Ivan Silvestre Paganini Marin

***Propriedades Eletrônicas de Heteroestruturas
Semicondutoras Magnéticas Diluídas***

Dissertação apresentada à Banca Examinadora
no Departamento de Física da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de Mestre
em Ciências: Física Aplicada

Área de Concentração: Física Aplicada -
Opção Física Computacional
Orientador: Prof. Dr. Guilherme Matos Sipahi
v.1

Orientador:
Prof. Dr. Guilherme Matos Sipahi

MESTRADO EM FÍSICA COMPUTACIONAL
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

São Carlos – SP

Fevereiro / 2007

AUTORIZO REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE
TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO,
PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

IVAN SILVESTRE PAGANINI MARIN APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA
DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 26.02.2017

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Guilherme Matos Sipahi (Orientador) IFSC/USP

Prof. Dr. Yara Galvão Rebato (IFSC/USP)

Marin, Ivan Silvestre Paganini.

Propriedades eletrônicas de heteroestruturas magnéticas semicondutoras diluídas /
Ivan Silvestre Paganini Marin; orientador Guilherme Matos Sipahi. -- São Carlos, 2007.
96 f.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física.
Área de concentração: Física Aplicada – opção Física Computacional) – Instituto
de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Heteroestruturas Magnéticas Semicondutoras Diluídas. 2. Propriedades
Eletrônicas. 3. Simulação Computacional. I. Título.

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
IVAN SILVESTRE PAGANINI MARIN APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA
DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 28.02.2007.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Guilherme Matos Sipahi (Orientador e Presidente) - IFSC/USP

Profa. Dra. Yara Galvão Gobato (UFSCar)

Prof. Dr. José Carlos Egues de Menezes (IFSC/USP)

*O Universo não é apenas mais estranho do que imaginamos, é mais estranho do que podemos
imaginar.*

Sir Arthur Eddington

*Se um homem começar com certezas, ele terminará em dúvidas; mas, se ele se contentar em
começar com dúvidas, ele talvez terminará com certezas.*

Sir Francis Bacon

DON'T PANIC!

The Hichthiker's Guide to the Galaxy

Agradecimentos

Agradeço a todos que, de uma forma ou de outra, me ajudaram a chegar até aqui:

Ao ao meu orientador, Prof. Guilherme Sipahi, pela orientação, ajuda e amizade, dentro e fora do laboratório, em todos estes anos.

À Prof. Sara Rodrigues, pelo apoio nos momentos de aperto e pela grande amizade.

Ao Prof. Ivan da Cunha Lima, pelas discussões, pela ajuda e pela amizade, e à Derange, pela hospitalidade.

Ao Prof. Gonzalo Travieso, pelas ajudas nas horas mais improváveis e pelos ensinamentos sempre úteis.

Aos moradores de Asgard, passados e presentes (Hugo, Rodrigo, Léo, Dênis, Alexandre, Tiago, Magnus e Dorinha).

Aos amigos da Física, alunos e funcionários e professores, que são tantos que não dá para agradecer a todos aqui.

Aos amigos da turma, mesmo aqueles que não estão mais por perto.

Aos amigos do Laboratório de Física Computacional (Wesley!, Keila, Aílton, Rodrigo, Luis, Suelene, Luciano, e claro, grande Marcel) pela ajuda em qualquer hora e pela paciência com os meus resmungos.

Ao Gerson, Lucas, Matheus e Rafael Spa, pelas discussões intermináveis, argumentos implausíveis e amizade incondicional.

À minha Bellinha, pela força, pela paciência (quase infinita) e pelo carinho (esse sim infinito).

Aos meus pais, Gil e Léa, e à minha irmã, Marcela, que acreditaram em mim. Sem a ajuda de vocês não teria chegado onde estou.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Resumo	p. 10
Abstract	p. 11
1 Introdução	p. 12
1.1 Spintrônica	p. 12
1.2 Semicondutores Magnéticos Diluídos (<i>DMS</i>)	p. 14
1.3 Escolha dos Materiais	p. 15
1.3.1 ZnO	p. 15
1.3.2 GaAs	p. 17
1.4 Possibilidades do Método $k \cdot p$	p. 18
1.5 Este trabalho	p. 19
2 Teoria	p. 20
2.1 Descrição Teórica	p. 20
2.1.1 Tópicos em Estado Sólido	p. 20
2.2 Propriedades de Semicondutores	p. 22
2.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	p. 22
2.2.2 Aproximação de Hartree	p. 24
2.2.3 Teorema de Bloch	p. 25

2.3	A equação de massa efetiva e o Método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$	p. 27
2.3.1	A equação de massa efetiva	p. 27
2.3.2	Função Envelope	p. 36
2.3.3	Hamiltoniano de Luttinger-Kohn	p. 37
2.3.4	Interação Spin-Órbita	p. 38
2.3.5	Hamiltoniano de Kane	p. 41
2.4	A expansão do modelo de massa efetiva para super-redes	p. 44
2.4.1	O termo de energia cinética: matriz de Kane	p. 47
2.4.2	O potencial da Heteroestrutura	p. 51
2.4.3	O Potencial de Coloumb	p. 51
2.4.4	O Potencial de Troca-Correlação	p. 55
2.4.5	A interação magnética	p. 59
2.5	Cálculo Autoconsistente	p. 63
3	Simulação e Resultados	p. 66
3.1	(Zn,Co)O	p. 66
3.1.1	Resultados	p. 69
3.2	(Ga,Mn)As	p. 74
3.2.1	Resultados	p. 78
4	Conclusões e Perspectivas	p. 87
4.1	Conclusões	p. 87
4.2	Perspectivas futuras	p. 89
	Apêndice A – Equação de Massa Efetiva via Teoria de Perturbação	p. 90
	Apêndice B – Tópicos em Teoria de Grupos	p. 93
	Apêndice C – Comutador $[[H_1, S], S]$	p. 95

Lista de Figuras

- 1.1 Representação bidimensional de um semiconductor com impurezas magnéticas diluídas. O íon Mn substitui o Ga no (Ga,Mn)As. p. 14
- 2.1 Diagrama do programa *Bandstruct*, englobando o cálculo auto-consistente. . p. 65
- 3.1 (a) Estrutura de bandas; (b) perfis de potencial e densidades de portadores para o sistema c06p18. O nível de Fermi encontra-se na faixa de energias somente para estados *spin up*, mostrando que apenas estes são ocupados. . . . p. 68
- 3.2 (a) Estrutura de bandas; (b) perfis de potencial e densidades de cargas para o sistema c12p18. O nível de Fermi ainda se encontra na faixa de energias somente permitida para portadores *spin up*. p. 69
- 3.3 (a) Estrutura de bandas; (b) perfis de potencial e densidades de cargas para o sistema c20p18. O nível de Fermi continua se encontrando na faixa de energias permitida somente para portadores *spin up*. p. 70
- 3.4 (a) Estrutura de bandas, (b) perfis de potencial e densidades de cargas para o sistema c06p19. O nível de Fermi mostra que também é permitida a ocupação de elétrons *spin up*. p. 70
- 3.5 (a) Estrutura de bandas; (b) perfis de potencial e densidades de cargas para o sistema c12p19. O nível de Fermi se eleva ligeiramente acima do fundo dos poços para *spin down*, mas ainda se encontra abaixo do primeiro estado permitido, proibindo ainda a ocupação de elétrons *spin down*. p. 71
- 3.6 (a) Estrutura de bandas; (b) perfis de potencial e densidades de portadores para o sistema c20p19. O nível de Fermi se encontra na faixa de energias permitida somente para *spin up*. p. 71
- 3.7 (a), (c), (e): Estrutura de bandas; (b), (d), (f): perfis de potencial e densidades de cargas para os sistemas c06p20, c12p20 e c20p20 respectivamente. p. 73

3.8	Diagrama de fases correspondente às polarização de <i>spin</i> em função da concentração de íons Co e da densidade de portadores nas ligas Zn_xCo_xO . Na região em cinza os sistemas apresentam polarização total enquanto na região branca apresenta polarização parcial.	p. 74
3.9	Esquema da geometria das heteroestruturas simuladas.	p. 77
3.10	(a) Estrutura de bandas e (b) perfis de potencial para o sistema Par18. Em negro tracejado o nível de Fermi.	p. 78
3.11	Densidades de cargas para o sistema Par18: (a) base de momentos angulares e (b) base P.	p. 79
3.12	(a) Estrutura de bandas e (b) perfis de potencial para o sistema Par19. Em negro tracejado o nível de Fermi.	p. 80
3.13	Detalhe dos perfis de potencial para o sistema Par19.	p. 80
3.14	Densidades de cargas para o sistema Par19, (a) base de momentos angulares e (b) base P.	p. 81
3.15	(a) Estrutura de bandas e (b) perfis de potencial para o sistema Par20. Em negro tracejado o nível de Fermi.	p. 81
3.16	Detalhe dos perfis de potencial para o sistema Par20.	p. 81
3.17	Densidades de cargas para o sistema Par20: (a) na base de momentos angulares e (b) na base P.	p. 82
3.18	Densidades totais de portadores por <i>spin</i> para o sistema Par18.	p. 83
3.19	Densidades totais de portadores por <i>spin</i> para o sistema Par19.	p. 84
3.20	Densidades totais de portadores por <i>spin</i> para o sistema Par20.	p. 85
3.21	(a) Estrutura de bandas e (b) perfis de potencial para o sistema Per20 - campo magnético na direção perpendicular à direção de crescimento.	p. 85
3.22	Densidades de cargas para o sistema Per20: (a) base de momentos angulares, (b) base P.	p. 86
3.23	Densidades totais de portadores por <i>spin</i> para o sistema Par20.	p. 86

Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros ZnO.	p. 66
3.2	Sistemas simulados, com três poços, com concentrações entre 0,06 e 0,20 e densidade de portadores entre $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Os nomes dos sistemas correspondem às suas concentrações e densidades.	p. 68
3.3	Parâmetros GaAs.	p. 75
3.4	Estruturas simuladas com campo magnético paralelo à direção de crescimento.	p. 77

Resumo

Neste trabalho é apresentado um estudo, via teoria de massa efetiva multibanda autoconsistente de heteroestruturas de semicondutores magnéticos diluídos, generalizada para incluir parâmetros de diferentes materiais. A interação magnética é descrita por um modelo de campo médio baseado no mecanismo de troca indireta, com a possibilidade de inclusão de diferentes íons magnéticos. As equações de massa efetiva são resolvidas de forma autoconsistente, com o auxílio da equação de Poisson. As interações de spin-órbita e de troca-correlação, na aproximação de densidade local, são incluídas no cálculo. O método é aplicado para o estudo das estruturas de bandas e densidades de carga com separação por *spin* do portador de heteroestruturas com dopagem tipo-n e tipo-p, variando a geometria dos poços magnéticos e também o período da super-rede, as densidades de portadores e as concentrações de íons magnéticos. Soluções autoconsistentes da equação de massa efetiva são encontradas para o óxido semicondutor (Zn,Co)O. Será mostrada a separação de portadores por *spin* em função dos parâmetros variados, simulando diversas concentrações possíveis, utilizadas em sistemas descritos na literatura, e será analisado o comportamento dos perfis de potencial. Usando os dados obtidos, um diagrama de fases será traçado com base na polarização total ou parcial dos portadores, e o seu comportamento será discutido. Também serão mostradas as estruturas de bandas, os perfis de potencial e as distribuições de carga do semicondutor (GaMn)As, variando as densidades de portadores e a direção do campo magnético intrínseco, gerado pela dopagem com íons magnéticos. Os resultados obtidos neste trabalho podem servir de guia para futuras experiências e para o desenvolvimento de dispositivos com semicondutores magnéticos diluídos baseados em (Zn,Co)O e (Ga,Mn)As. Os métodos aqui descritos são gerais e podem ser utilizados para outros materiais.

Abstract

This work presents a self-consistent multiband effective mass theory applied to diluted magnetic semiconductor heterostructures, generalized to include parameters of different materials. The magnetic interaction is described by a mean-field approximation based on indirect-exchange mechanism, with the possibility of inclusion of different magnetic ions. The effective mass equations are solved self-consistently with the help of the Poisson equation. Spin-orbit and exchange-correlation interactions are included in the simulation in the local density approximation. The method is used to study band structures and charge densities separated by spin in n- and p-type heterostructures. The magnetic well geometry, the superlattice period, the carrier density and the magnetic ion concentration are changed. Self-consistent solutions of the effective mass equation are found for the semiconductor oxide (Zn,Co)O. Charge separation by spin will be shown as a function of the variation of the simulation parameters, simulating several ion concentrations and charge densities used in systems described in the literature, and the potential profiles will be analyzed. Using the data obtained a phase diagram will be plotted, based on the carrier total or partial carrier polarization, and a model for the behavior of the phase diagram will be discussed. It will also be shown band structures, potential profiles and charge densities of the (Ga,Mn)As semiconductor, varying its carrier density and the direction of the intrinsic magnetic field, generated by the magnetic ions that doped the heterostructure. The results obtained in this work can be used as a guide in future experiences and development of devices with diluted magnetic semiconductors based on (Zn,Co)O and (Ga,Mn)As. The methods here described are general and can be used for other materials.

1 *Introdução*

1.1 *Spintrônica*

A eletricidade foi a base de uma enorme evolução tecnológica no século XX. A manipulação da corrente elétrica, primeiro como transporte de energia (iluminação) e movimento (motores) e depois para dispositivos de controle (relés, válvulas, diodos) e informação (transistores) serviram para revolucionar o mundo moderno. Entretanto, o elétron tem outra propriedade além da carga elétrica: o seu grau de liberdade de momento magnético intrínseco, o *spin*, que foi negligenciado por muito tempo, e somente recentemente passou a receber atenção tanto para pesquisa quanto para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas. *Spintrônica* (originada da contração *spin transport electronics*) é a área que estuda o uso do *spin* como portador da informação, gerando novas possibilidades tecnológicas e de dispositivos, combinando a tecnologia de semicondutores atual com propriedades provenientes dos efeitos do *spin* interagindo com campos magnéticos externos [1]. Usando o *spin*, pode-se aumentar a densidade de informação armazenada por área, armazenar a informação de forma não volátil, aumentar a velocidade de processamento e comunicação, ou ainda possibilitar o desenvolvimento da computação quântica [1].

O impacto desta evolução na tecnologia pode ser imaginado considerando-se o que a spintrônica existente já permitiu, como, por exemplo, a utilização do efeito de Magnetoresistência Gigante (GMR) [2, 3]. O artigo de Baibich *et al.*, de 1988, previu a existência da GMR e, em menos de dez anos, um dispositivo de leitura de dados baseado pelo GMR foi proposto pela IBM [4], com um imenso impacto tanto tecnológico quanto comercial. O uso da GMR proporcionou um dramático aumento na densidade de informação armazenada em discos rígidos e a queda dos preços dos mesmos, com discos hoje disponíveis para máquinas *desktop* na faixa de 1 Terabyte (1 Terabyte é aproximadamente 1×10^9 bytes!).

Outra aplicação para o efeito GMR é a Memória de Acesso Aleatório Magnética (MRAM, da sigla inglesa *Magnetic Random Access Memory*), que tem como principal característica a não-volatilidade (não perder as informações quando a fonte de energia é desligada). A MRAM

tem a possibilidade de ter tempos de acesso e densidades de informação próximas das RAMs de semicondutores convencionais [3, 5], e se os avanços continuarem no mesmo ritmo, em breve as MRAMs poderão adentrar no mercado multibilionário de RAMs. O potencial desta tecnologia pode ser estimado considerando que companhias como IBM, Honeywell, Freescale¹ e Motorola estão investindo pesadamente em seu desenvolvimento. Entretanto, é importante lembrar que os dispositivos que usam GMR utilizam *metais* ferromagnéticos.

Apesar do futuro promissor, o uso do *spin* dos portadores para dispositivos spin- trônicos apresenta vários obstáculos a serem superados. A geração e a detecção de portadores polarizados, o transporte de portadores polarizados por heteroestruturas, e o controle do *spin* e do momento magnético orbital em escalas de tempo necessárias para aplicações são grandes desafios, tanto teóricos quanto experimentais ainda não resolvidos [1]. Para o desenvolvimento da computação quântica, por exemplo, é necessário medir momentos magnéticos da ordem de μ_B (um magneton de Bohr), enquanto a melhor técnica de medição de campo magnético, o *SQUID*, chega somente a $10^5 \mu_B$ [6].

Outro problema levantado para a spintrônica provém dos contatos entre os diversos materiais envolvidos. Metais ferromagnéticos têm níveis de energia para portadores de diferentes *spins*, e portanto seriam naturalmente os materiais escolhidos para aplicações de spintrônica. Entretanto, a eletrônica é baseada em propriedades dos materiais semicondutores, e uma forma de integração entre elementos metálicos ferromagnéticos e elementos semicondutores que atuem sobre estes portadores ainda precisa ser encontrado. Apesar de várias propostas para tipos de transporte *spin* [7, 8], a interface entre materiais metálicos e semicondutores ainda é incapaz de ser usada em aplicações [9], devido também à barreira de condutividade entre os dois materiais. Outra abordagem tentada foi usar diretamente semicondutores magnéticos, onde o íon magnético é parte da rede cristalina em todos os pontos (onde os calcogênios de Európio (Eu) foram os semicondutores magnéticos mais pesquisados, tendo EuS como exemplo clássico [10]). Esta abordagem fracassou devido à baixa Temperatura de Curie² (T_c) do material, sem perspectivas de aumento, e a dificuldade de se dopar o mesmo com portadores tanto tipo-n como tipo-p [7, 3]. Mas estas não foram as únicas tentativas de se usar o *spin*. Uma outra abordagem vem sendo tentada para resolver os problemas acima, com propriedades magneto-ópticas e eletrônicas muito interessantes: os *Semicondutores Magnéticos Diluídos*, ou **DMS** (da sigla em inglês para *Diluted Magnetic Semiconductor*).

¹a Freescale foi a primeira a introduzir comercialmente chips MRAM, ainda que de baixa capacidade.

²*Temperatura de Curie* é a temperatura onde ocorre a transição entre o estado ferromagnético e o estado paramagnético no sistema.

1.2 Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS)

A abordagem de se substituir aleatoriamente íons da rede cristalina de semicondutores por íons magnéticos deu origem aos chamados semicondutores magnéticos diluídos, ou DMS. O ordenamento ferromagnético ocorre devido à introdução na rede cristalina de um metal de transição magnético, geralmente com a camada $3d$ incompleta. O DMS apresenta grande vantagem em relação às outras abordagens por ser naturalmente um material semiconductor, eliminando assim o problema de contatos de transporte de *spin* entre camadas magnéticas e não-magnéticas, como já demonstrado em experimento de injeção de *spin* [11] de (In,Mn)As em (Ga,Mn)As. O DMS abrange a possibilidade de dopagem para melhor controle tanto das interações ferromagnéticas quanto de propriedades eletrônicas, e possibilita o transporte a grandes distâncias de portadores polarizados por *spin* [8, 11]. Foram reportadas na literatura altas Temperaturas de Curie para DMS de (Ga,Mn)As [12], assim como simulações demonstrando a possibilidade de outros materiais DMS apresentarem alta Temperatura de Curie (como o artigo de Dietl *et al.* [7]). O estudo de propriedades magnéticas em semicondutores foi muito estimulado pelo advento do DMS, onde novas interações e modelos passaram a ser aplicados, aprofundando o conhecimento sobre os mesmos e com resultados que hoje são interessantes para outras áreas. [10].

Figura 1.1: Representação bidimensional de um semicondutor com impurezas magnéticas diluídas. O íon Mn substitui o Ga no (Ga,Mn)As.

O objetivo deste trabalho é utilizar as propriedades magnéticas de heteroestruturas de semicondutores dopados com íons magnéticos de metais de transição (TM, da sigla em inglês para *Transition Metal*) para calcular a distribuição de portadores em função de seu *spin*, assim como suas estruturas de bandas e densidades de portadores, pertinentes para o entendimento dos processos básicos que ocorrem no DMS, permitindo propor sugestões para dispositivos. Estes cálculos foram possíveis graças ao modelo de massa efetiva $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, dentro do formalismo de Luttinger e Kohn [13], e adaptado por Kane [14]. A explicação para a interação ferromagnética ainda é discutida, com diversos modelos diferentes explicando apenas parte dos dados experi-

mentais, e a pesquisa nesta área é bastante ativa, tanto experimentalmente quanto teoricamente. Esta controvérsia, entretanto, não impediu a utilização de um modelo de campo médio (descrito no cap. 2) para a interação magnética, permitindo resultados consistentes e interessantes do ponto de vista teórico e mesmo para o desenvolvimento experimental.

1.3 Escolha dos Materiais

1.3.1 ZnO

ZnO é um semicondutor de estrutura cristalina wurtzita (hexagonal) com *gap* de 3.37 eV, transparente, abundante e de fácil crescimento. A motivação inicial para este estudo veio do conhecido trabalho de Dietl *et al.* [7], que previu para (Zn,Mn)O (entre outros materiais, como por exemplo GaN) uma Temperatura de Curie acima de 300K, dependente de uma alta concentração de buracos. Diversas simulações subseqüentes mostraram ferromagnetismo para (Zn,Co)O usando diferentes aproximações. Usando o método *ab initio*, Sato e Katayama-Yoshida [15, 16] calcularam possíveis estados ferromagnéticos para (Zn,TM)O (onde TM é um metal de transição como Mn, Fe, Co, Ni), e indicaram que o mecanismo de ferromagnetismo é o *double exchange*. Num trabalho posterior, Toyoda, Akai, Sato e Katayama-Yoshida refizeram os cálculos para (Zn,TM)O usando uma aproximação diferente da LDA (*Local Density Approximation*) usada no primeiro artigo e encontraram resultados diferentes (com temperaturas críticas mais baixas) para (Zn,Co)O e (Zn,Mn)O [17], inclusive questionando seus resultados anteriores sobre a previsão da Temperatura de Curie para estes materiais.

Com crescimento via *Pulsed Laser Deposition* (PLD), Ueda *et al.* alegou ferromagnetismo no (Zn,Co)O à temperatura ambiente, e indicou indicou três possibilidades para o ferromagnetismo detectado: *clusters* nanométricos de cobalto, concentração de óxido de Cobalto (CoO, hipótese descartada pelo espectro de difração de raios X) e ferromagnetismo mediado por portadores (modelo RKKY) [18]. Neste trabalho, Ueda *et al.* também descartou a possibilidade de *clusters* devido ao espectro de difração de Raios X não mostrar outra fase a não ser a homogênea de (Zn,Co)O.

