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

ESPALHAMENTO RAMAN ELE-
TRÔNICO VIA FLUTUAÇÕES
DE DENSIDADE DE SPIN EM
SUPER-REDES δ -Si:GaAs

VIRGÍLIO DE CARVALHO DOS ANJOS

*Dissertação apresentada ao Instituto de Física
e Química de São Carlos, USP, para obtenção
do Título de Mestre em Ciências - Física
Básica*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Lidério Citrângulo Ioriatti Junior*

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

SÃO CARLOS

1993

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369

MEMBRO DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE VIRGILIO DE CARVALHO DE
APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM
29/10/1993

CEP 13569-970 - São Carlos - SP

Brasil

COMISSÃO JULGADORA:

L. Ioriatti

Prof. Dr. Lidério Citranquino Ioriatti Junior

M. Degani

Prof. Dr. Marcos Henrique Degani

J. A. Krum

Prof. Dr. José Antonio Krum

*Aos meus pais, Antônio e Inah, pelo incentivo,
à minha filha Paula e à Maria José.*

Agradecimentos

Ao prof. Lidério por ter proporcionado um problema interessante e orientação no sentido de como solucioná-lo.

Ao prof. Luiz Antônio Nunes pelas muitas horas de laboratório na obtenção dos resultados experimentais.

Aos meus pais pelo incentivo e apoio em todas as horas.

À minha filha Paula pelo carinho e paciência.

À Maria José por me fazer feliz.

Ao meu amigo Djalma.

Ao Braz e Zé Luiz que me ajudaram na confecção da Tese.

Aos meus companheiros de lida : Paulo Facin, Lobinho, ao "corticeiro" Pedro Del Santoro, Salviano, Márcio, Vitor, Washington, Melqui, Javier, Andreas, Daniela, Maurício, Cristina, Sérgio, Luis Antonio, Miled, Nagib, Jeremias, Mauro Masili, Gandhi, Sérgio Saab e Wilson Barbosa.

Conteúdo

Resumo	iii
Abstract	iv
1 INTRODUÇÃO	1
2 SUPER-REDES δ -DOPADAS	5
3 ESTRUTURA DE BANDAS DE SEMICONDUTORES DO GRUPO III-V	9
3.1 ESTRUTURA CRISTALINA	9
3.2 ESTRUTURA DE BANDAS	11
4 TEORIA DO FUNCIONAL DENSIDADE E APROXIMAÇÃO DE THOMAS - FERMI APLICADAS À SUPER-REDES δ -DOPADAS	15
4.1 INTRODUÇÃO	15
4.2 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE	16
4.2.1 DENSIDADE COMO VARIÁVEL BÁSICA	17
4.2.2 O PRINCÍPIO VARIACIONAL	18
4.2.3 AS EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM	19
4.3 A APROXIMAÇÃO DE THOMAS-FERMI	21
4.4 APLICAÇÕES	23
4.4.1 CÁLCULOS PARA A BANDA DE CONDUÇÃO	23
4.4.2 CÁLCULOS PARA A BANDA DE VALÊNCIA	27
5 ESPALHAMENTO RAMAN ELETRÔNICO	28

5.1	INTRODUÇÃO	28
5.2	SEÇÃO DE CHOQUE EM SEMICONDUTORES VIA FLUTUAÇÕES DE DENSIDADE DE SPIN PARA $T=0$	29
5.3	FATOR DE ESTRUTURA EM ESPECTROS DEPOLARIZADOS	34
5.4	CÁLCULO DOS ELEMENTOS DE MATRIZ	39
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
6.1	INTRODUÇÃO	43
6.2	RESULTADOS DA ESTRUTURA ELETRÔNICA	43
6.3	RESULTADOS PARA O ESPALHAMENTO RAMAN	46
7	CONCLUSÕES	54

Resumo

Neste trabalho apresentamos um cálculo teórico para o espalhamento Raman eletrônico via flutuações de densidade de spin de uma super-rede δ -dopada de GaAs. A estrutura eletrônica da super-rede é determinada utilizando-se a teoria do funcional densidade dentro da aproximação de densidade local.

O cálculo da seção de choque revela que sob condições de extrema ressonância existe uma forte dependência das formas de linha com a frequência de excitação indicando a coexistência de um gás bi e tri-dimensional de elétrons nesta estrutura. Os resultados obtidos mostram excelente acordo entre teoria e experimento.

Abstract

In this work we theoretically investigate the electronic Raman scattering by spin density fluctuations in periodically δ -doped GaAs. The electronic structure of the superlattice is determined using Density Functional Theory within the local-density-functional approximation.

The calculation of the cross section reveals a strong dependence of the line shape on the exciting frequency under conditions of extreme resonance, which indicates the coexistence of a two and three-dimensional electron gas. The results show an excellent agreement between theory and experiment.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A partir da metade dos anos 60, a espectroscopia através do espalhamento inelástico de luz se desenvolve como uma das técnicas óticas mais utilizadas na investigação de excitações em sólidos. A possibilidade do laser como fonte de excitação foi o fator determinante para o desenvolvimento do método. Hoje observa-se espalhamento por excitações elementares em sólidos opacos, incluindo metais, semicondutores de gap estreito e em cristais transparentes.

Uma gama variada de excitações elementares tem sido observadas pela espectroscopia de espalhamento inelástico a saber: fonons óticos e acústicos, poláritons superficiais e de bulk, magnons, excitações de gás de elétrons (plasmons e excitações de partícula independente), assim como excitações eletrônicas e vibracionais de íons isolados em cristais.

Os semicondutores por possuírem a característica de formar plasmas degenerados a baixa temperatura com interações elétron-elétron substanciais, surgiram como candidatos por excelência na aplicação da técnica. Entre suas virtudes, as frequências de plasma, ao contrário dos metais, se situam na região acessível à espectroscopia Raman. E mais, a densidade do plasma pode ser variada de um espectro largo por dopagem, por excitação térmica ou ótica.

A primeira observação de espalhamento por luz de laser em um plasma de estado sólido foi feita por Mooradian e Wright [1] em GaAs com dopagem tipo-n. O espectro revelava espalhamento por excitações longitudinais de densidade de carga, isto é, plasmons acoplados a fonons LO. Em 1968 Mooradian [2] comunicava o espalhamento de luz

por excitações de partícula independente de gás de elétrons livres em n-GaAs. Este trabalho também abriu a possibilidade de medida da distribuição das energias cinéticas dos portadores livres por meio do espalhamento inelástico da luz [3].

O espalhamento de luz por elétrons livres de um semiconductor em um campo magnético foi proposto independentemente por Wolf [4] e por Yafet [5] e observados por Patel [6] em InSb. O espectro foi associado ao “spin-flip” dos elétrons e transições entre os níveis de Landau. Espalhamento de luz por modos coletivos de magnetoplasma veio a ser comunicado logo a seguir para InAs tipo n.

Até esse momento o espalhamento inelástico de luz tinha sido utilizado para estudar excitações de partícula independente e excitações coletivas em bulk.

A partir da proposta pioneira de Burstein et al [7] o método passou a ser largamente utilizado no estudo do comportamento eletrônico de sistemas de baixa dimensionalidade, em particular, para sistemas quasi-bidimensionais em GaAs.

Nestes experimentos, luz incidente com energia próxima ao gap de split-off $E_0 + \Delta_0$ do GaAs, causa transições eletrônicas de estados da banda de valência para estados excitados da banda de condução. Luz espalhada é emitida pela recombinação dos buracos remanescentes na banda de valência e elétrons em estados ocupados da banda de condução. Excitações na banda de condução são produzidas após tal processo, que é conhecido como, espalhamento Raman ressonante.

O espectro Raman ressonante é frequentemente obtido na configuração de retro-espalhamento com a luz incidente e retro-espalhada propagando em direções normais ao plano do sistema quasi-bidimensional. Sob estas circunstâncias e porque os fótons possuem as componentes do vetor de onda ao longo do plano desprezíveis, somente excitações envolvendo mudanças no movimento do elétron normais ao plano são passíveis de ocorrer. Tal regra de seleção é baseada na conservação do momento.

Violação desta regra pode ocorrer devido aos processos de relaxação semelhantes aqueles que limitam as mobilidades eletrônicas (espalhamento elástico por impurezas).

Na geometria de retro-espalhamento dois tipos de espectros podem ser gerados : (a) espectros polarizados, onde as polarizações da luz incidente e espalhada são paralelas e que são associados à flutuações de carga. (b) espectros depolarizados, obtidos com polarizações ortogonais, associados à flutuações de densidade de spin (ver Cap. 4).

Estas regras de seleção são similares aquelas observadas em bulk n - GaAs e propostas por Hamilton e McWhorter [8].

Recentemente espalhamento Raman ressonante em super-redes δ -Si:GaAs foi reportado na literatura [9]. Estas estruturas para uma dopagem relativamente alta, formam um gás de elétrons bidimensional (ver Cap. 1). Os espectros Raman depolarizados para super-redes de períodos curtos mostraram um comportamento similar aos de materiais uniformemente dopados. Porém, para estruturas de período maior (tipicamente $500\text{\AA}$) novas formas de linha surgem. Em particular, para altas energias de excitação um espectro largo é observado, como mostra a fig.(1.1). Estas linhas foram atribuídas a transições interminibandas.

Figura 1.1: Espectro Raman ressonante de excitações via flutuações de densidade de spin em uma estrutura δ -dopada de GaAs de $500\text{\AA}$. Energia do laser : (a) 1855 meV, (b) 1863 meV, (c) 1872 meV, (d) 1880 meV, (e) 1897meV (f) 1910 meV.

Em trabalho posterior [10] sugeriu-se que o espectro largo obtido para altas energias de excitação poderia estar relacionado à luminescência do não equilíbrio associada ao gap $E_0 + \Delta_0$.

O objetivo central do nosso trabalho é calcular o espectro Raman via flutuações de den-

cidade de spin da super-rede em questão em condições de extrema ressonância, mostrando que o espectro pode ser explicado por transições interminibandas e que, a aparição de um contínuo de transições de alta energia se deve a transições Raman de uma minibanda fortemente localizada no plano de impurezas para um quase contínuo de minibandas tridimensionais.

No Cap. 1 apresentaremos o conceito de super-redes δ -dopadas.

No Cap. 2 discorreremos rapidamente sobre a estrutura de bandas de semicondutores do grupo III-V .

No Cap. 3 é desenvolvida a teoria do funcional densidade e Thomas-Fermi que serão aplicadas na determinação da estrutura eletrônica da super-rede.

No Cap. 4 desenvolvemos o formalismo de espalhamento via flutuações de densidade de spin.

No Cap. 5 são apresentados os resultados da estrutura eletrônica e do espalhamento, onde comparações são feitas com dados experimentais obtidos no IFQSC que corroboram com os resultados reportados na literatura [9].

Capítulo 2

SUPER-REDES δ -DOPADAS

À superposição alternada de camadas finas de materiais semicondutores em um arranjo periódico dá-se o nome de super-redes.

A idéia de super-redes foi apresentada pela primeira vez em um artigo famoso de Esaki e Tsu datado de 1970 [11], onde dois tipos de super-redes foram idealizadas . Um baseado na variação periódica da composição das camadas e outro baseado na variação de dopagem em um material homogêneo. Ao primeiro tipo dá-se o nome de super-rede composicional. Ao último, super-rede dopada.

A super-rede dopada consiste de um semicondutor onde são efetuadas, em camadas finas e alternadas, dopagem homogêneas tipo-n e tipo-p, ao longo da direção de crescimento, sendo conhecida como super-rede n-p-n-p . A carga positiva e negativa dos dopantes resulta em um potencial periódico chamado de potencial da super-rede .

Com o desenvolvimento de técnicas, como o crescimento por epitaxia de feixe molecular (MBE), é possível controlar o crescimento de dopantes com grande precisão. O controle chegou a tal ponto que perfis de FWHM (“Full Width at Half Maximum”) de 20 e 30 Å, determinadas por SIMS, para dopagem com Si e Be respectivamente em GaAs tem sido reportados na literatura [12].

