (eq. 5.4).

A função de onda do sistema pode ser descrita usando-se a definição de função envelope como:

$$\Psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r},z) = \sum_{j=1}^{8} A_{\mathbf{k}}^{n,j}(z)\ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\ u_{o,j}(\mathbf{r},z) \qquad 5.5$$

onde j é o índice da banda cuja representação é a função de Bloch $u_{o,j}(\mathbf{r})$ (dadas pelas transformações das eqs. 3.32a e 3.32b, para a nova base), **k** o momento cristalino da partícula, **r** o vetor de posição no plano do poço e z a direção de crescimento do poço. n, além de ser o índice da solução da equação diferencial 5.1, também é o índice das sub-bandas criadas pelo confinamento. Na eq.5.5, a dependência da solução com o vetor de onda **k** está indicada explicitamente.

As soluções de spin para cima e spin para baixo estão relacionadas entre si pelo operador de inversão temporal, discutido na seção III.5, tal que

$$\hat{K} = -i\ \sigma_y\ \hat{C}\ \hat{J}\ , \qquad 5.6$$

de forma que, obtendo-se as soluções para o bloco superior, as do bloco inferior são obtidas pela aplicação deste operador ao vetor da eq. 5.3. Isto é equivalente a dizer que a solução geral da eq.5.3 é invariante sobre inversão temporal. Aplicando o operador, obtemos a seguinte relação entre as componentes:

---

[1]A bloco-diagonalização é obtida de uma combinação de estados de spin $|j,m_j>$, de modo que os estados obtidos não possuem spin definido.

$$A_{\mathbf{k}}^{n,j+4}(z) = A_{\mathbf{k}}^{n,j^*}(-z) \qquad i=1,2 \ldots 4. \qquad 5.7$$

Nós usaremos esta relação posteriormente.

A solução por ondas ortogonais é feita escolhendo-se quatro conjuntos de funções de base, sendo um conjunto de funções para expandir a solução de elétron e outros três para as soluções de buracos. Explicitamente, escrevemos as funções envelopes como:

$$A_{\mathbf{k}}^{n,j}(z) = \sum_{\mu} C_{\mu,n}^{j}(\mathbf{k}) \ \varphi_{\mu}^{j}(z) \ , \qquad 5.8$$

onde j=1, 2, 3 e 4, corresponde a eletrons e buracos, μ=1,2, ..., N, onde N é o número de bases usadas para a expansão[2], e $\varphi_{\mu}^{j}(z)$ são as N funções de base para o portador j, que devem obedecer a relação de ortogonalidade:

$$\int \varphi_{\mu}^{j}(z) \ \varphi_{\nu}^{j}(z) \ dz = \delta_{\mu,\nu} \ , \qquad 5.9a$$

e ainda

$$\int \varphi_{\mu}^{i}(z) \ \varphi_{\mu}^{j}(z) \ dz \neq 0 \ , \qquad 5.9b$$

onde a ortogonalidade entre portadores diferentes ($i \neq j$) não é necessária.

Eliminaremos os índices **k** e n, por um instante, para simplificar a notação. Escrevendo nosso sistema de equações diferenciais original como:

$$\sum H_{ij} \ A^{j}(z) = \epsilon \ A^{i}(z) \ , \qquad 5.10$$

onde os H_{ij} são os elementos de matriz, dados pelo Hamiltoniano da eq. 5.1, e

[2]Nós iremos usar, em todo o capítulo, um quantidade grande de índices, por isso adotamos a seguinte notação: para índices de sub-bandas usaremos as letras m ou n, para portadores, as letras i e j, e para índices das funções de base, as letras gregas.

substituindo a expressão para $A^j(z)$ da eq. 5.8 na eq. 5.10, obtém-se:

$$\sum_j \sum_\mu H_{ij} \, C^j_\mu \, \varphi^j_\mu(z) = \epsilon \sum_\nu C^i_\nu \, \varphi^j_\nu(z). \qquad 5.11$$

Multiplicando-se em seguida a eq. 5.11 por $\varphi^{j*}_\mu(z)$ e integrando:

$$\sum_j \sum_\mu H^{\mu\ \nu}_{i\ j} \, C^j_\mu = \epsilon \, C^i_\nu \, , \qquad 5.12$$

onde

$$H^{\mu\ \nu}_{i\ j} = \int \varphi^{i*}_\mu(z) \, H_{ij} \, \varphi^j_\mu(z) \, dz \, , \qquad 5.13$$

obtém-se uma equação de autovalores algébrica em substituição ao sistema diferencial anterior. Da mesma forma que antes, conhecendo-se os autovetores $C^j_{\mu,n}(\mathbf{k})$ da solução para o Hamiltoniano do bloco superior, podemos obter os autovetores do Hamiltoniano do bloco inferior:

$$C^{j+4}_{\mu,n}(\mathbf{k}) = (-1)^j \, C^{j*}_{\mu,n}(\mathbf{k}) \qquad j=1,...4 \quad e \ \mathbf{k} > 0 \, , \qquad 5.14a$$

ou

$$C^{j+4}_{\mu,n}(o) = C^{j*}_{\mu,n}(o) \qquad j=1,...4 \, . \qquad 5.14b$$

A princípio, a escolha das funções de base $\varphi^j_\mu(z)$ é arbitrária. Pode-se, por exemplo, escolher-se gaussianas ou ondas planas. Mas, quanto mais semelhantes à função original forem as funções de base, menos termos serão necessários na soma para se atingir uma boa aproximação, e o cálculo numérico será grandemente reduzido. Assim, as N primeiras soluções da equação de Schroedinger para uma partícula presa em um poço finito, isto é,

$$-\frac{\hbar^2}{2m_i^*}\frac{d^2}{dz^2}\varphi_\mu^i(z) + V_i(z)\,\varphi_\mu^i(z) = \epsilon_i\,\varphi_\mu^i(z) \qquad i=1,\ \ldots,4, \tag{5.15}$$

onde m_i^* é a massa efetiva do i–ésimo portador, foram escolhidas para compor nossa base. Aqui, no entanto, surge um problema. O espectro da eq. 5.15 é formado por uma parte discreta e uma parte contínua de modo que, se quisermos uma base com oito funções e se, das soluções da eq. 5.15, apenas três fizerem parte do espectro discreto, nós ficamos com o problema de escolher cinco soluções do espectro contínuo. Resolvemos este problema confinando o poço finito em uma caixa de potencial infinito, como na fig. 5.1. Esta é uma maneira de simular o espectro contínuo do problema, mas que nos restringirá a considerações sobre os estados ligados do poço e à energias inferiores ao gap do material da barreira, quando analisarmos as bandas de energia (fig. 5.2).

Impomos ainda, sobre as soluções da eq. 5.15, a condição de continuidade de corrente, na interface do poço com a barreira:

$$\frac{1}{m_i^*}\frac{d}{dz}\varphi_\mu^i\Big|_+ = \frac{1}{m_i^*}\frac{d}{dz}\varphi_\mu^i\Big|_- , \tag{5.16}$$

análoga à condição de continuidade da função envelope em uma banda não degenerada. Isto é feito, a princípio, para se assegurar a conservação de corrente na estrutura, e tem a vantagem adicional de criar uma descontinuidade na derivada das funções de base que tambem existe na função envelope. Se usássemos uma base contínua de funções, teríamos que incluir um grande número de funções para cobrir o comportamento da função envelope.

A eq. 5.15 possui solução analítica para o potencial dado na fig. 5.1. Com esta base analítica é possível calcular os elementos de matriz do Hamiltoniano analiticamente. Observando o Hamiltoniano da eq. 5.1, vemos que é necessário apenas calcular as seguintes integrais:

$$S_{i\ j}^{\mu\ \nu} = \int \varphi_{\mu}^{i*}(z)\ \varphi_{\mu}^{j}(z)\ dz\ , \qquad 5.17a$$

$$Ds_{i\ j}^{\mu\ \nu} = \int \varphi_{\mu}^{i*}(z)\ \frac{d}{dz}\ \varphi_{\mu}^{j}(z)\ dz\ , \qquad 5.17b$$

$$D2s_{i\ j}^{\mu\ \nu} = \int \varphi_{\mu}^{i*}(z)\ \frac{d^2}{dz^2}\ \varphi_{\mu}^{j}(z)\ dz\ , \qquad 5.17c$$

para obtermos o Hamiltoniano para o cálculo da estrutura eletrônica. Se o potencial da fig. 5.1 não tivesse solução analítica, teríamos que resolver a eq. 5.15 e calcular as integrais das eq. 5.17 numericamente, salvando os resultados em arquivos para usar na montagem do Hamiltoniano. Isto envolveria uma grande quantidade de memória.

V.2 – Cálculo Autoconsistente

Nesta seção analisaremos o cálculo autoconsistente dentro da aproximação de função envelope. Discutiremos como se escreve a densidade de cargas, usando a função envelope da eq. 5.5 e a expansão em funções de base da eq. 5.8, e como se inclui o potencial eletrostático resultante, no Hamiltoniano da eq. 5.12.

Consideremos a função de onda total, dada pela eq. 5.5, escrita de forma simplificada, como:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{i} F_i(\mathbf{r})\ u_i(\mathbf{r})\ , \qquad 5.18$$

onde

$$F_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}}\ e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\rho}}\ A_i(z)\ , \qquad 5.19$$

é a função envelope, S é a área do poço, $\boldsymbol{\rho} = (x,y,0)$ o vetor de posição no plano do poço e z a coordenada na direção de crescimento do poço. A probabilidade de encontrarmos um elétron na posição $\mathbf{r}$ é dada por:

$$|\Psi(r)|^2 = \sum_i \sum_j F_i^*(r)\, F_j(r)\, u_i^*(r)\, u_j(r) \,. \qquad 5.20$$

A integral desta probabilidade sobre o volume do cristal deve ser igual a um, isto é, a função da eq. 5.18 deve ser normalizada:

$$\int_{vol} |\Psi(r)|^2\, d^3r = \int_{vol} d^3r \sum_i \sum_j F_i^*(r)\, F_j(r)\, u_i^*(r)\, u_j(r) = 1 \,. \qquad 5.21$$

Esta integral sobre o volume pode ser dividida em N integrais sobre a cela unitária e, dentro do espírito da aproximação de função envelope, podemos aproximar o valor de $F_j(r)$ na cela pelo seu valor no centro da cela, que chamaremos $F_j(r^m)$, onde m é o índice da cela. Fazendo uso da ortogonalidade das funções de Bloch na cela unitária, podemos escrever a integral da eq. 5.21 como:

$$\sum_m \sum_{i,j} F_i^*(r_m)\, F_j(r_m) \int_{vol} d^3r\, u_i^*(r)\, u_j(r) = \sum_{i,m} |F_i(r_m)|^2 \,, \qquad 5.22$$

usando a eq. 5.21 e aproximando a soma sobre as celas unitárias por uma integral no volume do cristal, obtém-se:

$$\sum_{i,m} |F_i(r_m)|^2 \cong \int_{vol} d^3r\, F_i^*(r)\, F_j(r) = 1 \,. \qquad 5.23$$

Portanto, a condição necessária para a normalização da função de onda da eq. 5.18 é a normalização da função envelope.

Se existirem N portadores ocupando o poço, da condição que fixa o nível de Fermi, temos a equação:

$$\sum_{ocup} \int_{vol} d^3r\, |\Psi_i(r)|^2 = N = \int_{vol} d^3r\, n(r) \,, \qquad 5.24$$

onde n(r) é a densidade volumétrica de portadores, e a soma sobre os estados ocupados inclui os níveis, os estados de momento do portador e o 'spin'. Comparando a eq. 5.24 com a eq. 5.23, podemos escrever a identidade:

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFOSC
FÍSICA

$$\int_{vol} d^3r\ n(r) = \sum_{ocup} \int_{vol} d^3r \sum_i |F_i(r)|^2 , \qquad 5.25$$

de onde obtemos:

$$n(r) = \sum_{ocup} \sum_i |F_i(r)|^2. \qquad 5.26$$

Usando a expressão da eq. 5.19 para a função envelope, encontramos finalmente a densidade de carga $\rho(r)$, criada pelos N portadores,

$$\rho(z) = -\frac{q}{S} \sum_{ocup} \sum_i |A_i(z)|^2. \qquad 5.27$$

Retornando a notação da seção anterior para a função envelope dada pela eq. 5.5, escrevemos a densidade de carga, definitivamente, como:

$$\rho(r) = -\frac{q}{S} \sum_{n,k} \sum_i |A_k^{n,i}(z)|^2 , \qquad 5.28$$

onde $A_k^{n,i}(z)$ é a função envelope.