O trabalho experimental de Ueda *et al.* [18], conjuntamente com o trabalho de Dietl *et al.* [7], levou a um grande aumento de interesse pela área. Vários grupos desenvolveram trabalhos de crescimento pelas mais variadas técnicas, como por exemplo: *Pulsed Laser Deposition* [18], epitaxia por feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE) [19], MBE combinatorial [20], sol-gel [21], *sputtering* [22], crescimento policristalino [23], ablação laser [24] ou mesmo nanocristais em *bulk* [25]. Em todos os trabalhos, existe uma enorme controvérsia sobre o

mecanismo de ferromagnetismo em (Zn,Co)O: os modelos RKKY [26] proposto por Jalbout *et al.* [27], *double exchange* [28] proposto por Sato *et al.* [15] ou uma combinação de ambos [29] foram propostos, nenhum sendo capaz de explicar completamente todos os resultados. Cálculos com o modelo de pseudo-potencial também indicaram ferromagnetismo, e cálculos de densidade de estados (*Density of States*, DOS) levam à conclusão que pelo menos um fraco ferromagnetismo intrínseco deve ocorrer na liga de (Zn,Mn)O dopada com buracos [23]. Até o próprio ferromagnetismo é colocado em discussão: podendo ser intrínseco, proveniente de *clusters* ou mesmo proveniente de contaminação da amostra por metal (como das pinças de manipulação do filme fino), no caso de campos magnéticos anisotrópicos [30].

Um dos argumentos correntes a favor da existência do ferromagnetismo é o de que para que o *cluster* tenha atividade magnética, seu tamanho deve ser da ordem de 100 Å, o que seria visível na análise por difração de RX [22]. Entretanto, o argumento contrário afirma que mesmo *clusters* menores podem ter atividade magnética e não serem visíveis por Raio X, tornando necessários outros métodos de detecção [30, 31] para confirmar a origem do magnetismo. Alguns grupos cresceram filmes e confirmaram o caráter substitutivo do Co pelo aumento do parâmetro de rede do material, mas não encontraram ferromagnetismo até 3K [23]. O substrato também foi citado como fonte de sinal para o comportamento ferromagnético [32]. Em meio à toda esta controvérsia, Seshadri [30] faz uma avaliação pessimista sobre o ferromagnetismo para (Zn,TM)O, pelo menos no que diz respeito a amostras *bulk*, coletando diversos resultados da literatura.

A literatura sobre esta discussão é grande. Por exemplo, um trabalho de revisão sobre o estado da arte em DMS de óxidos é o de Pearton *et al.* [33], de 2004, bastante completo. Outro trabalho de revisão muito útil e mais completo é o de Liu [31], que explicita também os mecanismos de ferromagnetismo possíveis, e sucessos e fracassos, teóricos e experimentais, do (Zn,TM)O. Seshadri também aponta para alguns trabalhos de revisão mais recentes sobre o assunto, como o de Janish *et al* [34]. A pesquisa para confirmar o ferromagnetismo continua, com artigos sendo publicados até o presente momento [35], com novos arranjos e novas propostas para mecanismos de ferromagnetismo.

Mesmo em meio a toda esta controvérsia sobre o ferromagnetismo, o grande *gap* e a versatilidade do (Zn,Co)O com possibilidade de uso para confecção de lasers acima da faixa do azul e ultravioleta, varistores, aplicação em eletrônica transparente (útil para monitores, por exemplo), possibilidade de dopagem tanto tipo-n (com nitrogênio ou vacâncias de oxigênio) [16, 36] ou tipo-p [37, 38], a aplicação em sensores, a facilidade de crescimento, e ainda, a alta solubilidade de íons dos metais de transição (com resultados reportados de até 40% de Co em filmes finos) e

a quantidade de trabalhos experimentais o fazem uma boa escolha para ser usado como material semicondutor magnético diluído neste estudo. Neste trabalho, a origem do ferromagnetismo não é questionada, e uma aproximação de campo médio é utilizada para descrever as camadas magnéticas da heteroestrutura calculada (descrita na seção (2.4.5)).

1.3.2 GaAs

O interesse por DMS de arsenetos provém do resultado experimental de Ohno *et al.* (1992), do (In,Mn)As, com transição ferromagnética e Temperatura de Curie em 7,5 K [39]. Desde então, a substituição de Manganês (Mn) em arsenetos tornou-se uma área de pesquisa vasta. Matsukura e Ohno mediram, em 1998, uma T_c de 110 K para o (Ga,Mn)As [40], e esta medição concordou com os modelos teóricos da época para ferromagnetismo. O modelo de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) conseguiu explicar a temperatura crítica para (Ga,Mn)As dopado tipo-p (como no artigo de Dietl [7], que predisse corretamente a Temperatura de Curie do (Ga,Mn)As *bulk* usando um modelo Zener adaptado). O avanço experimental só foi possível devido ao desenvolvimento de novas técnicas de crescimento, pois o íon Mn é solúvel somente até a concentração de 0,1% em condições de equilíbrio, com segregação de fase acima deste limite. Com o uso da técnica de epitaxia de feixe molecular em baixa temperatura (LT-MBE, *Low Temperature - Molecular Beam Epitaxy*) foi possível ampliar este limite até cerca de 3% a 5% de solubilidade. Mais recentemente, o trabalho de Jungwirth e Wang, utilizando técnicas de *post growth annealing*, conseguiu medir uma temperatura de Curie de 173 K [41].

Simulações usando RKKY prevêm que (Ga,Mn)As será ferromagnético à temperatura ambiente com uma concentração de 10% de Mn. Grande parte do sucesso do (Ga,Mn)As como DMS provém da substituição do Ga trivalente por Mn, onde o Mn passa a ser ao mesmo tempo fonte de momento magnético e nível aceitador. Problemas ocorrem quando, ao invés do íon Mn substituir um íon de Ga na rede, o Mn permanece em uma posição *intersticial*. Nesta configuração, ao invés de ser aceitador, o íon Mn passa a ser doador duplo, e além de não contribuir para o ferromagnetismo mediado por portadores (troca indireta), passa a acoplar antiferromagneticamente com os Mn substitucionais vizinhos [42]. Entretanto, a técnica de *post growth annealing* permite remover grande parte dos íons Mn intersticiais, e desta forma, aumentar a qualidade das amostras.

Apesar da T_c estar ainda longe da temperatura ambiente, estes resultados incentivaram o desenvolvimento de estudos sobre DMS com íon magnético Mn em GaAs e a procura de outros materiais e outros íons magnéticos, por apresentar possibilidades de aumento da T_c tanto por métodos de crescimento, através da dopagem com portadores, quanto pela formação de

heteroestruturas. Avanços recentes têm sido feitos no sentido de aumentar a Temperatura de Curie do mesmo; e mesmo com a T_c relativamente baixa, aplicações e experimentos utilizando a polarização dos portadores já foram reportadas na literatura, como por exemplo a injeção de *spin* de (Ga,Mn)As em um poço quântico de (In,Ga)As como forma de gerar luz polarizada [40]. O GaAs apresenta ainda a vantagem de ser um material de propriedades bem conhecidas, dopagem de fácil obtenção e já utilizado na eletrônica moderna, com diversos trabalhos estudando tanto suas propriedades de crescimento quanto suas propriedades magnéticas [43, 44, 45]. O (Ga,Mn)As possibilitou também propostas de dispositivos baseados em novos fenômenos, como TAMR (*Tunneling anisotropic magnetoresistance*, magnetoresistência anisotrópica de tunelamento). Neste trabalho foram obtidos perfis de carga por tipo de polarização e estruturas de bandas para heteroestruturas assimétricas através do modelo de Kane. Novamente não foi considerada a origem do ferromagnetismo, com o modelo de campo médio utilizado a ser descrito na seção (2.4.5).

1.4 Possibilidades do Método $k \cdot p$

Diversos métodos foram citados acima tanto para prever o comportamento ferromagnético quanto para obter outras informações sobre o semiconductor em questão. Porém, os métodos de cálculo de estrutura de bandas e densidade de cargas de primeiros princípios (*ab initio*), apesar de seus méritos, apresentam algumas áreas em que não podem obter resultados. O método de massa efetiva $k \cdot p$ é capaz de incluir diversos efeitos físicos (*strain*, campos magnéticos intrínsecos, campos magnéticos externos, campos elétricos e piezoelétricos, troca-correlação, entre outros) e tratar sistemas complexos, como heteroestruturas e *quantum dots*, permitindo obter a estrutura de bandas, tanto de condução como de valência, as distribuições de cargas, os perfis de potenciais, e o espectro de luminescência para heteroestruturas, *quantum dots*, e claro, DMS. O método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ consiste em uma expansão perturbativa da equação de Schrödinger em torno de um ponto da zona de Brillouin, geralmente, mas não estando restrito, a um ponto de alta simetria, como o topo da banda de valência ou o mínimo da banda de condução. Os potenciais externos devem ser pequenos frente ao potencial cristalino e passíveis de serem expandidos em teoria de perturbação, e interações de muitos corpos (como troca-correlação) podem ser incluídos *a posteriori* na equação de massa efetiva. O método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ também permite que a distribuição de carga seja resolvida autoconsistentemente, atingindo o ponto de equilíbrio para sistemas dopados.

Os custos computacionais do método são pequenos em termos de memória e processamento, e perfeitamente cabíveis, para sistemas como heteroestruturas, em microcomputadores.

Para sistemas de mais baixa dimensionalidade (como *quantum dots* ou *quantum wires*) os custos computacionais aumentam, mas técnicas de paralelização são utilizadas para execução em ambientes de *clusters*, como *beowulfs*, existentes no meio acadêmico. Comparativamente, os recursos computacionais necessários do método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ são inferiores ao dos métodos de primeiros princípios, considerando-se sistemas similares.

1.5 Este trabalho

Esta Dissertação de Conclusão de Mestrado desenvolvida no Laboratório de Física Computacional do Instituto de Física de São Carlos, sob orientação do Prof. Guilherme Matos Sipahi, foi dividida em 4 partes: a Introdução que apresenta um panorama científico e tecnológico dos avanços em spintrônica e em semicondutores magnéticos diluídos, assim como os motivos que levaram a escolha dos materiais estudados. Em seguida, os métodos teóricos são apresentados. O capítulo de resultados é dividido em duas partes: a primeira parte para o primeiro material estudado, o (Zn,Co)O e a segunda parte para o material (Ga,Mn)As. Na última parte as conclusões do trabalho são apresentadas e perspectivas para o futuro são sugeridas. Os apêndices detalham tópicos não descritos no texto.

2 Teoria

2.1 Descrição Teórica

Este capítulo tem como objetivo fornecer as bases teóricas utilizadas neste trabalho. No início é feita uma rápida introdução a conceitos teóricos básicos que serão utilizados no decorrer do trabalho. Em seguida é desenvolvido o formalismo da equação de massa efetiva, os modelos de Luttinger-Kohn e de Kane, e este formalismo é estendido para heteroestruturas e super-redes. Logo após, a interação spin-órbita e efeitos de troca-correlação são incluídas no formalismo. O método autoconsistente é descrito no final do capítulo.

2.1.1 Tópicos em Estado Sólido

Sólidos são arranjos de átomos mantidos unidos por ligações químicas. Os átomos no interior dos sólidos podem se arranjar de diferentes formas, e quando apresentam uma estrutura periódica regular, são chamados de *cristais*. Os átomos também podem se arranjar no interior dos sólidos em uma estrutura sem nenhum tipo de periodicidade, os chamados sólidos amorfos. Este trabalho se restringe aos sólidos semicondutores, materiais de estrutura periódica (*cristalina*). Os pontos da estrutura periódica são dados pelas posições de equilíbrio dos átomos, já que os mesmos têm energia cinética e oscilam em torno destas posições. Num cristal real existem distorções, fraturas e defeitos que influenciam no comportamento das propriedades do cristal como um todo. Entretanto, dependendo das propriedades do sólido que estão sendo estudadas, um modelo de cristal perfeito (estrutura regular e infinita) pode ser assumido, com boa aproximação. Como as excitações dos íons da rede não serão abordadas, pode-se então assumir o modelo do cristal perfeito, e as imperfeições do cristal que se tornarem relevantes podem ser adicionadas como perturbações a esta condição. No caso de ligas o potencial visto pelos elétrons não é periódico, devido à distribuição aleatória dos átomos de impurezas na estrutura do cristal. Neste caso, a aproximação de *cristal virtual*¹ pode ser feita, reestabelecendo

¹A aproximação de *cristal virtual* consiste em substituir o potencial aleatório criado pela introdução de impurezas por um potencial periódico, criado pela soma dos potenciais ponderada pela concentração dos mesmos

a periodicidade.

Toma-se os pontos deste arranjo periódico, e repete-se este arranjo infinitamente; a rede assim formada é chamada de *rede de Bravais*, e caracteriza-se pela propriedade de ser a mesma, independente da posição ou ângulo que se observa. Uma definição equivalente (e mais útil matematicamente) é definir que a rede de Bravais é formada por um conjunto de pontos que obedece a seguinte relação:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.1)$$

onde os n_i são números inteiros e os vetores $\mathbf{a}_i$ são vetores não-coplanares que levam aos pontos da rede. O *espaço recíproco* é definido pela expressão

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (2.2)$$

com esta expressão sendo utilizada, para o caso de $\delta_{ij} \neq 0$, para definir os vetores da rede recíproca:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]} [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3] \quad (2.3)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]} [\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1] \quad (2.4)$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{\mathbf{a}_1 \cdot [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]} [\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2] \quad (2.5)$$

A menor composição de vetores da rede do espaço direto que satisfazem a condição da rede de Bravais é chamada de *célula primitiva*. Transformando a célula unitária para o espaço recíproco temos a *primeira Zona de Brillouin*. A célula unitária é invariante² por translações por vetores da rede (os vetores $\mathbf{a}_i$); ou seja, tomando $\mathbf{R}$ como um vetor que leva pontos da rede a pontos da rede, a célula unitária não se altera quando deslocada por estes vetores. Entretanto, a translação não é a única operação pela qual a célula unitária não se altera. Tomando um ponto da rede fixo e rotacionando também pode-se obter invariância; reflexões e inversões também são possíveis. Estas operações são chamadas de *operações de simetria*, e são melhor descritas pelas ferramentas da Teoria de Grupos.

[46].

²Por invariância entende-se a manutenção de certa propriedade quando uma operação age sobre algum operando.

2.2 Propriedades de Semicondutores

As propriedades do semicondutor dependem das características dos átomos livres que o compõe, mas o arranjo periódico modifica estas propriedades e dá origem a outras, coletivas, como condutividade, calor específico, ferromagnetismo, etc. As operações de simetria são fundamentais para o entendimento e a simplificação do estudo de semicondutores. Além das simplificações através de simetrias, outras aproximações são necessárias, e são descritas abaixo.

O Hamiltoniano do sólido é formada pelas energias cinéticas e energia de interação de seus constituintes, os íons e os elétrons. Por *íon* entende-se o núcleo atômico e os elétrons fortemente localizados em torno do núcleo, chamados *core electrons*. Por *elétrons* entende-se os *elétrons de valência*, elétrons não tão localizados ao redor do núcleo, responsáveis pela grande parte das propriedades químicas e ópticas dos sólidos. Omite-se o termo valência, referindo-se aos mesmos apenas como elétrons. O Hamiltoniano total é descrita como

$$H = H_{el} + H_{ion} + H_{el-ion} \quad (2.6)$$

onde H_{el} corresponde a energia dos elétrons (cinética e potencial), H_{ion} a energia dos íons (também cinética e potencial), e H_{el-ion} a energia de interação entre os elétrons e os íons.

O número de elétrons em um cristal é da ordem do número de Avogadro, e conseqüentemente a função de onda correspondente teria $(3 \times \text{Número de Avogadro} + 1)$ graus de liberdade $(3N + 1)$, o que torna o problema praticamente insolúvel. A primeira aproximação é a aproximação de *Born-Oppenheimer*, ou *adiabática*³.

2.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A massa dos núcleos é bem maior que a massa dos elétrons (da ordem de milhares de vezes), e a energia cinética dos núcleos, na média, é muito menor que a energia cinética dos elétrons. Para os elétrons, os núcleos estão praticamente parados em suas posições de equilíbrio, gerando um potencial periódico, enquanto para os núcleos, os elétrons se movem muito rapidamente. Aproximando a energia cinética média dos núcleos como $M_j/2 \langle \dot{\mathbf{X}}_j^2 \rangle$ e a dos elétrons como $m/2 \langle \dot{\mathbf{x}}_i^2 \rangle$, lê-se que

$$\frac{\langle \dot{\mathbf{X}}_j^2 \rangle}{\langle \dot{\mathbf{x}}_i^2 \rangle} < \left(\frac{m}{M_j} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

³O termo ‘adiabático’ é usado no contexto da Mecânica Quântica quando uma mudança progride tão lentamente que não há transições entre os estados discretos do potencial. É exatamente o caso aqui, onde a o estado do sistema evolui no tempo, sem transições para outros estados.

onde esta expressão é da ordem de 10^{-3} . É possível da separação acima assumir uma equação para os elétrons apenas na forma

$$(H_{el} + H_{el-ion})\Psi = E_{el}\Psi \quad (2.8)$$

com as coordenadas dos íons estáticas. Uma solução para o problema geral para a eq. (2.6) pode ser descrita como

$$\Upsilon = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{\bar{N}})\varphi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{\bar{N}}). \quad (2.9)$$

com N para o número de elétrons e $\bar{N}$ para o de íons. Aplicando esta função de onda total na equação (2.6), lê-se

$$H\Upsilon = (H_{el} + H_{ion} + H_{el-ion})\Psi\varphi \quad (2.10)$$

onde, aplicando os operadores na hamiltoniana, obtém-se

$$H\Upsilon = \Psi(H_{ion} + E_{el})\varphi - \sum_i \frac{1}{M_i}(\varphi \nabla_i^2 \Psi + 2\nabla_i \varphi \cdot \nabla_i \Psi) \quad (2.11)$$

o que deixaria a separação como desejada, se não fosse pelo último termo de acoplamento entre as funções de onda dos elétrons e dos íons. Este termo traz uma pequena contribuição para a energia total do sistema. Este termo é aproximadamente igual a

$$\sum_i \frac{1}{M_i}(\varphi \nabla_i^2 \Psi + 2\nabla_i \varphi \cdot \nabla_i \Psi) \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \int \Psi^* T_{el} \Psi d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

onde T_{el} é o operador de energia cinética respectivo aos elétrons [47]. Como acima, o segundo termo é da ordem de 10^{-3} , e portanto, pode ser desprezado. Desta forma é possível desacoplar a equação dos elétrons e a dos íons, sendo a dos elétrons a equação (2.8) e a dos íons

$$(H_{ion} + E_{el})\varphi = E\varphi \quad (2.13)$$

separando completamente o problema. Nota-se que a equação dos íons depende da energia dos elétrons, dando então uma contribuição para o Hamiltoniano dos íons. Esta solução, portanto, pode ser calculada de forma iterativa, onde a energia total dos elétrons é calculada, computada na solução do Hamiltoniano dos íons, e esta solução servindo como entrada no potencial de interação no Hamiltoniano de elétrons.

O Hamiltoniano dos íons e a da interação entre elétrons e íons pode ser dividida em uma parte com os íons fixos em suas posições de equilíbrio (as posições periódicas da rede) e outra com o movimento oscilatório em torno das posições de equilíbrio. Este termo oscilatório é o responsável pela interação *elétron-fônon*, que neste trabalho não foi levada em consideração,

por não afetar significativamente os fenômenos aqui estudados.

Mesmo com a aproximação de Born-Oppenheimer, o Hamiltoniano eletrônico ainda consiste de N elétrons. A segunda aproximação é a aproximação de Hartree, ou de um elétron, que é descrita logo abaixo.

2.2.2 Aproximação de Hartree

O desacoplamento dos Hamiltonianos de elétrons e íons permite agora uma aproximação da interação elétron-elétron sem o princípio de Pauli ainda, na equação (2.8). O potencial de interação H_{el-ion} contém a contribuição da rede dos íons e a interação entre os elétrons. Escrevendo a equação temos

$$H = -\sum_k \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + \sum_k V(\mathbf{R}_k) + \sum_{kk'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}|} \quad (2.14)$$

onde o potencial de interação entre elétrons e íons é dado pelo termo $V(\mathbf{r}_k)$ e o termo coulombiano de interação eletrônica dependendo das coordenadas de dois elétrons. É este acoplamento dos elétrons que impede que o *ansatz*

$$\Upsilon = \phi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2)\phi(\mathbf{r}_3)\dots\phi(\mathbf{r}_N) \quad (2.15)$$

seja utilizado, onde cada $\phi_{\mathbf{r}_k}$ é uma função de onda de um elétron; entretanto, este *ansatz* permite que uma solução aproximada seja encontrada. Pode-se considerar o potencial que age sobre um elétron como uma distribuição suave de cargas negativas dos elétrons remanescentes, na forma de

$$V_H = -e \int \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.16)$$

onde ρ é a tal distribuição de carga. Cada elétron no estado ϕ_q gera uma parte desta densidade de cargas como

$$\rho_q(\mathbf{r}) = -e |\phi_q(\mathbf{r})|^2 \quad (2.17)$$

e, somando para todos os elétrons, obtém-se a distribuição de carga total, na forma

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_q -e |\phi_q(\mathbf{r})|^2 \quad (2.18)$$

onde a soma estende-se para todos os estados eletrônicos ocupados. Finalmente, a expressão para o Hamiltoniano é igual a

$$\bar{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + V(\mathbf{R}_k) + e^2 \int \frac{|\phi(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.19)$$

Esta aproximação é chamada de aproximação de Hartree, e é a aproximação que permite que o Hamiltoniano seja tratada como um Hamiltoniano de um elétron, onde a interação entre elétrons é aproximada pelo termo de Hartree. O erro de incluir a carga do próprio elétron no potencial suave é muito pequeno (número de elétrons $\sim 10^{23}$), e a integral percorre todos os elétrons.