Tais perfis finos de dopagem podem ser matematicamente descritos por uma função delta de Dirac, caso não haja uma grande difusão de dopantes, sendo então referidos como dopagem do tipo - δ . Outros nomes como dopagem planar, dopagem pulso ou dopagem de camada atômica também são encontrados.

Uma definição de dopagem tipo - δ é a de um perfil em que a região dopada é confinada a poucas monocamadas da constante de rede do semicondutor. A distribuição de dopantes

é então menor que outros comprimentos relevantes que escalam o semiconductor, como por exemplo, o comprimento de onda de de Broglie do portador livre (elétron ou buraco).

A importância da dopagem tipo - δ está no interesse despertado pela possibilidade de aplicações em dispositivos.

Ao unir-se o conceito de dopagem tipo - δ ao de super-rede dopada chegamos ao conceito de super-rede δ -dopada ou planarmente dopada. Esta estrutura consiste de planos de dopagem tipo - δ introduzidas periodicamente na direção de crescimento de um cristal semiconductor homogêneo. De acordo com o tipo de dopantes podemos ter: (a) uma sequência periódica delta-dopada com o mesmo tipo de dopante, onde os planos delta-dopados são separados entre si por regiões não dopadas, que é conhecida como super-rede δ -i- δ -i ; (b) uma sequência periódica delta-dopada com dopantes tipo - n e tipo - p dispostos alternadamente entre regiões não dopadas. A este tipo dá-se o nome de super-rede dente de serra ou n-i-p-i.

Neste trabalho trataremos com super-rede do tipo δ -i- δ -i em Arsenieto de Gálio (GaAs), com o Si como impureza substitucional ao Gálio (dopagem tipo - n).

Da mesma forma que a super-rede dopada, a super-rede δ -dopada que trataremos gera um potencial periódico na direção de crescimento, para uma concentração relativamente alta de dopantes ($\geq 10^{12} \text{cm}^{-2}$). Isto decorre do fato dos doadores ionizados (Si) formarem planos periódicos de carga ^{negativa} positiva, em que cada Si contribui com um elétron para banda de condução. Assim desde que o alargamento da distribuição da impureza permaneça menor que o menor confinamento do portador, um gás de elétrons quasi-bidimensional se formará ao longo da camada de dopantes para super-redes de períodos suficientemente grandes.

A presença dos portadores livres blindará o potencial da super-rede gerando um potencial efetivo periódico na direção de crescimento (Cap. 3).

Na fig.2.1 ilustramos o conceito básico de dopagem tipo - δ em GaAs e na fig.2.2 uma super-rede δ -Si:GaAs com o potencial efetivo da banda de condução e valência (split-off). Note-se que incluímos também um fundo aceitador homogêneo devido à dopagem não intencional introduzida durante o crescimento.

Para estudar as propriedades eletrônicas nos basearemos no teorema de Bloch, podendo nos limitar ao estudo de uma única cela do potencial ou seja, $-d/2 \leq z \leq d/2$,

Figura 2.1: Dopagem planar tipo-n de Si em GaAs crescido na direção (001).

Figura 2.2: Diagrama esquemático de uma super-rede de período d e comprimento $L = Nd$ onde N é o número de períodos. É mostrado também a modulação das bandas de condução e valência (split-off) e o nível de Fermi no nível aceitador.

onde d é o período da super-rede. A extensão para outras regiões do espaço será feita usando-se o teorema de Bloch e propriedades de periodicidade.

Citemos algumas propriedades relevantes das super-redes δ -dopadas :

- a) Gap de energia reduzido quando comparado com o gap do material hospedeiro.
- b) Gap indireto no espaço real devido a modulação da banda, possibilitando um aumento no tempo de vida de recombinações radiativas. Isto significa que as funções de onda dos elétrons e buracos estão separadas espacialmente.

Capítulo 3

ESTRUTURA DE BANDAS DE SEMICONDUTORES DO GRUPO III-V

3.1 ESTRUTURA CRISTALINA

Semicondutores do grupo III-V, cristalizam-se em uma estrutura do tipo Zinc-Blend. Esta rede consiste de duas redes *fcc* deslocadas, uma em relação a outra, de um quarto do parâmetro de rede na direção diagonal como na estrutura do diamante. Os átomos nesta estrutura estão distribuídos de forma que cada tipo tem como vizinhos mais próximos quatro átomos do outro tipo (Fig. 3.1). 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 ainda temos o resultado do teorema de Kramer [13] em que $E(k) = E(-k)$ ou seja, as energias no ponto k e $-k$, onde k é um vetor de onda da primeira zona de Brillouin, são degeneradas. Contudo, a parte periódica das funções de Bloch não satisfazem a condição $u_{-k}(r) = u_k(-r)$, e assim a dupla degenerescência na zona de Brillouin não é necessária.

A estrutura Zinc-Blend pertence ao grupo de simetria do tetraedro T_d^2 , onde está incluso o spin do elétron. A zona de Brillouin é um octaedro truncado sendo que seus principais pontos e linhas de simetria estão indicados na Fig. 3.2 onde usamos a notação de Bouckaert et al [14].

Figura 3.1: Estrutura cristalina do tipo Zinc-Blend.

Figura 3.2: Primeira zona de Brillouin para a estrutura Zinc-Blend, usando-se a notação de Bouckaert.

3.2 ESTRUTURA DE BANDAS

Estamos interessados no ponto $\Gamma(k = 0)$, onde estão localizados os extremos das bandas de condução e de valência do GaAs. Este interesse advém do fato dos vetores de onda das super-redes serem geralmente muito menores que os vetores de onda da rede recíproca (para uma rede de $500 \text{ \AA} \sim 100$ vezes menor).

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 (Ga) e cinco são do elemento da coluna V (As). Os outros elétrons, ocupam orbitais mais profundos, não tomando parte nos processos que se está normalmente interessado, como condução e absorção ótica. Os oito elétrons exteriores se hibridizam para formar ligações tetraédricas entre um tipo de átomo (Ga) e seus quatro vizinhos mais próximos (As). Em termos básicos podemos dizer que os orbitais de cada átomo (tipo s ou tipo p) se hibridizam com um orbital do átomo vizinho, produzindo dois níveis: um ligante e um antiligante. Devido ao grande número de celas unitárias, níveis ligantes e antiligantes se hibridizam formando a estrutura de bandas do composto. Os níveis ligantes s são altamente ligados e ocupados por dois elétrons por cela unitária. Os seis elétrons restantes, por cela, preenchem os três orbitais p ligantes. As bandas originárias dos orbitais antiligantes estão vazias, sendo que a mais baixa (banda s) forma a banda de condução. As bandas ligantes possuem energia menor que as bandas antiligantes dando origem à banda de valência sendo o topo da banda do tipo p ligante.

Até aqui não discutimos o efeito do spin do elétron, nem do acoplamento spin-órbita. 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. Na ausência do acoplamento spin-órbita, as três bandas de valência (originárias dos orbitais p ligantes) são degeneradas em Γ . O acoplamento spin-órbita levanta esta degenerescência sêxtupla e dá origem a um quadrupletto (simetria Γ_8) que corresponde a $J = 3/2$ e a um dupletto (simetria Γ_7) que corresponde a $J = 1/2$, onde J é o momento angular total (Fig. 3.3 e 3.4).

Quatro funções de base ou combinações lineares delas descrevem os estados do cristal no ponto Γ . Elas são conhecidas como funções de Bloch do cristal. A função $|S\rangle$, descreve

Figura 3.3: Estrutura de bandas em um semiconductor com spin-órbita igual a zero. Em parênteses estão indicadas as degenerescências das bandas.

Figura 3.4: Estrutura de bandas para materiais do grupo III-V. Em parênteses estão indicadas as degenerescências das bandas.

estados do cristal para energias que correspondem ao fundo da banda de condução. As funções $|X\rangle, |Y\rangle, |Z\rangle$ descrevem estados do topo da banda de valência. O fato das três funções da banda de valência possuírem a notação acima é que as mesmas se transformam como os vetores x, y, z .

Devido ao acoplamento spin-órbita ser diferente de zero nos compostos III-V deve-se procurar uma base em $k=0$ tal que este termo seja diagonal. Com isso combinações lineares das funções base são formadas onde devemos incluir o termo devido ao spin. Estas funções foram obtidas a partir de um modelo idealizado por Kane [15].

Para a banda de condução, os estados são representados por funções de onda tipo s-spin up e s-spin down:

$$(1/2, 1/2) : (S) \uparrow \quad (3.1)$$

$$(1/2, -1/2) : (S) \downarrow \quad (3.2)$$

Os estados do topo da banda de valência são representados por

$$(3/2, 3/2) : (\frac{1}{\sqrt{2}})(X + iY) \uparrow \quad (3.3)$$

$$(3/2, -3/2) : (\frac{1}{\sqrt{2}})(X - iY) \downarrow \quad (3.4)$$

para a banda de buraco pesado ao longo de k_z ,

$$(3/2, 1/2) : (\frac{1}{\sqrt{6}})(X + iY) \downarrow - (\sqrt{\frac{2}{3}})Z \uparrow \quad (3.5)$$

$$(3/2, -1/2) : (\frac{1}{\sqrt{6}})(X - iY) \uparrow + (\sqrt{\frac{2}{3}})Z \downarrow \quad (3.6)$$

para a banda de buraco leve ao longo de k_z e,

$$(1/2, 1/2) : (\frac{1}{\sqrt{3}})(X + iY) \downarrow + (\frac{1}{\sqrt{3}})Z \uparrow \quad (3.7)$$

$$(1/2, -1/2) : (\frac{1}{\sqrt{3}})(X - iY) \uparrow - (\frac{1}{\sqrt{3}})Z \downarrow \quad (3.8)$$

para a banda de split-off, onde os dois primeiros números entre parênteses representam os autovalores J e m_J dos operadores J e J_z respectivamente.

No capítulo 5 veremos que um dos efeitos da interação spin-órbita é permitir que em um gás de elétrons excitado óticamente ocorram transições reais na banda de condução com spin-flip entre os estados inicial e final.

Capítulo 4

TEORIA DO FUNCIONAL DENSIDADE E APROXIMAÇÃO DE THOMAS - FERMI APLICADAS À SUPER-REDES δ -DOPADAS

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentaremos a teoria do funcional densidade e a aproximação de Thomas-Fermi (TF) com aplicação no cálculo da estrutura eletrônica de super-redes δ -Si:GaAs para $T = 0$.

A partir da proposta de Kohn e Sham [16] em 1965, a chamada teoria do funcional de densidade (TFD) ou teoria do gás de elétrons não homogêneo, desenvolveu-se como um método útil e prático para estudar sistemas de muitos elétrons. A base da TFD remonta ao artigo de Hohenberg e Kohn (HK) [17] que fornece uma teoria exata no tratamento de sistemas eletrônicos no estado fundamental em termos da densidade $n(\mathbf{r})$. Estes autores demonstraram que todos os aspectos da estrutura eletrônica de um sistema no estado fundamental não degenerado são completamente determinados por sua densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$. Eles também derivaram uma expressão formal para a energia E de tal sistema como um funcional da densidade $n(\mathbf{r})$. Este funcional contém um termo, $F[n(\mathbf{r})]$, que representa as energias cinética e de interação e para as quais, em vista da dificuldade de solução de problemas de muitos corpos, nenhuma expressão exata é conhecida. Entretanto, muitas aproximações para $F[n(\mathbf{r})]$ foram propostas e utilizadas, sendo que a versão mais simples leva à aproximação de TF. Assim neste trabalho a teoria de TF será apresentada sob a

luz da TFD. Uma forma alternativa é a baseada na densidade de estados [18].