De posse desta densidade de carga, resolvemos numericamente a equação de Poisson,

$$\frac{d^2}{dz^2} U(z) = -\frac{4\pi q^2}{\kappa} \frac{1}{S} \sum_{n,k} \sum_i |A_k^{n,i}(z)|^2 , \qquad 5.29$$

usando as condições de contorno dadas no apêndice A, e obtemos o potencial criado pelos portadores. O Hamiltoniano da eq. 5.10 torna-se:

$$\sum_j [\ H_{ij} + \delta_{ij}\ U(z)\ ]\ A_j(z) = \epsilon\ A_i(z) , \qquad 5.30$$

onde acrescentamos o potencial calculado ao Hamiltoniano original. Fazendo a

expansão em ondas ortogonais, obtemos o Hamiltoniano equivalente à eq. 5.12:

$$\sum\sum \; [\; H_{i\;j}^{\mu\;\nu} + \delta_{ij}\; U_{j\;j}^{\mu\;\nu} \;]\; C_{\mu}^{j} \;=\; \epsilon\; C_{\nu}^{i} \;, \qquad 5.31$$

onde

$$U_{i\;j}^{\mu\;\nu} \;=\; \int \varphi_{\mu}^{i\,*}(z)\; U(z)\; \varphi_{\mu}^{j}(z)\; dz \;. \qquad 5.32$$

Temos agora todos os ingredientes para o cálculo autoconsistente. O processo de iteração autoconsistente está esquematizado na fig. 5.3. Para inicializar este processo, os parâmetros do material escolhido já devem ter sido calculados, assim como as funções de base e as integrais das eqs. 5.17. Para obtermos uma banda de energia do tipo esquematizado na fig. 5.2, **k** deve variar de 0 até o máximo valor desejado, neste caso igual ao $\mathbf{k}_{fermi}$. Para cada um destes **k**'s, o Hamiltoniano da eq. 5.31 é diagonalizado para se obter as energias e autovetores (bloco (2) na fig. 5.3). As sub–banas são, portanto, obtidas no ciclo (2)–(3)–...–(6)–(2) da fig. 5.3. No bloco (4) a densidade parcial $\rho(z,\mathbf{k})$ é obtida e armazenada para o cálculo da densidade total em (7). Este ciclo termina quando **k** chega a superfície de Fermi, o que é testado em (5). Em seguida, a densidade total é calculada (7), resolve–se a equação de Poisson (8), e calcula–se os novos elementos de matriz do potencial (9). A convergência da iteração é, então, testada (10). Se a convergência não foi obtida, inicia–se uma nova iteração: (1)–(2)–... (10)–(1). Do contrário, os elementos de matriz são salvos (11) para uso em outro programa, que poderá calcular a estrutura eletrônica para qualquer **k** que estejamos interessados.

A implementação do algoritmo da fig. 5.3 encontra um sério obstáculo. O principal problema é o ciclo de diagonalização (2)–(3)– ... –(6)–(2). Devemos diagonalizar todo o Hamiltoniano,com as sub–rotinas existentes nas bibliotecas FORTRAN, para obter os vetores desejados para o cálculo da densidade. Se estivermos trabalhando com 10 funções de base, para cada portador, o Hamiltoniano da eq. 5.31 terá dimensão 40x40. Mas, na maior parte dos problemas autoconsistentes em poços quânticos, apenas um ou dois estados estão ocupados. Isto

significa que, a cada diagonalização, 40 vetores de estados são calculados onde apenas dois seriam necessários. Ou seja, 95% do tempo da sub–rotina é gasto no cálculo de vetores que não são utilizados.

Nós resolvemos este problema usando um método de diagonalização pouco conhecido na literatura, mas muito eficiente, chamado Método de Iteração Inversa[2,3] (apêndice B). Com este método pode–se trabalhar, se necessário, apenas com os estados ocupados, uma vez que se conheça, aproximadamente, suas energias. Tais energias podem ser as energias, destes estados ocupados, no passo anterior da autoconsistência. O tempo necessário para a autoconsistência, usando 10 funções de base, foi de ≈2:30h e de ≈10min, para uma sub–rotina comum de diagonalização (EIGCH–IMSL[14]) e para a sub–rotina de iteração inversa, respectivamente.

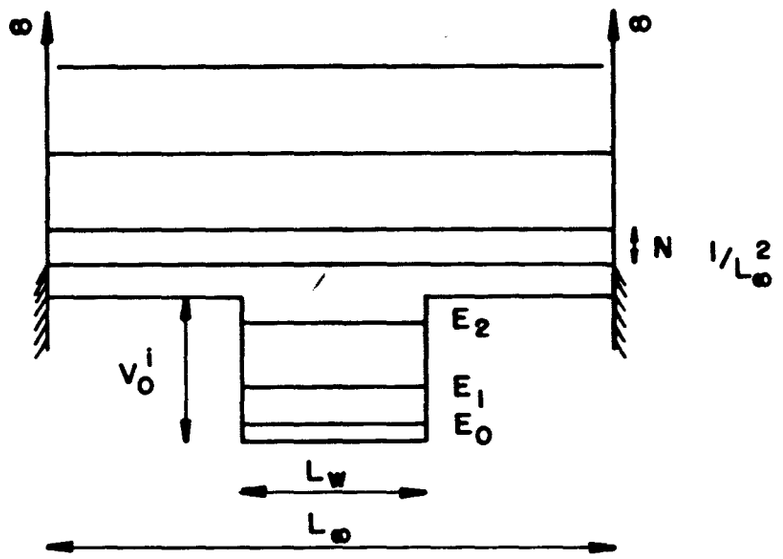

Fig. 5.1 : Potencial usado para o cálculo das funções de base. V_0^i é o potencial calculado do "band–offset"(apêndice A), onde i é o índice do portador.

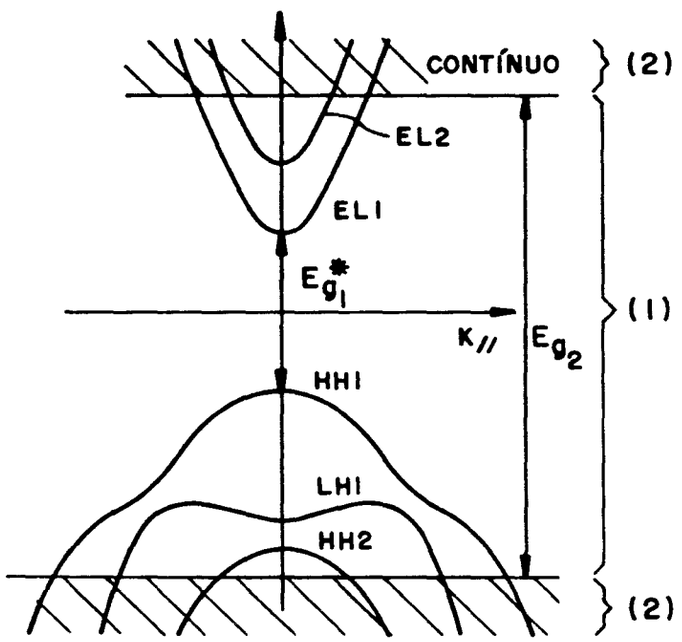

Fig. 5.2 : Espectro típico obtido para o Hamiltoniano da eq. 5.1. E_{g1}^* é o gap fundamental do poço, já incluído a correção devido ao potencial do poço (EL1–HH1). E_{g2} é o gap do material da barreira.

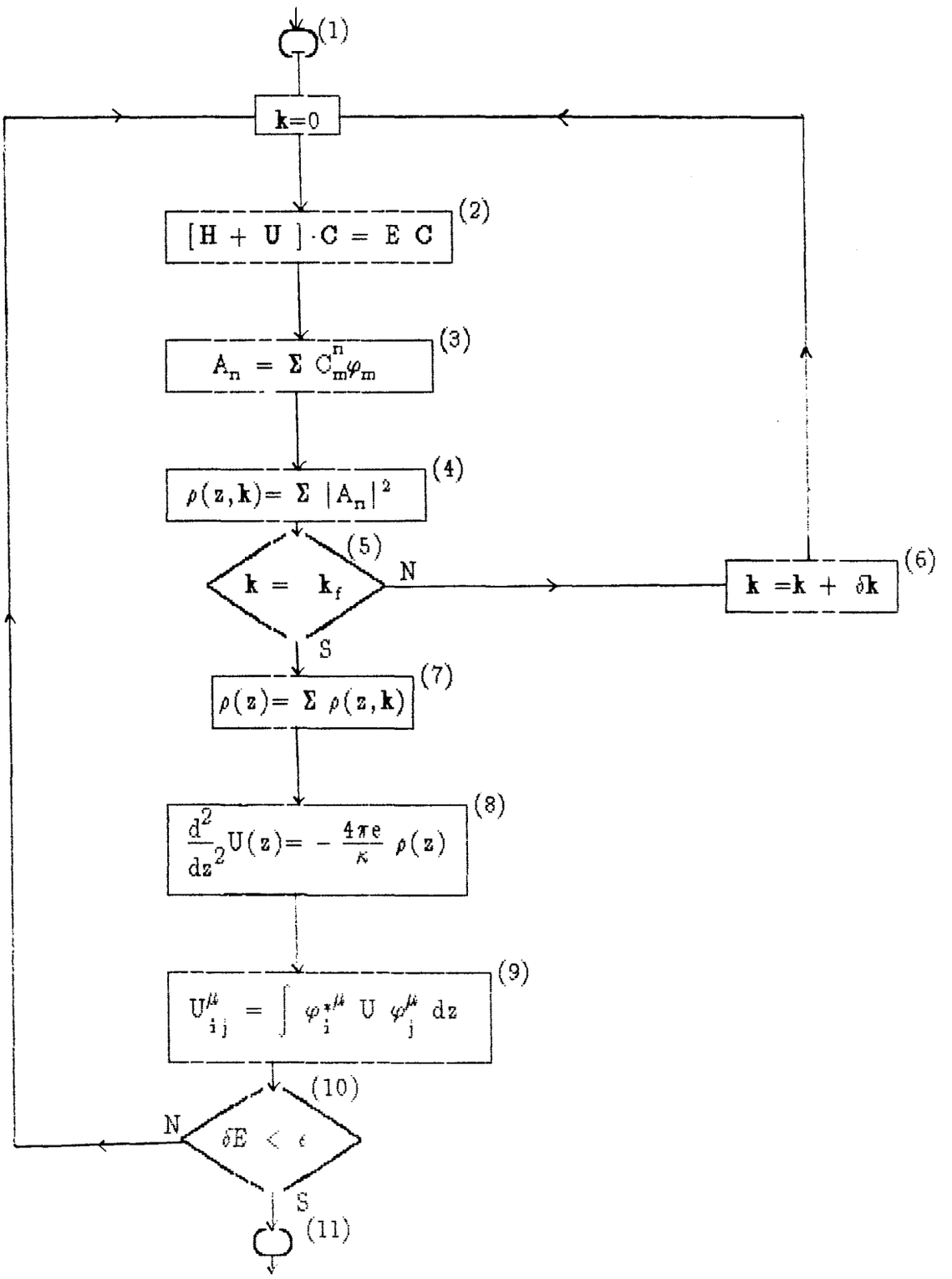

Fig. 5.3: Algoritmo para o cálculo do potencial autoconsistente. As funções de base devem ser calculadas antes deste processo. A saída (11) fornece dados para o cálculo da estrutura de bandas.

CAPÍTULO VI
RESULTADOS E CONCLUSÕES

VI.1 – Resultados e Discussões

Nesta seção analisaremos os resultados obtidos pelo método autoconsistente para poços quânticos dopados de GaAlAs–GaAs e InAlAs–InGaAs, em várias concentrações eletrônicas.

Na fig.6.1, mostramos um resultado típico obtido para as sub–bandas de energia dos elétrons. Os pontos no gráfico são obtidos pelo processo descrito na seção V.3. Para a discussão do efeito da densidade de carga na estrutura eletrônica de poços quânticos, nós optamos por variar o nível de Fermi e analisar os resultados para as várias densidades assim obtidas. Na fig. 6.1, por exemplo, escolheu–se um nível de Fermi localizado a 10 meV abaixo do contínuo, que está indicado pela linha tracejada (sem rótulo). Neste caso, obtemos uma densidade superficial de carga igual à 1.26×10^{12} cm^{-2}. Variando o nível de Fermi, pode–se encontrar densidades tão baixas quanto a apresentada na fig. 6.2, isto é, $N_s = 8 \times 10^{10}$ cm^{-2}.