2.2.3 Teorema de Bloch

A simetria translacional de um cristal perfeito pode ser representada pelo operador de translação por um vetor da rede, $t_{\mathbf{R}}$, translacionando uma função de acordo com

$$t_{\mathbf{R}}f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.20)$$

O Hamiltoniano H comuta com o operador de translação,

$$[t_{\mathbf{R}}, H] = 0 \quad (2.21)$$

pois o potencial, por ser periódico, comuta com o operador de translação:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

$$[t_{\mathbf{R}}, V(\mathbf{r})] = 0 \quad (2.23)$$

onde $\mathbf{R}$ é um vetor da rede, e o operador de energia cinética também comuta com o operador de translação:

$$[t_{\mathbf{R}}, T] = 0. \quad (2.24)$$

A aplicação de uma operação do grupo espacial (g) sobre a equação para um elétron age sobre os autovetores, devido à comutação entre as operações do grupo e o Hamiltoniano:

$$gH\phi_n = Hg\phi_n = Eg\phi_n \quad (2.25)$$

Como visto acima, a aplicação das operações de simetria do grupo g gerará uma representação baseada na função de onda original, e como todas as funções assim geradas são autofunções do Hamiltoniano e têm o mesmo autovalor, são autofunções *degeneradas* do Hamiltoniano. Esta representação do grupo espacial é irredutível; entretanto, isto não é verdade para o subgrupo do grupo espacial, o grupo das operações de translação. Pode-se então transformar as funções de base ϕ_E para ϕ'_E , de forma que a representação das operações de translação seja irredutível. Como as representações são unidimensionais, cada função transformada ϕ'_E forma uma representação por si mesma, e isto leva a que a operação $t_R\phi'_E$ seja linearmente dependente

de ϕ_E , e assim sucessivamente. Desta forma, uma equação de autovalores pode ser escrita para o operador de translação:

$$t_{\mathbf{R}}\phi'_E = C(\mathbf{R})\phi'_E \quad (2.26)$$

onde $C(\mathbf{R})$ é uma constante complexa dependente do vetor da rede. Da ortogonalidade e normalização das autofunções, duas relações podem ser extraídas:

$$\langle t_{\mathbf{R}}\phi_E | t_{\mathbf{R}}\phi_E \rangle = \langle \phi_E | \phi_E \rangle \quad (2.27)$$

$$\langle t_{\mathbf{R}}\phi_E | t_{\mathbf{R}}\phi_E \rangle = |C(\mathbf{R})|^2 \langle \phi_E | \phi_E \rangle \quad (2.28)$$

donde a primeira relação é justificada pela periodicidade da autofunção, e a segunda pela aplicação direta da eq. (2.26). A função exponencial complexa satisfaz a condição de normalização de $C(\mathbf{R})$, e leva a conclusão de que o módulo da constante complexa $C(\mathbf{R})$ é igual a 1, ou seja, que $C(\mathbf{R})$ seja igual à função exponencial complexa:

$$|C(\mathbf{R})|^2 = |e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}|^2 = 1 \quad (2.29)$$

onde a “constante” $\mathbf{k}$ é necessária para distinguir entre as autofunções do Hamiltoniano e do operador de translação. A forma da autofunção é descrita pela expressão

$$\phi_E(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

com $u_{nk}(\mathbf{r})$ denotando uma função com a periodicidade da rede (a chamada *função de Bloch*):

$$u_{nk}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (2.31)$$

e o fator $\frac{1}{\sqrt{\Omega}}$ é o fator de normalização. O índice n do vetor de Bloch denota o estado correspondente. Esta função é simultaneamente autofunção do operador translação e do Hamiltoniano H . O vetor $\mathbf{k}$ é o chamado *vetor de onda*, fundamental para a descrição de sólidos, e tem a função de caracterizar os autoestados do operador de translação e do Hamiltoniano, permitindo a diferenciação das representações irredutíveis do operador de translação.

Pela condição de condições periódicas aplicadas na descrição do cristal (condição periódica de Born-von Kármán), o vetor de onda deve satisfazer a relação

$$\mathbf{k} \cdot N\mathbf{a}_i = 2\pi n_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.32)$$

onde N é um número inteiro, e $\mathbf{a}_i$ o vetor da rede direta. O vetor de onda é, portanto, descrito por uma grade finamente desenhada. Mas, pelo número muito grande de pontos, os valores de $\mathbf{k}$ formam um *quasicontinuum*, e somas sobre os $\mathbf{k}$ podem ser transformados em integrais.

Finalmente, o teorema de Bloch pode ser enunciado da seguinte forma:

As autofunções do Hamiltoniano H podem ser escolhidas conforme a expressão (2.30).

Resumindo, o teorema de Bloch diz que as autofunções do Hamiltoniano podem ser descritas como uma onda plana com vetor de onda $\mathbf{k}$ e uma função com a periodicidade da rede, $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

2.3 A equação de massa efetiva e o Método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$

Pode-se deduzir a equação de massa efetiva de duas formas: através de teoria de perturbação e através de uma transformação canônica. No artigo original de Luttinger e Kohn [13], é escolhida uma base para a expansão, a chamada de base de Luttinger, e uma transformação canônica é utilizada para a remoção de termos de acoplamento de primeira ordem. O segundo método, mais utilizado na literatura recente, utiliza-se de teoria de perturbação para a dedução da equação de massa efetiva. Apesar do método via teoria de perturbação ser considerado mais moderno, a dedução da equação de massa efetiva para bandas degeneradas é trabalhosa, enquanto o método de Luttinger é mais claro e elegante para ambos os casos, apesar de não ser muito usual. O método de Luttinger será usado para a dedução da equação de massa efetiva. A dedução perturbativa (pelo menos uma de suas variantes) encontra-se no Apêndice A .

O modelo de Luttinger e Kohn trata somente da banda de valência, com três ou duas bandas (Hamiltonianos 6×6 ou 4×4 , respectivamente). O acoplamento entre as bandas de valência e a banda de condução pode ser incluída, o que é feito no modelo de Kane (8×8).

2.3.1 A equação de massa efetiva

Parte-se de um Hamiltoniano de um elétron e considera-se um potencial de impureza, U [13]. Este potencial de impurezas é considerado suave, variando pouco em relação à uma célula unitária. O Hamiltoniano tem a equação

$$H = H_0 + U \quad (2.33)$$

As funções de Bloch são soluções de H_0 , com autovalores $E_{n\mathbf{k}}$. H_0 corresponde ao operador de momento mais o potencial cristalino e o potencial de interação entre elétrons (Hartree). As funções de Bloch são denotadas como $\Psi_{n\mathbf{k}}$, onde n se refere ao índice de banda, e $\mathbf{k}$ o já referido

vetor de onda. A equação para H tem como vetor de onda Ψ :

$$H\Psi = E\Psi = (H_0 + U)\Psi \quad (2.34)$$

Um novo conjunto de funções, chamadas de *funções de Luttinger*, é definido como

$$\phi_{nk} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n0}(\mathbf{r}) \quad (2.35)$$

onde $u_{n0}(\mathbf{r})$ representa uma função de Bloch em um mínimo da banda, ou seja, $\mathbf{k} = 0$. Esta expansão pode ser feita em torno de um ponto qualquer $\mathbf{k}_0$, mas como é usual que esta expansão seja feita em torno do máximo da banda de valência, que para materiais III-V é o ponto $\mathbf{k} = 0$, este ponto será usado. Estas funções formam um conjunto completo ortonormal de funções, com as relações de ortogonalidade

$$\langle \phi_{nk} | \phi_{n'k'} \rangle = \int \langle \phi_{nk} | x \rangle \langle x | \phi_{n'k'} \rangle d\mathbf{r} \quad (2.36)$$

o que resulta em

$$\langle \phi_{nk} | \phi_{n'k'} \rangle = \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} u_{n0}^\dagger u_{n'0} d\mathbf{r} \quad (2.37)$$

Pela periodicidade das funções u_{n0} , podemos expandi-las em uma série de Fourier, e como as mesmas têm a periodicidade da rede, os coeficientes da série podem ser os vetores da rede recíproca:

$$u_{n0}^\dagger u_{n'0} = \sum_m B_{nn'}^m e^{i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{r}} \quad (2.38)$$

donde o fator $\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ aparece e $\mathbf{K}_m$ é um vetor da rede recíproca (o índice m indicando qual zona de Brillouin este vetor pertence), pois, como os vetores $\mathbf{k}$ e $\mathbf{k}'$ estão na primeira zona de Brillouin, $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{K}_m$ só é possível para $m = 0$:

$$(\phi_{nk}, \phi_{n'k'}) = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') B_{nn'}^0 \quad (2.39)$$

Esta expansão em Fourier servirá para a correta expansão do potencial de impurezas, visto adiante. Desta forma, os termos da série da expansão, através do teorema de Fourier, são iguais a

$$B_{nn'}^m = \frac{1}{\Omega} \int e^{i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{r}} u_{n0}^\dagger u_{n'0} d\mathbf{r} \quad (2.40)$$

e especificamente

$$B_{nn'}^0 = \frac{1}{\Omega} \int u_{n0}^\dagger u_{n'0} d\mathbf{r} = \delta_{nn'} \quad (2.41)$$

Juntando as duas expressões, obtém-se finalmente a relação de ortogonalidade:

$$\langle \phi_{nk} | \phi_{n'k'} \rangle = \delta_{nn'} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (2.42)$$

Estas relações serão de fundamental importância na discussão que se segue.

A expansão

$$\Psi = \sum_{n'} \int A_{n'}(\mathbf{k}') \phi_{n'k'} d\mathbf{k}' \quad (2.43)$$

é aplicado na equação (2.34), e conjuntamente o produto por ϕ_{nk} pelo outro lado, conjuntamente com a integração em toda a célula unitária, leva a equação em função dos coeficientes $A_n(\mathbf{k})$, uma equação matricial:

$$(H_0 + U)\Psi = (H_0 + U) \sum_{n'} \int A_{n'}(\mathbf{k}') \phi_{n'k'} d\mathbf{k}' = E \sum_{n'} \int A_{n'}(\mathbf{k}') \phi_{n'k'} d\mathbf{k}' \quad (2.44)$$

$$\sum_{n'} \int A_{n'}(\mathbf{k}') (H_0 + U) \phi_{n'k'} d\mathbf{k}' = E \sum_{n'} \int A_{n'}(\mathbf{k}') \phi_{n'k'} d\mathbf{k}' \quad (2.45)$$

$$\sum_{n'} \int A_{n'}(\mathbf{k}') \phi_{nk} (H_0 + U) \phi_{n'k'} d\mathbf{k}' = E \sum_{n'} \int A_{n'}(\mathbf{k}') \phi_{nk} \phi_{n'k'} d\mathbf{k}' \quad (2.46)$$

onde, usando a notação de Dirac, as integrais acima se tornam

$$\sum_{n'} \int \phi_{nk} A_{n'}(\mathbf{k}') (H_0 + U) \phi_{n'k'} d\mathbf{k}' = \sum_{n'} \int \langle \phi_{nk} | (H_0 + U) | \phi_{n'k'} \rangle A_{n'}(\mathbf{k}') d\mathbf{k}' \quad (2.47)$$

Os elementos da matriz entre os estados $|\phi_{n'k'}\rangle$ podem ser calculados separadamente. O termo exponencial proveniente da expansão em funções de Luttinger, quando aplicado ao operador de momento, $\mathbf{p}^2 = -\nabla^2$, dá origem aos termos

$$\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{m_0} \right) \quad (2.48)$$

Desta forma, os termos da matriz são:

$$\langle \phi_{nk} | H_0 | \phi_{n'k'} \rangle = \int \langle \phi_{nk} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | H_0 | \phi_{n'k'} \rangle d\mathbf{r} \quad (2.49)$$

ou seja,

$$\langle \phi_{nk} | H_0 | \phi_{n'k'} \rangle = \int e^{(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} u_{n0}^\dagger \left(H_0 + \frac{(\hbar \mathbf{k}' \cdot \mathbf{p})}{m_0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \right) u_{n'0} d\mathbf{r}' \quad (2.50)$$

e como u_{n0} é autofunção do Hamiltoniano H_0 ,

$$\langle \phi_{nk} | H_0 | \phi_{n'k'} \rangle = \int e^{(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} u_{n0}^\dagger \left(E_n + \frac{\hbar \mathbf{k}' \cdot \mathbf{p}}{m_0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \right) u_{n'0} d\mathbf{r}' \quad (2.51)$$

Tanto a energia E_n como o termo com k^2 não interferem com a operação dos autovetores, e portanto as relações de ortogonalidade (2.42) podem ser usadas, tanto para o produto de autovetores u_{n0} como para o termo da exponencial:

$$\langle \phi_{nk} | H_0 | \phi_{n'k'} \rangle = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \left[\left(E_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \right) \delta_{nn'} + (2\pi)^3 \int u_{n0}^\dagger \frac{(\hbar^2 \mathbf{k}' \cdot \mathbf{p})}{m_0} u_{n'0} d\mathbf{r}' \right] \quad (2.52)$$

O termo que sobra é o termo de interação $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ entre as funções de onda de Luttinger de diferentes estados. O produto do vetor $\mathbf{k}$ e o vetor $\mathbf{p}$ pode ser transformado para a regra de soma de Einstein na soma implícita:

$$\frac{k_\alpha p_{nn'}^\alpha}{m_0} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int u_{n0}^\dagger \frac{(\hbar^2 \mathbf{k}' \cdot \mathbf{p})}{m_0} u_{n'0} d\mathbf{r}' \quad (2.53)$$

Este é o tensor de acoplamento, via momento, entre diferentes bandas n e n' . Este tensor tem algumas propriedades: ele é simétrico em relação aos índices n e n' para o caso de estruturas com simetria de inversão, como silício e germânio, o termo $p_{nn}^\alpha = 0$, com o tensor sendo hermitiano em j e j' .

Para o potencial de impurezas a transformação segue abaixo:

$$\langle \phi_{nk} | U | \phi_{n'k'} \rangle = \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} U u_{n0}^\dagger u_{n'0} d\mathbf{r}' \quad (2.54)$$

onde, usando a relação da transformação de Fourier (2.38),

$$\langle \phi_{nk} | U | \phi_{n'k'} \rangle = \sum_m \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} B_{nn'}^m e^{-i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{r}} U d\mathbf{r} \quad (2.55)$$

O potencial de impurezas pode ser transformado por Fourier, dentro da integração da equação (2.55),

$$U(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} U(\mathbf{r}) \quad (2.56)$$

onde o argumento da transformada é substituído pelo argumento da equação (2.55), resultando na equação abaixo:

$$\langle \phi_{nk} | U | \phi_{n'k'} \rangle = (2\pi)^3 \sum_m B_{nn'}^m U(\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{K}_m) \quad (2.57)$$

Este potencial de impurezas deve ser suave para que a aproximação utilizada funcione. Se o potencial for suave, os valores de $\mathbf{k}$ e $\mathbf{k}'$ serão muito menores quando se toma a expansão de ordem maior de $\mathbf{K}_m$ para $m \neq 0$, e somente os termos com $m = 0$ serão mantidos. A expansão em série de Fourier do potencial de impurezas torna-se

$$\langle \phi_{nk} | U | \phi_{n'k'} \rangle = (2\pi)^3 B_{nn'}^0 U(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (2.58)$$

e da relação (2.41), obtém-se finalmente, para o potencial de impurezas,

$$\langle \phi_{nk} | U | \phi_{n'k'} \rangle = \delta_{nn'} U(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (2.59)$$

O Hamiltoniano transformado pela equação (2.43) se torna igual a

$$\int (E_n + \frac{k^2}{2m_0}) + \sum_{n' \neq n} \int \frac{k_\alpha p_{nn'}^\alpha}{m_0} A_{n'}(\mathbf{k}') + \int U(\mathbf{k} - \mathbf{k}') A_n(\mathbf{k}') = E A_n(\mathbf{k}) \quad (2.60)$$

onde o produto escalar já foi efetuado do lado direito da equação.

Tendo transformado corretamente o potencial de impurezas e o Hamiltoniano, o acoplamento do tensor de momento ainda não é da ordem desejada. Outro inconveniente é que a função da expansão $A_n(\mathbf{k})$ depende da soma em n' no termo de acoplamento. A teoria de massa efetiva funciona corretamente até termos de ordem $\mathbf{k}^2$, e portanto somente estes termos serão mantidos futuramente, com os termos de ordem superior desprezados. Tendo isso em mente, uma transformação canônica pode ser aplicada na equação (2.60), com o objetivo de remover os termos lineares em $\mathbf{k}$ (transformação essa também chamada de transformação de Shineffer-Walt). Reescrevendo o Hamiltoniano de forma operacional,

$$HA = eA \quad (2.61)$$

e a transformação como

$$A = TB = e^S B \quad (2.62)$$

onde T é a transformação, e o operador e^S é hermitiano. O objetivo é encontrar uma transformação T para que $B_n(\mathbf{k})$ não contenha elementos de acoplamento entre bandas (do tensor de acoplamento via momento, $p_{nn'}^\alpha$) de primeira ordem. Aplicando a transformação inversa dos dois lados, se obtém, da equação (2.61)

$$e^{-S} H e^S B = eB = H' B \quad (2.63)$$

A expansão do termo e^S em série pode ser organizada em termos de comutadores entre o Hamiltoniano H e o operador S , na forma

$$H' = H + [H, S] + [[H, S], S] + \dots \quad (2.64)$$

Como o objetivo é isolar o tensor de acoplamento em primeira ordem, separa-se o tensor de acoplamento do resto da hamiltoniana, como $H = H_0 + H_1 + U$. Na base ϕ_{nk}

$$\langle \phi_{nk} | H_0 | \phi_{n'k'} \rangle = (E_n + \frac{k^2}{2m}) \delta_{nn'} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (2.65)$$

$$\langle \phi_{nk} | H_1 | \phi_{n'k'} \rangle = \frac{k_\alpha p_{nn'}^\alpha}{m} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (2.66)$$

$$\langle \phi_{nk} | U | \phi_{n'k'} \rangle = U(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{nn'} \quad (2.67)$$

Desta forma, ao se aplicar a operação dos comutadores neste Hamiltoniano, obtém-se a equação em segunda ordem em S :

$$H' = H_0 + H_1 + [H_0, S] + [H_1, S] + (U, S) + [[H_1, S], S] + \frac{1}{2} [[H_0, S], S] + \frac{1}{2} [[U, S], S] + \dots \quad (2.68)$$

Como S é o parâmetro da transformação para eliminar o termo de primeira ordem do tensor de acoplamento, o comutador do Hamiltoniano $[H_0, S]$ pode ser usado para eliminar o termo de primeira ordem H_1 :

$$H_1 + [H_0, S] = 0 \quad (2.69)$$

Aplicam-se as autofunções ϕ_{nk} , e abrindo-se o comutador $[H_0, S]$,

$$\langle \phi_{nk} | H_1 | \phi_{n'k'} \rangle = -\langle \phi_{nk} | H_0 S - S H_0 | \phi_{n'k'} \rangle \quad (2.70)$$

O termo da direita pode ser simplificado lembrando-se que ϕ_{nk} é autofunção de H_0 com autovvalor e_{n0} :

$$\langle \phi_{nk} | H_0 S - S H_0 | \phi_{n'k'} \rangle = (e_{n0} - e_{n'0}) \langle \phi_{nk} | S | \phi_{n'k'} \rangle \quad (2.71)$$

e como da equação (2.65) já é conhecido o termo à direita, o produto de S resulta em

$$\langle \phi_{nk} | S | \phi_{n'k'} \rangle = -\frac{k_\alpha p_{nn'}^\alpha \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}{m(e_{n0} - e_{n'0})} \quad (2.72)$$

onde $(e_{n0} - e_{n'0})$ é chamado de $w_{nn'}$. Da propriedade do tensor de acoplamento, este termo é igual a zero quando $n = n'$. O próximo termo que envolve H_1 é o do comutador do mesmo com S , e prosseguindo com a eliminação do termo,

$$[H_1, S] + \frac{1}{2} [[H_0, S], S] = \frac{1}{2} [H_1, S] \quad (2.73)$$

esta expressão deve ser igual ao termo da direita da eq. (2.73), pois já é conhecido que o comutador $[H_0, S]$ é igual a $-H_1$, faltando um termo de $\frac{1}{2} [H_1, S]$ para eliminar completamente o termo de primeira ordem. A expansão deste comutador é um pouco mais complicada, e se encontra no Apêndice (C). Ela dá origem ao termo

$$\langle \phi_{nk} | \frac{1}{2} [H_1, S] | \phi_{n'k'} \rangle = \frac{\hbar^2 k_\alpha k_\beta}{2m_0^2} \left[\sum_{n'' \neq n, n'} p_{nn''}^\alpha p_{n''n'}^\beta \left(\frac{1}{w_{nn''}} + \frac{1}{w_{n'n''}} \right) \right] \quad (2.74)$$

Faltando apenas o termo linear em S para o potencial U , o mesmo fica igual a

$$\langle \phi_{nk} | U | \phi_{n'k'} \rangle = \frac{(k_\alpha - k_\alpha') U(\mathbf{k} - \mathbf{k}') p_{nn'}^\alpha}{m w_{nn'}} \quad (2.75)$$

A transformação do fator $U(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ pela transformação canônica tem apenas termos em primeira ordem em $\mathbf{k}$, que segundo a aproximação na equação da massa efetiva, não poderiam ser desprezados. Entretanto, a divisão por $w_{nn'}$ de toda a expansão em Fourier de $U(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ deixa os coeficientes da expansão pequenos, e como o potencial de impurezas tem termos fora da diagonal, ao fazer o produto pelos elementos da matriz, os termos transformados pela transformação canônica entram quadráticos, reduzindo ainda mais sua importância. Assim os

termos $[U, S]$ e $[[U, S], S]$ podem ser desprezados no Hamiltoniano transformada sem prejuízo para a aproximação. O termo em S^2 se torna ainda menor, sendo desprezado conjuntamente. Assim, após a transformação canônica, a equação agora para a função $B_n(\mathbf{k})$ desacoplada fica

$$(E_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar^2 k_\alpha k_\beta}{m_0^2} \sum_{n'' \neq n} \frac{p_{nn''}^\alpha p_{n''n}^\beta}{w_{nn''}}) B_n(\mathbf{k}) + \int U(\mathbf{k} - \mathbf{k}') B_n(\mathbf{k}') d\mathbf{k}' = E B_n(\mathbf{k}) \quad (2.76)$$

Esta é a *equação de massa efetiva* para o espaço k . Tradicionalmente, transforma-se a massa m_0 do termo k^2 em uma *massa efetiva*, incluindo os acoplamentos de banda através do tensor de momento. Esta massa efetiva incorpora os efeitos do potencial cristalino na massa do elétron, massa esta geralmente menor que a massa do elétron livre. O tensor de massa efetiva explicitamente é igual a

$$M_{\alpha\beta nn'}^{-1} = \frac{1}{m} \delta_{nn'} \delta_{\alpha\beta} + \sum_{n'' \neq n} \frac{p_{nn''}^\alpha p_{n''n}^\beta}{w_{nn''}} \quad (2.77)$$

É válido lembrar que este tensor de massa efetiva aqui deduzido vale para bandas *não degeneradas*. As energias no termo $w_{nn'}$ são tomadas no ponto crítico (um máximo); para o caso particular aqui mostrado, as equações estão no espaço $\mathbf{k}$, sendo necessária uma transformação de Fourier para torná-las para o espaço real.