Do princípio variacional de energia de HK, Kohn e Sham reduziram o problema de muitos corpos a um sistema de equações autoconsistentes de uma partícula para a descrição do estado fundamental do sistema eletrônico. Para isso foi considerado um potencial efetivo, V_{ef} , no ponto $\mathbf{r}$, que depende da densidade total, $n(\mathbf{r}')$, e onde formalmente todos os efeitos de muitos corpos são levados em conta. O potencial efetivo pode ser escrito como,

$$V_{ef}(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

onde $\phi(\mathbf{r})$ é o potencial eletrostático total e $V_{xc}(\mathbf{r})$ é, por definição, o potencial de correlação e troca. A expressão de $V_{xc}(\mathbf{r})$, e consequentemente de $V_{ef}(\mathbf{r})$, depende de uma forma complicada de $n(\mathbf{r}')$. Assim, na prática, recorre-se a uma aproximação chamada aproximação de densidade local ("Local density approximation" -LDA) em que $V_{xc}(\mathbf{r})$ depende da densidade local $n(\mathbf{r})$ no ponto $\mathbf{r}$ de uma forma mais simples.

Finalmente é interessante fazer uma comparação dos resultados que podem ser obtidos a partir de TFD e outros métodos. Evidentemente TFD fornece melhores resultados que Hartree já que o último não leva em conta nem efeitos de troca, nem de correlação. Quando comparamos TFD com Hartree-Fock os resultados de TFD são tipicamente melhores devido ao fato das equações de Kohn-Sham (a serem vistas posteriormente) incluírem, de forma razoável, correlação e troca, enquanto as equações de Hartree-Fock incluem os termos de troca exatamente porém desprezam completamente os efeitos do buraco de correlação.

4.2 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

Desenvolveremos a seguir, para um sistema eletrônico no estado fundamental não degenerado, a formulação variacional e as equações autoconsistentes de Kohn-Sham.

4.2.1 DENSIDADE COMO VARIÁVEL BÁSICA

Consideremos um sistema de elétrons dentro de uma caixa sobre a influência de um potencial externo $v(\mathbf{r})$ e interagindo entre si através da interação Coulombiana. Em unidades atômicas o operador Hamiltoniano desse sistema possui a forma ,

$$H = T + V + U \quad (4.2)$$

onde

$$T \equiv \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.3)$$

$$V \equiv \int v(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.4)$$

$$U \equiv \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (4.5)$$

Sendo o estado fundamental do sistema Ψ , não degenerado, temos que para um potencial externo $v(\mathbf{r})$, Ψ é um funcional único de $v(\mathbf{r})$ e portanto o mesmo acontecendo com o valor esperado da densidade eletrônica,

$$n(\mathbf{r}) \equiv \langle \Psi | \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) | \Psi \rangle. \quad (4.6)$$

Dessas considerações HK demonstraram que inversamente $v(\mathbf{r})$ e Ψ são univocamente determinados através do conhecimento de $n(\mathbf{r})$. A demonstração foi feita por redução ao absurdo, onde mostrou-se que a possibilidade da existência de potenciais externos diferentes $v'(\mathbf{r})$ e $v(\mathbf{r})$ ($v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}) \neq \text{cte.}$) possuírem um mesmo valor de $n(\mathbf{r})$, leva a uma inconsistência ao aplicar-se o princípio de energia mínima para o estado fundamental [17].

Conclui-se então que o conhecimento de $n(\mathbf{r})$, determina a função de onda do estado fundamental e portanto todas as propriedades deste estado. Este é o teorema de Kohn-Hohenberg.

4.2.2 O PRINCÍPIO VARIACIONAL

Como Ψ é um funcional da densidade $n(\mathbf{r})$, a energia cinética e a energia de interação também o são. Assim é possível definir um funcional universal, $F[n(\mathbf{r})]$, válido para qualquer número de partículas e qualquer potencial externo,

$$F[n(\mathbf{r})] \equiv \langle \Psi | (T + U) | \Psi \rangle. \quad (4.7)$$

Através desse funcional define-se, para um dado potencial $v(\mathbf{r})$, o funcional de energia,

$$E_v[n] \equiv \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n], \quad (4.8)$$

sendo que para o valor correto de $n(\mathbf{r})$ HK demonstraram que $E_v[n]$ assume seu valor mínimo, igual à energia do estado fundamental E , se as funções admissíveis são restritas a condição,

$$N[n] = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N. \quad (4.9)$$

A maior parte da complexidade dos problemas de muitos corpos advém da determinação do funcional universal $F[n]$, já que se $F[n]$ fosse um funcional simples e conhecido de n , o problema da determinação da energia do estado fundamental e da densidade seria relativamente fácil; requeriria meramente a minimização de um funcional da densidade em três dimensões, isto é :

$$v + \frac{\delta F}{\delta n} = \mu \quad (4.10)$$

onde μ é um multiplicador de Lagrange a ser determinado a partir da eq. 4.9.

É usual se extrair de $F[n]$ o termo devido a interação Coulombiana ao escrever-se,

$$F[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[n] \quad (4.11)$$

tal que $E_v[n]$ fica,

$$E_v[n] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[n] \quad (4.12)$$

onde $G[n]$ é um funcional universal como $F[n]$.

Kohn e Sham [16] definiram $G[n]$ como

$$G[n] \equiv T_s[n] + E_{xc}[n] \quad (4.13)$$

onde $T_s[n]$ é a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes com densidade $n(\mathbf{r})$ e $E_{xc}[n]$ é, por definição, a energia de correlação e troca do sistema interagente com densidade $n(\mathbf{r})$.

4.2.3 AS EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

Com a definição de $G[n]$ na eq. 4.13 reescreveremos $E_v[n]$ como

$$E_v[n'] = T_s[n'] + \int v(\mathbf{r})n'(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n'] \quad (4.14)$$

Resta agora minimizar $E_v[n']$ em termos de n' .

Da eq. 4.14 vemos que omitindo-se o último termo o problema de minimização de $E_v[n']$ seria idêntico à minimização da energia de Hartree. Daí a razão de denominarmos $E_{xc}[n']$ como a energia de correlação e troca.

Minimizando a eq. 4.14 sujeita à condição da eq. 4.9 obtemos a condição de Euler

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \phi(\mathbf{r}) + v_{xc} - \mu = 0 \quad (4.15)$$

onde

$$\phi(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (4.16)$$

e $v_{xc}(\mathbf{r})$ é a derivada funcional

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (4.17)$$

Como já nos referimos μ é o multiplicador de Lagrange associado à eq. 4.9.

As eq. 4.15, 4.16 e 4.17 devem ser resolvidas autoconsistentemente, contudo faremos mais uma aproximação, a chamada aproximação de densidade local (Local Density Approximation -LDA), que será aplicada à eq. 4.17.

Para um sistema em que a densidade varie lentamente podemos aplicar LDA e escrever $E_{xc}[n]$ como [16]

$$E_{xc}[n] = \int \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4.18)$$

onde $\epsilon_{xc}(n)$ é a energia de correlação e troca por partícula de um gás de elétrons uniforme. Em LDA

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{d}{dn}\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r}) \equiv \mu_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (4.19)$$

onde $\mu_{xc}(n)$ é a contribuição de correlação e troca para o potencial químico de um sistema uniforme.

Como vimos, quando da minimização de $E_v[n']$, a ausência de E_{xc} implicaria na minimização da energia segundo Hartree. Analogamente o conjunto de equações a serem resolvidas auto-consistentemente na ausência de $v_{xc}(\equiv \mu_{xc})$ nos leva à solução das equações de Hartree. Assim é plausível que a presença de v_{xc} nos leve a solucionar auto-consistentemente as equações

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) , \quad (4.20)$$

onde

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\mathbf{r}) , \quad (4.21)$$

sendo $\phi(\mathbf{r})$ dado pela eq. 4.16 e

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (4.22)$$

onde a soma deve ser efetuada sobre os N estados ocupados. As eq. 4.20, 4.21 e 4.22 constituem as chamadas equações autoconsistentes de Kohn-Sham [23].

4.3 A APROXIMAÇÃO DE THOMAS-FERMI

Como dito anteriormente a aproximação de Thomas-Fermi constitui a versão mais simples da teoria do funcional densidade. Historicamente esta aproximação tem como base a teoria estatística de Thomas-Fermi [19, 20] que foi aplicada no estudo do gás de elétrons não homogêneo. Tal aproximação local será melhor quando a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, ou o potencial que a gera, varia de uma fração pequena sobre um comprimento de onda eletrônico característico. Esta condição nem sempre é obedecida como por exemplo, em átomos e moléculas, onde em regiões próximas ao núcleo o potencial é singular. No entanto ainda assim existe um regime de validade da teoria, a saber, o limite estatístico de muitos elétrons. Portanto em resumo a aproximação de Thomas-Fermi é válida nos seguintes regimes:

- a) Densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ variando lentamente.
- b) Limite de altas densidades.

O objetivo da aproximação de Thomas-Fermi é fornecer um método em que a densidade eletrônica seja obtida a partir de um potencial efetivo $v_{ef}(\mathbf{r})$, potencial este que compõem o conjunto de N equações de Schrödinger na aproximação do elétron independente de um sistema de N elétrons interagentes (vide equações autoconsistentes de Kohn-Sham).

Como a teoria de Thomas-Fermi utiliza as relações de um gás de elétrons uniforme, o nosso ponto de partida será obtê-las.

Seja um gás de elétrons uniforme composto de N elétrons localizado numa região de volume V . Então sua densidade média é dada por

$$n_0 = \frac{N}{V} \quad (4.23)$$

No estado fundamental todos os estados no espaço dos k , são preenchidos até $k = k_F$, que é o vetor de onda de Fermi do sistema. Temos então que o número de elétrons é dado pelo volume contido na região de zero até k_F dividido pelo volume elementar do espaço k ,

$$N = 2 \frac{4\pi \frac{k_F^3}{3}}{\frac{(2\pi)^3}{V}} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 \quad (4.24)$$

onde o fator 2 se deve ao fato de cada estado k possuir dois níveis eletrônicos (um para cada valor do spin). Assim a densidade eletrônica média se relaciona com k_F por

$$n_0 = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (4.25)$$

O próximo passo é assumir que as relações de um gás de elétrons uniforme podem ser aplicadas localmente para um gás de elétrons não homogêneo. Isto implica que em uma dada posição $\mathbf{r}$ o número de elétrons por unidade de volume $n(\mathbf{r})$, no estado fundamental é dada por

$$n(\mathbf{r}) = \frac{k_F^3(\mathbf{r})}{3\pi^2} \quad (4.26)$$

onde k_F deve ser especificado para cada posição $\mathbf{r}$.

No regime em que a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ varie lentamente a energia cinética do sistema não interagente $T_s[n]$, pode ser aproximada pelo primeiro termo da expansão em séries do gradiente de $n(\mathbf{r})$ [17],

$$T_s[n] = \int t[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (4.27)$$

onde $t[n]$ é a densidade de energia para um sistema de elétrons não interagentes com densidade n .

Para elétrons livres na aproximação de banda parabólica pode se mostrar facilmente que a densidade de energia cinética é dada por

$$t[n(\mathbf{r})] = \frac{3\hbar^2}{10m^*} (3\pi^2)^{2/3} [n(\mathbf{r})]^{5/3}. \quad (4.28)$$

Assim,

$$T[n(\mathbf{r})] = \frac{3\hbar^2}{10m^*} (3\pi^2)^{2/3} \int [n(\mathbf{r})]^{5/3} d\mathbf{r} \quad (4.29)$$

Utilizando esta equação juntamente com a eq.4.15, desprezando efeitos de correlação e troca obtém-se,

$$n(\mathbf{r}) = \frac{(2m^*)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} (\mu - \phi(\mathbf{r}))^{3/2} \quad (4.30)$$

que nos dá a densidade de carga como função do potencial efetivo, $v_{ef} \equiv \phi(\mathbf{r})$. Na próxima seção mostraremos como esta equação nos permite calcular o potencial efetivo de super-redes δ -dopadas dentro da aproximação de T-F.