Comparando as figs. 6.1 e 6.2, a primeira diferença importante é a diminuição da separação entre as bandas EL1 e EL2 com o aumento da concentração de elétrons no poço. Esta aproximação entre os níveis pode ser entendida se considerarmos o efeito do potencial autoconsistente perturbativamente. A energia dos níveis será dada, então, pela teoria de perturbação, até primeira ordem, por:

$$E_n = E_o + \langle A_n^e | V(z) | A_n^e \rangle + O(N_s^2), \qquad 6.1$$

onde A_n^e (z) é a função de onda, da sub–banda n, no poço quântico sem dopagem, E_o é a energia da partícula sem a pertubação, V(z) é o potencial autoconsistente, que assumimos já calculado.

Para que a banda EL1 aproxime–se da banda EL2, quando a densidade de carga aumenta, é necessário que a correção eletrostática $\langle A_1^e | V(z) | A_1^e \rangle$ para EL1

seja maior que a correção $\langle A_2^e|V(z)|A_2^e\rangle$ para a banda EL2. Isto é sempre verdade para poços quânticos com dopagem seletiva, como pode ser observado na fig. 6.3, onde mostramos a correção eletrostática para os dois primeiros níveis EL1 e EL2 em um poço de largura igual a 300 Å. A explicação para este efeito é simples: o potencial eletrostático atinge seu valor máximo na região central do poço, onde também ocorre o máximo da função de onda do estado fundamental. Nesta região a função de onda do segundo nível é zero de modo que, na integral $\langle A_2^e|V(z)|A_2^e\rangle$, a contribuição máxima do potencial ocorre na região onde a contribuição de A_2^e é mínima. Na integral $\langle A_1^e|V(z)|A_1^e\rangle$ ocorre o contrário, de forma que a correção eletrostática maior é na banda EL1. De modo geral, podemos afirmar que esta correção diminui a medida que consideramos bandas superiores. Na fig. 6.3 podemos ver que a correção eletrostática não varia linearmente com a densidade. Como o potencial eletrostático é linear com a densidade (equação de Poisson, Apêndice A), esta não–linearidade é devida aos termos de segunda ordem na perturbação, que não foram considerados na eq. 6.1.

Na fig. 6.4 mostramos o comportamento dos níveis eletrônicos com a densidade superficial de elétrons. A origem do comportamento não–linear é a mesma discutida na fig. 6.3. Vemos que (fig. 6.4), para uma dada densidade crítica, a segunda banda passa a ser ocupada. O conhecimento desta densidade crítica é importante devido a seus efeitos em várias propriedades físicas, em especial, na mobilidade eletrônica[1]. Notamos que, em razão da grande separação entre as bandas EL1 e EL2 ($\simeq$ 70 meV) para a densidade $N_s = 0$, é necessária uma grande densidade de elétrons para preencher todos os níveis entre as duas bandas. Portanto, com o aumento da largura do poço, e a consequente diminuição da separação entre bandas, deve–se esperar uma diminuição na densidade crítica. A dependência dos níveis eletrônicos com a densidade é mostrada na fig. 6.5, para um poço de largura igual a 300 Å, onde confirmamos a diminuição da densidade crítica.

Na fig. 6.6, mostramos a dependência dos níveis de buracos com a concentração eletrônica. Nesta figura estão apresentados somente o primeiro e segundo níveis do buraco pesado ('heavy–hole') HH1 e HH2, respectivamente, e o primeiro nível do buraco leve ('light–hole') LH1. Existem outros níveis imediatamente abaixo

destes, que não foram apresentados aqui, já que seus comportamentos são análogos aos dos três primeiros níveis.

Vemos na fig. 6.6 que a dopagem da banda de condução causa um deslocamento quase uniforme das bandas de valência. Desta forma, pode parecer que o efeito do potencial autoconsistente é desprezível na estrutura eletrônica da banda de valência. Mas não é este o caso. Na fig. 6.7 apresentamos a variação das massas dos três níveis, estudados na fig. 6.6, em função da concentração eletrônica. O comportamento das massas efetivas, com a concentração, pode ser entendido usando-se a eq. 6.1 e a definição de massa efetiva:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2}{\partial k^2}E(k) \ . \qquad 3.43$$

Tomando a derivada segunda da eq. 6.1, obtemos, então,

$$\frac{\partial^2}{\partial k^2}E^i_n(k) = \frac{\partial^2}{\partial k^2}E^i_{o,n}(k) + \frac{\partial^2}{\partial k^2}\langle A^i_n|V(z)|A^i_n\rangle \ , \qquad 6.2$$

onde i = EL, HH, LH, SO. O primeiro termo do lado direito é proporcional ao inverso da massa efetiva do portador i na subbanda n, quando o potencial autoconsistente é zero. No segundo termo assumimos uma dependência em **k** devida às funções envelope. Como o potencial eletrostático é linear com a concentração eletrônica, podemos fatorar esta dependência em N_s e escrever a eq. 6.2 de forma simplificada como:

$$\frac{1}{m^{*i}_n} = \frac{1}{m^{*i}_{n,o}} + \alpha^i_n N_s \ , \qquad 6.3$$

ou, invertendo,

$$m^{*i}_n = \frac{m^{*i}_{n,o}}{1 + m^{*i}_{n,o}\,\alpha^i_n N_s} \ , \qquad 6.4$$

onde α_n^i é a derivada segunda do valor médio do potencial autoconsistente nos estado $A_n^i(z)$, que dependem de **k**. Como o potencial eletrostático não depende do vetor de onda, a dependência de α_n^i em **k** deve vir das funções envelopes. Portanto, a constante α_n^i é uma medida direta desta dependência.

Para reproduzirmos o comportamento das massas com a concentração eletrônica da fig. 6.7, usando a eq. 6.4 (válida para baixas concentrações), a constante α_n^i para os buracos leves (LH) deve ser negativa e, para os buracos pesados (HH), positiva.

Na fig. 6.8 apresentamos o resultado do cálculo da dependência das massas dos buracos com a concentração eletrônica para um poço de InAlAs–InGaAs, com largura igual a 300 Å, na composição em que os parâmetros de rede são compatíveis. Podemos observar, nesta figura, a mesma relação obtida para os sinais da contantes α_n^i do poço de GaAlAs–GaAs (fig. 6.7).

Uma vez que a densidade de estados é diretamente proporcional às massas efetivas dos portadores, essa modificação nas massas deve ser considerada nos cálculos que envolvem a estrutura eletrônica da banda de valência.

Na fig. 6.9 apresentamos o resultado do cálculo da densidade conjunta de estados para um poço de GaAlAs–GaAs com largura de 300 Å, para densidades $N_s = 8x10^{10}$ cm^{-2} e $N_s = 1.3x10^{12}$ cm^{-2}. Podemos perceber um aumento na densidade de estados provocado pelo aumento das massas efetivas, e uma mudança na posição de alguns picos devida à mudança na estrutura eletrônica.

Na fig. 6.10 mostramos o resultado do cálculo da densidade de estados para um poço de InAlAs–InGaAs com largura igual a 300 Å. Observamos, nesta figura, o mesmo efeito da mudança de massa sobre a densidade de estados visto na fig. 6.9. Comparando as fig. 6.9 e 6.10 notamos a existência de um maior número de patamares na densidade de estados da fig. 6.10. Isto ocorre devido ao fato de que a profundidade do poço de InAlAs–InGaAs é maior que a do poço de GaAlAs–GaAs, e um poço mais profundo contém um número maior de estados eletrônicos.

Para um poço quântico realista, o nível de Fermi é dado pelo nível do dopante utilizado. Com o nível de Fermi fixo neste valor, podemos calcular a dependência da concentração eletrônica com a largura do poço (L_w) e com a largura

da região de separação (L_s). Para o silício em GaAlAs, este nível depende, de maneira não-trivial, da concentração de alumínio. Contudo, a origem de tais níveis não é bem compreendida.

Para concentrações de alumínio menores que 20% e temperaturas abaixo de 100 K, o cristal de GaAlAs dopado com Si exibe fotocondutividade persistente (PPC, 'Persistent Photoconductivity', ref 2), que é a existência de fotocondutividade após a interrupção da iluminação. Para que se possa entender a PPC é necessário imaginar a existência de dois níveis de energia eletricamente ativos. Lang, e colaboradores[3] propõem a existência de um nível profundo chamado DX, além de um nível raso originado pelo silício substitucional. Alguns modelos supõem que a energia de ativação destes dois níveis varia muito pouco com a concentração de alumínio x, mas à medida que x aumenta, a concentração de defeitos rasos diminui e a concentração de defeitos profundos torna-se dominante. Usaremos um modelo proposto por Chand, *et al.*[4] no qual o nivel raso e o nível DX coincidem, para concentrações de Al com $x \leq 0.22$, com energia de ionização $E_d = -10$ meV. Para valores de $x \geq 0.22$ o nível raso permanece com este valor, enquanto que o nível DX abaixa, atingindo um valor mínimo igual a $E_d = -160$ meV, para a energia de ionização, perto da concentração de transição de gap direto para indireto, x= 0.45[@], e crescendo novamente apartir daí. Usaremos portanto, a expressão:

$$E_d(x) = \begin{cases} 10.\ \text{meV}, & x \leq 0.22 \\ 707. - 146.\ x, & x \geq 0.22 \end{cases}$$

para o nível de impureza e restringiremos a concentrações menores que $x = 0.45$.

Na tabela VI.1 apresentamos os resultados do cálculo da densidade eletrônica para vários poços de GaAlAs, juntamente com os valores medidos experimentalmente. Devido às incertezas nos parâmetros destas amostras, podemos considerar os resultados em excelente concordância com os dados experimentais. Para as três primeiras amostras, a variação da largura do poço é da ordem de 2%, e cada uma delas possui tamanhos da região de separação diferentes. Podemos usar estas

amostras para comparar a variação da densidade eletrônica com este comprimento. Na fig. VI.11 vemos que o resultado do método autoconsistente prevê corretamente a variação da densidade eletrônica com a largura da região de separação (L_s). Vemos também que, para larguras superiores a 150 Å, a densidade no poço é praticamente constante, sendo muito pouco sensível ao comprimento L_s.

Tabela VI.1 – Valores para as densidades eletrônicas de um poço de GaAlAs–GaAs.

x	L_w (Å)	L_s (Å)	N_s(exp.) (10^{11}cm–2)	N_s(calc.) (10^{11}cm^{-2})
0.12	245	51	7.6	8.2
0.12	244	99	5.6	5.8
0.12	250	151	4.0	3.8
0.20	262	163	7.0	6.9
0.36	200	240	8.0	9.1

A espectroscopia de transições inter–subbandas é muito útil no estudo de gases de elétrons bidimensionais(5). Destes experimentos é possível conhecer–se as separações dos níveis de energia dos elétrons em poços quânticos dopados, assim como o espectro de excitações coletivas. Na tabela VI.1 encontram–se os valores obtidos para as diferenças de energia, $E_{ij} = E_i - E_j$, das transições do primeiro nível EL1 aos níveis excitados EL(j+1), (E_{01} corresponde a transição EL1 → EL2), para um poço de 204 Å. Estes valores são comparados com o resultado experimental da ref. (6), e com outros valores teóricos(7) obtidos por teoria de perturbação. Vemos nesta tabela que o resultado obtido em nosso programa está em boa concordância com o resultado experimental, e mais próximo deste do que o calculado pela ref. 7.

Tabela VI.2 – Valores para as transições intersub–banda de um poço de GaAlAs–GaAs com x=0.12 e largura igual a 204 Å.

	Exp.	Cal.	Ref. 7
E_{01}	21.7	20.6	23.7
E_{02}	63.7	63.5	69.8
E_{03}	106	105.	128.6

Podemos novamente utilizar as três primeiras amostras da tabela VI.1 para analizarmos a dependência destas energias de transições com a densidade eletrônica. Na fig. 6.12 mostramos o resultado do cálculo destas energias para varias concentrações de elétrons, e fazemos a comparação com as energias obtidas das refs. 6 e 7. Vemos que, mesmo se tratando de amostras diferentes, a concordância entre os resultados do método autoconsistente e os experimentais é muito boa.

VI.2 – Conclusões

A análise dos resultados obtidos pelo método, usando–se as aproximações simples de teoria de perturbação (eqs. 6.1 e 6.4), mostra que o programa desenvolvido neste trabalho não possui nenhuma inconsistência interna, para baixas densidades. Para densidades eletrônicas altas, a comparação com os resultados experimentais mostrou–se muito boa, e tomamos esta comparação como garantia neste limite. Tais comparações fazem–se nescessárias uma vez que, devido ao tamanho do código do programa, os erros acidentais tornam–se muito prováveis.