No modelo de Luttinger-Kohn, a expansão para o caso de bandas degeneradas é mais fácil e direto, envolvendo apenas cuidado com quais bandas serão incluídas no tensor de acoplamento de momento e será aqui utilizado; num cálculo via teoria de perturbação, a mesma deveria ser em segunda ordem e usando o formalismo para autofunções com degenerescência. Este resultado pode ser obtido usando o teorema de Löwdin, ou diagonalizando o Hamiltoniano perturbada em termos das autofunções *degeneradas* de primeira ordem[47]. Para o caso degenerado de Luttinger-Kohn, ainda desconsiderando a interação spin-órbita (que será incluída logo abaixo), o desenvolvimento será no ponto $\mathbf{k} = 0$, sem perda de generalidade. As bandas de valência do GaAs, no ponto Γ ($\mathbf{k} = 0$) são degeneradas, e provenientes (usando a linguagem da aproximação *Tight Binding*) dos orbitais p . Estas funções podem ser chamadas de ϕ_j , com $j = 1, 2, 3, \dots$, percorrendo todas as funções degeneradas. As outras bandas são representadas pela função ϕ_i , com a convenção de que i nunca iguala j . Para as funções degeneradas, a equação de Schrödinger é

$$H_0 \phi_j = E_0 \phi_j. \quad (2.78)$$

Define-se um conjunto completo de funções usando as funções degeneradas e o fator de onda plana. Este novo conjunto passa a depender de $\mathbf{k}$, e este conjunto engloba tanto as funções

degeneradas j como as outras funções i no índice n :

$$\phi_{nk} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \phi_n \quad (2.79)$$

Uma expansão similar ao feito no caso não-degenerado (eq. (2.43)) é feito aqui, mas agora como base usando as funções definidas na equação (2.79):

$$\Psi = \sum_{n'} \int A_{n'}(\mathbf{k}) \phi_{n'k'} d\mathbf{k}' \quad (2.80)$$

Esta expansão leva à equação, após a multiplicação pela função $|\phi_{nk}\rangle$ e integração em uma célula unitária:

$$\sum_{n'} \int \langle \phi_{nk} | (H_0 + U) | \phi_{n'k'} \rangle A_{n'}(\mathbf{k}') = E A_n(\mathbf{k}) \quad (2.81)$$

onde deve-se notar que agora a função $|\phi_{n'k'}\rangle$ é diferente do caso não degenerado, e no lado direito da equação a ortogonalidade das funções $|\phi_{n'k'}\rangle$ com a integração espacial foi utilizada. A mesma transformação feita no caso não degenerado, ao aplicar a função $|\phi_{n'k'}\rangle$ na equação acima, é obtida abaixo:

$$(E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}) A_j(\mathbf{k}) + \sum_i \frac{\hbar^2 k^\alpha p_{ij}^\alpha}{m} A_i(\mathbf{k}) + \int U(\mathbf{k} - \mathbf{k}') A_j(\mathbf{k}') = E A_j(\mathbf{k}) \quad (2.82)$$

Entretanto, existem algumas diferenças fundamentais em relação ao caso não degenerado. O índice foi transformado para j ao invés de n , e a soma entre estados do tensor de acoplamento é feita entre os estados *não degenerados*, pois os elementos do tensor entre funções de onda degeneradas é zero:

$$p_{jj'}^\alpha = 0 \quad (2.83)$$

Estruturas *zinc-blende* não tem a operação de simetria de inversão, pertencendo ao grupo de simetria tetragonal T_d , ao contrário da estrutura do diamante, que tem centro de inversão, pertencendo ao grupo de simetria O_h . Esta diferença de simetria torna a expressão (2.83) não completamente verdadeira para o caso *zinc-blende*: os termos de interação entre os estados degenerados da banda de valência não são rigorosamente zero, como no caso do diamante, gerando termos não nulos lineares em $\mathbf{k}$. Entretanto, os termos lineares são em geral pequenos, e o modelo de Luttinger-Kohn se aplica ao caso de estruturas com simetria *zinc-blende* [47] desprezando estes termos.

A transformação do potencial de impurezas é feita da mesma forma. Novamente a transformação de similaridade será aplicada na equação para remover o acoplamento de bandas em primeira ordem em $\mathbf{k}$, mas a mesma deve ser feita com certo cuidado, pois agora envolve estados degenerados. Os estados onde a transformação canônica será feita será entre os estados ϕ_{nk} , per-

correndo os termos de j . Tanto n como n' devem ser diferentes de j , pois j representa estados degenerados, e estes levariam a uma singularidade no termo de momento se fossem iguais. O resultado da transformação está equacionado abaixo:

$$\sum_{j'} (E_0 \delta_{jj'} + \frac{k^2}{2m_0} \delta_{jj'} + \frac{k_\alpha k_\beta}{m^2} \sum_i \frac{p_{ji}^\alpha p_{ij'}^\beta}{E_0 - E_i}) B_{j'}(\mathbf{k}') + \int U(\mathbf{k} - \mathbf{k}') B_j(\mathbf{k}') d\mathbf{k}' = E B_j(\mathbf{k}) \quad (2.84)$$

Onde a soma em j' se faz sobre todos os estados degenerados, e a soma em i sobre as outras funções *não* degeneradas. O termo $(E_0 \delta_{jj'} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0})$ é claramente diagonal, mas o termo de acoplamento, diferentemente do caso não degenerado, não é diagonal. Se o potencial de impurezas for igualado a zero, a equação (2.84) daria origem a um sistema linear em $B_j(\mathbf{k})$ de dimensão $r \times r$, dependente dos estados degenerados (eq. (2.78)) não perturbados. Os elementos do tensor de momentos serão composto somente por números obtidos através de experimento, formando o sistema linear.

O zero da energia do topo da banda de valência é renormalizável, e pode ser ajustado para um ponto desejado. Para simplificar a expressão (2.84), o zero da energia é ajustado para E_0 , e a expressão (2.84) pode ser reescrita como

$$\sum_{j'} (D_{jj'}^{\alpha\beta} k_{\alpha\beta}) B_{j'}(\mathbf{k}) + \int U(\mathbf{k} - \mathbf{k}') d\mathbf{k}' B_{j'}(\mathbf{k}') = E B_j(\mathbf{k}) \quad (2.85)$$

e o *tensor de massa efetiva* para o caso *degenerado* é definido como

$$D_{jj'}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2m} \delta_{jj'} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m} \sum_i \frac{p_{ji}^\alpha p_{ij'}^\beta}{E_0 - E_i} \quad (2.86)$$

onde E_0 é a energia das bandas degeneradas, E_i a energia das outras bandas além da degenerada. Este tensor é a base da teoria de massa efetiva, e sua importância não pode ser subestimada. O tensor é simétrico em relação aos índices α e β , e como o produto das autofunções pelo momento é hermitiano, o tensor é hermitiano em relação aos índices de banda (i e j). O Hamiltoniano H_0 toma a forma final

$$H_0 = E_{n0} + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{j'} D_{jj'}^{\alpha\beta} k_{\alpha\beta} \quad (2.87)$$

Este Hamiltoniano será usada por todo o trabalho, originando as matrizes Hamiltonianos do modelo de Luttinger-Kohn e Kane.

2.3.2 Função Envelope

A aproximação de função envelope permite descrever estados eletrônicos e de buracos na presença de campos externos, como elétricos e magnéticos, ou intrínsecos, como interações paramagnéticas, que variem pouco em relação à escala de distância da constante de rede do material, ou ainda heteroestruturas. A aproximação da função envelope consiste na modulação da função de Bloch, que oscila rapidamente, por uma função que varia mais lentamente.

Na dedução do modelo de Luttinger-Kohn, uma expansão foi feita, a eq. (2.43), com uma função $A_n(\mathbf{k})$. Esta função foi posteriormente transformada pela transformação canônica (2.62) para a função $B_n(\mathbf{k})$. Esta função já é uma função envelope, por ser uma função que varia pouco modulando a função de Bloch (no caso, na formulação de Luttinger-Kohn), mas no espaço $\mathbf{k}$. Para mostrar a forma mais tradicional da função, uma transformação em Fourier para o espaço direto é necessária, e é desenvolvida abaixo.

Transforma-se a função $B_n(\mathbf{k})$ por Fourier, com o resultado abaixo:

$$F_n(\mathbf{r}) = \int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} B_n(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (2.88)$$

Multiplicando a eq. (2.76) pelo fator $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ e integrando em r , a transformação (2.88) é feita para o termo de massa efetiva e para o termo de energia, lembrando que é necessário trocar o vetor de onda pelo termo de momento, $-i\nabla$:

$$E_n \left(\hbar \frac{\nabla}{i} \right) F_n(\mathbf{r}) + \int \int U(\mathbf{k} - \mathbf{k}') B_n(\mathbf{k}') d\mathbf{k} d\mathbf{k}' = E F_n(\mathbf{r}) \quad (2.89)$$

O termo do potencial de impurezas deve ser tratado com mais cuidado. Pode-se usar a definição do potencial transformado $U(\mathbf{k})$ na equação acima, e reorganizar os termos exponenciais de forma correta, sendo possível transformar imediatamente o termo B_n :

$$B_n(\mathbf{k}) = \int \int U(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} F_n(\mathbf{r}') d\mathbf{k} d\mathbf{r}' \quad (2.90)$$

A integral em $\mathbf{k}'$ pode ser removida se usar-se a transformação

$$\Delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} d\mathbf{k} \quad (2.91)$$

transformando portanto a eq. (2.90) em

$$B_n(\mathbf{k}) = \int U(\mathbf{r}') F_n(\mathbf{r}') \Delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.92)$$

Esta função Δ , quando integrada em todo o espaço, é igual a 1, e decresce rapidamente com o aumento de r . Desta forma, pode ser considerada como uma função δ para espaçamentos da

ordem do espaçamento de rede. Com esta função δ , a equação de massa efetiva com a função $F_n(\mathbf{k})$ é igual a

$$[E_n(\hbar \frac{\nabla}{i}) + U(\mathbf{r})]F_n(\mathbf{r}) = EF_n(\mathbf{r}) \quad (2.93)$$

onde o termo $E_n(\frac{\nabla}{i})$ significa que o vetor $\mathbf{k}$ deve ser substituído por $(\frac{\nabla}{i})$. A função $F_n(\mathbf{r})$ é chamada de *função envelope*, ou somente *envelope*. A função envelope é, por definição, uma função suave. Voltando à definição da função de onda total do problema, Ψ ,

$$\Psi = \sum_n \int B_n(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \sum_n F_n(\mathbf{r}) \phi_{nk} \quad (2.94)$$

A função de onda total do problema é dada pelo produto (2.94), onde a função envelope, suave, modula a função de Luttinger-Kohn (Bloch), que oscila rapidamente.

2.3.3 Hamiltoniano de Luttinger-Kohn

As funções de Bloch ($|u_{n0}\rangle$) a serem utilizadas para se calcular os elementos do tensor de massa efetiva (2.86) são funções espaciais $|x\rangle$, $|y\rangle$ e $|z\rangle$, funções de onda que se transformam de acordo com a representação dos vetores $\vec{x}$, $\vec{y}$ e $\vec{z}$, e são degenerados no topo da banda de valência. Uma análise via teoria de grupos indica que o tensor deverá ter somente três componentes independentes, e vários elementos serão igual a zero. O *Hamiltoniano de Luttinger-Kohn* pode ser escrito como

$$\begin{pmatrix} E_v + Lk_x^2 + M(k_y^2 + k_z^2) & Nk_xk_y & Nk_xk_z \\ Nk_xk_y & E_v + Lk_y^2 + M(k_x^2 + k_z^2) & Nk_yk_z \\ Nk_xk_z & Nk_yk_z & E_v + Lk_z^2 + M(k_x^2 + k_y^2) \end{pmatrix} \quad (2.95)$$

Onde os termos L , M e N são definidos como

$$L = \frac{1}{2m} + \frac{1}{m^2} \sum_i \frac{P_{Xi}^x P_{iX}^x}{E_0 - E_i} \quad (2.96)$$

$$M = \frac{1}{2m} + \frac{1}{m^2} \sum_i \frac{P_{Xi}^y P_{iX}^y}{E_0 - E_i} \quad (2.97)$$

$$N = \frac{1}{m^2} \sum_i \frac{P_{Xi}^x P_{iY}^y + P_{Xi}^y P_{iY}^x}{E_0 - E_i} \quad (2.98)$$

$$(2.99)$$

e a energia E_v é definida como

$$E_v = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad (2.100)$$

A diagonalização desta matriz fornece os autovalores de energia dependentes da direção do vetor de onda $\mathbf{k}$ escolhido. A título de exemplo, abaixo seguem exemplos para as três bandas degeneradas ($E_{vi}, i = 1, 2, 3$) no ponto Γ , para três direções do vetor $\mathbf{k}$ paralelo aos planos $[1,0,0]$, $[1,1,1]$ e $[1,1,0]$:

$$\mathbf{k} = (k, 0, 0) : E_{v1/v2} = Mk^2, E_{v3} = Lk^2 \quad (2.101)$$

$$\mathbf{k} = \frac{1}{\sqrt{3}}(k, k, k) : E_{v1/v2} = \frac{1}{3}[L + 2M - N]k^2, E_{v3} = \frac{1}{3}[L + 2M + 2N]k^2 \quad (2.102)$$

$$\mathbf{k} = \frac{1}{\sqrt{2}}(k, k, 0) : E_{v1} = Mk^2, E_{v2} = \frac{1}{2}[L + M + N]k^2, E_{v3} = \frac{1}{2}[L + M - N]k^2 \quad (2.103)$$

Na direção $[1,1,0]$ além do ponto Γ as três bandas se separam com curvaturas diferentes, enquanto nas direções $[1,1,1]$ e $[1,0,0]$ as bandas se separam em apenas duas. Esta separação leva a uma anisotropia das bandas, apesar de ainda serem parabólicas (k^2). Este efeito é chamado de dobramento (*warping*) das bandas de valência.

Os parâmetros encontrados acima, L , M e N , são determinados através de experimentos. Luttinger incluiu em seu artigo posterior [48] uma relação entre estes parâmetros e outros parâmetros, calculáveis a partir dos experimentos: γ_1 , γ_2 e γ_3 , com as relações com L , M e N apresentadas abaixo:

$$L = \gamma_1 + 4\gamma_2 \quad (2.104)$$

$$M = \gamma_1 - 2\gamma_2 \quad (2.105)$$

$$N = 6\gamma_3 \quad (2.106)$$

Estes parâmetros, como será visto abaixo, diferem para o modelo de Kane.

2.3.4 Interação Spin-Órbita

Até agora todas as discussões não incluíram explicitamente o *spin* do portador, nem a interação *spin-órbita*. A interação spin-órbita é proveniente de uma aproximação não relativística da equação de Dirac, e seu Hamiltoniano é dado por

$$H_{SO} = \frac{\hbar^2}{4m_0^2c^2}(\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V) \cdot \mathbf{p} \quad (2.107)$$

onde $\boldsymbol{\sigma}$ é o vetor da matriz de Pauli, $\boldsymbol{\sigma} = \sigma_x \mathbf{i} + \sigma_y \mathbf{j} + \sigma_z \mathbf{k}$, e V o potencial periódico da estrutura. Devido à estrutura periódica do potencial V e à invariância do operador de momento $\mathbf{p}$ à translação, as soluções do Hamiltoniano abaixo continuam sendo funções de Bloch, e só é

necessário acrescentar o termo de spin-órbita ao Hamiltoniano H_0 , na forma

$$H'_0 = H_0 + H_{SO} \quad (2.108)$$

com as novas funções de Bloch definidas como

$$\phi'_{nk} = e^{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u'_{n0}(\mathbf{r}) \quad (2.109)$$

e com novas energias E'_0 . Esta nova função de Bloch, alterada pela interação spin-órbita, será utilizada pelo resto deste trabalho, trocando-se o índice (n') por (n). A expansão (2.43) é somente modificado pela função de onda de base na expansão:

$$\Psi = \sum_{n'} \int A_{n'}(\mathbf{k}') \phi'_{n'k'} d\mathbf{k}' \quad (2.110)$$

O novo operador de acoplamento é denotado por $\pi_{nn'}^\alpha$ e é igual a

$$\pi_{nn'}^\alpha = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_{cell} u'_{n0} (p^\alpha + \frac{1}{4m_0c^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V)_\alpha) u'_{n'0} d\mathbf{r} \quad (2.111)$$

O novo operador $\pi_{nn'}^\alpha$ é criado ao aplicar-se a função de Luttinger sobre o Hamiltoniano com o termo de spin-órbita. A teoria prossegue exatamente igual ao caso sem interação spin-órbita, e o tensor $\pi_{nn'}^\alpha$ tem as mesmas propriedades do operador $p_{nn'}^\alpha$. O tensor de massa efetiva $D_{jj'}^{\alpha\beta}$ também permanece similar, trocando novamente o operador $p_{nn'}^\alpha$ por $\pi_{nn'}^\alpha$.

A presença agora da interação spin-órbita leva a uma quebra de degenerescência de spin, quebra antes inexistente no modelo de Luttinger-Kohn. A matriz de Luttinger-Kohn (deduzida na seção anterior, e indicada por H_0) é composta, pela degenerescência de spin, em uma matriz bloco-diagonal na forma

$$H_{\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\pi}} = \begin{pmatrix} H_0 & 0 \\ 0 & H_0 \end{pmatrix} \quad (2.112)$$

com os blocos divididos em *spin up* (bloco superior) e *spin down* (bloco inferior). A interação spin-órbita tem a propriedade de ser diagonal se usarmos a base do *momento angular*, $|jm_j\rangle$, com $j = \frac{3}{2}$ e $j = \frac{1}{2}$, e m_j variando correspondentemente de $-j$ a j . Portanto, ao invés de usar a base $|x\rangle$, $|y\rangle$ e $|z\rangle$ para o tensor de massa efetiva (2.86), a base do momento angular será usada, com as autofunções definidas pela eq. (2.114). Como esta base, apesar de representar o momento angular, continua sendo uma combinação de funções de onda de Bloch, todo o arcabouço desenvolvido para o tensor de massa efetiva e para a matriz de Luttinger-Kohn continua válido. O novo Hamiltoniano, com o termo de interação spin-órbita incluso, é igual a

$$H_{\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\pi}} = H_{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}} + H_{SO} - \frac{1}{3} \Delta \quad (2.113)$$

onde H_{SO} é definido pela eq. (2.107), e o termo $-\frac{1}{3}\Delta$ foi incluído para que o zero da energia ficasse no topo da banda de valência. Da mesma forma que os parâmetros de Luttinger, Δ é um parâmetro experimental.

A troca da base para a base de momento angular é equivalente a uma transformação de base, da base $|x\rangle$, $|y\rangle$ e $|z\rangle$ para a base $|jm_j\rangle$ através de uma matriz unitária que diagonaliza a matriz de interação spin-órbita. A base de momento angular é ser composta a partir de uma combinação linear das funções da base $|x\rangle$, $|y\rangle$ e $|z\rangle$:

$$\begin{aligned}
 \left|\frac{3}{2}\frac{3}{2}\right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|x\rangle + i|y\rangle) \uparrow \\
 \left|\frac{3}{2}\frac{1}{2}\right\rangle &= \frac{i}{\sqrt{6}}(-2|z\rangle \uparrow + (|x\rangle + i|y\rangle) \downarrow) \\
 \left|\frac{3}{2}\frac{1}{2}\right\rangle &= \frac{i}{\sqrt{6}}(2|z\rangle \downarrow + (|x\rangle - i|y\rangle) \uparrow) \\
 \left|\frac{3}{2}\frac{3}{2}\right\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}}(|x\rangle - i|y\rangle) \downarrow \\
 \left|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}(|z\rangle \uparrow + (|x\rangle - i|y\rangle) \downarrow) \\
 \left|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right\rangle &= \frac{i}{\sqrt{3}}(|z\rangle \downarrow - (|x\rangle - i|y\rangle) \uparrow)
 \end{aligned} \tag{2.114}$$

A base de Luttinger no espaço de momento angular é denotada por $|jm_j\mathbf{k}\rangle$, sendo igual a

$$|jm_j\mathbf{k}\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}|jm_j\rangle \tag{2.115}$$

Usando a base $|jm_j\rangle$ no tensor de massa efetiva e usando propriedades de simetria, a matriz de Luttinger-Kohn com a inclusão do termo de spin-órbita é

$$H_{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} \hat{Q} & \hat{S} & \hat{R} & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}}\hat{S} & -i\sqrt{2}\hat{R} \\ \hat{S}^* & \hat{T} & 0 & \hat{R} & \frac{-i}{\sqrt{2}}(\hat{Q}-\hat{T}) & i\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{S} \\ \hat{R}^* & 0 & \hat{T} & -\hat{S} & -i\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{S}^* & \frac{-i}{\sqrt{2}}(\hat{Q}-\hat{T}) \\ 0 & \hat{R}^* & -\hat{S}^* & \hat{Q} & -i\sqrt{2}\hat{R}^* & \frac{-i}{\sqrt{2}}\hat{S}^* \\ \frac{-i}{\sqrt{2}}\hat{S}^* & \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{Q}-\hat{T}) & i\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{S} & i\sqrt{2}\hat{R} & \frac{1}{2}(\hat{Q}+\hat{T})-\hat{\Delta} & 0 \\ i\sqrt{2}\hat{R}^* & -i\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{S}^* & \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{Q}-\hat{T}) & \frac{i}{\sqrt{2}}\hat{S} & 0 & \frac{1}{2}(\hat{Q}+\hat{T})-\hat{\Delta} \end{pmatrix} \tag{2.116}$$

com os termos Q, R, S, e T definidos como

$$Q = -[(\gamma_1 + \gamma_2)(k_x^2 + k_y^2) + (\gamma_1 - 2\gamma_2)k_z^2], \tag{2.117}$$

$$T = - [(\gamma_1 - \gamma_2)(k_x^2 + k_y^2) + (\gamma_1 + 2\gamma_2)k_z^2], \quad (2.118)$$

$$S = i2\sqrt{3}\gamma_3(k_x - ik_y)k_z, \quad (2.119)$$

$$R = -\sqrt{3}[\gamma_2(k_x^2 - k_y^2) - 2i\gamma_3k_xk_y]. \quad (2.120)$$

Esta matriz é a matriz completa para a banda de valência com a inclusão do termo de spin-órbita. Para uma descrição mais completa, com a inclusão da banda de condução no modelo e a interação com a mesma, o modelo de Luttinger é adaptado para um modelo mais complexo, o *modelo de Kane*. O modelo de Kane também é útil para materiais de *gap* grande quando é interessante o cálculo exato entre a banda de condução e valência, como é o caso de espectros de luminescência, ou para materiais com *gap* é pequeno, onde a interação entre a banda de valência e a banda de condução não é desprezível.