4.4 APLICAÇÕES

Esta seção é dedicada à aplicação dos formalismos desenvolvidos nas seções anteriores na determinação dos potenciais efetivos e da estrutura eletrônica das bandas de condução e de valência de super-redes δ -Si:GaAs. Nesse cálculo utilizaremos as equações autoconsistentes de Kohn-Sham com base na aproximação de massa efetiva para elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência (potencial de Hartree), dentro da aproximação de densidade local (LDA). A super-rede que iremos tratar possuirá um número finito de celas unitárias implicando numa relação de dispersão discreta. Como passo inicial dos cálculos autoconsistentes determinaremos o potencial efetivo segundo a aproximação de Thomas-Fermi. É importante frisar que os cálculos serão realizados a temperatura $T=0$.

4.4.1 CÁLCULOS PARA A BANDA DE CONDUÇÃO

A aproximação de Thomas-Fermi fornece uma forma fácil de determinar o potencial efetivo do sistema. Ela foi utilizada pela primeira vez em semicondutor δ -dopado por [24] e em super-redes por [18]. Utilizaremos da mesma a fim de que em uma primeira aproximação determinemos o potencial efetivo que alimentará as equações autoconsistentes.

Utilizando a eq. 4.30 que nos dá a densidade de carga como função do potencial efetivo, juntamente com a equação de Poisson, obtemos a equação diferencial não linear de T-F que para uma super-rede de N (ímpar) períodos d crescida na direção (001) é

$$\frac{d^2 v_{ef}}{dz^2} = -\frac{8}{3\pi} [\mu - v_{ef}(z)]^{\frac{3}{2}} + 8\pi n_D f(z) - 8\pi n_A \quad (4.31)$$

com

$$f(z) = \frac{\sum_{j=-(N-1)/2}^{(N-1)/2} \exp\left\{-\left[\frac{2\sqrt{\ln 2}}{a}(z - jd)\right]\right\}}{\int \sum_{j=-(N-1)/2}^{(N-1)/2} \exp\left\{-\left[\frac{2\sqrt{\ln 2}}{a}(z - jd)\right]\right\} dz} \quad (4.32)$$

onde as distâncias foram escaladas pelo raio de Bohr efetivo do GaAs ($a_0^* = 98,7 \text{ \AA}$) e as energias por Rydberg efetivo ($Ry^* = 5,83 \text{ meV}$). No segundo termo a direita da equação 4.31, n_D é a densidade de dopantes por área de Bohr que supomos obedecer uma distribuição gaussiana com largura a meia altura $\underline{a}$. O terceiro termo indica que consideramos a existência de um fundo residual uniforme de aceitadores, n_A , como dopagem intrínseca do material.

A equação diferencial não linear de T-F é resolvida numericamente ao impormos as condições de contorno da super-rede na cela unitária

$$\left. \frac{dv_{ef}}{dz} \right|_{d/2} = \left. \frac{dv_{ef}}{dz} \right|_0 = 0 \quad (4.33)$$

Uma vez determinado o potencial efetivo de T-F, que como mostrado por Barbosa [18] é equivalente a aproximação de Hartree, este é usado como ponto de partida para as equações autoconsistentes, dentro da aproximação de massa efetiva. Como o movimento dos elétrons é quantizado na direção de crescimento z e livre no plano xy (onda plana), as equações autoconsistentes se reduzem às seguintes equações unidimensionais:

a) A equação de Schrödinger

$$\left[-\frac{d^2}{dz^2} + V_H(z) + V_{xc}(z) \right] \psi_{ik_z}(z) = \epsilon_{ik_z} \psi_{ik_z}(z) \quad (4.34)$$

onde i representa o índice de minibanda, e k_z é o vetor de onda na direção z .

b) A equação de Poisson que determina o potencial de Hartree, V_H , devido a interação eletrostática mútua entre os elétrons e entre os elétrons e as impurezas intencionais e não intencionais,

$$\frac{d^2 V_H(z)}{dz^2} = -8\pi [n(z) - n_D f(z) + n_A] \quad (4.35)$$

c) A densidade eletrônica

$$n(z) = \sum_{i,k_z} N_{ik_z} |\psi_{ik_z}(z)|^2 \quad (4.36)$$

com

$$N_{ik_z} = [\mu - \epsilon_{ik_z}] \theta[\mu - \epsilon_{ik_z}] / 2\pi \quad (4.37)$$

onde θ é a função escada, μ é a energia de Fermi e ϵ_{ik_z} são as energia das minibanda i com vetor de onda na direção z , k_z . Quando a expressão de N_{ik_z} for somada sobre k_z , obtemos N_i que é o número de elétrons por unidade de área na i -ésima minibanda.

Quanto ao potencial de correlação e troca na eq.4.34 várias parametrizações são encontradas na literatura, a nossa escolha residiu na parametrização analítica sugerida por Hedin e Lundqvist [21].

Assim vemos do conjunto de eq. 4.34, 4.35, 4.36 e 4.37 que, assumido um potencial de entrada $V_i(z)$, podemos calcular as funções de onda. Das funções de onda podemos calcular a densidade de carga, $n(z)$, que por sua vez gera um potencial de saída $V_f(z)$. O método usual para resolver a equação de Schrödinger no $(n + 1)$ -ésimo passo é usar como potencial de entrada uma combinação linear do potencial de entrada e o potencial de saída da interação no n -ésimo passo, ou seja,

$$V_i^{(n+1)}(z) = \alpha V_i^{(n)}(z) + (1 - \alpha) V_f^{(n)}(z) \quad (4.38)$$

com $0 < \alpha < 1$.

O potencial de saída do n -ésimo passo não pode ser usado como potencial de entrada do $(n + 1)$ -ésimo pois acarretaria problemas de convergência do método. Em relação ao passo em que o processo deve ser interrompido segue-se o critério de convergência usual que é o de verificar as energias encontradas. O processo é interrompido no momento em que esta energia não mais se altera dentro de uma precisão pré-fixada.

Para determinarmos a estrutura de minibandas temos de resolver a equação de Schrödinger. Escolhendo a origem do sistema de coordenadas tal que em uma cela unitária da super-rede o potencial seja uma função par de z , podemos escolher duas soluções

que sejam linearmente independentes com paridade definida dependentes da energia E , satisfazendo

$$\psi_p(0) = 1 \quad \psi'_p(0) = 0 \quad (4.39)$$

$$\psi_i(0) = 0 \quad \psi'_i(0) = 1, \quad (4.40)$$

cujo Wronskiano para todo o z é

$$W = \psi_p(z)\psi'_i(z) - \psi'_p(z)\psi_i(z) \equiv 1. \quad (4.41)$$

Desta forma podemos representar uma função arbitrária $\psi(z)$ da super-rede como

$$\psi(z) = A\psi_p(z) + B\psi_i(z) \quad \text{para } |z| \leq d/2 \quad (4.42)$$

onde A e B são constantes arbitrárias.

Do teorema de Bloch, da continuidade de ψ e de sua derivada em $z = d/2$ obtemos

$$A = 2\psi_i(d/2)\psi'_i(d/2) \quad B = i \sin k_z d$$

onde k_z é o vetor de onda de Bloch. Então

$$\psi(z) = \psi_p(z) + i \frac{\sin k_z d}{2\psi_i(d/2)\psi'_i(d/2)} \psi_i(z). \quad (4.43)$$

Obtém-se ainda para um dado valor da energia E , a relação de dispersão da super-rede [22]

$$\cos(k_z d) = \psi'_p(d/2)\psi_i(d/2) + \psi'_i(d/2)\psi_p(d/2) = F(E) \quad (4.44)$$

Resolvendo a equação acima para vários valores de energia verifica-se a formação de minibandas como é mostrado pelo gráfico de $F(E)$ versus E (fig.6.1), já que apenas são permitidas energias tais que $-1 \leq F(E) \leq 1$. Isso explica a razão de termos introduzido o índice de banda i na equação de Schrödinger pois dado um valor de k_z temos várias soluções possíveis em energia. Assim para cada i , o conjunto de níveis eletrônicos especificados pela energia $E = \epsilon_i(k_z)$ é chamado minibanda de energia. Os valores de $\epsilon_i(k_z)$ são

separados por lacunas ou gaps de energia. Para energias correspondentes a estes gaps, não há estados de Bloch permitidos de forma a satisfazer às condições de contorno impostas.

Finalmente utilizando a relação de dispersão e efetuando a normalização reescrevemos a função de onda dos elétrons na banda de condução como

$$\psi_{ik_z}(z) = \frac{\psi_p(z) + iR(E)\psi_i(z)}{\sqrt{\langle \psi_p | \psi_p \rangle + R(E)^2 \langle \psi_i | \psi_i \rangle}} \quad (4.45)$$

para $|z| \leq d/2$ e com

$$R(E) = \frac{\sqrt{1 - F(E)^2}}{2\psi_i(d/2)\psi'_i(d/2)}, \quad (4.46)$$

para $k_z \geq 0$. Note ainda que $\psi_{-k_z} = \psi_{k_z}^*$ como consequência de simetria de inversão.

4.4.2 CÁLCULOS PARA A BANDA DE VALÊNCIA

Os cálculos referentes a banda de valência são estritamente análogos ao da banda de condução. Nos concentraremos na banda de split-off que é a banda de interesse. Devemos portanto ter o cuidado de substituir aonde se fizer necessário a massa efetiva da banda de condução pela massa efetiva correspondente à banda de split-off e manter a coerência das unidades que escalam energia e distâncias.

Um ponto importante a ser mencionado é que no cálculo do potencial efetivo da banda de valência devemos considerar apenas a contribuição devido a Hartree, já que o buraco não sente efeitos de correlação e troca por ser uma partícula distinguível no mar de elétrons em que está inserido.

De posse dos dados da estrutura eletrônica, cujas propriedades da banda de condução foram estudadas por diversos autores [24, 25, 18], estamos aptos para fazer cálculos de espalhamento de luz em super-redes δ -Si:GaAs cujos detalhes apresentaremos no capítulo a seguir.

Capítulo 5

ESPALHAMENTO RAMAN ELETRÔNICO

5.1 INTRODUÇÃO

A partir de efeitos advindos da estrutura de banda, um gás de elétrons num sólido sob a influência de campos externos de radiação, pode ser submetido por mecanismos outros que não o de flutuações de densidade de carga. Um deles é o de flutuações de densidade de spin.

A teoria detalhada deste espalhamento foi obtida pela primeira vez por Hamilton e McWhorter [8] onde foi demonstrado que transições eletrônicas com flip de spin são passíveis de ocorrer em um gás de elétrons. O efeito reside na mistura pelo acoplamento spin-órbita dos três estados tipo-p da banda de valência de forma a produzir estados de caráter misto (vide cap. 2), que não são auto-estados de spin como no caso dos estados de buraco pesado e split-off ou então são auto-estados de spin somente para uma direção da quantização do mesmo (buraco leve). O flip de spin ocorre quando os campos de radiação induzem transições virtuais adequadas entre as bandas de condução e valência.

Hamilton e McWhorter mostraram explicitamente que as polarizações da luz incidente e espalhada estão relacionadas ao tipo de espalhamento produzido. No caso de flutuações de densidade de spin, como vimos, as duas polarizações são ortogonais entre si, dando origem ao espectro depolarizado.

Neste capítulo trataremos do espalhamento inelástico da luz (espalhamento Raman

eletrônico) por flutuações de densidade de spin a temperatura zero, que serão aplicados a super-redes δ -Si:GaAs, com uma concentração relativamente alta de dopantes. Obteremos expressões para a seção de choque de espalhamento em regimes que denominaremos de ressonância próxima e extrema ressonância, dependendo da energia de excitação aplicada. No primeiro regime a excitação deve possuir energia abaixo (mas próxima) ao gap $E_0 + \Delta_0$ do GaAs. O segundo compreende valores de energia que coincidem com as energias de transições eletrônicas entre as bandas de valência e condução.

5.2 SEÇÃO DE CHOQUE EM SEMICONDUTORES VIA FLUTUAÇÕES DE DENSIDADE DE SPIN PARA $T=0$

Nesta seção seguiremos aproximadamente a teoria para o cálculo da seção de choque para o espalhamento inelástico da luz como formulada por Blum [26] para um gás de elétrons tridimensional em semicondutores cristalinos. O caso específico do espalhamento via flutuações de densidade de spin será tratado para temperatura $T=0$.