Os limites de aplicação do programa desenvolvido são totalmente dependentes da máquina disponível. Para o VAX 11/780, do IFQSC, podemos trabalhar com um

limite máximo de 20 funções de base por portador, para o cálculo de propriedades físicas que não envolvam o conhecimento de toda a estrutura eletrônica. Em cálculos de absorção ótica e luminescência, por exemplo, o número máximo de funções de base é 12. Isto deve-se ao fato de que, nestes cálculos, devemos salvar o vetor de base $C^{j}_{\mu,n}(\mathbf{k})$ para cada ponto $\mathbf{k}$ calculado na banda. Junto com os vetores necessários para o cálculo da estrutura eletrônica, atinge-se o limite de memória do VAX.

O número de bases tem relação direta com a largura do poço finito e infinito usada para o cálculo desta base (fig. 5.9). Quanto mais largo o poço finito, mais largo o poço infinito e menor a separação energética ($\propto 1/L^2_{\infty}$) entre os autovalores das funções de base no contínuo. Isto faz com que o espectro das funções de base privilegie as regiões de menor energia do espectro contínuo em detrimento das regiões de maior energia (uma escala para esta análise pode ser a profundidade do poço $\approx$ 300 meV). Se isto acontece, um número maior de funções deve ser escolhido para preencher uma região maior do espectro contínuo.

Dentro dos limites descritos acima, consideramos que o programa funciona de maneira segura e que seus resultados podem ser utilizados para se determinar propriedades físicas do sistema estudado neste trabalho.

Neste trabalho comparamos os resultados de nosso método com resultados experimentais para o GaAlAs com dopagem n apenas. Outros materiais podem ser estudados sem nenhuma modificação no método. A adaptação do programa para o cálculo de poços quânticos com dopagem p é direta e poderá ser concluída em breve.

Trabalhos com esta estrutura eletrônica estão sendo desenvolvidos para estudar efeitos de deformação e tensão em poços dopados. Cálculos de absorção ótica e luminiscência também estão em andamento.

Modificações menores podem ser feitas no código construído para se estudar outras estruturas como poços quânticos com dopagem lateral ('side doped quantum well'), e/ou efeito de campos elétricos fracos nestas estruturas.

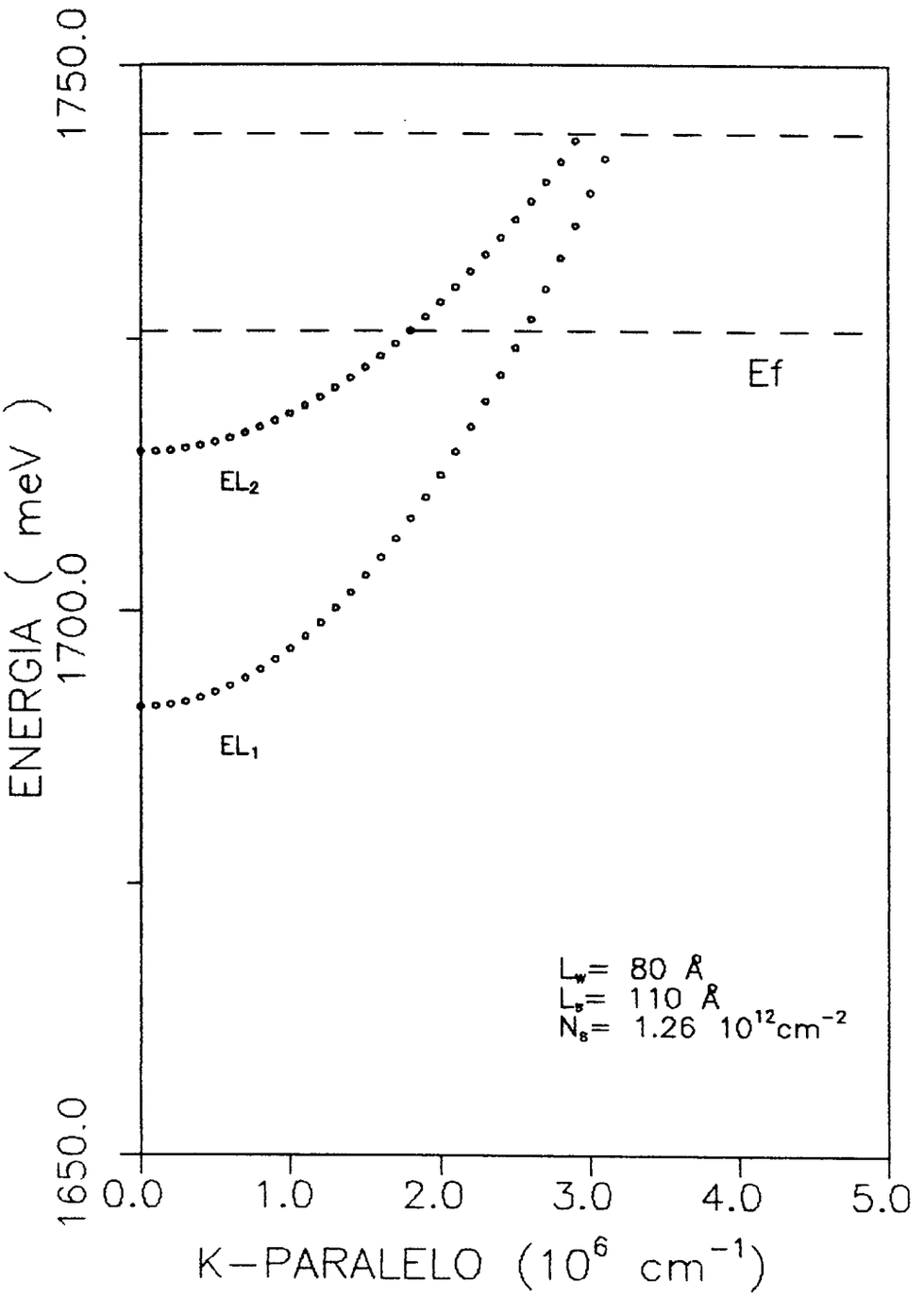

Fig. 6.1 : Sub-banda de energia para um poço quântico de $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$-GaAs com largura igual a 80 Å. O início do contínuo de energia é marcado pela linha tracejada, sem rótulo. Para a concentração indicada temos duas sub-bandas ocupadas.

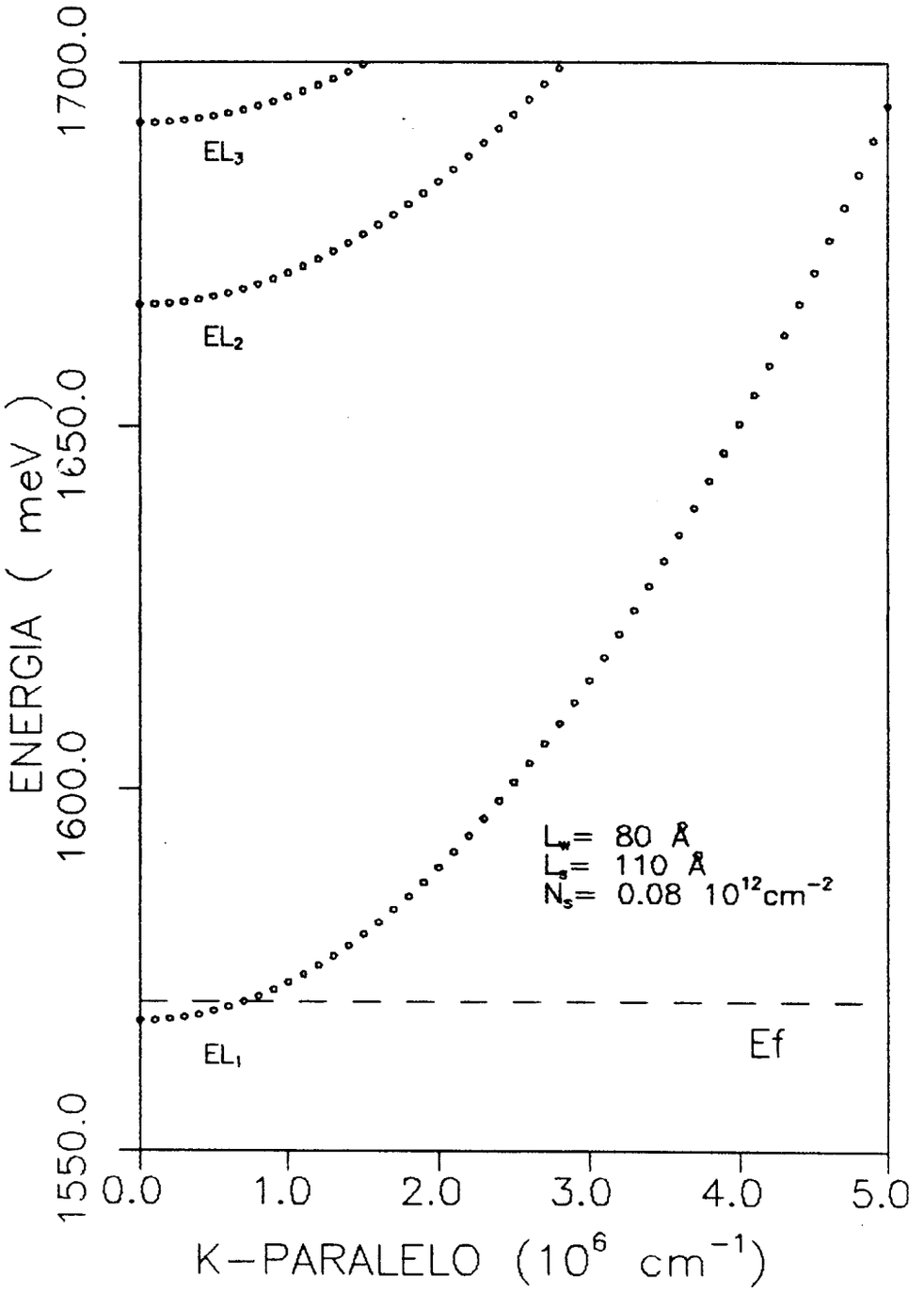

Fig. 6.2 : O mesmo que a fig. 6.1, com uma concentração menor. Para a concentração indicada existe apenas uma sub-banda ocupada.

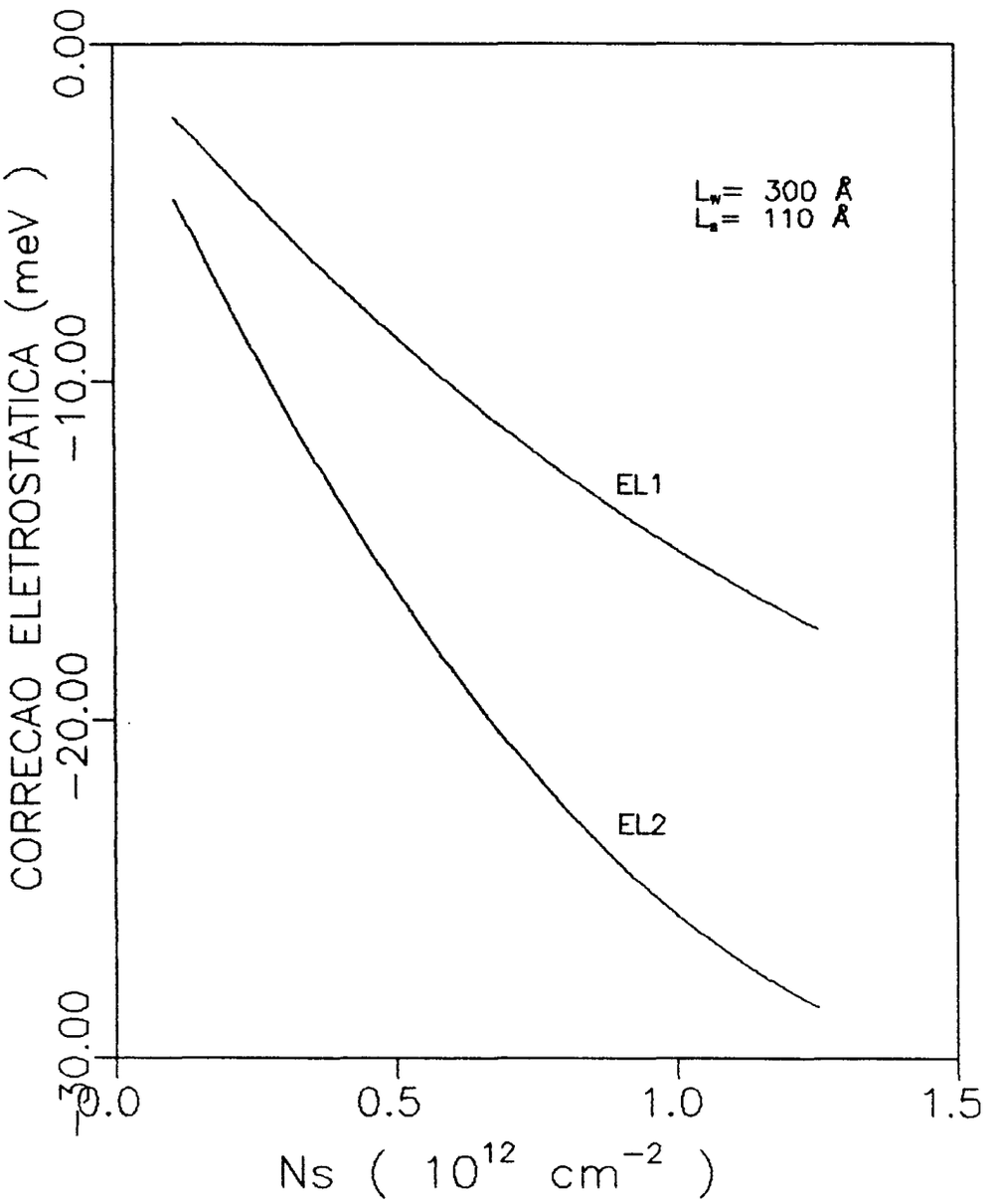

Fig. 6.3 : Correção eletrostática adicionada às sub–bandas de um poço quântico de $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$–GaAs com largura igual a 300 Å. Para o cálculo desta correção o zero de energia foi tomado na energia do fundo do poço (igual ao gap do material do poço).