2.3.5 Hamiltoniano de Kane

O modelo de Kane trata exatamente, além dos estados da banda de valência, o estado de mais baixa energia da banda de condução. O modelo de Kane, por incluir exatamente esta banda de condução, pode ser usado para materiais de *gap* pequenos (da ordem de décimos de eV, como para o InSb), onde agora um termo de acoplamento entre as bandas, chamado de P , aparece no Hamiltoniano. A aproximação de eliminar os termos de acoplamento entre bandas lineares em $\mathbf{k}$ para a estrutura com simetria *zinc-blende*, e é feita como na seção (2.3.1), com bons resultados comparados com o experimento. O procedimento para a obtenção do Hamiltoniano de Kane é similar ao já adotado para obter o Hamiltoniano de Luttinger-Kohn. Como a interação de spin-órbita também é incluída no Hamiltoniano de Kane, a base a ser utilizada pode ser a base de momento angular (2.114), com a adição da função de onda com a simetria Γ^1 da banda de condução, que também tem momento angular $j = \frac{1}{2}$, e será diferenciada da eq. (2.114) por um índice c . No modelo de *Tight Binding*, esta função de onda tem a simetria da função atômica s , ou seja, é esfericamente simétrica. Antes da base de momento angular ser usada, a base x, y, z, s

será usada para demonstrar a forma da matriz de Kane nesta base, como é mostrado abaixo:

$$H_{\mathbf{k} \cdot \pi} = \begin{pmatrix} E'_c + A & iPk_z & iPk_y & Pk_z \\ -iPk_x & E'_v + \bar{L}k_x^2 + \bar{M}(k_y^2 + k_z^2) & \bar{N}k_xk_y & \bar{N}k_xk_z \\ -iPk_y & \bar{N}k_xk_y & E'_v + \bar{L}k_y^2 + \bar{M}(k_x^2 + k_z^2) & \bar{N}k_yk_z \\ -iPk_z & \bar{N}k_xk_z & \bar{N}k_yk_z & E'_v + \bar{L}k_z^2 + \bar{M}(k_x^2 + k_y^2) \end{pmatrix} \quad (2.121)$$

onde a ordem das funções de onda é (s, x, y, z) . O produto do tensor de massa efetiva com a função de onda da banda de condução leva a algumas mudanças. E_c é a energia da banda de condução no seu mínimo, E_v a energia da banda de valência no seu máximo, e as duas são modificadas para E'_c e E'_v pelo modelo de Kane, que são iguais a

$$E'_c = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad (2.122)$$

$$E'_v = E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad (2.123)$$

$$A = \frac{1}{m_e} \quad (2.124)$$

onde m_e é a massa efetiva do elétron na banda de condução. O termo de interação entre a banda de condução e valência, P , é igual a

$$P = \frac{-i}{m_0} \langle x | p_x | s \rangle \quad (2.125)$$

Também os termos L , M e N da definição do Hamiltoniano de Luttinger-Kohn são modificados com a inclusão da interação com a banda de condução, sendo que a nova definição é dada por

$$\bar{L} = D_{xx}^{xx} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \frac{P^2}{E_c - E_v} \quad (2.126)$$

$$\bar{M} = D_{yy}^{xx} \quad (2.127)$$

$$\bar{N} = D_{yx}^{yx} + D_{yx}^{xy} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \frac{P^2}{E_c - E_v} \quad (2.128)$$

Novamente, a matriz (2.121) é duplamente degenerada em *spin* e a forma bloco-diagonal da eq. (2.112) é utilizada aqui, dando origem a uma matriz 8×8 . Para a inclusão do termo de spin-órbita, a base de momento angular (2.114) é usada, com a ressalva que a banda de condução $|s\rangle$

também tem momento angular $j = \frac{1}{2}$. A matriz de Kane completa é igual a

$$H_{\mathbf{k} \cdot \pi} = \begin{pmatrix} E_g + Ak^2 & 0 & iP_+ & \sqrt{\frac{2}{3}}P_z & i\sqrt{\frac{1}{3}}P_- & 0 & i\sqrt{\frac{1}{3}}P_z & \sqrt{\frac{2}{3}}P_- \\ 0 & E_g + Ak^2 & 0 & -\sqrt{\frac{1}{3}}P_+ & i\sqrt{\frac{2}{3}}P_z & -P_- & i\sqrt{\frac{2}{3}}P_+ & -\sqrt{\frac{1}{3}}P_z \\ -iP_- & 0 & Q & S & R & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}}S & -i\sqrt{2}R \\ \sqrt{\frac{2}{3}}P_z & -\sqrt{\frac{1}{3}}P_- & S^* & T & 0 & R & \frac{-i}{\sqrt{2}}(Q-T) & i\sqrt{\frac{3}{2}}S \\ -i\sqrt{\frac{1}{3}}P_+ & -i\sqrt{\frac{2}{3}}P_z & R^* & 0 & T & -S & -i\sqrt{\frac{3}{2}}S^* & \frac{-i}{\sqrt{2}}(Q-T) \\ 0 & -P_+ & 0 & R^* & -S^* & Q & -i\sqrt{2}R^* & \frac{-i}{\sqrt{2}}S^* \\ -i\sqrt{\frac{1}{3}}P_z & -i\sqrt{\frac{2}{3}}P_- & \frac{-i}{\sqrt{2}}S^* & \frac{i}{\sqrt{2}}(Q-T) & i\sqrt{\frac{3}{2}}S & i\sqrt{2}R & \frac{1}{2}(Q+T) - \Delta & 0 \\ \sqrt{\frac{2}{3}}P_+ & -\sqrt{\frac{1}{3}}P_z & i\sqrt{2}R^* & -i\sqrt{\frac{3}{2}}S^* & \frac{i}{\sqrt{2}}(Q-T) & \frac{i}{\sqrt{2}}S & 0 & \frac{1}{2}(Q+T) - \Delta \end{pmatrix} \quad (2.129)$$

Algumas definições foram efetuadas:

$$E_g = E_c - \frac{\Delta}{3} \quad (2.130)$$

$$P_+ = P(k_x + ik_y) \quad (2.131)$$

$$P_- = P(k_x - ik_y) \quad (2.132)$$

$$P_z = Pk_z \quad (2.133)$$

Apesar da forma funcional de Q, R, S e T permanecer a mesma, existe uma diferença entre os parâmetros de Luttinger utilizados no modelo de Luttinger e os parâmetros utilizados aqui, chamados de parâmetros de Kane.

$$Q = -[(\overline{\gamma}_1 + \overline{\gamma}_2)(k_x^2 + k_y^2) + (\overline{\gamma}_1 - 2\overline{\gamma}_2)k_z^2], \quad (2.134)$$

$$T = -[(\overline{\gamma}_1 - \overline{\gamma}_2)(k_x^2 + k_y^2) + (\overline{\gamma}_1 + 2\overline{\gamma}_2)k_z^2], \quad (2.135)$$

$$S = i2\sqrt{3}\overline{\gamma}_3(k_x - ik_y)k_z, \quad (2.136)$$

$$R = -\sqrt{3}[\overline{\gamma}_2(k_x^2 - k_y^2) - 2i\overline{\gamma}_3k_xk_y]. \quad (2.137)$$

Os parâmetros de Kane são diferentes em relação aos parâmetros de Luttinger pela inclusão da banda de condução, e suas expressões são dadas por

$$\bar{\gamma}_1 = -\frac{2m_0}{\hbar^2} \frac{1}{3} (\bar{L} + 2\bar{M}) \quad (2.138)$$

$$\bar{\gamma}_2 = -\frac{2m_0}{\hbar^2} \frac{1}{6} (\bar{L} - \bar{M}) \quad (2.139)$$

$$\bar{\gamma}_3 = -\frac{2m_0}{\hbar} \frac{1}{6} \bar{N} \quad (2.140)$$

sendo a relação entre os parâmetros de Luttinger e os de Kane dada por

$$\gamma_1 = \bar{\gamma}_1 + \frac{1}{3} \frac{2m_0}{\hbar^2} \frac{P^2}{E_g} \quad (2.141)$$

$$\gamma_2 = \bar{\gamma}_2 + \frac{1}{6} \frac{2m_0}{\hbar^2} \frac{P^2}{E_g} \quad (2.142)$$

$$\gamma_3 = \bar{\gamma}_3 + \frac{1}{6} \frac{2m_0}{\hbar^2} \frac{P^2}{E_g} \quad (2.143)$$

Estes parâmetros podem ser obtidos de experimentos (massas efetivas experimentais), como é visto a seguir.

A diagonalização da matriz de Kane em direções específicas (como por exemplo as direções de alta simetria [110] e [001]) leva a equações quadráticas em $\mathbf{k}$, e comparando com a relação de dispersão, é possível obter o valor das massas efetivas das bandas (bandas de buraco leves, pesados e de *split off* e elétrons) comparando as duas expressões.

Experimentalmente, é possível obter expressões para as massas efetivas através de experimentos de ressonância ciclotron, por exemplo, na referência [48].

2.4 A expansão do modelo de massa efetiva para super-redes

Super-redes são um conjunto de n materiais com arranjo periódico infinito, com cada camada da super-rede de tamanho d_i , e com camadas de espessura com tamanho suficiente tal que seja possível para os portadores tunelarem de um material ao outro. Uma *heteroestrutura* é um sistema com camadas subsequentes de diferentes materiais, que pode ser também usada como base para uma super-rede. A justaposição de dois materiais forma uma *heterojunção*. Super-redes foram propostas pela primeira vez por Tsu e Esaki [49], em 1970; Kroemer em 1960 propôs heteroestruturas como injetores de carga [50, 51], e uma aplicação de uma heteroestrutura para aumentar a eficiência de um laser *Double Heterojunction* proposta por Zh. I. Alferov *et al.* [52], levando inclusive ao agraciamento dos mesmos (conjuntamente com J. S.

Kilby) com o prêmio Nobel de 2000.

Devido ao arranjo periódico da super-rede funções de Bloch podem ser estabelecidas neste novo sistema, com vetor de onda $\mathbf{K}$, e a condição de periodicidade infinita da super-rede levando à relação

$$K = \frac{2\pi}{d}l \quad (2.144)$$

onde d é igual a um período da super-rede, e l um número inteiro. Neste trabalho, a direção de crescimento do cristal é considerada como $[001]$, coincidente com a direção do eixo cartesiano z , com a super-rede consistindo de poços quadrados na mesma direção. Como já foi visto na seção (2.3.4), a base do momento angular pode ser usada. Usando a expansão das funções de Bloch em funções de Luttinger, leva-se em conta a periodicidade da super-rede, onde

$$\mathbf{K} = K\mathbf{e}_z + \mathbf{k} \quad (2.145)$$

e portanto a nova base de Luttinger na super-rede fica igual a

$$\phi_{jm_j\mathbf{k}K}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{(\mathbf{k}+K\mathbf{e}_z)\cdot\mathbf{r}} \phi_{jk}(\mathbf{r}) = \phi_{j(K\mathbf{e}_z+\mathbf{k})}(\mathbf{r}) \quad (2.146)$$

onde o índice j denota base de momento angular, igual à base (2.114), mas agora expandida para a super-rede. Esta base será usada para a determinação dos elementos do tensor de massa efetiva, e para a construção da matriz de Luttinger-Kohn ou Kane, dependendo do modelo escolhido. A aproximação da função envelope permite que a equação de massa efetiva seja usada no contexto de super-rede, contanto que os potenciais externos sejam suaves. Com a elaboração de todos os potenciais (energia cinética, portadores, troca-correlação, *strain*) no espaço recíproco, as condições de contorno necessárias para a resolução da equação da função envelope no espaço direto são tratadas como elementos fora da diagonal na matriz de energia em relação aos vetores K e K' [53] no espaço recíproco.

O Hamiltoniano para um elétron para super-redes dopada (n ou p) é dada por

$$H = H_0 + V_{HET} + V_A + V_H + V_{XC} + V_{MAG} \quad (2.147)$$

onde H_0 é o Hamiltoniano de energia cinética (2.87) do formalismo $H_{\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\pi}}$, V_{HET} é o potencial quadrado gerado pela descontinuidade das bandas dos materiais que formam a super-rede, V_H é o potencial de Hartree de interação entre portadores livres, V_A é o potencial de aceitadores ionizados e V_{XC} é o potencial de troca-correlação na aproximação de funcional de densidade local (LDA) (veja a seção 2.5). Este Hamiltoniano H satisfaz a equação de Schrödinger

$$H\phi_{jn\mathbf{k}K} = E\phi_{jn\mathbf{k}K} \quad (2.148)$$

onde a função de onda $\phi_{j\mathbf{k}K}$ será definida logo abaixo.

Assumindo um número N de camadas de GaAs e direção de crescimento paralela à direção [001], a “supercélula unitária” da super-rede é tetragonal, com vetores no espaço direto dados por

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_x - \mathbf{e}_y), \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y), \mathbf{a}_3 = d\mathbf{e}_z \quad (2.149)$$

onde a é o parâmetro de rede do material *bulk* e $d = \frac{1}{2}Na$ o parâmetro de rede a super-rede. Assume-se que a super-rede infinita pode ser descrita por uma região finita com condições periódicas. Dado que o número de pontos (inteiros) em cada direção desta região periódica é $G_{//}$ para as direções $\mathbf{x}$ e $\mathbf{y}$ e $G_{\perp}$ para a direção $\mathbf{z}$, os vetores que expandem esta região são $G_{//}\mathbf{a}_1$, $G_{//}\mathbf{a}_2$ e $G_{\perp}\mathbf{a}_3$. Esta estrutura segue a mesma regra para vetores no espaço recíproco (eq. (2.2)), e portanto os vetores do espaço recíproco são definidos como

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{e}_x - \mathbf{e}_y), \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y), \mathbf{b}_3 = \frac{4\pi}{Na}\mathbf{e}_z \quad (2.150)$$

O volume da célula unitária de um cristal *zinc-blende*, Ω_0 , é igual a $\frac{a^3}{4}$, e portanto o volume da célula unitária da super-rede é igual a $N\Omega_0$. O volume da região de periodicidade definida acima é igual a $G_{//}^2 G_{\perp} N\Omega_0$, que, usando a definição de d , fica igual a

$$\Omega = G_{//}^2 G_{\perp} \frac{a^3}{4} N = G_{//}^2 G_{\perp} \frac{a^2}{2} d \quad (2.151)$$

Com estas condições periódicas sobre a super-rede, o vetor de onda $\mathbf{k}$ pode assumir somente os valores definidos pela relação abaixo:

$$\mathbf{k} = \frac{k_1}{G_{//}}\mathbf{b}_1 + \frac{k_2}{G_{//}}\mathbf{b}_2 + \frac{k_3}{G_{\perp}}\mathbf{b}_3 \quad (2.152)$$

onde os valores k_i são inteiros.

Os materiais envolvidos na super-rede têm parâmetros (como os parâmetros de Luttinger) diferentes, e o modelo deve levar em conta tal fato. Para tanto, os parâmetros passam a depender do material da heteroestrutura que está sendo descrito, e portanto passam a depender da posição (na direção z). γ_1 , γ_2 e γ_3 passam a ser $\gamma_1(z)$, $\gamma_2(z)$ e $\gamma_3(z)$, assim como Δ passa a depender da posição também. Entretanto, estes novos parâmetros são produtos de funções em z , representadas de forma geral pela função $f(z)$, e operadores em z . Estes produtos não são mais hermitianos, e uma simetrização destes operadores se faz necessária, pois a matriz de Kane, ao representar o operador Hamiltoniano, deve ser hermitiana. O vetor de onda $\mathbf{k}$ deve ser expresso como operador momento, usando a relação $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Os produtos que aparecem são da forma

geral

$$f(z)p_i p_j \quad (2.153)$$

onde $p_{i,j}$ denota a coordenada do operador momento e os índices i, j percorrem as coordenadas x, y, z . O produto de operadores pode ser simetrizado pela expressão

$$f(z)p_i p_j \longrightarrow \frac{1}{2}[p_j^\dagger f(z)p_i + p_i^\dagger f(z)p_j] \quad (2.154)$$

Como a função só depende de z , para i, j diferentes de z a função $f(z)$ comuta com os operadores. Se apenas i ou j , a substituição é dado por

$$f(z)p_z \Rightarrow \frac{1}{2}[f(z)p_z + p_z^\dagger f(z)] \quad (2.155)$$

e finalmente, para ambos os momentos na coordenada z , a condição para hermiticidade do produto de operadores transforma em

$$f(z)p_z p_z \Rightarrow p_z^\dagger f(z)p_z \quad (2.156)$$

É válido notar que a função $f(z)$ não varia continuamente, mas assume valores de acordo com a sua posição na super-rede, como exemplificado abaixo:

$$f(z) = f_1, \quad d_0 \leq z \leq d_1, \quad (2.157)$$

$$f(z) = f_2, \quad d_1 \leq z \leq d_2,$$

$$f(z) = f_3, \quad d_2 \leq z \leq d_3 \dots$$

$$f(z) = f_n, \quad d_{n-1} \leq z \leq d_n$$

2.4.1 O termo de energia cinética: matriz de Kane

Usando-se as funções de Luttinger para a super-rede (2.146) no tensor de massa efetiva (2.86), obtém-se uma estrutura de matriz Hamiltoniano (eq. (2.87)), agora dependente dos vetores K e K' , para as funções $f(z)$ (parâmetros de Luttinger). Como a forma da matriz de Kane já é conhecida, havendo apenas a modificação nos parâmetros, pode-se simplificar a notação como abaixo:

$$\langle \phi_{jK} | H_0 | \phi_{j'K'} \rangle = \langle K | H_0 | K' \rangle \quad (2.158)$$

A representação da função de onda $\langle z|K \rangle$ é igual a $\frac{1}{\sqrt{d}}e^{Kz}$, onde o vetor $\mathbf{K} = k_z + \mathbf{K}$. Calcula-se os termos da matriz $\langle K|H_0|K' \rangle$ para os operadores simetrizados de $f(z)p_i p_j$:

$$\begin{aligned}\langle K|f(z)|K' \rangle &= \frac{1}{d} \int_V e^{-iKz} f(z) e^{iK'z} dz \\ \langle K|\frac{1}{2}[p_z^\dagger f(z) + p_z f(z)]|K' \rangle &= \frac{1}{d} \int_V e^{-iKz} \frac{1}{2}[p_z^\dagger f(z) + p_z f(z)] e^{iK'z} dz = \\ &= \frac{\hbar(K'+K)}{2d} \int_V e^{-iKz} f(z) e^{iK'z} dz\end{aligned}\quad (2.159)$$

$$\langle K|p_z^\dagger f(z) p_z|K' \rangle = \frac{1}{d} \int_V e^{-iKz} p_z^\dagger f(z) p_z e^{-iK'z} dz = \frac{\hbar^2 K K'}{d} \int_V e^{-iKz} f(z) e^{iK'z} dz$$

com integração por partes sobre os termos do operador $p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$. Dada a forma da função $f(z)$, a integral na região de periodicidade pode ser transformada em uma soma discreta em função dos espaçamentos na direção da super-rede:

$$\int_V f(z) e^{(K-K')z} dz = \int_V f(z) dz = \sum_i^n f_i(z_i - z_{i-1}) \quad (2.160)$$

para $K' = K$, e

$$\int_V f(z) e^{i(K-K')z} dz = -i \frac{1}{(K-K')} [(f_n - f_i) + \sum_{i=1}^{n-1} (f_i - f_{i+1}) e^{iK'-K} z_i] \quad (2.161)$$

Com estas duas transformações é possível reescrever as equações (2.154), (2.155) e (2.156) como elementos de matriz de K e K' :

$$\begin{aligned}\langle K|f(z)|K' \rangle &= \frac{1}{d} \sum_{i=1}^n f_i(z_i - z_{i-1}) \\ \frac{1}{2} \langle K|[p_z^\dagger f(z) + f(z) p_z]|K' \rangle &= \frac{\hbar K}{d} \sum_{i=1}^n f_i(z_i - z_{i-1})\end{aligned}\quad (2.162)$$

$$\langle K|p_z^\dagger f(z) p_z|K \rangle = \frac{\hbar^2 K^2}{d} \sum_{i=1}^n f_i(z_i - z_{i-1})$$

para $K = K'$, e

$$\begin{aligned}\langle K|f(z)|K'\rangle &= -i\frac{1}{d}\frac{1}{(K'-K)}[(f_n - f_1) + \sum_{i=1}^{n-1}(f_i - f_{i+1})e^{i(K'-K)z}] \\ \langle K|p_z^\dagger f(z) + f(z)p_z|K'\rangle &= -i\frac{1}{2d}\frac{\hbar(K+K')}{(K'-K)}[(f_n - f_1) + \sum_{i=1}^{n-1}(f_i - f_{i+1})e^{i(K'-K)z}] \\ \langle K|p_z^\dagger f(z)p_z|K'\rangle &= -i\frac{1}{d}\frac{\hbar^2(KK')}{(K'-K)}[(f_n - f_1) + \sum_{i=1}^{n-1}(f_i - f_{i+1})e^{i(K'-K)z}]\end{aligned}\quad (2.163)$$

para $K \neq K'$. Com estes operadores transformados, a matriz de Kane (2.116) para super-rede tem seus termos Q,R,S,T (2.134 e 2.137) modificados para

$$\begin{aligned}Q &= -\frac{\hbar^2}{2m_0d}[(\sum_{i=1}^n(\gamma_1^i + \gamma_2^i)(z_i - z_{i-1})(k_x^2 + k_y^2) + K^2 \sum_{i=1}^n(\gamma_1^i - 2\gamma_2^i))] \\ T &= -\frac{\hbar^2}{2m_0d}[(\sum_{i=1}^n(\gamma_1^i - \gamma_2^i)(z_i - z_{i-1})(k_x^2 + k_y^2) + K^2 \sum_{i=1}^n(\gamma_1^i + 2\gamma_2^i))] \\ S &= i\frac{\hbar^2 2\sqrt{3}}{2m_0d}(k_x - ik_y)K \sum_{i=1}^n \gamma_3^i(z_i - z_{i-1}) \\ R &= -\frac{\hbar^2 \sqrt{3}}{2m_0d}[(\sum_{i=1}^n \gamma_2^i(z_i - z_{i-1}))(k_x^2 - k_y^2) - 2i(\sum_{i=1}^n \gamma_3^i(z_i - z_{i-1}))k_x k_y] \\ \Delta &= \frac{1}{d} \sum_{i=1}^n \Delta_i(z_i - z_{i-1}) \\ A(z)k^2 &= A(k^2 \frac{1}{d} \sum_{i=1}^n A_i(z_i - z_{i-1})) \\ E_g &= \frac{1}{d} \sum_{i=1}^n E_{gi}(z_i - z_{i-1}) \\ P_\pm &= \frac{1}{d}(k_x + k_y) \sum_{i=1}^n P_i(z_i - z_{i-1}) \\ P_z &= \frac{1}{d}K \sum_{i=1}^n P_i(z_i - z_{i-1})\end{aligned}\quad (2.164)$$

para $K = K'$ e

$$R = \frac{i\hbar^2\sqrt{3}}{2m_0d} \frac{1}{(K'-K)} \left\{ \left[(\gamma_2^n - \gamma_2^n) + \sum_{i=1}^{n-1} (\gamma_2^i - \gamma_2^{i+1}) e^{i(K'-K)z_i} \right] (k_x^2 - k_y^2) - \right. \\ \left. - 2i \left[(\gamma_3^n - \gamma_3^1) + \sum_{i=1}^{n-1} (\gamma_3^i - \gamma_3^{i+1}) e^{i(K'-K)z_i} \right] k_x k_y \right\} \quad (2.165)$$

$$S = \frac{\hbar^2 2\sqrt{3}}{2m_0d} (k_x - ik_y) \frac{(K+K')}{(K-K')} \{ (\gamma_3^n - \gamma_3^1) + \sum_{i=1}^{n-1} (\gamma_3^i - \gamma_3^{i+1}) e^{i(K'-K)z_i} \} \quad (2.166)$$

$$Q = \frac{i\hbar^2}{2m_0(K'-K)d} \times \\ \left\{ \left[(\gamma_1^n + \gamma_1^n) - (\gamma_1^1 + \gamma_1^1) + \sum_{i=1}^{n-1} [(\gamma_1^i + \gamma_2^i) - (\gamma_1^{i+1} + \gamma_2^{i+1})] e^{i(K'-K)z_i} \right] (k_x^2 + k_y^2) + \right. \\ \left. + \left[(\gamma_1^n - 2\gamma_2^n) - (\gamma_1^1 - 2\gamma_2^1) + \sum_{i=1}^{n-1} [(\gamma_1^i - 2\gamma_2^i) - (\gamma_1^{i+1} - 2\gamma_2^{i+1})] e^{i(K'-K)z_i} \right] K K' \right\} \quad (2.167)$$

$$T = \frac{i\hbar^2}{2m_0(K'-K)d} \times \\ \left\{ \left[(\gamma_1^n - \gamma_1^n) - (\gamma_1^1 - \gamma_1^1) + \sum_{i=1}^{n-1} [(\gamma_1^i - \gamma_2^i) - (\gamma_1^{i+1} - \gamma_2^{i+1})] e^{i(K'-K)z_i} \right] (k_x^2 + k_y^2) + \right. \\ \left. + \left[(\gamma_1^n + 2\gamma_2^n) - (\gamma_1^1 + 2\gamma_2^1) + \sum_{i=1}^{n-1} (\gamma_1^i + 2\gamma_2^i) - (\gamma_1^{i+1} + 2\gamma_2^{i+1}) \right] e^{i(K'-K)z_i} \right] K K' \right\} \quad (2.168)$$

$$\Delta = -i \frac{1}{d(K'-K)} [(\Delta_n - \Delta_1) + \sum_{i=1}^n (\Delta_i - \Delta_{i+1}) e^{i(K'-K)z_i}]$$

$$A k^2 = -i \frac{(k_x^2 + k_y^2 + K K')}{d(K'-K)} [(A_n - A_1) + \sum_{i=1}^{n-1} (A_i - A_{i+1}) e^{i(K'-K)z_i}] \quad (2.169)$$

$$E_g = -i \frac{1}{d(K'-K)} [(E_n - E_1) + \sum_{i=1}^{n-1} (E_i - E_{i+1}) e^{i(K'-K)z_i}]$$

$$\begin{aligned}
P_{\pm} &= -i \frac{(k_x \pm i k_y)}{d(K' - K)} [(P_n - P_1) + \sum_{i=1}^{n-1} (P_i - P_{i+1}) e^{i(K' - K)z_i}] \\
P_z &= -i \frac{(K + K')}{2d(K' - K)} [(P_n - P_1) + \sum_{i=1}^{n-1} (P_i - P_{i+1}) e^{i(K' - K)z_i}]
\end{aligned} \tag{2.170}$$

para $K' \neq K$. Com estas expressões acima, o Hamiltoniano de Kane, para o termo de energia cinética, fica determinada.