Apesar de termos no caso presente uma estrutura em que um plasma quasi-bidimensional é formado, a formulação do problema é basicamente a mesma de um plasma em três dimensões.

O ponto de partida é o Hamiltoniano do sistema eletrônico da super-rede Si:GaAs δ -dopada

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + V(\mathbf{r}) \quad (5.1)$$

que inclui interações Coulombianas e onde $V(\mathbf{r})$ é o potencial devido aos planos de impurezas e a periodicidade da rede.

Neste tratamento calcula-se a seção de choque sem se fazer uma aproximação específica para os estados de partícula independente $|\alpha\rangle$; $H_0|\alpha\rangle = E_\alpha|\alpha\rangle$, onde $H_0 = \sum \mathbf{p}_i^2/2m$. Embutido em α estão todos os índices quânticos para o Hamiltoniano H_0 , como índices de banda, spin, vetor de onda e números quânticos orbitais. É importante notar que esta formulação está em contraste com cálculos de massa efetiva e não parabolicidade [27] onde a eq. 5.1 é substituída por um Hamiltoniano efetivo.

Para calcular a seção de choque devemos considerar o acoplamento do campo de radiação com o sistema eletrônico. Para isso substituímos $\mathbf{p}$ na eq. 5.1 por $[\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r})]$, onde $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ é o potencial vetor do campo eletromagnético no ponto $\mathbf{r}$.

Tratando $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ como uma perturbação, a probabilidade de transição de um fóton incidente $(\omega_L, \mathbf{k}_L, \hat{\epsilon}_L)$ para o estado $(\omega_S, \mathbf{k}_S, \hat{\epsilon}_S)$ e a concomitante transição do estado inicial $|I\rangle$, do sistema de muitos elétrons, para o estado final $|F\rangle$ é dada pelos elementos de matriz de operadores da forma $\mathbf{A}^2(\mathbf{r})$ e $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})$. Os símbolos $(\omega_{L,S}, \mathbf{k}_{L,S}$ e $\hat{\epsilon}_{L,S})$ representam respectivamente a frequência, o vetor de onda e a polarização do fóton incidente (espalhado). Utilizando a teoria de perturbação de primeira ordem em $\mathbf{A}^2(\mathbf{r})$ e de segunda ordem em $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r})$, a expressão geral para a seção de choque diferencial é [8]

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = r_0^2 \left(\frac{\omega_S}{\omega_L} \right) \left\langle \sum_F |M_{FI}|^2 \delta(E_F - E_I - \omega) \right\rangle \quad (5.2)$$

onde, $\langle \rangle$ indica uma média térmica sobre o estado inicial $\omega = \omega_I - \omega_F$ e $r_0 = e^2/mc^2$ é o raio clássico do elétron.

Na equação (5.2), o elemento de matriz M_{FI} é dado por

$$M_{FI} = \hat{\epsilon}_L \cdot \hat{\epsilon}_S \sum_{\alpha\alpha'} m_{\alpha\alpha'} \langle F | c_{\alpha}^{\dagger} c_{\alpha'} | I \rangle + \frac{1}{m} \sum_i \sum_{\substack{\alpha\alpha' \\ \beta\beta'}} \langle \alpha | j_L | \alpha' \rangle \langle \beta | j_S | \beta' \rangle \times \\ \left(\frac{\langle F | c_{\alpha}^{\dagger} c_{\alpha'} | i \rangle \langle i | c_{\beta}^{\dagger} c_{\beta'} | I \rangle}{(E_I - E_i + \hbar\omega_I)} + \frac{\langle F | c_{\beta}^{\dagger} c_{\beta'} | i \rangle \langle i | c_{\alpha}^{\dagger} c_{\alpha'} | I \rangle}{(E_I - E_i - \hbar\omega_F)} \right) \quad (5.3)$$

onde

$$\begin{Bmatrix} j_L \\ j_S \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \hat{\epsilon}_L \\ \hat{\epsilon}_S \end{Bmatrix} \cdot \mathbf{p} \exp \left[i \begin{Bmatrix} \mathbf{k}_L \\ -\mathbf{k}_S \end{Bmatrix} \cdot \mathbf{r} \right]$$

e

$$m_{\alpha\alpha'} = \langle \alpha | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | \alpha' \rangle$$

Na eq.(5.3) $|I\rangle$, $|F\rangle$ e $|i\rangle$ são estados de muitos corpos do Hamiltoniano H , $c_{\alpha}^{\dagger}$, c_{β} são operadores de criação e destruição de estados de partícula independente $|\alpha\rangle$ e $\mathbf{q}$ é o vetor de onda de espalhamento $\mathbf{q} = (\mathbf{k}_L - \mathbf{k}_S)$.

Para prosseguir no cálculo é necessário recorrer a aproximações dado a dificuldade da eq.(5.3). Estas são feitas seguindo Hamilton e McWhorter [8], concentrando a atenção para transições tais que os estados $|I\rangle$ e $|F\rangle$ difiram por excitações de elétrons dentro de uma dada banda do semiconductor que no caso de interesse é a banda de condução. O efeito das interações Coulombianas nos elementos de matriz envolvendo momento e nos denominadores de energia serão desprezados. Além disso, supor-se-á que o estado intermediário de muitos elétrons difira do estado inicial e final somente por uma excitação de partícula independente. Considerando portanto o espalhamento dentro da banda de condução a partir de excitações de partícula independente encontra-se

$$M_{FI} = \sum_{\alpha\beta} \langle F | \gamma_{\alpha\beta} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} | I \rangle \quad (5.4)$$

onde

$$\begin{aligned} \gamma_{\alpha\beta} = & m_{\alpha\beta} \hat{e}_L \cdot \hat{e}_S + \frac{1}{m} \sum_{\beta'} \left(\frac{\langle \alpha | j_S | \beta' \rangle \langle \beta' | j_L | \beta \rangle}{(E_{\beta} - E_{\beta'} + \hbar\omega_L)} \right. \\ & \left. + \frac{\langle \alpha | j_L | \beta' \rangle \langle \beta' | j_S | \beta \rangle}{(E_{\alpha} - E_{\beta'} - \hbar\omega_L)} \right) \end{aligned} \quad (5.5)$$

No cálculo de $\gamma_{\alpha\beta}$ utilizou-se completude para eliminar os estados intermediários de muitos corpos e tomou-se $\omega_L \simeq \omega_S$ (aproximação quasi-estática). É interessante notar que este resultado é exato para partículas não interagentes e que a soma sobre β' inclui somente estados da banda valência. As interações entre as partículas nesse cálculo podem ser mantidas apenas através da função de correlação do operador de par $c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta}$.

Expressemos agora a seção de choque em termos da transformada de Fourier da função de correlação para o operador de par generalizado,

$$N \equiv \sum_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta}. \quad (5.6)$$

Assim

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = r_0^2 \left(\frac{\omega_S}{\omega_L} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \langle I | N^{\dagger}(t) N(0) | I \rangle \quad (5.7)$$

onde $N^\dagger(t) = e^{iHt} N^\dagger e^{-iHt}$.

Na forma atual ainda não podemos calcular o valor da eq. 5.7 pois não conhecemos o estado exato de muitos elétrons $|I\rangle$. Recorremos então a uma aproximação conhecida como Aproximação de Fases Aleatórias (RPA -Random Phase Aproximation) [28].

Suponha que o gás de elétrons interagentes esteja submetido a um potencial externo da forma,

$$V \equiv N e^{-i\omega t} + N^\dagger e^{i\omega t} = \sum_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} c_\alpha^\dagger c_\beta e^{-i\omega t} + hc \quad (5.8)$$

Esta perturbação gera um potencial eletrostático induzido, $\sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta}^{ind} c_\alpha^\dagger c_\beta e^{-i\omega t} + hc$. Em RPA, o gás de elétrons interagentes responde segundo um gás de partículas independentes quando sob a ação de um potencial composto pelo campo externo mais o potencial eletrostático induzido pela perturbação externa,

$$V_{tot}(t) = \sum_{\alpha\beta} (\gamma_{\alpha\beta} + V_{\alpha\beta}^{ind}) c_\alpha^\dagger c_\beta e^{-i\omega t} + hc \quad (5.9)$$

Desta forma, uma função resposta linear à perturbação externa é gerada. A parte imaginária da transformada de Fourier desta função resposta é relacionada à transformada de Fourier da função de correlação, eq. 5.7, via teorema de flutuação e dissipação [28]. Para achar a função resposta utilizaremos o método da equação de movimento.

O Hamiltoniano eletrônico efetivo em RPA é descrito por

$$H^{RPA} = \sum_{\alpha} E_{\alpha} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\alpha} + V_{tot}(t) \quad (5.10)$$

onde E_{α} é a energia da partícula no estado α . Através desse Hamiltoniano, a equação de movimento para um par elétron-buraco na banda de condução é dada por

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle c_{\beta}^{\dagger} c_{\alpha} \rangle_t = \langle [c_{\beta}^{\dagger} c_{\alpha}, H^{RPA}] \rangle_t \quad (5.11)$$

onde $\langle \rangle_t$ são os valores esperados no instante t .

Das regras de anticomutação de operadores fermiônicos obtemos

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle c_{\beta}^{\dagger} c_{\alpha} \rangle_t = (E_{\alpha} - E_{\beta}) \langle c_{\beta}^{\dagger} c_{\alpha} \rangle_t + \langle \sum_{\nu'} V_{\alpha\nu'} c_{\beta}^{\dagger} c_{\nu'} - \sum_{\nu} V_{\nu\beta} c_{\nu}^{\dagger} c_{\alpha} \rangle_t \quad (5.12)$$

onde $V_{\nu\nu'} = \gamma_{\nu\nu'} + V_{\nu\nu'}^{ind}$.

Uma vez que estamos considerando o regime de resposta linear de um gás não interagente ao potencial V (pequeno), o segundo termo do lado direito da eq. 5.12 é reescrito como:

$$\langle \sum_{\nu'} V_{\alpha\nu'} c_{\beta}^{\dagger} c_{\nu'} \rangle_0 - \langle \sum_{\nu} V_{\nu\beta} c_{\nu}^{\dagger} c_{\alpha} \rangle_0 = V_{\alpha\beta} (n_{\beta} - n_{\alpha}) \quad (5.13)$$

onde $\langle \rangle_0$ denota o valor esperado no estado fundamental, com $n_{\alpha}(n_{\beta})$ sendo o número de ocupação do estado $\alpha(\beta)$.