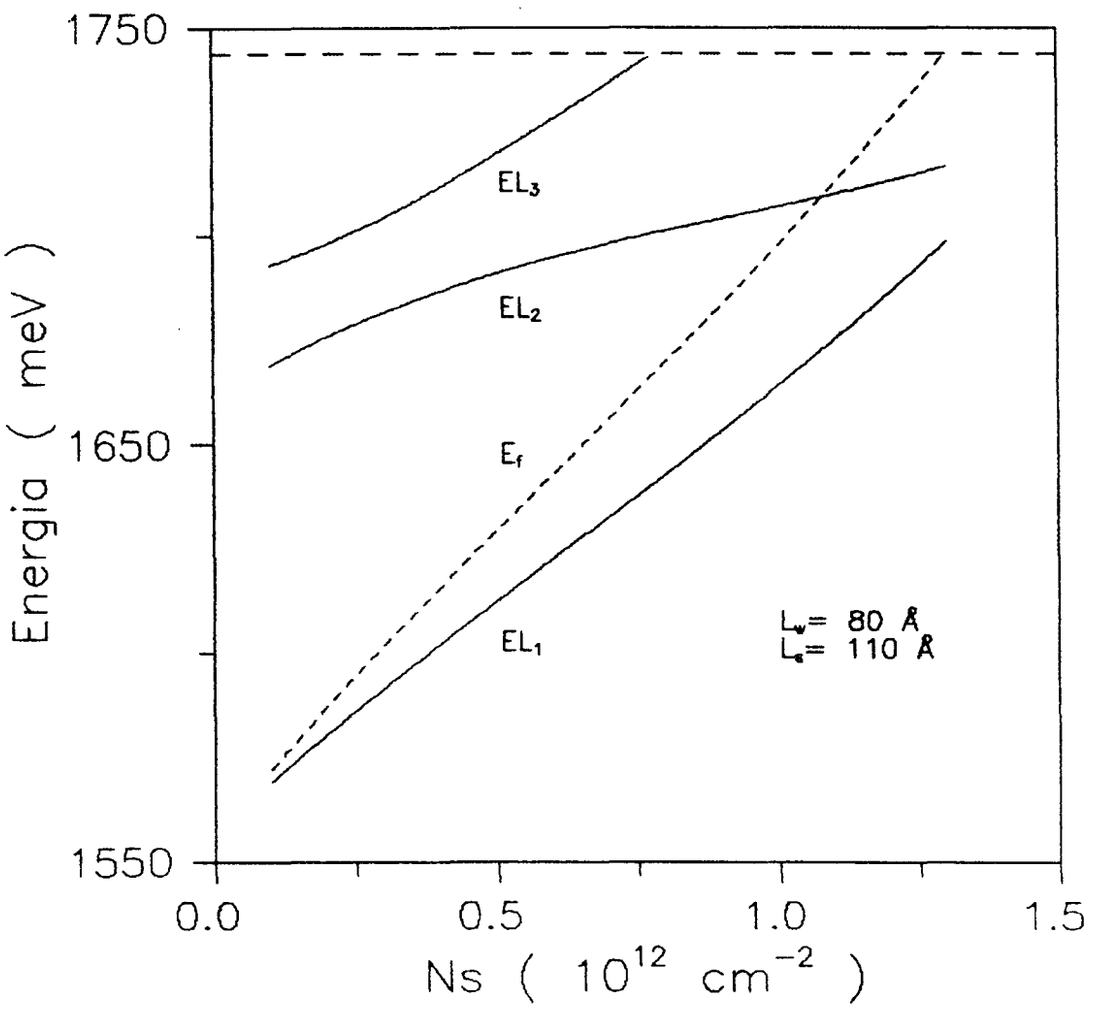

Fig. 6.4 : Variação das energias dos estados ligados, em k=0, e do nível de Fermi com a concentração eletrônica em um poço de $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ com largura igual a 80 Å. O início do contínuo de energia é indicado pela linha tracejada.

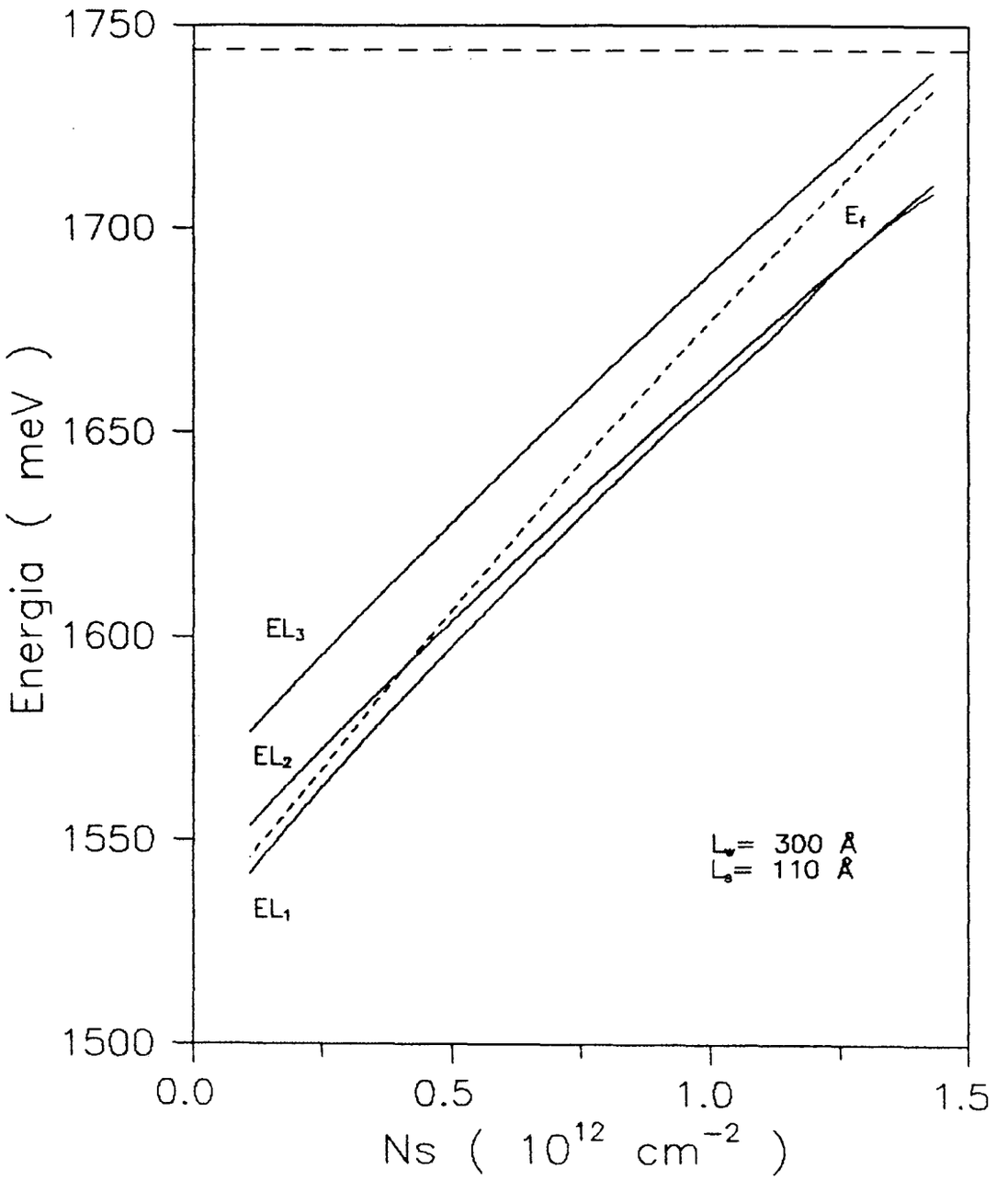

Fig. 6.5 : O mesmo que a fig. 6.4, para um poço com $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ de largura igual a 300 Å.

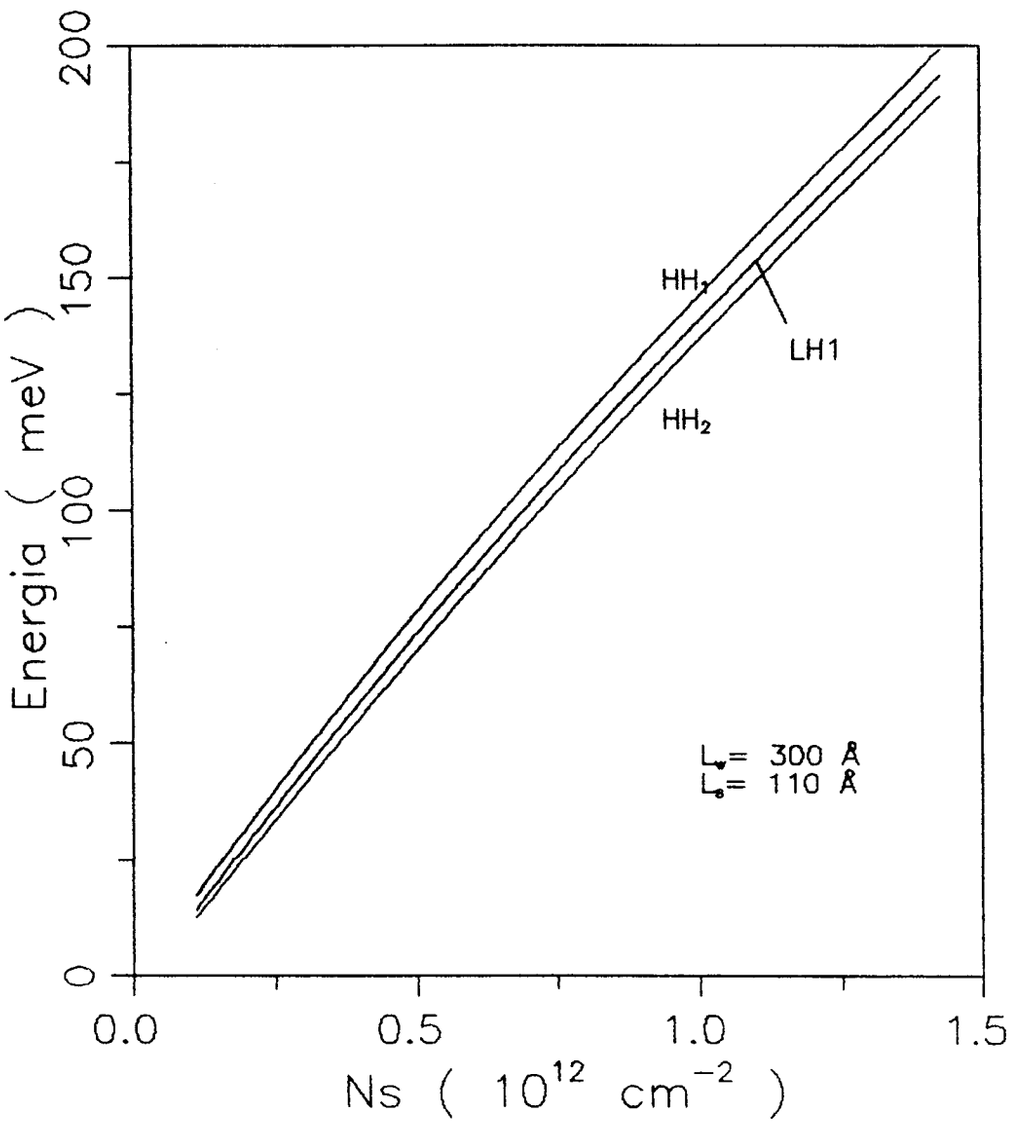

Fig. 6.6 : Variação das energias em **k**=0, para as sub–bandas de valência em um poço de $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ com largura igual a 300 Å. Somente as três primeiras sub–bandas são apresentadas.