2.4.2 O potencial da Heteroestrutura

A descontinuidade das bandas de energia da heteroestrutura gera um perfil de potencial que pode ser considerado como um poço quadrado. Esta descontinuidade pode ser representada como um potencial V_{HET} no espaço recíproco, através de uma transformada de Fourier:

$$\langle \phi_{j\mathbf{k}K} | V_{HET} | \phi_{j'\mathbf{k}'K'} \rangle = \langle K | V_{HET} | K' \rangle \delta_{jj'} \delta_{m_j m'_j} \tag{2.171}$$

onde $\langle K | V_{HET} | K' \rangle$ representa a transformada de Fourier do potencial V_{HET} . O potencial é diagonal em relação aos elementos do momento angular, por não promover transições entre estados, e portanto sendo desprezado na aproximação de massa efetiva [47]. O perfil do potencial é gerado tomando-se a diferença entre as energias dos *gaps* dos materiais, e atribuindo uma certa porcentagem para a banda de condução e o restante para a banda de valência. Este é chamado de descontinuidade da banda, ou *band offset*, que é considerado parâmetro experimental, e é dado de entrada na simulação. No caso do GaAs, este percentual é de 60% para a banda de condução e 40% para a banda de valência. A descontinuidade em Δ também é calculada desta forma.

2.4.3 O Potencial de Coloumb

Os semicondutores apresentam uma propriedade muito útil de ser possível variar a concentração de cargas livres através de *dopagem*, a introdução de átomos de outros materiais com número de prótons e elétrons diferente dos átomos do semicondutor. Esta diferença de distribuição de cargas proporciona dois efeitos: se o átomo inserido tiver elétrons e prótons a mais que o semicondutor hospedeiro, estes elétrons adicionais estarão fracamente ligados no átomo de impureza, tornando-se facilmente livres, e a impureza inserida será chamada de doadora. Se, ao contrário, o átomo de impureza tiver elétrons a menos, a carga positiva gerada roubará elétrons

da rede, atuando como se criasse um buraco livre no sistema, com a impureza sendo chamada de aceitadora.

No modelo apresentado neste trabalho, considera-se que a dopagem do sistema gera uma distribuição $\rho(\mathbf{r})$, determinada pela distribuição de átomos aceitadores N_A^- ou doadores N_D^- e pela densidade de carga $p(\mathbf{r})$ (buracos) ou $n(\mathbf{r})$ (elétrons). Os centros aceitadores ou doadores são considerados como estando completamente ionizados, com o perfil de dopagem homogêneo e perpendicular à direção z . O perfil de potencial é o de um poço quadrado com início em $-d$ e final em d , com a profundidade do poço dado pelo *gap* multiplicado pelo *band offset* para a banda de valência e a banda de condução. O perfil de cargas $N_A(\mathbf{r})$ é representado pela expressão

$$N_A(\mathbf{r}) = \begin{cases} V_0, & -d < \mathbf{r} < d \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (2.172)$$

e o perfil de cargas para N_D é dado por

$$N_D(\mathbf{r}) = \begin{cases} V_0, & -d < \mathbf{r} < d \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (2.173)$$

A densidade $\rho(\mathbf{r})$ para sistemas tipo p é dada pela expressão

$$\rho(\mathbf{r}) = e[p(\mathbf{r}) - N_A(\mathbf{r})] \quad (2.174)$$

e a densidade $\rho(\mathbf{r})$ para sistemas tipo n é dada por

$$n(\mathbf{r}) = e[N_D(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})] \quad (2.175)$$

Este perfil de carga gera potenciais novos, o potencial de Coulomb V_c e um potencial de troca-correlação V_{XC} , tratado na próxima seção. O potencial de Coulomb é determinado pela equação de Poisson (tanto para tipo n como tipo p),

$$\nabla V_c(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi e^2}{\epsilon} \rho(\mathbf{r}) \quad (2.176)$$

Como já feito na seção anterior, a representação do potencial de Coulomb é dado por uma matriz no espaço recíproco na base $|\phi_{jK}\rangle$ como

$$\langle \phi_{jK} | V_c | \phi_{j'K'} \rangle = \delta_{jj'} \langle K | V_c | K' \rangle \quad (2.177)$$

A aproximação diagonal em relação à base de momento angular é suposta pelo potencial de Coulomb ser suave na escala atômica, e não causar transições entre estados de momento angular diferentes.

Primeiro será visto o caso para o perfil de aceitadores, para em sequência ser visto o caso para o perfil de doadores. A transformada de Fourier da equação de Poisson para aceitadores é igual a

$$\langle K|V_c|K'\rangle = \frac{-4\pi e^2}{\epsilon} \frac{1}{|K - K'|^2} \langle K|p(z) - N_A(z)|K'\rangle \quad (2.178)$$

É necessário, portanto, efetuar a transformada de Fourier da distribuição de carga dos buracos e dos aceitadores. A transformação via Fourier do potencial de aceitadores é dada por

$$\langle K|N_A|K'\rangle = \frac{N_s}{d} A(K - K') \quad (2.179)$$

onde $A(K - K')$ é a transformada de Fourier do perfil de aceitadores da equação (2.172):

$$A(K) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikz} N_A(z) dz \quad (2.180)$$

Da aproximação de Hartree, a distribuição de carga é igual à soma de funções de onda sobre todos os estados vazios na banda de valência para buracos, ou a soma de todos os estados ocupados na banda de condução para elétrons. Para buracos, esta soma é representada como

$$p(z) = \sum_n \int d\mathbf{k} |\langle \mathbf{r}s|\mathbf{n}\mathbf{k}\rangle|^2 \quad (2.181)$$

A distribuição de carga pode ser reescrita na base do momento angular para heteroestruturas:

$$|\langle \mathbf{r}s|\mathbf{n}\mathbf{k}\rangle|^2 = \sum_{jm_j\mathbf{k}K} \sum_{j'm'_j\mathbf{k}K'} \langle jm_j\mathbf{k}K|\mathbf{n}\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{n}\mathbf{k}|jm'_jK'\rangle \langle z|K - K'\rangle \quad (2.182)$$

Como o potencial de Coulomb é suave, para a expressão acima a média na célula unitária do material *bulk* é tomada e uma soma sobre a coordenada de spin é feita, e desta forma as flutuações espaciais na escala atômica de comprimentos são removidas:

$$\sum_s |\langle \mathbf{r}s|\mathbf{n}\mathbf{k}\rangle|^2 = \sqrt{\Omega} \sum_{jm_j\mathbf{k}K} \sum_{j'm'_j\mathbf{k}K'} \langle jm_j\mathbf{k}K|\mathbf{n}\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{n}\mathbf{k}|jm'_jK'\rangle \langle z|K - K'\rangle \quad (2.183)$$

A distribuição pode ser escrita na direção z como

$$p(z) = \sqrt{\Omega} \sum_{\mathbf{n}\mathbf{k}\text{vazios}} \sum_{jm_j\mathbf{k}K} \sum_{j'm'_j\mathbf{k}K'} \langle jm_j\mathbf{k}K|\mathbf{n}\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{n}\mathbf{k}|jm'_jK'\rangle \langle z|K - K'\rangle \quad (2.184)$$

e finalmente a transformada de Fourier é igual a

$$\langle K|p|K'\rangle = \frac{1}{\Omega} P(K - K') \quad (2.185)$$

onde

$$P(K) = \sum_{n\mathbf{k} \text{ vazios}} \sum_{j\mathbf{m}_j} \sum_{K'} \langle j\mathbf{m}_j \mathbf{k} K' | n\mathbf{k} \rangle \langle n\mathbf{k} | j\mathbf{m}_j \mathbf{k} K' - K \rangle \quad (2.186)$$

Como o material é neutro, a carga total dentro da célula unitária deve se anular. Esta condição é satisfeita se

$$\langle K | N_A | K \rangle - \langle K | p | K \rangle = 0 \quad (2.187)$$

Para o perfil de doadores, as equações acima se modificam da seguinte forma: a equação de Poisson no espaço recíproco é igual a

$$\langle K | V_c | K' \rangle = \frac{-4\pi e^2}{\epsilon} \frac{1}{|K - K'|^2} \langle K | N_D(z) - n(z) | K' \rangle \quad (2.188)$$

com a transformada do potencial de doadores igual a

$$\langle K | N_D | K' \rangle = \frac{N_s}{d} D(K - K') \quad (2.189)$$

e a transformada de Fourier de D definida como

$$D(K) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikz} N_D(z) dz \quad (2.190)$$

Da mesma forma, para os estados ocupados na banda de condução, a soma da densidade é representada por

$$n(z) = \sum_n \int d\mathbf{k} | \langle \mathbf{r} s | n\mathbf{k} \rangle |^2 \quad (2.191)$$

Reescrevendo da mesma forma que a equação (2.184), para doadores a distribuição é igual a

$$n(z) = \sqrt{\Omega} \sum_{n\mathbf{k} \text{ ocupados}} \sum_{j\mathbf{m}_j} \sum_{K'} \langle j\mathbf{m}_j \mathbf{k} K' | n\mathbf{k} \rangle \langle n\mathbf{k} | j\mathbf{m}_j \mathbf{k} K' \rangle \langle z | K - K' \rangle \quad (2.192)$$

Usando a transformada de Fourier, a densidade é igual a

$$\langle K | n | K' \rangle = \frac{1}{\Omega} N(K - K') \quad (2.193)$$

onde

$$N(K) = \sum_{n\mathbf{k} \text{ ocupados}} \sum_{j\mathbf{m}_j} \sum_{K'} \langle j\mathbf{m}_j \mathbf{k} K' | n\mathbf{k} \rangle \langle n\mathbf{k} | j\mathbf{m}_j \mathbf{k} K' - K \rangle \quad (2.194)$$

A condição de neutralidade também deve ser satisfeita para os doadores, e é descrita pela relação

$$\langle K | n | K \rangle - \langle K | N_D | K \rangle = 0 \quad (2.195)$$

A próxima interação portador-portador a ser considerada é o potencial de troca-correlação, descrito abaixo.

2.4.4 O Potencial de Troca-Correlação

Até então, os efeitos de interação de muitos corpos foram desprezados, ao se usar a aproximação de um elétron. No entanto, para a densidade de portadores presentes nos sistemas aqui estudados, a forte interação coulombiana entre portadores não pode ser desprezada. Será desenvolvido um potencial de troca-correlação de forma similar ao que é feito na formulação de Kohn e Sham [54] da teoria do funcional da densidade (em inglês, *Density Functional Theory*, DFT) [55], incluindo efeitos de *spin*. Existem diversos potenciais de troca-correlação (baseados em ajustes de dados experimentais), e para o mesmo a aproximação usada será uma de densidade local dependente do *spin* (do inglês *Local Spin Density Approximation*, LSDA) desenvolvida por Hedin e Lundqvist [56].

Usando os teoremas da DFT, a energia de um sistema é um funcional da densidade de elétrons $n(\mathbf{r})$; a densidade é igual a

$$n(\mathbf{r}) = \Psi^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) \quad (2.196)$$

e o funcional de energia é dado por

$$E[n(\mathbf{r})] = T_c[n(\mathbf{r})] + V_H[n(\mathbf{r})] + V[n(\mathbf{r})] + V_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (2.197)$$

onde T_c é a energia cinética, V_H é o potencial de Hartree, V o potencial externo e V_{xc} o potencial que inclui os efeitos da troca e correlação entre os elétrons. Todos são funcionais da densidade de elétrons. A formulação de Kohn-Sham diz que é possível substituir o problema original de muitos corpos por um problema para apenas um elétron e um *pseudopotencial efetivo*. A partir desta hipótese, é possível mostrar que, dado o nível de Fermi e o pseudopotencial efetivo adequado, a equação de Schrödinger de muitos corpos se reduz a uma equação para *um* elétron *não interagentes* mais o pseudopotencial efetivo $v'(\mathbf{r})$,

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + v'(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.198)$$

Os auto-estados ϕ_i (onde o índice i percorre todos os N elétrons do sistema) são chamados de orbitais de Kohn-Sham, e correspondem a orbitais monoelétrônicos; respectivamente, as energias ε_i são as autoenergias monoelétrônicas deste sistema, chamadas de energias de Kohn-Sham. Assim, resolvendo a equação de Schrödinger para um elétron, é possível obter as funções de onda de Kohn-Sham para uma determinada densidade de elétrons e consequentemente, para

um determinado pseudopotencial. Definindo n como

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.199)$$

o que surge é um ciclo autoconsistente: dada uma densidade inicial, a equação Schrödinger de um elétron é resolvida, fornecendo novas auto-funções, o que gera uma nova densidade, e portanto um novo pseudopotencial. Este ciclo prossegue até a convergência, ou seja, quando não houver mais variação considerável entre os ciclos na densidade/auto-funções e o pseudopotencial. Através dos teoremas da DFT, se a densidade for construída como na eq. 2.199, e o pseudopotencial efetivo minimizar o funcional de energia $E[n(\mathbf{r})]$, a energia obtida a partir desta densidade é a energia do estado fundamental do sistema, e a densidade é igual à densidade total do estado fundamental do mesmo. Falta então determinar qual é este pseudopotencial efetivo - que pode ser obtido minimizando o funcional de energia com relação à densidade. Realizando este procedimento, é possível mostrar que [47, 54, 57] que o pseudopotencial final é igual a

$$v'[n(\mathbf{r})] = V(\mathbf{r}) + V_H[n] + V_{xc}[n] \quad (2.200)$$

onde V é o potencial externo periódico, V_H o potencial de Hartree e o último termo, V_{xc} , o potencial de troca-correlação.

Se o potencial de troca-correlação fosse conhecido exatamente, a solução do problema de muitos corpos seria *exata*. Entretanto, não se conhece uma solução exata para o potencial de troca-correlação, e aproximações devem ser feitas para o mesmo. A aproximação usada neste trabalho, como já foi mencionado, é a aproximação de densidade local, LDA, e sua versão com *spin*, a LSDA. A LDA aproxima o potencial de troca-correlação para a densidade $n(\mathbf{r})$ por um potencial para um gás de elétrons uniforme com a mesma densidade. A LSDA inclui os efeitos das populações com *spin* diferentes na aproximação local. Das diversas parametrizações para o potencial de troca-correlação (com *spin*) a partir de dados experimentais, a utilizada neste trabalho foi a de Hedin-Lundqvist [56], e a expressão está abaixo:

$$V_{XC} = -\frac{e^2}{2\epsilon a_B^*} \left(\frac{2}{\pi \alpha r_s} \right) - \frac{e^2}{\epsilon a_B^*} 0.0368 \ln \left(1 + \frac{21}{r_s} \right) \quad (2.201)$$

onde a_B^* representa o raio de Bohr efetivo:

$$a_B^* = \epsilon \frac{m_0}{m^*} a_B, \quad (2.202)$$

α é a constante numérica

$$\alpha = \left(\frac{4}{9\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.203)$$

e r_s é o raio de blindagem (*screening radius*):

$$r_s^{-1} = \left[\frac{4\pi}{3} (a_B^*)^3 n \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.204)$$

onde n é a densidade de portadores, ϵ é a constante dielétrica do material e m^* a massa efetiva do elétron. O primeiro termo da equação (2.201) é devido à troca, e o segundo termo reflete a correlação coulombiana dos portadores.

A equação (2.201) não engloba sistemas com mais de um tipo de portador, o que acontece quando é considerada a banda de valência. Cada tipo de portador terá seu raio de Bohr efetivo e o raio de blindagem específico. O termo devido à troca depende somente da interação entre o mesmo tipo de portador (buraco pesado com buraco pesado, etc.), mas o termo de correlação leva em conta a interação entre todos os tipos de portador. O potencial de troca-correlação também depende das diferentes densidades de portadores. É possível, então, tratar o termo de troca-correlação separadamente para cada portador, desde que se considere os raios de Bohr, os raios de blindagem e as densidades de portadores separadamente para cada portador:

$$V_{XC}^q = -\frac{e^2}{2\epsilon a_B^{*q}} \left(\frac{2}{\pi \alpha r_s^q} \right) - \frac{e^2}{2\epsilon a_B^{*q}} 0.0368 \ln \left(1 + \frac{21}{R_s^q} \right) \quad (2.205)$$

onde os novos termos efetivos são iguais a

$$a_B^{*q} = \epsilon \frac{m_0}{m^*} a_B^q, \quad (2.206)$$

$$(r_s^q)^{-1} = \left[\frac{4\pi}{3} (a_B^{*q})^3 p_q \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.207)$$

onde p_q é a densidade de portadores por tipo de portador, e

$$R_s^q = \left[\frac{4\pi}{3} (a_B^{*q})^3 p(z) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.208)$$

e $p(z)$ a densidade de portadores total, dada por

$$p(z) = p_{hh} + p_{lh} + p_{so}. \quad (2.209)$$

O índice q percorre os valores hh , para buraco pesado, lh , para buraco leve, e so para buracos de *split-off*. É necessário agora calcular as densidades de portadores separadamente para cada

portador. A densidade de estados por portador é dada por

$$\begin{aligned} p_{hh} &= \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2\bar{m}_{hh}}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mu(z)^{\frac{3}{2}} \\ p_{lh} &= \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2\bar{m}_{lh}}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mu(z)^{\frac{3}{2}} \\ p_{so} &= \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2\bar{m}_{so}}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (\mu(z) - \Delta)^{\frac{3}{2}} H(\mu(z) - \Delta) \end{aligned} \quad (2.210)$$

onde $\mu(z)$ é o nível de Fermi (ou potencial químico). O “entortamento” (*warping*) das bandas foi desconsiderado por não influenciar significativamente o potencial de troca-correlação, permitindo que uma aproximação isotrópica das massas $\bar{m}_{hh}$, $\bar{m}_{lh}$ e $\bar{m}_{so}$ seja utilizada. Para o caso que $\mu(z) \ll \Delta$, não haverá ocupação da banda de buracos de *split-off*, e a densidade total se reduz a

$$p(z) = p_{hh} + p_{lh} \quad (2.211)$$

ou seja, em termos das massas e do nível de Fermi,

$$p(z) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\bar{m}_{hh}^{\frac{3}{2}} + \bar{m}_{lh}^{\frac{3}{2}} \right) \mu^{\frac{3}{2}}(z). \quad (2.212)$$

Reescrevendo estas expressões para eliminar o nível de Fermi explicitamente, obtém-se

$$\begin{aligned} p_{hh} &= \frac{\bar{m}_{hh}}{\bar{m}_{hh}^{\frac{3}{2}} + \bar{m}_{lh}^{\frac{3}{2}}} p(z) \\ p_{lh} &= \frac{\bar{m}_{lh}}{\bar{m}_{hh}^{\frac{3}{2}} + \bar{m}_{lh}^{\frac{3}{2}}} p(z) \end{aligned} \quad (2.213)$$

Se $\Delta > \mu(z)$, a expressão para a densidade total de portadores muda:

$$p(z) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left[(\bar{m}_{hh}^{\frac{3}{2}} + \bar{m}_{lh}^{\frac{3}{2}}) \mu^{\frac{3}{2}}(z) + \bar{m}_{so}^{\frac{3}{2}} (\mu(z) - \Delta)^{\frac{3}{2}} \right], \quad (2.214)$$

e não há solução analítica para a densidade em função das massas e para a ocupação dos buracos. Uma aproximação da eq. (2.214) pode ser feita se for considerado que a densidade p_{so} for menor que a soma das densidades de p_{hh} e p_{lh} . A equação para a densidade de buracos de *split-off* fica igual a

$$p_{so}^0 = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2\bar{m}_{so}}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left[\left(\frac{3\pi^2}{2} \right)^{\frac{3}{2}} \hbar^2 \left((\bar{m}_{hh})^{\frac{3}{2}} + (\bar{m}_{lh})^{\frac{3}{2}} \right)^{-\frac{2}{3}} p(z)^{\frac{2}{3}} - \Delta \right] \quad (2.215)$$

Com as densidades de portadores e as expressões para o potencial de cada portador, pode-se escrever a matriz para V_{XC} na base da heteroestrutura (2.146), obtendo-se a matriz abaixo:

$$\langle jm_j \mathbf{k} K | V_{XC} | j' m_{j'} \mathbf{k}' K' \rangle =$$

$$\begin{pmatrix} \langle K|Q_{XC}|K' \rangle & \langle K|S_{XC}|K' \rangle & \langle K|R_{XC}|K' \rangle & 0 & 0 & 0 \\ \langle K|S_{XC}|K' \rangle^* & \langle K|T_{XC}|K' \rangle & 0 & \langle K|Q_{XC}|K' \rangle & 0 & 0 \\ \langle K|R_{XC}|K' \rangle^* & 0 & \langle K|T_{XC}|K' \rangle & -\langle K|S_{XC}|K' \rangle & 0 & 0 \\ 0 & \langle K|R_{XC}|K' \rangle^* & -\langle K|S_{XC}|K' \rangle^* & \langle K|Q_{XC}|K' \rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \langle K|Q_{XC}^{SO}|K' \rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \langle K|Q_{XC}^{SO}|K' \rangle \end{pmatrix} \quad (2.216)$$

onde

$$\begin{aligned} \langle K|Q_{XC}|K' \rangle &= \frac{1}{4}[\langle K|V_{XC}^{hh}|K' \rangle + 3\langle K|V_{XC}^{lh}|K' \rangle](\frac{k_x^2+k_y^2}{k^2}) + \langle K|V_{XC}^{hh}|K' \rangle(\frac{k_z}{k})^2 \\ \langle K|T_{XC}|K' \rangle &= \frac{1}{4}[3\langle K|V_{XC}^{hh}|K' \rangle + \langle K|V_{XC}^{lh}|K' \rangle](\frac{k_x^2+k_y^2}{k^2}) + \langle K|V_{XC}^{lh}|K' \rangle(\frac{k_z}{k})^2 \\ \langle K|R_{XC}|K' \rangle &= \frac{-\sqrt{3}}{4}[\langle K|V_{XC}^{hh}|K' \rangle - \langle K|V_{XC}^{lh}|K' \rangle](\frac{k_x^2-ik_y^2}{k})^2 \\ \langle K|S_{XC}|K' \rangle &= \frac{i\sqrt{3}}{4}[\langle K|V_{XC}^{hh}|K' \rangle - \langle K|V_{XC}^{lh}|K' \rangle](\frac{k_x^2-ik_y^2}{k^2}) \\ \langle K|Q_{XC}^{SO}|K' \rangle &= \langle K|V_{XC}^{SO}|K' \rangle \end{aligned} \quad (2.217)$$

As referências [53], [58] e [59] contêm mais informações sobre a dedução da matriz de troca-correlação.