Temos então que

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle c_{\beta}^{\dagger} c_{\alpha} \rangle_t = (E_{\alpha} - E_{\beta}) \langle c_{\beta}^{\dagger} c_{\alpha} \rangle_t + V_{\alpha\beta} (n_{\beta} - n_{\alpha}) \quad (5.14)$$

Considerando o termo com dependência $e^{-i\omega t}$ na equação de movimento ,temos:

$$(\hbar\omega + E_{\beta} - E_{\alpha}) \langle c_{\beta}^{\dagger} c_{\alpha} \rangle_{\omega} = V_{\alpha\beta} (n_{\beta} - n_{\alpha}) \quad (5.15)$$

então

$$\langle c_{\beta}^{\dagger} c_{\alpha} \rangle_{\omega} = \frac{V_{\alpha\beta} (n_{\beta} - n_{\alpha})}{(\hbar\omega + E_{\beta} - E_{\alpha})} \quad (5.16)$$

Portanto,

$$\langle N^{\dagger} \rangle_{\omega} = \sum_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta}^* \langle c_{\beta}^{\dagger} c_{\alpha} \rangle_{\omega} = \sum_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta}^* \frac{V_{\alpha\beta} (n_{\beta} - n_{\alpha})}{(\hbar\omega + E_{\beta} - E_{\alpha})} \quad (5.17)$$

Como estamos interessados no mecanismo de flutuações de densidade de spin, é factível que os estados α e β da banda de condução estejam numa representação em que possuam spins opostos (Vide sec.5.3). Portanto, $V_{\alpha\beta}^{ind} \equiv 0$, já que um campo de origem eletrostática não consegue “flipar” spins. A eq.(5.17) se reduz então a

$$\langle N^{\dagger} \rangle_{\omega} = \sum_{\alpha\beta} |\gamma_{\alpha\beta}|^2 \frac{n_{\beta} - n_{\alpha}}{(\hbar\omega + E_{\beta} - E_{\alpha})} \quad (5.18)$$

Pelo teorema de flutuação e dissipação, a transformada de Fourier da função de correlação na eq.(5.7) é igual a $(-\pi)^{-1}$ multiplicado pela parte imaginária da função resposta

acima, multiplicada por um fator dependente da temperatura $(1 + n_\omega)$ a ser dado abaixo. Portanto,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{e^{i\omega t}}{2\pi} \langle N^\dagger(t) N(0) \rangle = -\frac{(n_\omega + 1)}{\pi} \text{Im} \sum_{\alpha\beta} |\gamma_{\alpha\beta}|^2 \frac{n_\beta - n_\alpha}{\hbar\omega + E_\beta - E_\alpha} \quad (5.19)$$

onde $n_\omega = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}$ é o fator de ocupação de Bose-Einstein. Considerando o caso para $T = 0$, a seção de choque é então dada por

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = -r_0^2 \left(\frac{\omega_S}{\omega_L} \right) \frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \sum_{\alpha\beta} |\gamma_{\alpha\beta}|^2 \frac{n_\beta - n_\alpha}{E_\beta - E_\alpha + \hbar\omega + i\eta} \right\} \quad (5.20)$$

onde uma constante fenomenológica de amortecimento foi incluída no denominador da equação acima. Finalmente com mais algumas manipulações, a seção de choque pode ser reescrita como

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = r_0^2 \left(\frac{\omega_S}{\omega_L} \right) \sum_{\alpha\beta} |\gamma_{\alpha\beta}|^2 n_\beta (1 - n_\alpha) \delta(\hbar\omega - E_{\alpha\beta}) \quad (5.21)$$

sendo que agora β e α representam estados ocupados e desocupados respectivamente.

5.3 FATOR DE ESTRUTURA EM ESPECTROS DEPOLARIZADOS

Definimos

$$S(q, \omega) = \sum_{\alpha\beta} |\gamma_{\alpha\beta}|^2 n_\beta (1 - n_\alpha) \delta(\hbar\omega - E_{\alpha\beta}) \quad (5.22)$$

onde $E_{\alpha\beta} = E_\alpha - E_\beta$, como o fator de estrutura dinâmico. Fisicamente este fator fornece uma medida das transições reais induzidas pela excitação, o que equivale dizer que ele mede a transferência de energia do campo de radiação para o sistema.

Como vimos trataremos da obtenção de espectros depolarizados, o que implica dizer que as polarizações incidente e espalhada são perpendiculares entre si ($\hat{e}_L \perp \hat{e}_S$). Aliado, utilizaremos a geometria de retroespalhamento onde escolheremos a direção do vetor de onda de espalhamento $\mathbf{k} = \mathbf{k}_L - \mathbf{k}_S$, como normal ao plano de dopagem da super-rede

(plano xy). As polarizações incidente e espalhada adotadas serão $\hat{e}_{x'}$, $\hat{e}_{y'}$ respectivamente e os vetores de onda incidentes e espalhados serão $\mathbf{k}_L = k_L \hat{z}$, $\mathbf{k}_S = -k_S \hat{z}$. Seguindo a notação usual, estas informações podem ser condensadas como $z(x'y')\bar{z}$ onde z e $\bar{z}$ denotam o sentido dos vetores de onda incidente e espalhado nas direções (001), (00 $\bar{1}$) do cristal e x' , y' os sentidos das polarizações incidente e espalhada nas direções (110) e (1 $\bar{1}$ 0). Com isso o parâmetro $\gamma_{\alpha\beta}$ toma a forma

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{m} \sum_{\beta'} \left(\frac{\langle \alpha | p_{y'} e^{ik_S z} | \beta' \rangle \langle \beta' | p_{x'} e^{ik_L z} | \beta \rangle}{(E_\beta - E_{\beta'} + \hbar\omega_L + i\gamma)} + \frac{\langle \alpha | p_{x'} e^{ik_L z} | \beta' \rangle \langle \beta' | p_{y'} e^{ik_S z} | \beta \rangle}{(E_\alpha - E_{\beta'} - \hbar\omega_L + i\gamma)} \right) \quad (5.23)$$

Como trataremos de situações ressonantes o primeiro termo da equação acima é desprezível quando comparado ao segundo. Assim

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{m} \sum_{\beta'} \frac{\langle \alpha | p_{x'} e^{ik_L z} | \beta' \rangle \langle \beta' | p_{y'} e^{ik_S z} | \beta \rangle}{(E_\alpha - E_{\beta'} - \hbar\omega_L + i\gamma)} \quad (5.24)$$

Na Figura 5.1 abaixo ilustramos as transições virtuais descritas pelos elementos de matriz contidas no parâmetro $\gamma_{\alpha\beta}$. Nelas um fóton é absorvido excitando um elétron de um estado da banda de valência, para um estado da banda de condução. Um elétron da banda de condução “vê” o buraco deixado na banda de valência e transiciona para o mesmo emitindo um fóton. Assim temos que a transição real será a promoção de um elétron de um estado ocupado para um estado desocupado da banda de condução. O diagrama também fornece a informação de que aumentos ressonantes do espalhamento de luz por flutuações de densidade eletrônica ocorrem somente em gaps óticos que envolvem estados de elétrons livres.

Especifiquemos os estados que aparecem no cálculo dos elementos de matriz de $\gamma_{\alpha\beta}$ com isso ficará claro a origem do termo flutuações de densidade de spin ou transições com troca de spin.

Os estados da banda de condução e de valência podem ser escritos dentro da aproximação de massa efetiva como,

$$|n\rangle = e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}} \psi_{n\mathbf{k}_z}^{(b)}(z) u^{(b)}(\mathbf{r}) \quad (5.25)$$

Figura 5.1: Transições interbanda virtuais que entram no cálculo de $S(q, \omega)$. A conservação de momento é mostrada. Os números indicam a ordem das transições.

sendo que

$e^{i\mathbf{k}_{\parallel}\cdot\mathbf{r}}$ representa estados de ondas plana no plano paralelo à dopagem.

$\psi_{nk_z}^{(b)}(z)$ é a função envelope associada à minibanda n , com número de onda k_z , normalizada na cela unitária da super-rede.

$u^{(b)}(\mathbf{r})$ é a função de Bloch relevante no ponto Γ .

Aqui o índice (b) se refere à banda de condução (c) ou de valência (v). Tirando vantagem da rápida variação dos $u^{(b)}(\mathbf{r})$ sobre os comprimentos característicos de variação das funções envelope $\psi_{nk_z}^{(b)}(z)$,

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{m} \langle u^c | p_{x'} | u^v \rangle \langle u^v | p_{y'} | u^c \rangle \times \underbrace{\sum_{\beta'} \frac{\langle \alpha | e^{ik_L z} | \beta' \rangle \langle \beta' | e^{ik_S z} | \beta \rangle}{(E_{\alpha} - E_{\beta'} - \hbar\omega_L + i\gamma)}}_{\gamma'_{\alpha\beta}} \quad (5.26)$$

onde os estados $|\alpha\rangle$ se reduzem agora a estados de onda plana e funções envelope. Os dois primeiros elementos de matriz da eq.(5.26), que envolvem as funções de Bloch juntamente com as componentes do momento, são conhecidas como elemento de matriz de momento para transições interbanda. Tomando o parâmetro $\gamma_{\alpha\beta}$, resolvendo os elementos de matriz de momento interbanda utilizando as funções de Bloch (vide Cap.2) da banda de condução ($s \uparrow$ ou $s \downarrow$) e da banda de split-off e nos reportarmos para a eq. 5.4 obtemos

$$M_{FI} = \sum_{\alpha\beta} i \frac{P_{cv}^2}{3m} \gamma'_{\alpha\beta} \langle F | c_{\alpha\downarrow}^\dagger c_{\beta\downarrow} - c_{\alpha\uparrow}^\dagger c_{\beta\uparrow} | I \rangle \quad (5.27)$$

onde $P_{cv} \equiv \langle x | p_x | s \rangle = \langle s | p_y | y \rangle$, etc ,

$\uparrow \downarrow$ são autoestados da matriz de Pauli σ_z .

Analisando a expressão vemos que existe uma flutuação de spin mas não de carga já que, a flutuação de carga devido ao spin up é contrabalançada pela de spin-down. Como os estados descritos pelos operadores de criação e destruição se restringem a estados da banda de condução que é esfericamente simétrica podemos mudar de representação, por exemplo, para a representação dos autoestados de σ_x , onde a equação acima se torna,

$$M_{FI} = \sum_{\alpha\beta} -i \frac{P_{cv}^2}{3m} \gamma'_{\alpha\beta} \langle F | c_{\alpha+}^\dagger c_{\beta-} + c_{\alpha-}^\dagger c_{\beta+} | I \rangle \quad (5.28)$$

que evidenciam transições com troca de spin. Conclui-se portanto que neste caso o mecanismo de flutuações de densidade de spin e transições com troca de spin são equivalentes. Discutido este ponto reescrevemos o fator de estrutura como

$$S(q, \omega) = \sum_{\alpha\beta} \left| \frac{P_{cv}^2}{3m} \sum_{\beta'} \frac{\langle \alpha | e^{ik_L z} | \beta' \rangle \langle \beta' | e^{ik_S z} | \beta \rangle}{(E_\alpha - E_{\beta'} - \hbar\omega_L + i\gamma)} \right|^2 n_\beta (1 - n_\alpha) \delta(\hbar\omega - E_{\alpha\beta}). \quad (5.29)$$

Resta ainda considerar o efeito sobre o fator de estrutura dos dois tipos de espalhamento mencionados na introdução deste capítulo:

- a) Espalhamento em ressonância próxima.
- b) Espalhamento em condições de extrema ressonância.

a) ESPALHAMENTO EM RESSONÂNCIA PRÓXIMA

Nesse regime, incidimos luz na amostra com energia abaixo mas próxima ao gap $E_0 + \Delta_0$. Podemos então aproximar o denominador de energia da eq.(5.29) por

$$E_g = E_\alpha - E_{\beta'} \simeq E_0 + \Delta_0. \quad (5.30)$$

Fazendo uso dessa aproximação os detalhes da estrutura dos níveis de energia são desprezados, permitindo que se use completeza para eliminar os estados intermediários β' da banda de valência. Portanto para este caso o fator de estrutura fica

$$S^R(q, \omega) = \sum_{\alpha\beta} \left| \frac{P_{cv}^2}{3m} \frac{\langle \alpha | e^{iqz} | \beta \rangle}{(E_g - \hbar\omega_L + i\gamma)} \right|^2 n_\beta (1 - n_\alpha) \delta(\hbar\omega - E_{\alpha\beta}) \quad (5.31)$$

b) ESPALHAMENTO EM CONDIÇÕES DE EXTREMA RESSONÂNCIA

Nesse caso, as energias da luz incidente coincidem com as energias das transições eletrônicas entre as bandas de valência e condução, não permitindo que se faça a aproximação do caso anterior. Com isso temos que levar em conta a estrutura detalhada dos níveis. Nesse caso o denominador de energia da eq. (5.29) é dado por

$$E_\alpha - E_{\beta'} = E_g + E_\alpha(k_z^\alpha) + E_{\beta'}(k_z^{\beta'}) + \frac{m_e^*}{\mu^*} K_{\parallel}^2 \quad (5.32)$$

onde

m_e^* é a massa efetiva eletrônica da banda de condução

$\mu^{*-1} = m_e^{*-1} + m_{so}^{*-1}$ é a massa reduzida efetiva (m_{so} é a massa efetiva da banda de split-off).