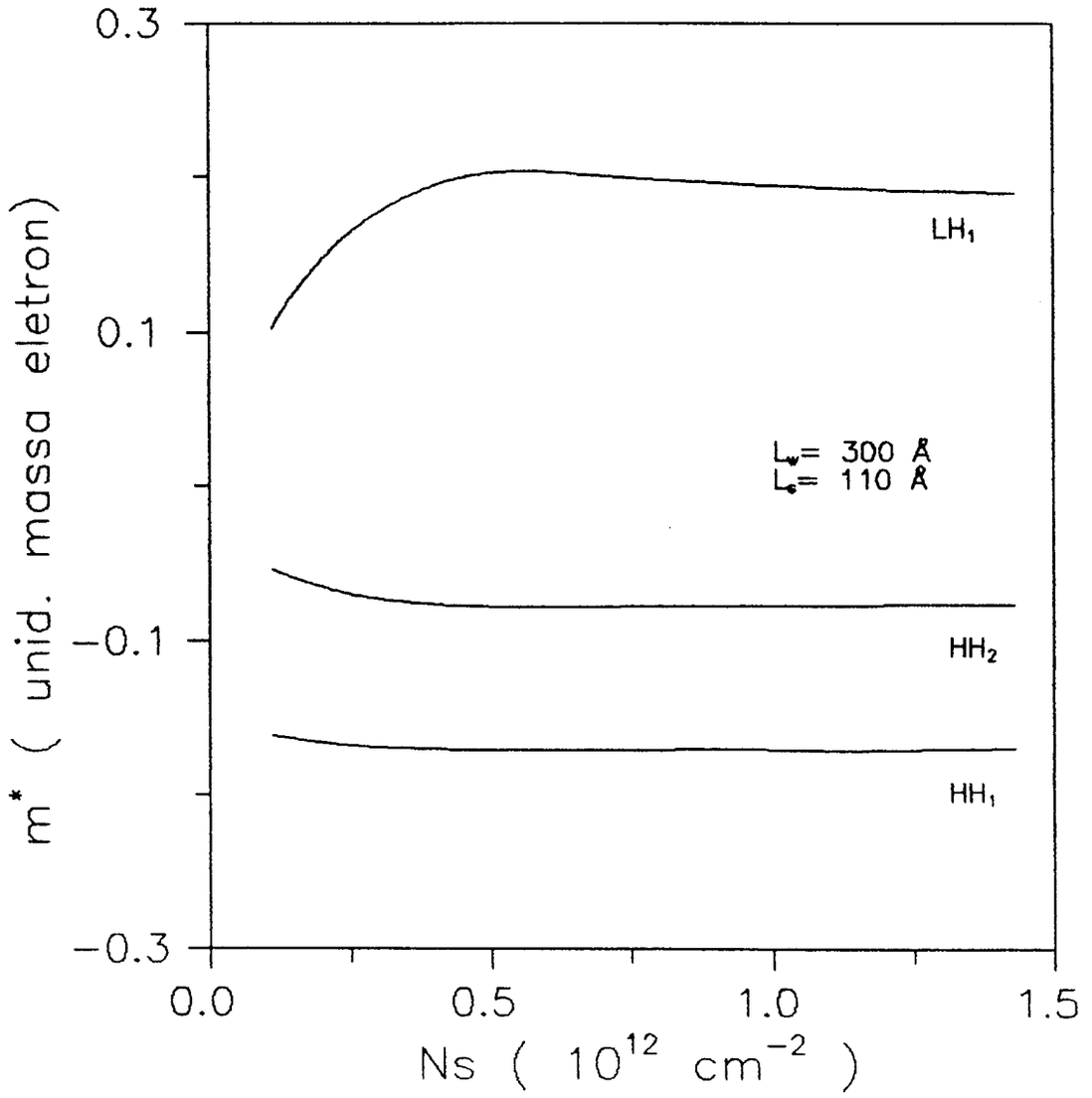

Fig. 6.7 : Dependência com a concentração eletrônica das massas efetiva das três primeiras sub–bandas de valência, em um poço de $Ga_{0.3}Al_{0.7}As$ com largura igual a 300 Å. As massas são dadas em unidades da massa do elétron.

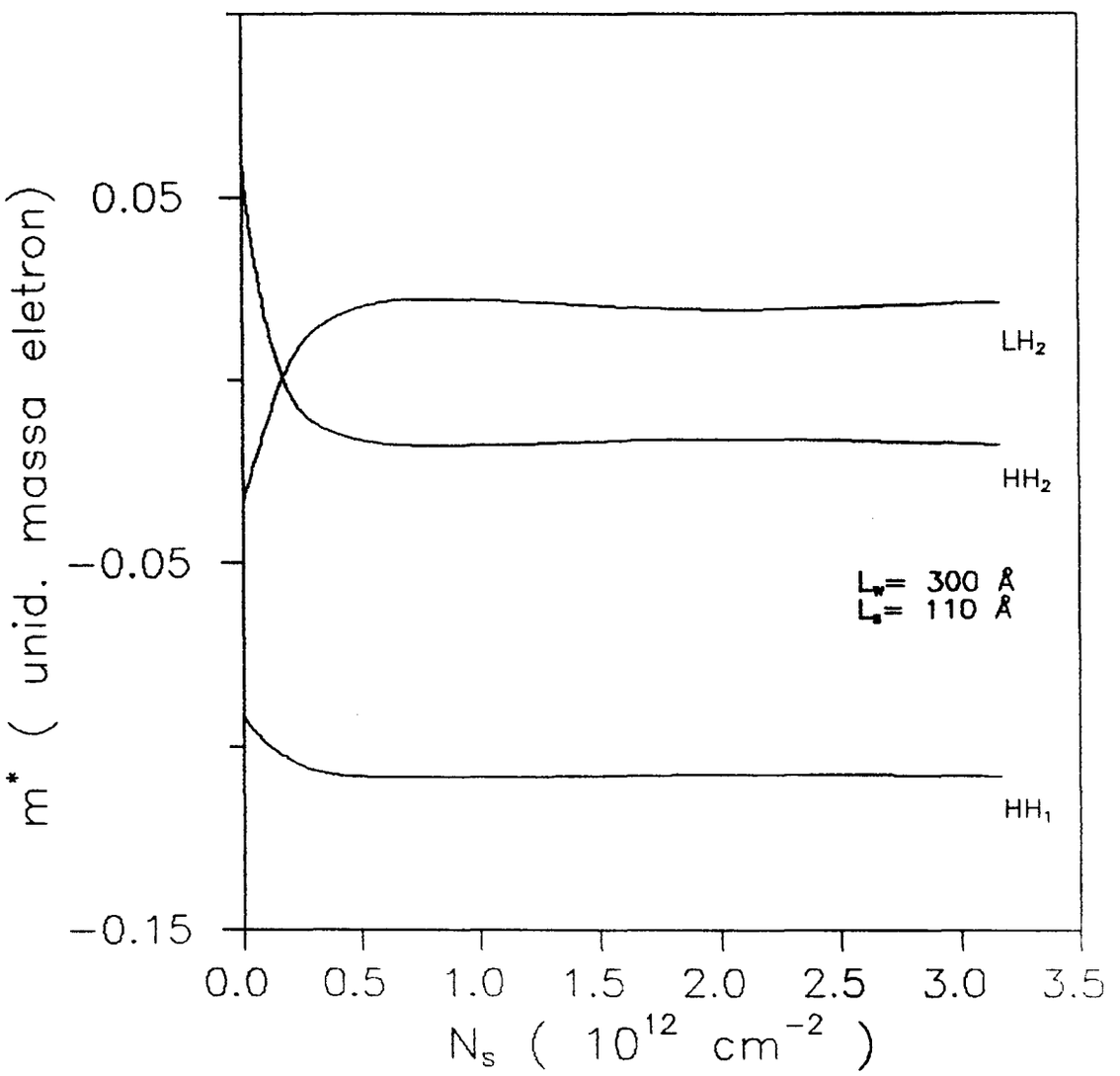

Fig. 6.8 : O mesmo que a fig. 6.7, **para um** poço quântico de $Al_{0.48}In_{0.52}As-Ga_{0.47}In_{0.53}As$ de largura **igual** a 300 Å.

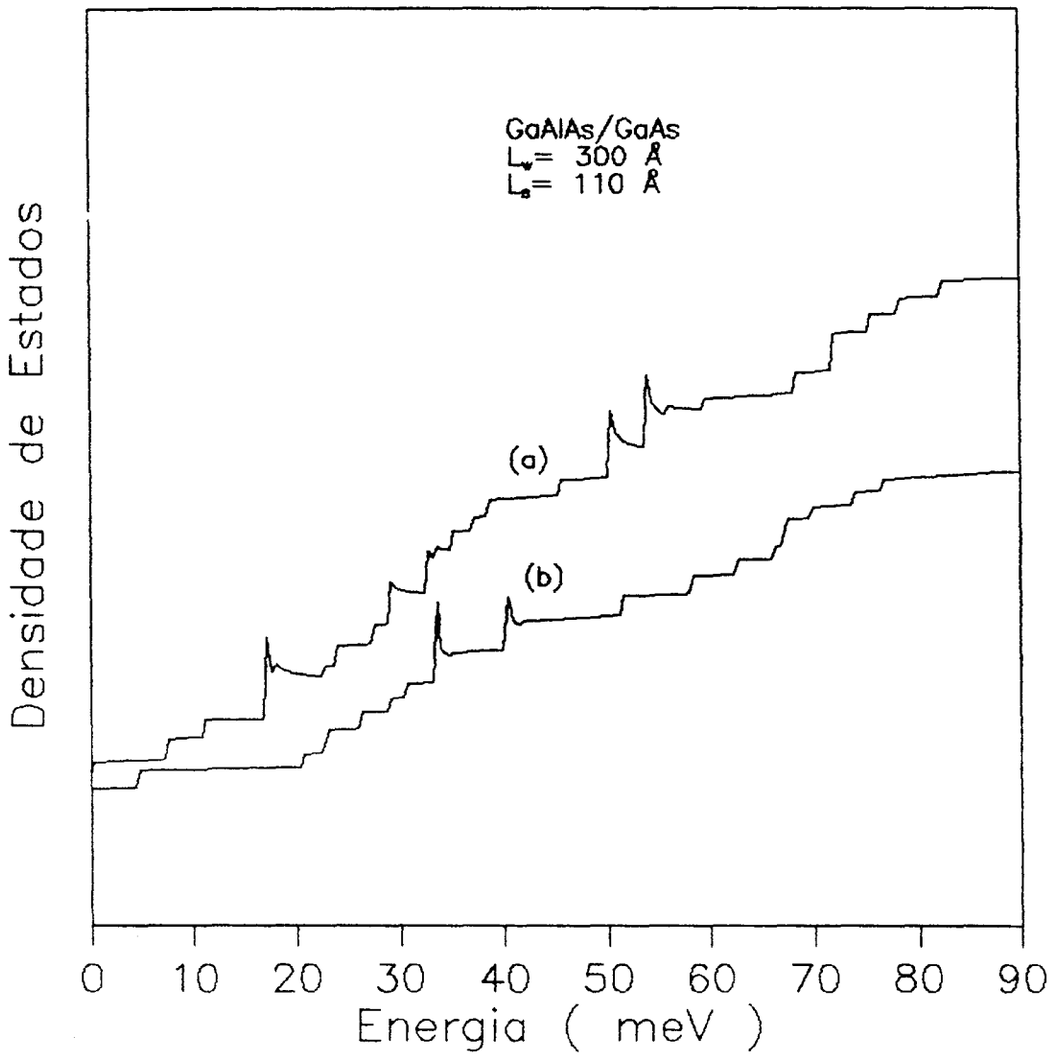

Fig. 6.9: Densidade de estados para um poço de GaAlAs–GaAs, com largura igual a 300 Å.