Com as matrizes de Coulomb e de troca-correlação determinadas, o perfil de cargas pode então ser calculado de forma *autoconsistente*. Um potencial tentativo inicial é usado, e para cada iteração, um novo potencial de portadores é gerado. O Hamiltoniano do sistema é resolvida, e os autovalores formam o novo potencial de cargas. A equação de Poisson é resolvida para este potencial, gerando um novo potencial, e este potencial é realimentado no programa, sendo adicionado mais uma vez ao Hamiltoniano. Este procedimento é chamado de ciclo auto-consistente.

2.4.5 A interação magnética

A interação entre os elétrons, buracos e os íons magnéticos são o objeto de estudo dos DMS. Estas interações tem sido alvo de muita pesquisa, e ainda não há um modelo para tratar todos os

casos de DMS ferromagnéticos. Existem, entretanto, diferentes modelos que explicam certos sistemas. Uma breve revisão do modelo de Heisenberg de interação entre dois elétrons e dois núcleos será apresentada; também será apresentada uma breve explanação sobre os modelos propostos para tratar os DMS reportados na literatura. Em seguida, o objetivo desta seção é apresentado: o Hamiltoniano de interação magnética utilizada neste trabalho e a sua inclusão no modelo de Luttinger-Kohn.

Para o (Ga,Mn)As acredita-se que a interação magnética é bem explicada pelo modelo RKKY [43, 45, 60, 61, 62], enquanto para o (Zn,TM)O (TM Co ou Mn) não há consenso sobre qual a melhor explicação, apesar dos modelos RKKY e *clusters* de MnO serem improváveis [61]. A base da interação entre os íons magnéticos e os portadores livres é eletrostática em sua natureza, juntamente com o princípio de exclusão de Pauli. Os elétrons localizados na camada *d* incompleta do íon magnético interagem com os elétrons (buracos) livres do material, e estes por sua vez irão interagir com outro íon magnético. Também há a interação entre os próprios íons magnéticos. A interação entre os elétrons *s* e *p* do material e os elétrons *d* localizados do íon magnético é chamada *interação de troca*. Entre os vários modelos de interação, podemos destacar os seguintes:

- *Heisenberg Direct Exchange*, ou Troca Direta
- *Superexchange*, ou Supertroca
- *Double Exchange*, ou Troca Dupla
- *Kinetic* ou *Indirect Exchange*, Troca Indireta

A troca direta consiste na interação direta entre dois *spins* localizados, sendo a diferença de energia coulombiana entre os estados simétricos (singletos) e antisimétricos (tripletos), caracterizada pela hamiltoniana de Heisenberg:

$$H_{Hs} = -J_{ex} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2.218)$$

onde S_1 e S_2 são os *spins* localizados dos íons magnéticos e J_{ex} é a integral de troca:

$$\int \int \phi_a^*(\mathbf{r}_1) \phi_b^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_a(\mathbf{r}_2) \phi_b(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.219)$$

e onde ϕ_a e ϕ_b representam as funções de onda dos elétrons do estado singleto e tripleto.

A interação de supertroca se aplica a dois íons magnéticos separados por um átomo não magnético. Um elétron do átomo não magnético se desloca para uma camada não completamente ocupada do íon magnético, e o elétron assim é polarizado via troca direta pelos elétrons

do íon que formam seu momento local. O átomo não magnético polariza-se, e se acopla com todos os vizinhos via troca direta. Esta interação pode ser ferromagnética ou antiferromagnética, dependendo do sinal da interação de troca entre os vizinhos.

A interação de troca dupla intermedia-se por elétrons da camada d que fazem *hopping* (saltos) entre os íons magnéticos passando pelos íons não magnéticos, orientando-os de forma paralela (ferromagnética). Esta interação é possível pois o alinhamento paralelo de *spin* aumenta a probabilidade de *hopping*, diminuindo assim a energia cinética do elétron polarizado.

Finalmente, a interação de troca indireta é a interação entre os *spins* dos elétrons da camada d ou f dos íons mediado por portadores livres. Esta interação pode ser ferromagnética (troca direta entre os elétrons d e os elétrons s e p de banda), ou antiferromagnética (pela hibridização dos elétrons d e elétrons de bandas ou íons magnéticos próximos). O modelo RKKY [26, 60, 63] descreve esta interação na aproximação de Temperaturas próximas à temperatura de Curie e de densidade de íons magnéticas baixa (menor que 10%). O alcance desta interação pode ser longo. Como já foi dito, este é o modelo que melhor descreve o ferromagnetismo no (Ga,Mn)As. O modelo usado neste trabalho é uma adaptação do modelo RKKY feita por Cunha Lima, Sipahi, Boselli, Rodrigues, Scolfaro e Leite [44, 45, 60] e é descrito na seção abaixo.

O modelo de campo médio - troca indireta

O potencial de interação magnético é descrito pelo termo abaixo, representando a interação *sp-d*:

$$V_{mag}(\mathbf{r}) = -I \sum_i \mathbf{s} \cdot \mathbf{S} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (2.220)$$

onde I é o termo de troca (interação *sp-d*), s é o *spin* do portador, variável quântica, na posição $\mathbf{r}$, e S é o *spin* localizado do íon magnético, proveniente dos cinco elétrons da camada d do Mn ou seis do Co. Estes elétrons são organizados pela regra de Hund, e nenhuma hibridização *s-d* ou *p-d* é considerada, por este efeito ser pequeno em comparação com a separação de energia das bandas respectivas. Algumas aproximações podem ser feitas no modelo para temperatura zero: assume-se o completo alinhamento dos íons magnéticos, e o operador S passa a não mais depender da orientação de cada sítio ($S_i(\mathbf{R}_i) = S$). Pode-se descrever o termo de interação como

$$V_{mag}(\mathbf{r}) = -IS \cdot \mathbf{s} \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (2.221)$$

Só haverá interação quando o elétron se aproximar do íon magnético, e este comportamento é representado pela função δ com argumentos a posição do elétron ($\mathbf{r}$) e a posição do íon magnético ($\mathbf{R}_i$). Esta soma sobre δ pode ser considerada como uma densidade, dependente

da posição, dos íons magnéticos:

$$V_{mag}(\mathbf{r}) = -I\mathbf{S} \cdot \mathbf{sp}_i(\mathbf{r}) \quad (2.222)$$

O vetor R_i , apesar de determinar um ponto da rede, não indica em qual sítio da rede estará o íon magnético. Se for considerada que a distribuição de íons magnéticos é homogênea, portanto, teremos a densidade $\rho_i(\mathbf{r})$ aproximada para xN_0 , onde x é a porcentagem substitucional de íons magnéticos no sistema, e N_0 o número total de íons (magnéticos ou não). Se for usada uma heteroestrutura, pode-se ainda multiplicar o potencial por uma função $g(z)$, igual a 1 quando z pertence a uma camada magnética da heteroestrutura, e igual a 0 quando não pertencer. Substituindo ainda o operador s pelas matrizes de Pauli, $\sigma = i\sigma_x + j\sigma_y + k\sigma_z$, e usando a relação $s = \frac{\sigma}{2}$, têm-se

$$V_{mag}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}I\mathbf{S} \cdot \sigma x N_0 g(z) \quad (2.223)$$

Substituindo ainda o operador S pela média térmica da magnetização, $\langle M \rangle$, teremos, finalmente,

$$V_{mag}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}IxN_0g(z)\mathbf{M} \cdot \sigma \quad (2.224)$$

que é a expressão do potencial magnético usada neste trabalho. I corresponde à integral de troca da interação ($sp-d$). Para portadores tipo-p o termo I é chamado de $N_0\beta$, e para portadores tipo-n, de $N_0\alpha$.

Como já visto, a base de momento angular diagonaliza a expressão para a interação de spin-órbita, e a matriz de Kane foi deduzida usando esta base. A mesma base será usada para a construção da matriz do Hamiltoniano magnética, como apresentada acima. Usando a mesma base (2.114), obtém-se a matriz abaixo para o modelo de Kane 6×6 :

$$\tilde{V}_{mag} = -\frac{x}{6}N_0\beta \begin{pmatrix} 3M_z & 0 & i\sqrt{3}M_- & 0 & \sqrt{6}M_- & 0 \\ 0 & -3M_z & 0 & -i\sqrt{3}M_+ & 0 & -\sqrt{6}M_+ \\ -i\sqrt{3}M_+ & 0 & M_z & 2iM_- & 2\sqrt{2}iM_z & -\sqrt{2}M_- \\ 0 & i\sqrt{3}M_- & -2iM_+ & -M_z & \sqrt{2}M_+ & -2\sqrt{2}iM_z \\ \sqrt{6}M_+ & 0 & -2\sqrt{2}iM_z & \sqrt{2}M_- & -M_z & iM_- \\ 0 & -\sqrt{6}M_- & -\sqrt{2}M_+ & 2\sqrt{2}iM_z & -iM_+ & M_z \end{pmatrix} \quad (2.225)$$

onde $M_{\pm} = M_x \pm iM_y$. Esta matriz representa o Hamiltoniano de interação magnética para a banda de valência. Com a inclusão da banda de condução, duas matrizes são necessárias para a descrição do problema uma matriz 2×2 para a banda de condução, e a matriz acima (2.225).

A matriz para a banda de condução é apresentada abaixo:

$$\tilde{V}_{mag} = -\frac{x}{2}N_0\alpha \begin{pmatrix} M_z & 0 \\ 0 & M_z \end{pmatrix} \quad (2.226)$$

Estas duas matrizes, equações (2.225) e (2.226) são usadas no programa *BandStruct* para a inclusão da interação magnética de forma auto-consistente.

2.5 Cálculo Autoconsistente

O programa *BandStruct* foi desenvolvido inicialmente pelo Prof. Guilherme Sipahi no Laboratório de Novos Materiais Semicondutores, do IFUSP. O programa foi posteriormente expandido para o cálculo de heteroestruturas, e com a posterior inclusão do potencial magnético, foi possível realizar cálculos autoconsistentes de DMS.

O programa consiste na resolução autoconsistente da equação de massa efetiva multibandas conjuntamente com a equação de Poisson. Os parâmetros experimentais (parâmetros de rede, massas efetivas, parâmetros de Luttinger, constante dielétrica, posição dos perfis de potencial) são introduzidos no programa através de um arquivo de entrada, e os perfis de potencial iniciais são gerados e transformados por Fourier.

O potencial de Hartree depende da densidade de portadores, dada pelo quadrado da função de onda de um elétron (seção 2.18). O teorema de Hohenberg e Kohn [64] afirma que a energia do estado fundamental de um sistema de elétrons interagente em um potencial externo é um funcional da densidade de portadores somente do estado fundamental. Utilizando este teorema, Kohn e Sham [65] desenvolveram um formalismo para incluir no cálculo a interação de troca-correlação (além do potencial de Hartree) de uma forma *autoconsistente*. A necessidade do cálculo ser autoconsistente provém da dependência do funcional de energia e do potencial de Hartree e troca dependerem da densidade de portadores.

Para se obter a energia, é necessário resolver a equação de Schrödinger usando o potencial de Hartree e o potencial de troca-correlação. Mas para se obter o potencial de Hartree (e troca) é necessária a densidade de portadores (estados ocupados), que depende das funções de onda soluções da equação de Schrödinger, criando um ciclo. A equação de Poisson é usada para se obter a nova distribuição de portadores a partir do potencial de Hartree e troca-correlação. Com este sistema, a cada iteração do ciclo autoconsistente a energia é minimizada, e se atinge a convergência quando não há mais diferença entre o potencial anterior e o presente, dentro da mar-

gem de precisão do cálculo escolhida. O potencial de troca-correlação depende da densidade total de portadores, e usualmente a aproximação de densidade local (*Local Density Approximation, LDA*) sendo utilizada, devido à complexidade do potencial de troca-correlação [47]. A LDA assume inicialmente que a densidade de cargas é homogênea em toda a amostra, e o potencial de troca-correlação se resume a uma função dependente da densidade somente. Dividindo pelo número total de portadores, obtém-se a energia de troca-correlação de um elétron livre por elétron (ϵ_x). Para um gás fracamente inhomogêneo, a expressão da energia é uma integral:

$$E_{XC}(n(\mathbf{x})) = \int d^2\mathbf{x} n(\mathbf{x}) \epsilon_{XC}(n(\mathbf{x})) \quad (2.227)$$

A variação desta energia em relação à densidade dá origem ao potencial de troca-correlação, e a expressão para o potencial de troca-correlação é ajustada a partir de experimentos (seção 2.4.4, [47]).

Uma mistura entre o potencial da interação anterior e da atual iteração é feita para que o potencial a ser usado não oscile muito entre as iterações; por exemplo, se o potencial calculado numa iteração for muito diferente da anterior. O Hamiltoniano total é montada (somando os potenciais H_0 , V_{HET} , V_{MAG} , V_{XC} , e V_C), e diagonaliza-se a mesma, encontrando-se os autovalores e autovetores. A energia de Fermi é calculada através do preenchimento dos estados (sua ocupação). Com a ocupação, o potencial de Hartree é calculado, assim como o potencial de troca-correlação, e a equação de Poisson é resolvida, dando origem a um novo perfil de carga. Este potencial é reintroduzido no programa com a mistura adequada, reiniciando o ciclo autoconsistente até a convergência. A figura (2.1) mostra um esquema do processo. O programa BandStruct foi estendido para cálculos de estruturas de mais baixa dimensionalidade, como pontos quânticos e fios quânticos [66] e para estruturas com simetrias diferentes da *zinc-blende* [67]. Futuramente o potencial magnético será incluído também na simulação de estruturas de baixa dimensionalidade.

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos com a simulação *BandStruct*, construída usando o formalismo desenvolvido neste capítulo, para o material (Zn,Co)O.

Figura 2.1: Diagrama do programa *Bandstruct*, englobando o cálculo auto-consistente.

3 *Simulação e Resultados*

Neste capítulo são mostrados os resultados obtidos com a simulação *BandStruct*, desenvolvida usando o formalismo do capítulo 2, para os DMS (Zn,Co)O e (Ga,Mn)As, com diversas concentrações de íons magnéticos e densidades de portadores. Os resultados incluem estruturas de bandas, perfis de potencial e densidades de cargas polarizadas por *spin*. A partir da polarização por *spin* dos elétrons constrói-se um diagrama de fase para polarização total e parcial dos elétrons para o (Zn,Co)O. Para o (Ga,Mn)As gráficos de polarização total dos portadores por *spin* são mostrados. O nível de Fermi tem como referência o topo da barreira de Coulomb. O termo *spin up* se refere à orientação do *spin* do portador paralelo ao campo magnético, e *spin down* à orientação antiparalela em relação ao campo.

3.1 (Zn,Co)O

Os parâmetros utilizados na simulação da heteroestrutura de ZnO foram retirados principalmente dos artigos de Lambrecht *et al.* [68], Zitouni [69] e Pearton [33] e são usados

Parâmetro	Valor	Referência
Gap	3.3700	[33, 68, 69]
A	3.4482	[68]
ϵ	12.5600	[33]
a	3.2000	[33, 68, 69]
m_{EL}	0.2800	[68, 69]

Tabela 3.1: Parâmetros ZnO.

como dados de entrada para a simulação *BandStruct*. Estes parâmetros são descritos abaixo e apresentados na tabela 3.1:

- *Gap*: Energia de separação do *gap*;
- *A*: inverso da massa efetiva do elétron;

- ϵ : constante dielétrica;
- a : parâmetro de rede;
- m_{EL} : massa efetiva do elétron.

Como descrito na seção 2.4.5, o modelo de interação magnética assume que as camadas de DMS são totalmente magnetizadas, ou seja, os *spin* dos íons cobalto estão completamente alinhados e a magnetização é perpendicular ao plano, paralela à direção de crescimento. Apesar do ZnO ter a estrutura wurtzita, a simulação foi feita usando a versão do BandStruct para estruturas *zinc-blende*, o que é possível devido a similaridade entre a direção [1000] da wurtzita e a [111] da *zinc-blende*, e com a inclusão “ad-hoc” de um campo de polarização espontânea. Além disso, como somente há interesse pela banda de condução, o modelo usado é de apenas duas bandas, onde a estrutura cristalina, seja esta wurtzita ou *zinc-blende*, tem pouca influência.

Três parâmetros podem ser variados no programa *BandStruct* para se encontrar a separação de *spin* ótima:

- A geometria da heteroestrutura;
- A concentração de cobalto;
- A densidade de portadores (elétrons).

Os três parâmetros são passíveis de serem alterados na entrada do programa. A varredura por separação ótima foi dividida em duas fases: primeiro se variou a geometria da heteroestrutura, de modo a encontrar as que eram mais promissoras (separação ótima de *spin*), para em seguida se variar consistentemente a concentração de Co e as densidades de portadores livres. Partiu-se de uma concentração reportada na literatura que apresentava separação de portadores por *spin* [18] como base e várias geometrias de poços foram testadas, variando-se a largura dos poços magnéticos, L_{DMS} , dos poços não magnéticos (ou espaçadores), L_S , e o tamanho de cada um dos poços independentemente.

Para encontrar-se a geometria que maximizava a separação de portadores para a concentração dada de Co e densidade de elétrons, tanto os poços magnéticos quanto os não magnéticos tiveram sua largura variada de 20 a 50 Å, em passos de 10 Å. Poços menores do que 20 Å não apresentaram bons resultados com o número de ondas planas usadas para simular a estrutura, além de não serem usuais nos experimentos. Acima de 50 Å as densidades de cargas tendem a não se confinar nos poços. A faixa de variação de portadores livres foi de $n_{3D} = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a $n_{3D} = 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, escolhida por ser a faixa reportada na literatura na qual é possível dopar

	x Co (%)		
ρ (port. $\times cm^{-3}$)	0,06	0,12	0,20
1×10^{18}	c06p18	c12p18	c20p18
1×10^{19}	c06p19	c12p19	c20p19
1×10^{20}	c06p20	c12p20	c20p20

Tabela 3.2: Sistemas simulados, com três poços, com concentrações entre 0,06 e 0,20 e densidade de portadores entre $1 \times 10^{18} cm^{-3}$ a $1 \times 10^{20} cm^{-3}$. Os nomes dos sistemas correspondem às suas concentrações e densidades.

Figura 3.1: (a) Estrutura de bandas; (b) perfis de potencial e densidades de portadores para o sistema c06p18. O nível de Fermi encontra-se na faixa de energias somente para estados *spin up*, mostrando que apenas estes são ocupados.

o ZnO como tipo-n. O modelo de interação ferromagnética intermediada por portadores prevê que haverá aumento no ferromagnetismo para altas densidades de portadores, e é interessante fazer a simulação neste regime por ser possível a comparação com dados experimentais. Acima de $10^{21} cm^{-3}$ elétrons não foi possível simular, pois o programa BandStruct não conseguiu calcular corretamente a distribuição de cargas. A densidade de portadores usada na primeira fase foi de $1 \times 10^{18} cm^{-3}$ e a concentração de Co de 0,06, ou seja, foi simulada a liga $Zn_{0,94}Co_{0,06}O$ (a partir dos dados da referência [18]). A geometria ótima encontrada com esta configuração foi $L_{DMS} = 40 \text{ Å}$ e $L_S = 30 \text{ Å}$. Dos diversos sistemas simulados, nove foram escolhidos para mostrar o comportamento dos mesmos com o aumento de n_{3D} e da concentração de íons magnéticos x . A tabela 3.2 mostra estes sistemas.

Figura 3.2: (a) Estrutura de bandas; (b) perfis de potencial e densidades de cargas para o sistema c12p18. O nível de Fermi ainda se encontra na faixa de energias somente permitida para portadores *spin up*.

3.1.1 Resultados

O sistema c06p18, mostrado na Figura 3.1, é o sistema com a menor concentração de íons magnéticos (x) e a menor densidade de cargas n_{3D} nos sistemas simulados. A estrutura de bandas é mostrada na Figura 3.3.1(a) e o perfil de potencial e as densidades de cargas na Figura 3.3.1(b). O potencial magnético cria um poço para portadores com *spin up* e uma barreira para portadores com *spin down*. A profundidade do poço e a altura da barreira é de 150 meV. A densidade de cargas deste sistema é totalmente polarizada como *spin up*. A concentração de cargas do lado direito da Figura 3.3.1(b) se deve ao campo piezoelétrico existente em cristais wurtzita (com este comportamento se repetindo para todos os sistemas aqui apresentados).