$K_{\parallel}$ representa o vetor de onda na direção paralela ao plano de dopantes em unidades reduzidas.

$E_\alpha(k_z^\alpha), E_{\beta'}(k_z^{\beta'})$ são as energias em $K_{\parallel} = 0$ das minibandas α, β' .

Portanto nesse regime o fator de estrutura é

$$S^{ER}(q, \omega) = \sum_{\alpha\beta} \left| \frac{P_{cv}^2}{3m} \sum_{\beta'} \frac{\langle \alpha | e^{ik_L z} | \beta' \rangle \langle \beta' | e^{ik_S z} | \beta \rangle}{(E_g + E_\alpha(k_z^\alpha) + E_{\beta'}(k_z^{\beta'}) + \frac{m_e^*}{\mu^*} K_{\parallel}^2 - \hbar\omega_L + i\gamma)} \right|^2 n_\beta(1-n_\alpha)\delta(\hbar\omega - E_{\alpha\beta}). \quad (5.33)$$

5.4 CÁLCULO DOS ELEMENTOS DE MATRIZ

Nesta seção explicitaremos o cálculo dos elementos de matriz contido nas eq.(5.31,5.33). Por simplicidade calcularemos apenas para o caso de ressonância próxima já que o regime de extrema ressonância é estritamente análogo.

Os estados envolvidos no cálculo como dados na seção anterior são

$$|n\rangle = e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \rho} \psi_{n\mathbf{k}_z}^{(b)}(z). \quad (5.34)$$

Reescrevemos

$$\begin{aligned} |n\rangle &= e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \rho} e^{ik_z z} (e^{-ik_z z} \psi_{n\mathbf{k}_z}^{(b)}(z)) \\ &= e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \rho} e^{ik_z z} \phi_{n\mathbf{k}_z}^{(b)}(z). \end{aligned} \quad (5.35)$$

Assim os elementos de matriz da eq. 5.31 são escritos como:

$$\begin{aligned}
M_{\alpha\beta} &= \langle \alpha | e^{iqz} | \beta \rangle \\
&= \frac{1}{A} \int_s e^{ik_{\parallel}^{\alpha} \cdot \rho} e^{ik_{\parallel}^{\beta} \cdot \rho} d\rho \frac{1}{N} \int_0^L \phi_{\alpha k_{\alpha}}^{*(c)} \phi_{\beta k_{\beta}}^{(c)} e^{i(k_{\beta} + q - k_{\alpha})z} dz \\
&= \frac{1}{N} \int_0^L \phi_{\alpha k_{\alpha}}^{*(c)} \phi_{\beta k_{\beta}}^{(c)} e^{i(k_{\beta} + q - k_{\alpha})z} dz \delta_{k_{\parallel}^{\alpha}, k_{\parallel}^{\beta}}
\end{aligned} \tag{5.36}$$

Verificamos portanto que as transições no plano paralelo ao plano de dopantes são *verticais*. Nos desenvolvimentos acima A é a área da amostra no plano paralelo e $L = N.d$ é o comprimento total de uma super-rede de N períodos e cela unitária d , sendo que utilizamos a notação $k_{\alpha} = k_z^{\alpha}(z)$.

A integral restante pode ser reescrita da seguinte maneira :

$$\begin{aligned}
\frac{1}{N} \int_0^L \phi_{\alpha k_{\alpha}}^{*(c)} \phi_{\beta k_{\beta}}^{(c)} e^{i(k_{\beta} + q - k_{\alpha})z} dz &= \frac{1}{N} \int_0^d \phi_{\alpha k_{\alpha}}^{*(c)} \phi_{\beta k_{\beta}}^{(c)} e^{ik'z} dz \{1 + e^{ik'd} + \dots\} \\
&= \frac{1}{N} \int_0^d \phi_{\alpha k_{\alpha}}^{*(c)} \phi_{\beta k_{\beta}}^{(c)} e^{ik'z} dz \left(\frac{1 - e^{ik'Nd}}{1 - e^{ik'd}} \right)
\end{aligned} \tag{5.37}$$

onde $k' = k_{\beta} + q - k_{\alpha}$ e $\phi_{\alpha k_{\alpha}}^{(c)} = e^{-ik_{\alpha}z} \psi_{\alpha k_{\alpha}}^{(c)}$.

Portanto

$$M_{\alpha\beta} = \int_{-d/2}^{d/2} \psi_{\alpha k_{\alpha}}^{*(c)} e^{iqz} \psi_{\beta k_{\beta}}^{(c)} dz \delta_{k_{\parallel}^{\alpha}, k_{\parallel}^{\beta}} \begin{cases} 1 & \text{se } k' = 0, \pm g, \dots \text{ t.q. } |k_{\alpha}| \leq g/2 \\ 0 & \text{para outro valor} \end{cases} \tag{5.38}$$

onde g é o vetor da rede recíproca. Na equação acima está imbutida a conservação de momento na direção de crescimento do cristal.

Existem duas possibilidades de se fazer as transições verticais no plano paralelo à dopagem. Uma primeira é aquela em que o estado final está abaixo da energia de Fermi. Uma outra é a do estado final estar acima da energia de Fermi. As figuras 5.2, 5.3 a seguir ilustram esse detalhe.

Até agora não atentamos ao fato de que em semicondutores dopados é usual dividir as contribuições das impurezas em duas partes. A primeira se refere à média espacial da localização das mesmas, que no caso dão origem ao potencial da super-rede. A segunda é

Figura 5.2: Transições verticais no plano de dopagem para o estado final abaixo da energia de Fermi.

Figura 5.3: Transições verticais no plano de dopagem para o estado final acima da energia de Fermi.

devido a flutuações desta média gerando um potencial aleatório, que espalha os elétrons ao longo do plano de crescimento. Isto implica numa quebra da verticalidade das transições no plano após um tempo característico. Assim para levar em conta que o tempo de vida das excitações é finito, substituímos o delta de conservação de energia dos fatores de estrutura pela Lorentziana

$$F(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\hbar\omega - E_{\alpha\beta})^2 + \Gamma^2}, \quad (5.39)$$

onde Γ determina a largura da linha que caracteriza o tempo de vida da excitação.

Capítulo 6

RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo quantificaremos os desenvolvimentos teóricos apresentados anteriormente para super-rede δ -Si:GaAs crescida na direção (001). Em primeiro lugar apresentaremos os resultados da estrutura eletrônica obtidos pelo método autoconsistente. A seguir serão apresentados os resultados para o espalhamento Raman eletrônico via flutuações de densidade de spin que comparados aos dados experimentais a serem apresentados mostram excelente acordo.

As equações diferenciais são resolvidas numericamente pelo método de Runge-Kutta de 4ª ordem e as integrações pelo método de Simpson.

Todas as distâncias foram escaladas pelo raio de Bohr efetivo do GaAs (98,7 Å) e as energias por Rydberg efetivo (5,83 meV). Todas as energias possuem como referência a energia de Fermi ($\mu = 0$).

6.2 RESULTADOS DA ESTRUTURA ELETRÔNICA

As características da super-rede δ -Si:GaAs investigadas teoricamente seguiram fielmente os dados experimentais a menos do número de períodos que consideramos como 11 enquanto que experimentalmente 10. Os motivos que nos levaram a escolher 11 períodos

são basicamente de ordem computacional. No entanto verificamos que o número de períodos não influi nos resultados a serem apresentados. A super-rede possui uma cela unitária $d = 500 \text{ \AA}$. A densidade superficial de elétrons é a medida experimentalmente via efeito Hall, $n_S = 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Consideramos um fundo uniforme de aceitadores $n_A = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Em relação ao dopante Si, fizemos a suposição de uma distribuição gaussiana com largura a meia altura de $50 \text{ \AA}$, já que as camadas delta foram crescidas a uma temperatura relativamente baixa ($540 \text{ }^\circ\text{C}$) o que reduz processos de difusão.

A presença do fundo residual de aceitadores desloca o nível de Fermi para o nível de aceitadores. Tais estados são ocupados por elétrons tomados dos poços de potencial. Com isso o número de elétrons numa cela unitária não será mais igual ao número n_D de átomos doadores. Supondo que cada átomo aceitador tome um elétron do poço de potencial temos que o número de doadores é dado por

$$n_D = d \cdot n_A + n_S \quad (6.1)$$

Para solucionar o problema da super-rede δ -Si:GaAs para a banda de condução resolvemos as equações autoconsistentes 4.34, 4.35, 4.36 sujeitas às condições de contorno da super-rede eq. 4.34.

Uma vez determinada as funções de onda e o potencial efetivo, determinamos a estrutura de minibandas da super-rede através da relação de dispersão das super-redes [22],

$$\cos(k_x a) = \psi'_p(a/2)\psi_i(a/2) + \psi_p(a/2)\psi'_i(a/2) = F(E). \quad (6.2)$$

O gráfico da fig.(6.1) ilustra a forma encontrada para determinar as minibandas da super-rede.

No gráfico da fig.(6.2) encontram-se todos os detalhes de uma cela unitária da super-rede para a banda de condução: potencial efetivo, estrutura discreta de minibandas, número de ocupação relativo, nível de Fermi e as densidades eletrônicas. A partir deste gráfico nota-se um aumento na dispersão das minibandas a medida que se dirige para energias mais altas revelando um caráter tridimensional. Isto pode ser verificado pela delocalização das densidades relativas. Em outras palavras, a medida que nos aproximamos da energia de Fermi, os elétrons tendem a possuir funções de onda de elétrons livres.

Figura 6.1: Gráfico utilizado para determinarmos o espectro de minibandas de uma super-rede.

Observa-se também uma diminuição das lacunas de energia que separam minibandas sucessivas e que formam a partir da energia de Fermi os estados do contínuo.

Os cálculos para a banda de valência de split-off estão apresentados na fig.(6.3). O procedimento seguido é análogo ao da banda de condução. Deve-se tomar cuidado entretanto para manter a coerência das unidades de energia na equação de Schrödinger 4.34, já que o buraco possui uma massa efetiva diferente da do elétron da banda de condução.

Em relação ao potencial efetivo gerado, duas considerações devem ser feitas. A primeira é que o mesmo tem sinal contrário ao do elétron pois onde o elétron sente uma barreira o buraco sente um poço e vice-versa. A segunda é que efeitos de correlação e troca não devem ser considerados, pois os buracos são partículas distinguíveis em relação aos elétrons, onde estão inseridos,.

Na banda de split-off ocorre um número maior de minibandas quando comparamos com a banda de condução sendo sua dispersão menor.

6.3 RESULTADOS PARA O ESPALHAMENTO RAMAN

Nesta seção apresentamos os resultados da teoria desenvolvida no Cap.5. As minibandas de condução serão identificadas com os índices 1, 2, ... em ordem crescente de energia de forma a caracterizar as transições entre elas. (ex : E_{12} , E_{23} , etc.).

Como já mencionamos a geometria utilizada é a de retro-espalhamento com a luz do laser incidindo perpendicularmente ao plano de dopantes, sintonizada próxima ao gap de split-off. Isso implica em um comprimento de onda da ordem de $6471\text{\AA}$, o que nos dá um vetor de onda de espalhamento

$$q = |\mathbf{k}_L - \mathbf{k}_S| = 0.685 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \quad (6.3)$$

onde fazemos a aproximação

$$|\mathbf{k}_L| = |\mathbf{k}_S| = q/2$$

A constante fenomenológica de amortecimento γ , representa o tempo de vida de um estado de buraco e o valor a ela atribuído é de 6 meV [29].

Figura 6.2: Espectro de minibandas de condução calculado autoconsistentemente para uma cela de uma super-rede δ -dopada de 11 períodos e distribuição gaussiana dos dopantes com largura a meia altura de 50 Å, satisfazendo condições periódicas de contorno. As densidades relativas e o potencial gerado se encontram no lado direito da figura.