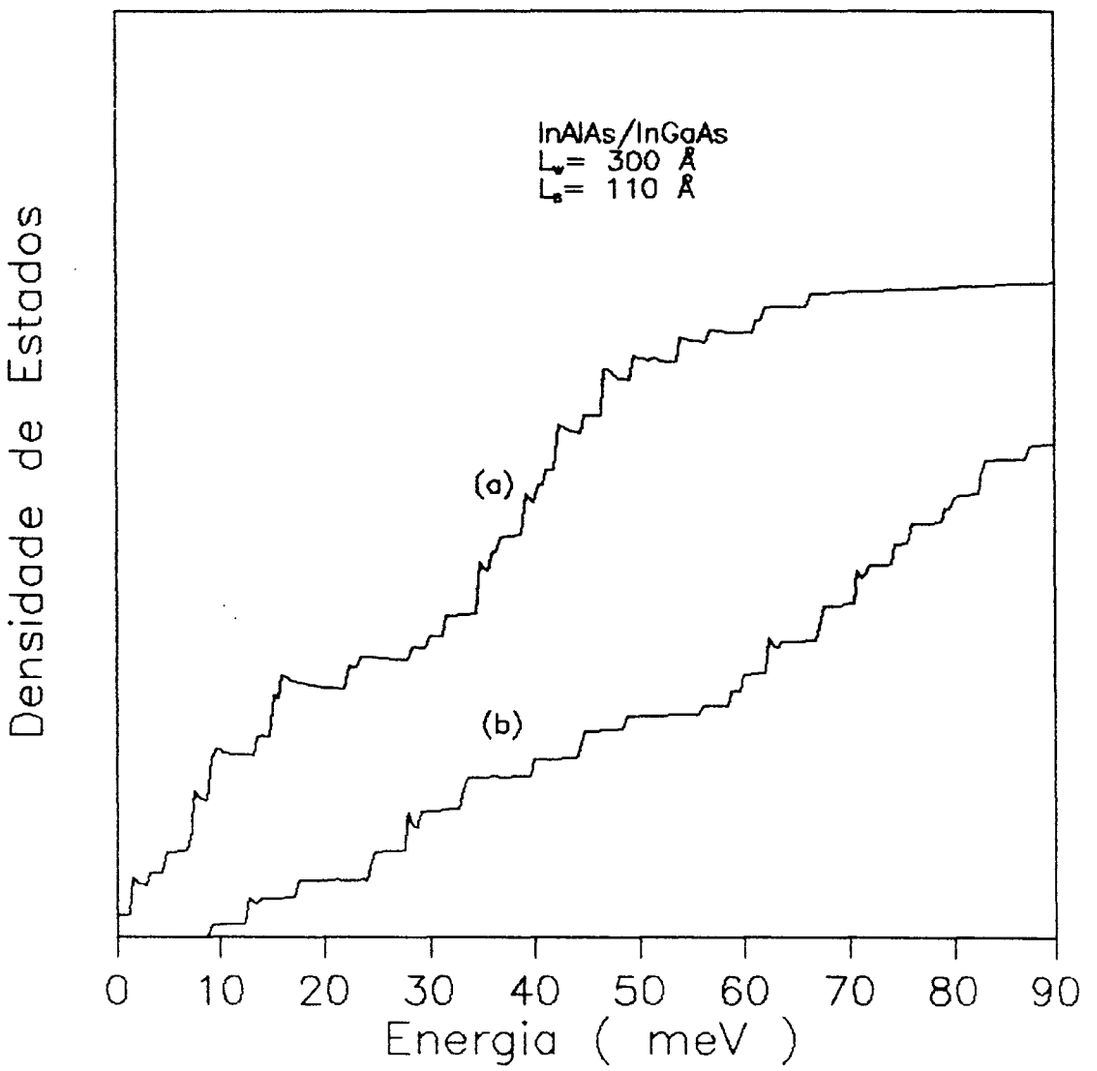

Fig. 6.10: O mesmo da fig. 6.9, porém para um poço de InAlAs–InGaAs.

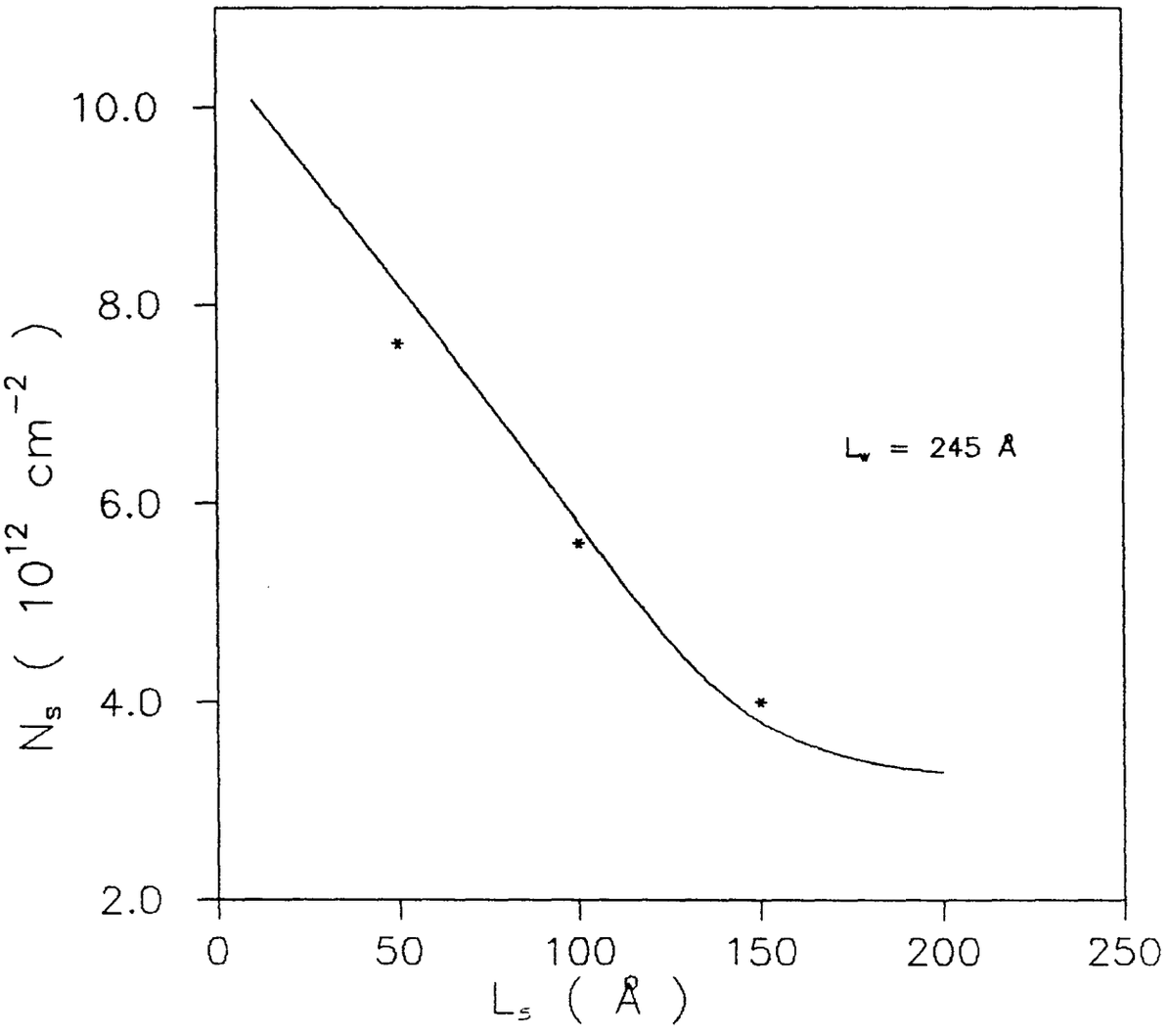

Fig. 6.11: Dependência da concentração eletrônica (N_s) com a largura da região de separação (L_s), para um poço de GaAlAs–GaAs, com largura L_w = 245 Å e concentração de alumínio x = 0.12.

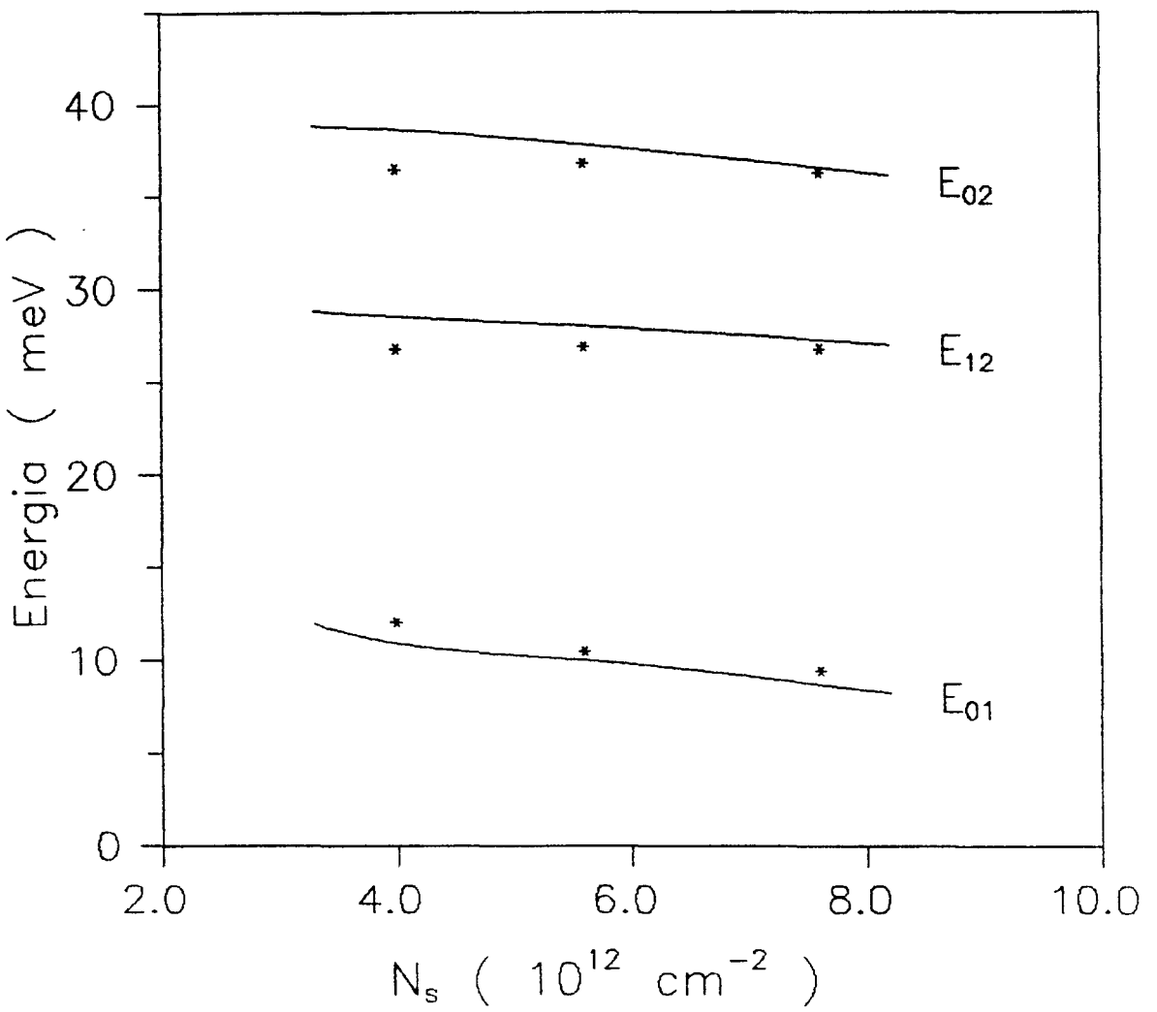

Fig. 6.12: Dependência das energias de transição intersub–banda E_{ij} com a concentração eletrônica, para um poço com largura L_w = 245 Å e concentração x=0.12.

APÊNDICE A – POTENCIAL CONFINANTE E O POTENCIAL ELETROSTÁTICO

O potencial apresentado na figura 1.1b pode ser escrito como:

$$V(z) = V_p(z) + U(z) \qquad \text{A.1}$$

onde $V_p(z)$ é o potencial devido a descontinuidade das bandas, $U(z)$ é o potencial eletrostático criado pelos elétrons ou buracos confinados na região do poço e os doadores ou aceitadores na região da barreira.