Figura 6.3: Espectro de minibandas de valência calculado em uma cela unitária. As densidades de probabilidade em $k_z = 0$ e o potencial autoconsistente (potencial de Hartree) também são mostrados.

Do gráfico experimental (fig. 1.1) somos induzidos a introduzir duas larguras de linha Γ na função espectral (vide Cap.5 eq.5.39). Através da comparação da localização dos picos com as faixas de transição possíveis obtidos teoricamente (ver fig.6.4), identificamos as larguras como pertencentes a duas classes de transições: (a) transições E_{1n} . (b) todas as outras transições. Estas larguras se devem basicamente ao espalhamento por impurezas doadoras ionizadas distribuídas aleatoriamente no plano de dopagem. Caso não houvesse impurezas o sistema deveria se comportar como um oscilador harmônico com transições verticais no plano perpendicular à direção de crescimento. No entanto, a presença das mesmas induz uma probabilidade de mudança nos vetores de onda $k_{||}$ de forma a produzir transições não mais verticais. O tempo médio que as impurezas induzem uma transição não vertical pode ser considerado como o tempo de vida da excitação vertical. Este tempo se relaciona com a largura de linha por,

$$\Gamma = \frac{\hbar}{2\tau_R} \quad (6.4)$$

onde τ_R é o tempo de relaxação de partícula independente. O tempo de relaxação é definido como a probabilidade por unidade de tempo de que um elétron com um determinado momento seja espalhado por outro com a mesma energia. Por medidas de Shubinikov de Haas em estruturas δ -dopadas em GaAs [32] verificou-se que existe uma relação entre o tempo de relaxação e de transporte $\tau_t/\tau_R \simeq 2,5$. O tempo de transporte é definido como o tempo médio entre dois processos de espalhamento. Assim, conhecido o tempo de transporte (através da mobilidade de transporte) podemos fazer uma estimativa da largura de linha Γ .

Para as transições E_{1n} que envolvem uma minibanda sem dispersão supomos que a mobilidade de transporte seja análoga ao de uma delta simples . Este valor da ordem de $2.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [30] implica numa largura de linha $\Gamma \simeq 11 \text{ meV}$. Para as outras transições consideramos como ajuste o pico da fig.(1.1) em 1.872 meV onde verificamos que $\Gamma \simeq 2,3 \text{ meV}$. Para sabermos se esta é uma estimativa razoável para a largura de linha, fazemos uma analogia entre as mobilidades da super-rede e o resultado conhecido da mobilidade de múltiplos poços quânticos com dopagem seletiva de GaAs-AlGaAs sem espaçador [31]. Isto é possível devido ao fato das funções de onda nas minibandas de interesse serem semelhantes para as duas estruturas. Para múltiplos poços quânticos com a

mesma dopagem, a mobilidade de transporte reportada é de $12.500\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [31]. Para Γ dado pelo valor acima obtemos uma mobilidade de transporte de $9.400\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para a super-rede, que é consistente com a mobilidade obtida para múltiplos poços quânticos. A seguir apresentamos os resultados do espalhamento Raman para as condições ressonantes propostas com as larguras de linha acima sugeridas.

Na fig.(6.4) apresentamos o espectro das forças de oscilador das transições da super-rede para o caso de ressonância próxima. A força de oscilador corresponde à expressão do fator de estrutura em ressonância próxima sem o alargamento introduzido pela função espectral. Sua importância reside na identificação das transições relevantes. A figura também contém a força de oscilador do gás de elétrons uniforme com a mesma densidade eletrônica tridimensional.

Comparando os espectros do gás 3D com o da super-rede notamos que parte da força de oscilador da última é transferida para regiões de alta energia. Estas regiões como podemos verificar na figura são caracterizadas por transições E_{1n} ou seja por transições a partir da primeira minibanda, que por não possuir dispersão é típica de um sistema quasi-bidimensional. Com isso podemos concluir que a super-rede com as características apresentadas é um sistema em que coexistem um gás de elétrons 3D e 2D. Esta conclusão tem sido sugerida também por outros autores [33, 34].

Resultados experimentais e teóricos para várias energias de excitação do laser são apresentados na fig.6.5 em condições de extrema ressonância. Analizando os vários espectros contidos na figura identificamos duas estruturas básicas. Um pico pronunciado que é identificado (ver fig.6.4) como sendo de transições originárias do gás 3D e uma estrutura larga correspondente às transições E_{1c} onde c representa o quase contínuo de estados. Observa-se que as estruturas se deslocam em função da energia do laser. Isto pode ser explicado através da ressonância em diferentes estados k_z dentro do gás 3D. Observamos ainda que as transições E_{1c} ressonam para energias bem acima do gap $E_0 + \Delta_0$. Este fato nos leva a considerar a superposição das funções de onda de elétrons da primeira minibanda e buracos da banda de valência.

Sabemos que os elétrons e buracos estão separados espacialmente. As funções de onda dos elétrons da primeira minibanda são bem localizadas no centro da cela unitária e as funções de onda do quase contínuo podem ser consideradas como ondas quasi-planas. Os

Figura 6.4: Espectro de forças de oscilador calculado em condições de ressonância próxima . Os tipos de transições estão mostradas. Para simplificar transições de intensidades muito fracas foram omitidas de forma a dar maior clareza ao gráfico.

buracos ao contrário se localizam nas bordas da cela unitária fig.(6.3). Porém a medida que descemos em energia, suas funções de onda começam a se localizar nas bordas da barreira de potencial visto por eles (centro da cela). Isso permite uma grande superposição das funções de onda de elétrons e buracos de baixas energias o que explica portanto a ressonância com energia acima do gap.

Notamos que existe uma discrepância entre resultados teóricos e experimentais na localização dos picos atribuídos a transições do gás 3D, cuja razão desconhecemos.

Em suma, os resultados dos espectros experimentais do espalhamento Raman eletrônico são bem explicados pelo modelo teórico como transições inter-subbandas em condições de extrema ressonância.

Figura 6.5: Espectro Raman ressonante teórico e experimental por flutuações de densidade de spin em uma super-rede δ -dopada de GaAs de 500 Å para várias energias do laser. (a) 1.856,7 meV, (b) 1.865,0 meV, (c) 1.873,2 meV, (d) 1.882,1 meV, (e) 1.899,1 meV e (f) 1.907,8 meV.

Capítulo 7

CONCLUSÕES

Investigamos neste trabalho o espalhamento Raman eletrônico via flutuações de densidade de spin em uma super-rede δ -Si:GaAs em condições de ressonância próxima e extrema ressonância no gap de split-off.

O potencial efetivo e funções de onda da banda de condução e de valência foram determinados auto-consistentemente através da teoria do funcional densidade, dentro da aproximação de densidade local, utilizando como ponto de partida, a aproximação de Thomas-Fermi. No caso da banda de valência efeitos de exchange e correlação não foram considerados em virtude do buraco ser uma partícula distinguível no mar de elétrons em que está inserido.

A partir das funções de onda determinamos a estrutura de minibandas de condução e valência através da relação de dispersão das super-redes [22]. De posse dos dados acima descritos calculamos as seções de choque nas condições ressonantes propostas.

O espectro das forças de oscilador em ressonância próxima mostrou que nesse sistema existe uma transferência de parte da força de oscilador de um gás 3D para um gás 2D. Isto indica que nesse sistema coexistem um gás de elétrons 3D e 2D.

Em condições de extrema ressonância, existe uma grande dependência do espectro com a energia de excitação. Isto pode ser entendido como transições inter-minibandas ressonantes. O espectro mostra duas estruturas básicas. A primeira atribuída a transições inter-minibandas do gás 3D. A segunda, com transições entre uma minibanda sem dispersão e o quasi-contínuo de estados. O fato das transições de alta energia estarem bem

acima do gap $E_0 + \Delta_0$ indica que existe uma superposição de funções de onda de buracos de baixa energia com estados altamente localizados da primeira minibanda. Isto decorre da separação espacial de elétrons e buracos.

Dos cálculos apresentados concluímos que o espectro observado experimentalmente é bem explicado por espalhamento Raman por transições inter-subbandas e que, uma super-rede do tipo- δ possuindo as características apresentadas é uma estrutura em que coexistem um gás de elétrons 2D e 3D, onde a separação espacial de elétrons e buracos revelada em condições de extrema ressonância tem um papel preponderante.

Referências

- [1] A. Mooradian, G. B. Wright, *Phys. Rev. Lett.*, **16**, 999 (1966).
- [2] A. Mooradian, *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 1102 (1968).
- [3] A. Mooradian, em *Light Scattering of Solids*, ed. por G. B. Wright (Springer, New York, 1969), pag.309.
- [4] P. A. Wolf, *Phys. Rev. Lett.*, **16**, 225 (1966).
- [5] Y. Yafet, *Phys. Rev.*, **152**, 858 (1966).
- [6] C. K. N. Patel, R. E. Slusher, *Phys. Rev. Lett*, **21**, 1563 (1968).
- [7] E. Burstein, A. Pinczuk e S. Buchner, em *Physics of Semiconductors 1978*, ed. por B. L. H. Wilson (The Institute of Physics, London, 1979), pag.1231.
- [8] D. C. Hamilton, A. L. McWhorter, *Light Scattering Spectra of Solids*, editado po. G. B. Wright, (Springer-Verlag, New York, 1969).
- [9] A. C. Maciel, M. Tatham, J. F. Ryan, J. M. Worlock, R. E. Nahory, J. P. Harbinson e L. T. Florez, *Surf. Sci.*, **228**, 251 (1990).
- [10] N. Mestres, F. Cerdeira, F. Mesegner, A. Ruiz, J. P. Silveira, F. Briones, K. PLoog, *J. Appl. Phys.*, **71**, 5619 (1992).
- [11] L. Esaki, R. Tsu, *IBM J. Res. Dev.*, **14**, 61 (1970).
- [12] E. F. Schubert, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3**, 2980 (1990).
- [13] G. Dresselhaus, *Phys. Rev.*, **100**, 580 (1955).

- [14] Bouckaert, Smoluchowsky e Wigner, *Phys. Rev.* **50**, 58 (1936).
- [15] E. O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids*, **1**, 249 (1957).
- [16] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, 1133 (1965).
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, 864 (1964).
- [18] J. C. Barbosa, Tese de Mestrado, IFQSC, USP, Dep. Física e Ciência dos Materiais, 1990.
- [19] E. Fermi, *E. Phys.*, **48**, 73 (1928).
- [20] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**, 542 (1927).
- [21] L. Hedin, B. I. Lundqvist, *J. Phys. C*, **4**, 2064 (1971).
- [22] G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*, ed. por Les Editions de Physique, France.
- [23] S. Lundqvist, N. H. March, *Theory of Inhomogeneous Electron Gas*, Plenum Press, New York (1983).
- [24] L. Ioriatti, *Phys. Rev. B*, **41**, 8340 (1990).
- [25] M.H. Degani, *J. Appl. Phys.*, **70**, 4362 (1991).
- [26] F. A. Blum, *Phys. Rev. B*, **1**, 1125 (1970).
- [27] P. A. Wolf, *Phys. Rev. Lett.*, **16**, 225 (1969).
- [28] D. Pines, P. Nozieres, *The Theory of Quantum Liquids*, vol. 1, W. A. Benjamin Inc, New York.
- [29] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, **17-a**, editado por O. Madelung (Springer, Berlin, 1982).
- [30] P. M. Koenrad, em δ -Doping, editado por E. F. Schubert. A ser publicado.

- [31] G. Abstreiter et al, em *Light Scattering in Solids IV*, edit. M. Cardona e G. Guntherodt, (Springer-Verlag, New York, 1984) pag. 83.
- [32] P. M. Koenrad *et al.*, *Physica B*, **177**, 485 (1992).
- [33] L. Ioriatti, *Phys. Rev. B*, **43**, 14742 (1991).
- [34] L. A. O. Nunes, L. Ioriatti, L. T. Florez, J. P. Harbinson, *Phys. Rev. B*, **47**, 13011 (1993).