O potencial $V_p(z)$ representa o próprio sistema confinante poço–barreira. Para a banda de condução este pode ser escrito como,

$$V_c(z) = E_g^p\ \theta(L_w/2 - |z|) + E_g^b\ \theta(L_w/2 - |z|) + \delta E_v(z)\ , \qquad \text{A.2}$$

onde E_g^p e E_g^b são os 'gaps' dos materiais do poço e da barreira, respectivamente, $\theta(z) = 0$ se $z<0$ e $\theta(z) = 1$ se $z>0$, e os comprimentos e larguras estão definidos na fig. 1.1b. Definimos $\delta E_v(z)$ pela relação,

$$\delta E_v(z) = f\ (E_g^b - E_g^p)\ \theta(|z| - L_w/2\ )\ , \qquad \text{A.3}$$

onde f é a fração da diferença dos 'gaps' que dá origem ao potencial dos buracos, e seu valor deve ser obtido experimentalmente. Para a interface GaAlAs/GaAs o valor usado atualmente na literatura é de 40%. Para a interface InAlAs/InGaAs, na composição onde os parâmetros de rede são compatíveis, seu valor é igual a 15%.

O potencial $U(z)$ é obtido da solução da equação de Poisson (unidades C.G.S.):

$$\frac{d^2}{dz^2}U(z) = -\frac{4\pi q}{\kappa}\ \rho(z)\ , \qquad \text{A.4}$$

onde κ é a constante dielétrica na região considerada, q (> 0) é a carga do elétron, e a densidade de carga $\rho(z)$ é dada por,

$$\rho(z) = q \sum_{ocup} |\Psi(z)|^2) - q\ L_d N_d\ \theta(|z| - L_{ws}) \cdot \theta(L_{wd} - |z|), \qquad a.5$$

onde $L_{ws} = L_w/2 + L_s$ e $L_{wd} = L_{ws} + L_d$, e N_d é a concentração de dopantes ($1/cm^{-3}$) na barreira. O primeiro termo da soma representa a densidade de cargas devido aos elétrons ou buracos confinados, o segundo termo é devido a densidade de carga dos doadores ou aceitadores ionizados.

A equação acima, junto com a condição de neutralidade de carga:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(z)\ dz = 0\ , \qquad A.6$$

determina o potencial eletrostático U(z).

Assumiremos que, qualquer que seja a função de onda, podemos escrever:

$$\Psi(|z| = \frac{L_w}{2} + L_s + L_d) = 0\ . \qquad A.7$$

Isto se justifica uma vez que a largura $L_s + L_d$ é maior que 100 Å na maioria das situações de interesse. Como a função de onda decai exponencialmente nesta região, tal aproximação é justificada.

Passemos agora às condições de contorno do potencial eletrostático. Do parágrafo anterior sabemos que a densidade de carga eletrônica, dada por $|\Psi(z)|^2$, deverá concentrar-se na região do poço. Temos nesta região, portanto, um 'plano' de cargas negativas. Nas regiões, onde os doadores estão ionizados, tem-se uma densidade uniforme de cargas positivas. Pode-se imaginar que estas regiões são planos de carga positiva ou negativa. Temos, portanto, dois planos de carga positiva, correspondendo a cada uma das regiões dopadas, envolvendo um plano de cargas negativas.

Assumiremos que $U(x)=0$, para $|z| \geq \frac{L_w}{2} + L_s + L_d$, o que é permitido devido a neutralidade de cargas (eq. A.6). Tomando uma superfície Gaussiana em torno da região $-L_{wd} < z < L_{wd}$,que envolve todas as cargas presentes, e considerando a carga interna à superfície, obtemos para o campo elétrico :

$$E(z = L_{wd}) = 0 \ . \qquad \text{A.8}$$

Desta equação tiramos a condição para a derivada em $z_o = L_{wd}$:

$$\left.\frac{dU}{dz}\right|_{z=z_o} = -q\ E = 0 \ . \qquad \text{A.9}$$

Procedendo de maneira análoga para a para a região oposta, obtemos:

$$\left.\frac{dU}{dz}\right|_{z=-z_o} = 0 \ . \qquad \text{A.10}$$

Devido a diferença entre as constantes dielétricas do poço e da barreira, teremos que impor em qualquer dos casos a condição de continuidade:

$$\kappa_p \left.\frac{dU}{dz}\right|_{z=z_w-\epsilon} = \kappa_b \left.\frac{dU}{dz}\right|_{z=z_w+\epsilon} , \qquad \text{A.11}$$

onde κ_p, κ_b são as constantes dielétricas do poço e da barreira, respectivamente, e $z_w = \frac{L_w}{2}$ é a coordenada da interface poço–barreira. Uma condição análoga deve ser imposta na outra interface (em $z = -z_w$).

APÊNDICE B – MÉTODO DA ITERAÇÃO INVERSA

O método da iteração inversa permite a obtenção de alguns autovalores e autovetors da equação secular,

$$H \cdot C_\mu = e_\mu \, C_\mu \, , \qquad \text{B.1}$$

onde **H** é uma matriz nxn (real ou complexa), C_μ é um vetor de dimensão n, e μ é o índice da solução. Para isto é necessário uma aproximação inicial do autovalor e_μ e do autovetor.

Sejam e e **A** tais aproximações. Sabe–se que a função inicial pode ser escrita como a combinação linear

$$\mathbf{A} = \sum_\nu a_\nu \, C_\nu \, . \qquad \text{B.2}$$

Podemos, então, gerar uma série de vetores com o seguinte procedimento: calcula–se um vetor intermediário B_0 como

$$B_0 = (H - e)^{-1} \, \mathbf{A} \, . \qquad \text{B.3}$$

Substituindo a eq. B.2 em B.3, escrevemos o segundo vetor da série como

$$\mathbf{A}_1 = B_0 / \, |B_0| = \frac{1}{|B_0|} \sum \frac{a_\nu}{(e_\nu - e)} \, C_\nu \, . \qquad \text{B.4}$$

Repetindo este processo obtemos a série de vetores **A**, $\mathbf{A}_1$, ..., $\mathbf{A}_n$, na qual o último vetor calculado $\mathbf{A}_n$ tenderá ao autovetor C_μ, cujo autovalor e_μ for mais próximo da aproximação inicial da energia e. Isto pode ser visto da expressão para $\mathbf{A}_n$:

$$\mathbf{A}_n = \frac{1}{|B_n|} \sum \frac{a_\nu}{(e_\nu - e)^n} \, C_\nu \qquad \text{B.5}$$

onde b_n é a constante de normalização. É fácil ver que o maior termo da série será aquele que tiver a menor diferença $(e_\mu - e)$.

A eq. B.3 pode ser resolvida por qualquer processo numérico de solução de sistemas de equações lineares, já que pode ser escrita como um sistema de equações não homogêneo:

$$(\mathbf{H} - e)\cdot\mathbf{B}_n = \mathbf{A}_{n-1} \ , \qquad \text{B.6}$$

onde $\mathbf{A}_{n-1}$ é conhecido, e $\mathbf{B}_n$ é o vetor solução.

Uma aproximação melhor do autovalor e_μ pode ser obtida do valor médio de H no estado $\mathbf{A}_n$,

$$e_\mu = \mathbf{A}_n^\dagger\cdot\mathbf{H}\cdot\mathbf{A}_n \qquad \text{B.7}$$

Bibliografia

Capítulo I

(1) G. Bastard, 'Wave Mechanics Applied to Semiconductors Heterostructures'.

(2) T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn., **54**, (1985), 1528.

(3) U. Ekemberg, Superllat. and Microstruct., **5**, (1985), 351.

(4) A. C. Gossard and A. Pinczuk, 'Synthetic Modulated Structures' L. L. Chang and B. C. Giessen, Ed. New York, Academic Press, 1985.

Capítulo II

(1) – N. W. Ashcroft and N. D. Mermim, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, New–York) 1976.

(2) – C. Kittel, *Quantum Theory of Solids* (Wiley, New York) 1963.

(3) – J. M. Zimman, *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge University Press).

(4) – Bouckert, Smoluchosky and Wigner, Phys. Rev. **50**, 58 (1936).

(5) – J. P. Elliot, P. G. Dawber, *Symetry in Physics* (Oxford University Press, New–York) 1986.

(6) – G. Dresselhauss, Phys. Rev. **100**, 580 (1955).

(7) – L. I. Schiff, *Quantum Mechanics* (Mc Graw–Hill, New–York) 1955.

Capítulo III

(1) E. O. Kane, Willardson, R. K. and Beer, A. C. Editors, Academic Press, NY (1966), Vol. 1, p. 75.

(2) G. Dresselhaus, A. F. Kip and C. Kittel, Phys. Rev., **98**(2), 368 (1955).

(3) P. O. Lowdin, J. Chem. Phys., **19** (11), 1396 (1951).

(4) E. Feenberg, Phys. Rev., **74** (2), 206, (1948).

(5) A. M. Cohen, Tese de Doutorado, IFQSC, USP, Dep. Física e Ciência dos Materiais, 1990.

(6) F. J. Ohkawa and Y. Uemura, J. Phys. Soc. Japan, **37**, 1325 (1974).

(7) M. Altarelli, U. Ekenberg and A. Fasolino, Phys. Rev. B, **32**, 5138 (1985).

(8) D. A. Broido and L. J. Sham, Phys. Rev. B, **32**, 439 (1985).

(9) R. Eppenga, M. F. H. Schuurmans and S. Colack, Phys. Rev. B, **36**, 1554 (1987).

(10) M. Cardona, N. E. Christensen and G. Fasol, Phys. Rev. B, **38**, 1806 (1988).

(11) Ref. 6, Cap. II.

(12) M. Cardona, N. E. Christensen and G. Fasol, Phys. Rev. Lett., **56**, 2831 (1986).

(13) A. M. Cohen and G. E. Marques, Phys. Rev. B, **41**, in press.

(14) S. R. White, G. E. Marques, L. J. Sham, J. Vac. Sci. Technol. **21**(2), 544, (1982).

(15) H. C. Casey, Jr. and M. B. Panish, *Heterostructures Lasers*, edited by Y. H. Pao and P. Kelly (Academic Press, New York, 1978).

(16) P. Lawetz, Phys. Rev. B, **4**, 3460 (1971).

(17) R. L. Aggarwal, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 9, ed. by R. K. Williardson and A. C. Beer (Academic Press, N. Y. 1972), pg 151.

Capítulo IV

(1) G. H. Wannier, Phys. Rev., **52**, 191 (1937).

(2) J. C. Slater, Phys. Rev., **76**, 1592 (1949).

(3) E. N. Adams II, Phys. Rev., **85**, 41 (1952).

(4) J. M. Luttinger and W. Kohn, Phys. Rev., **97**, 869 (1955).

(5) D. J. BenDaniel and C. B. Duke, Phys. Rev., **152**, 683 (1966).

(6) G. Bastard, Phys. Rev. B, **24**, 5693 (1981).

(7) J. M. Luttinger, Phys. Rev., **102**, 1030 (1956).

(8) Ref. 2 Cap. III.

(9) N. Poetz and D. K. Ferry, Superlattices and Microst., **3**, 57 (1987).

(10) O. Von Roos, Phys. Rev. B, **27**, 7547 (1983).

(11) S. R. Aladim, G. E. Marques and S. S. Mizhahi, IV Brasilian School of Semiconductor Physics, Belo Horizonte, MG, 1989.

(12) H. Weyl, *Group Theory Applied to Quantum Mechanics.*

Capítulo V

(1) J. H. Wilkinson, *The Algebric Eigenvalue Problem,* (Oxford, Oxford, 1965).

(2) IMSL, Biblioteca Fortran do VAX 11/780, IFQSC–USP.

Capítulo VI

(1) Ref. 1, Cap. I.

(2) H. L. Stormer, A. C. Gossard, W. Wiegmam and K. Baldiwn, Appl. Phys. Lett., **39**, 912, (1981).

(3) D. V. Lang, R. A. Logan, M. Jares, Phys. Rev. B. **19**, 1015 (1979).

(4) N. Chand, T. Henderson, J. Klem, W. Ted Masselink, R. Fisher, Y. C. Chang, H. Morkoc, Phys. Rev. B, **30**, 4481 (1984).

(5) Gunter Harbeke, Physica Scripta **T29**, 135, (1989).

(6) A. Pinczuk, J. M. Worlock, Surf. Sci., **113**, 69 (1982).

(7) G. Fishman, Phys. Rev. B, **27**, 7611 (1983).