Com o aumento da concentração x de íons magnéticos, a profundidade do poço magnético do sistema c12p18 (Figura 3.2) aumenta, sendo agora de aproximadamente 200 meV. Como a densidade de carga continua fixa em 10^{19} cm^{-3} elétrons, o nível de Fermi tem menor energia que o primeiro sistema (Figura 3.3.2(b)). A polarização de portadores é total, com a densidade de cargas totalmente polarizada como elétrons *spin up*. As bandas ocupadas são mostradas na Figura 3.3.2(a), onde é observado um *minigap*.

Para o sistema c20p18 (Figura 3.3) o aprofundamento do poço continua, com o conseqüente aumento da barreira para portadores *spin down* para 250 meV, e o nível de Fermi mais uma vez diminui de energia. A estrutura de bandas mostra uma maior ocupação e *minigaps*.

Novamente com concentração de Co de x de (0,06), aumenta-se a densidade de cargas para 1×10^{19} elétrons por cm^{-3} . As Figuras 3.4, 3.5 e 3.6 ilustram este desenvolvimento. O aumento da densidades de cargas no sistema c06p19 (Figura 3.4) leva à ocupação tanto de níveis *spin up* quanto *spin down*, e a maior densidades de portadores não localizados nos poços leva

Figura 3.3: (a) Estrutura de bandas; (b) perfis de potencial e densidades de cargas para o sistema c20p18. O nível de Fermi continua se encontrando na faixa de energias permitida somente para portadores *spin up*.

Figura 3.4: (a) Estrutura de bandas, (b) perfis de potencial e densidades de cargas para o sistema c06p19. O nível de Fermi mostra que também é permitida a ocupação de elétrons *spin up*.

a uma repulsão coulombiana entre os elétrons delocalizados. Esta repulsão “entorta” o perfil de potencial, como pode ser visto na Figura 3.3.4(b). Este aumento do nível de Fermi leva ao aparecimento de elétrons com *spin down* no sistema, e devido à repulsão destes portadores pelas barreiras de potencial (poços atrativos para portadores *spin up*), os elétrons com *spin down* se concentram fora do poço magnético. A profundidade do poço magnético é similar ao sistema c06p18, pois a concentração de íons magnéticos é similar. A estrutura de bandas da Figura 3.3.4(a) mostra que várias bandas estão ocupadas.

O nível de Fermi se eleva ligeiramente acima do fundo dos poços para *spin up*, como pode ser observado na Figura 3.3.5(b), mas ainda se encontra abaixo do primeiro estado permitido, o que inibe a existência de densidades de elétrons *spin down*. Para o último sistema com concentração de cargas $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, o sistema c20p19 (Figura 3.6), é observado o aprofundamento do poço magnético devido ao aumento de íons cobalto, e o nível de Fermi passa a

Figura 3.5: (a) Estrutura de bandas; (b) perfis de potencial e densidades de cargas para o sistema c12p19. O nível de Fermi se eleva ligeiramente acima do fundo dos poços para *spin down*, mas ainda se encontra abaixo do primeiro estado permitido, proibindo ainda a ocupação de elétrons *spin down*.

Figura 3.6: (a) Estrutura de bandas; (b) perfis de potencial e densidades de portadores para o sistema c20p19. O nível de Fermi se encontra na faixa de energias permitida somente para *spin up*.

ficar abaixo novamente do fundo do poço para elétrons *spin down*, o que se reflete na ausência de elétrons com orientação *spin down* (Figura 3.3.6(b)).

A maior concentração de portadores, agora $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, acentua a porcentagem de elétrons delocalizados, não ligados aos poços, o que aumenta a repulsão eletrônica (Hartree). Esta repulsão causa uma grande curvatura do perfil de potencial, principalmente para os poços mais rasos, ou seja, com menor concentração de íons magnéticos. Este comportamento se reflete na distribuição de cargas, com densidades de portadores fora dos poços e elétrons com ambas as polarizações (*up* e *down*). O aumento de x aprofunda os poços, reduzindo a repulsão, mas a distribuição de ambos os portadores *up* e *down* continua elevada. Os gráficos da Figura 3.7 mostram este comportamento. As estruturas de bandas correspondentes mostram o aumento no número de bandas ocupadas.

A polarização total de portadores nos casos aonde ela foi determinada (sistemas c06p18 a c20p18, e sistemas c12p19 e c20p19) ilustram a busca por uma configuração que separasse totalmente os elétrons por *spin* feita neste trabalho. Com os dados da variação de concentrações de Co e as densidades de portadores livres, variando as concentrações substitucionais de cobalto (x) de 0,06 a 0,20 e as densidades de portadores de $n_{3D} = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a $n_{3D} = 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, verificou-se para cada sistema qual era a porcentagem de polarização (definida como $(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) / (N_{\uparrow} + N_{\downarrow})$, onde $N_{\uparrow}$ é a densidade de portadores com *spin up* e $N_{\downarrow}$ com *spin* inverso). O resultado encontrado é resumido com a construção de um diagrama de fase, que separa regiões onde a polarização é total e outra região onde há polarização apenas parcial, em função da concentração de Co e da densidades de portadores. O gráfico da Figura 3.8 mostra a transição de fase entre polarização total e parcial. A região cinza corresponde à sistemas com polarização total, e a região branca corresponde à sistemas com polarização parcial.

Fatores como método de crescimento, temperatura de crescimento, e presença de gás (como oxigênio) durante crescimento parecem influenciar o aparecimento de ferromagnetismo na amostra. A formação de *clusters* também é apontada como fonte de ferromagnetismo para este tipo de sistema [30, 31]. *Clusters* não são interessantes para aplicações em spintrônica pois, por serem blocos relativamente grandes (com estimativas de tamanho variando de 50 Å até 1000 Å) serviriam como centros espalhadores de elétrons polarizados, prejudicando o uso pretendido (apesar de indicações de que talvez a formação de *clusters* não seja assim tão prejudicial às aplicações de spintrônica [33]). Portanto, se um método confiável de crescimento de filmes finos ou heteroestruturas dopadas for encontrado, este diagrama de fases serviria como guia para a construção de sistemas ou mesmo dispositivos dependentes das propriedades magnéticas, pois é desejável que o ferromagnetismo possa ser “ligado” ou “desligado” por um parâmetro externo

Figura 3.7: (a), (c), (e): Estrutura de bandas; (b), (d), (f): perfis de potencial e densidades de cargas para os sistemas c06p20, c12p20 e c20p20 respectivamente.

Figura 3.8: Diagrama de fases correspondente à polarização de *spin* em função da concentração de íons Co e da densidade de portadores nas ligas Zn_xCo_xO . Na região em cinza os sistemas apresentam polarização total enquanto na região branca apresenta polarização parcial.

controlável, como é o caso da corrente, ou também através da densidade de elétrons [31]. O diagrama de fases não reflete o comportamento esperado (de descrito em simulações na literatura), de aumentar a interação magnética ao se aumentar o número de elétrons livres no material. Um mecanismo proposto para este comportamento é o de que, com o aumento da carga no sistema, os íons magnéticos passam a sofrer um processo de *screening* (blindagem), onde os elétrons livres passam a “blindar” o íon magnético. Esta blindagem reduz a interação dos íons magnéticos com os outros elétrons, não permitindo que todos os elétrons interajam via troca indireta, não alinhando os *spins* dos mesmos e portanto permitindo a existência de densidade de elétrons não polarizados. Nota-se que o aumento de íons magnéticos aumenta a concentração de cargas que permanece polarizada, reforçando o mecanismo aqui proposto.

Com a densidade de portadores totalmente em um estado de *spin*, a funcionalidade deste tipo de estrutura se torna clara: pode-se então separar/transformar os portadores ao passarem pela amostra, sendo o fluxo de elétrons polarizado por *spin*, tornando-os utilizáveis como fonte para circuitos que usem o *spin* para operações como, por exemplo, um transistor ou diodo de *spin*. Diversos dispositivos foram propostos para um DMS com polarização total de cargas, como visto em Pearton [33].

3.2 (Ga,Mn)As

Outro material bastante promissor para aplicações que dependam de densidade de portadores polarizados por *spin* é o (Ga,Mn)As, como já foi discutido na Introdução. Os parâmetros

para a simulação foram obtidos da abundante literatura sobre o GaAs, e novamente o modelo magnético estudado no capítulo 2 foi utilizado. Abaixo segue a tabela de parâmetros do GaAs (tabela 3.3). Os parâmetros de entrada do programa necessários para a simulação de um semi-condutor com dopagem tipo-p estão relacionados abaixo:

Parâmetro	Valor	Referência
Δ_{SO}	0.3400 eV	[70]
γ_1	1.2640	[70]
γ_2	-0.7830	[70]
γ_3	0.0870	[70]
Gap	1.5200	[70]
A	15.6620	[70]
P	-1.4633	[70]
ϵ	12.5600	[70]
a	5.6500	[70]
m_{HH}	0.3770	[70]
m_{LH}	0.0900	[70]
m_{SO}	0.2350	[70]
m_{EL}	0.0667	[70]
C_{cis}	1.600	[70]
C_{11}	293.0000	[70]
C_{12}	159.0000	[70]

Tabela 3.3: Parâmetros GaAs.

- $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$: Parâmetros de Luttinger (ou Kane);
- Δ_{SO} : energia do desdobramento de spin-órbita;
- A: Inverso da massa efetiva do elétron;
- Gap: Energia de separação do *gap*;
- m_{HH}, m_{LH}, m_{SO} e m_{EL} : massas efetivas do buraco pesado, buraco leve, buraco de *split off* e elétrons, respectivamente;
- P: Termo de acoplamento do modelo de Kane
- C_{cis} : Constante de cisalhamento;

- C_{11}, C_{12} : Constantes elásticas;
- A_g : Potencial de deformação hidrostático.

Já existiam resultados preliminares e diversos dados na literatura sobre perfis de heteroestrutura [44, 45] sobre experimentos e simulações sobre as concentrações do íon magnético e heteroestruturas, mas a variação de geometria dos poços para polarização de portadores por *spin* não havia sido estudada aprofundadamente, e a geometria numa heteroestrutura é um fator importante nas densidades de cargas do sistema. Foi possível também variar a direção do campo magnético intrínseco da amostra, orientando-o paralela ou perpendicularmente à direção de crescimento.

Varreu-se a densidade de portadores livres de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, e conjuntamente variou-se a geometria da heteroestrutura para tentar alcançar a polarização ótima de portadores por *spin*. A Figura 3.9 apresenta as definições dos parâmetros geométricos dos sistemas calculados. Foi feita uma procura para se avaliar a influência da geometria da heteroestrutura nas densidades de cargas polarizadas por *spin*. Variou-se o tamanho dos poços de 20 Å a 50 Å (L_1), seu número (de 2 a 8), seu espaçamento (L_2) de 20 a 50 Å, e juntamente o tamanho e a separação entre poços duplos (L_3): o conjunto é composto por um poço de $L_1 = 20$ Å, separação de $L_2 = 20$ Å, outro poço de 20 Å e separação de $L_3 = 50$ Å até o próximo conjunto. Os espaçadores de GaAs laterais (L_5) também tiveram suas dimensões variadas, de 40 a 100 Å. Foi escolhido o sistema que apresentava uma geometria que tornava ótima a localização dos portadores e a polarização das cargas por *spin*. Camadas de AlAs foram introduzidas além dos espaçadores de GaAs, para que os portadores fossem confinados na região de GaAs, com tamanho típico de 150 Å. O sistema escolhido tem como parâmetros $L_1 = 20$ Å, $L_2 = 20$ Å, $L_3 = 50$ Å e $L_5 = 60$ Å, e a camada de AlAs tem 150 Å. Para este sistema foram feitas duas simulações: uma considerando que o campo magnético intrínseco está na direção paralela ao crescimento (“plano perpendicular”, ou na notação da seção (2.4.5), com o vetor magnetização $M_z = M_\perp$ apontando na direção $\mathbf{z}$), para as concentrações de portadores; e para um sistema em específico, com o campo magnético intrínseco na direção perpendicular ao crescimento (“paralela ao plano”, magnetização como a soma das magnetizações x e y: $M_{//} = (M_x \pm iM_y)$). Como neste trabalho a origem da ordenação ferromagnética não é estudada, considera-se que as duas ordenações podem ser criadas com um fraco campo magnético externo, que não interfere com a estrutura de bandas [45].

O sistema com densidade de cargas de $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, que foi simulado com o campo magnético intrínseco na direção perpendicular ao crescimento, chamado de Per20, é mostrado ao final, com os resultados comparados com a magnetização paralela de mesma densidade de

Figura 3.9: Esquema da geometria das heteroestruturas simuladas.

Nome	Densidade de Cargas
Par18	$1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Par19	$1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Par20	$1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

Tabela 3.4: Estruturas simuladas com campo magnético paralelo à direção de crescimento.

portadores. A concentração do íon manganês para todos os sistemas é de 0,05.

A base utilizada para a matriz de Kane, equação (2.114), não mais descreve corretamente os estados do sistema devido à quebra de simetria do mesmo proporcionada pelo campo magnético. Os autovetores na base (2.114) podem ser rotacionados por uma transformação unitária para uma base que melhor representa os estados nesta nova situação de quebra de simetria. A base usada para os autovetores separados por *spin* é chamada de *base P*, e os autovetores desta base são iguais a

$$\left\{ \begin{array}{l} |P_+UP\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|(X+iY)\uparrow\rangle \\ |P_-UP\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|(X-iY)\uparrow\rangle \\ |P_zUP\rangle = |Z\uparrow\rangle \\ |P_+DW\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|(X+iY)\downarrow\rangle \\ |P_-DW\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|(X-iY)\downarrow\rangle \\ |P_zDW\rangle = |Z\downarrow\rangle \end{array} \right. \quad (3.1)$$

Esta base será utilizada ao se analisar os resultados das densidade de cargas obtidos pelos cálculos, e será indicada pelo índice P.

3.2.1 Resultados

A estrutura de bandas e os perfis de potencial do sistema Par18 são mostrados na Figura 3.10.

Figura 3.10: (a) Estrutura de bandas e (b) perfis de potencial para o sistema Par18. Em negro tracejado o nível de Fermi.

Nota-se que na estrutura de bandas, todas as bandas ocupadas são de buracos pesados *spin down*. Os perfis de potencial também evidenciam que a maioria dos portadores presentes na amostra é composta por portadores com *spin down*, pois o nível de Fermi corta apenas os poços para tal orientação de *spin*. A maior densidade de buracos pesados, através da interação de troca-correlação, leva a um entortamento (*bending*) diferenciado do perfil de potencial de buraco pesado. Na estrutura de bandas, a concentração de cargas e a separação dos poços leva ao surgimento de um *minigap*, causado pela interação entre os poços.

Os perfis de densidades de cargas também mostram o comportamento dos buracos pesados no sistema Par18 (Figura 3.11). Como mostra a Figura 3.3.11(a), os buracos pesados são praticamente os únicos portadores do sistema, fato constatado na estrutura de bandas da Figura 3.3.10(a). As bandas são identificadas pelas suas componentes majoritárias no ponto Γ , mas a composição pode mudar ao longo da direção paralela ao plano de crescimento, indicando que os estados passam a ser uma mistura dos estados identificados originalmente. O perfil de potencial da Figura 3.3.10(b) mostra que o nível de Fermi talvez permita a ocupação de uma pequena quantidade de buracos leves, provavelmente os estados que já apresentam uma mistura na sua identificação na estrutura de bandas. A maior densidade cargas está concentrada nos poços magnéticos, devido à atração dos mesmos para buracos pesados com *spin down*, e a componente de buracos leves *spin down* também se concentra dentro dos poços magnéticos, mas com um tunelamento da função de onda entre cada conjunto de poços, mostrado pela pequena densidade

Figura 3.11: Densidades de cargas para o sistema Par18: (a) base de momentos angulares e (b) base P.

de carga entre os poços. A densidade de cargas tem a tendência de se concentrar nas laterais do sistema, próximas à barreira da heteroestrutura. Existe ainda uma pequena densidade de cargas de buracos leves com *spin up* entre os poços magnéticos de um conjunto. A explicação deste fenômeno segue abaixo.

A Figura 3.3.11(b) mostra a densidade de cargas na base P. Nesta base a polarização dos portadores através de *spin* se torna mais evidente, com a maior concentração de portadores tendo a orientação $P_{-}DW$, praticamente idêntica à de buracos pesados da Figura 3.3.11(a). Outra componente presente é a componente com P_zDW , também concentrada nos poços magnéticos, o que leva à conclusão que a componente z dos buracos leves *spin down* é a que fornece a principal contribuição para esta densidade de cargas. Tanto na densidade de cargas da Figura 3.3.11(a) como na da Figura 3.3.11(b) as contribuições de buracos de *split off* são negligenciáveis, devido à não ocupação de bandas de *split off*, mais profundas.

O próximo sistema simulado foi o Par19, com a estrutura de bandas e o perfil de potencial apresentados, na Figura (3.12). A figura 3.13 mostra em detalhes os perfis de potencial de um conjunto. Nota-se a ligeira curvatura do perfil de potencial do buraco pesado. O número de bandas ocupadas aumenta consideravelmente, como pode ser visto na Figura 3.3.12(a). Existe agora também uma ocupação evidente de bandas de buracos leves com *spin down* e o *minigap*, apesar de presente, diminui. Os perfis de potencial evidenciam esta maior ocupação: o nível de Fermi mostra uma maior ocupação dos poços, com as características descritas na seção acima ainda presentes (a leve curvatura do poço de buraco pesado).

Os perfis de cargas são mostrados na Figura 3.14(a). O gráfico das densidades de cargas para este sistema apresenta diferenças em relação às densidades de cargas do sistema Par18 (Figura 3.11). A maior densidade de cargas presente ainda é a de buracos pesados com *spin*

Figura 3.12: (a) Estrutura de bandas e (b) perfis de potencial para o sistema Par19. Em negro tracejado o nível de Fermi.

Figura 3.13: Detalhe dos perfis de potencial para o sistema Par19.

down, com os mesmos confinados nos poços magnéticos, mas a componente de buracos leves com *spin down* se concentra entre os poços magnéticos de um conjunto (Figura 3.3.14(a)). Os buracos leves *spin up* têm uma densidade presente dentro dos poços magnéticos, mas esperava-se que os buracos leves *spin up* deveriam se concentrar entre os poços, enquanto os buracos leves *spin down* deveriam se concentrar dentro dos poços magnéticos. Este comportamento evidencia que a base de momento angular não é a base mais apropriada para a descrição dos portadores, e sim a base P. As densidades de cargas na base P tem um comportamento semelhante (Figura 3.3.14(b)), com a componente majoritária sendo de portadores P_{-DW} , mas com uma densidade de portadores P_ZDW concentrando entre os poços magnéticos. A componente do buraco leve *spin up* se separa na componente P_ZUP e P_{+DW} . O comportamento de ambas as densidades de carga é compreendido como a repulsão de portadores com *spin up* pelos poços magnéticos e sua atração pelos portadores com *spin* contrário, mas ressaltando ser possível a presença da função de onda entre os poços magnéticos com *spin down*, devido ao tunelamento na barreira da mesma, como é o caso de P_ZDW .

Figura 3.14: Densidades de cargas para o sistema Par19, (a) base de momentos angulares e (b) base P.

Figura 3.15: (a) Estrutura de bandas e (b) perfis de potencial para o sistema Par20. Em negro tracejado o nível de Fermi.

A estrutura de bandas e os perfis de potencial do sistema Par20 são mostrados na Figura 3.15. O detalhe dos perfis de potencial na Figura 3.16 mostram o nível de Fermi na região

Figura 3.16: Detalhe dos perfis de potencial para o sistema Par20.

Figura 3.17: Densidades de cargas para o sistema Par20: (a) na base de momentos angulares e (b) na base P.

permitida tanto para portadores *spin up* como *down*. A grande densidade de cargas neste sistema é evidenciada pelo alto número de bandas ocupadas (Figura 3.3.15(a)). Nota-se agora que, no ponto Γ , bandas de buracos leves e pesados, *spin up* e *down* estão ocupadas, levando a uma mistura dos portadores. As bandas têm grande não parabolicidade, e o *minigap* praticamente inexistente, devido à superposição das funções de onda de um conjunto de poços para outro. Os perfis de potencial mostram os efeitos da alta densidade de cargas: o nível de Fermi agora corta os poços para *spin up*, e os poços têm uma curvatura (*bending*) pronunciada, tanto nos poços de *spin up* quanto *down*, evidenciando o grande número de estados ligados nos poços.

As densidades de cargas são mostradas na Figura 3.17. As densidades de cargas do sistema Par20 permanece com a maior ocupação dos poços sendo de buracos leves e pesados *spin down*. O buraco pesado *spin up* se concentra entre os dois poços de um conjunto, e uma pequena contribuição de cargas dos buracos de *split off* aparece, também com o comportamento de buracos *split off spin down* dentro dos poços magnéticos e *spin up* entre os poços magnéticos de um conjunto. O buraco leve com *spin up* também se confina no poço magnético, devido à geometria do sistema que favorece a função de onda do buraco leve se concentrar nos poços magnéticos e sua polarização nas componentes com *spin up* e *down* bem definidos na base P (Figura 3.3.17(b)). O buraco leve *spin down*, que na Figura 3.3.14(a) se concentrava entre os poços magnéticos de um conjunto, agora está totalmente confinada nos poços magnéticos do conjunto.

A polarização total dos portadores é obtida a partir dos gráficos de polarização de cargas por *spin* mostrados logo acima. A polarização de portadores por *spin* no sistema aqui estudado é alta, principalmente com baixas densidades de cargas, como pode ser observado nas Figuras 3.18, 3.19 e 3.20. Com o aumento da densidade de portadores, a ocupação de estados com *spin*

up aumenta, mas a polarização ainda é bastante evidente.

Figura 3.18: Densidades totais de portadores por *spin* para o sistema Par18.

A tendência dos portadores com *spin down* de se concentrarem nas laterais e os portadores com *spin up* no centro se mantém. Mesmo com a concentração de buracos leves *spin up* dentro do poço magnético, a densidade total de portadores com *spin down* é dominante no sistema. A orientação paralela do campo magnético no sistema leva a uma polarização por *spin* de portadores alta. O alto confinamento dos portadores nos poços também favorece a separação de portadores por *spin*. Densidades de portadores mais baixas levam a uma separação melhor de portadores, pois a menor densidade de cargas do sistema leva somente à ocupação dos poços com uma orientação de *spin*, no caso a orientação preferencial *spin down*. Como experimentalmente a dopagem do GaAs com Mn ainda não permite dopagens maiores que a presente no sistema aqui simulado (5%), não realizamos, como no caso do (Zn,Co)O, uma variação da concentração de manganês, o que levaria ao consequente aprofundamento do poço magnético, confinando uma maior quantidade de cargas com apenas uma componente de *spin*. O aparecimento dos *minigaps* nos sistemas Par18 e Par19 é esperado, devido à periodicidade dos conjuntos de poços magnéticos dois a dois na heteroestrutura.

Com a mudança do campo magnético paralelo à direção de crescimento para o campo magnético perpendicular, há uma grande mistura dos tipos de portadores. A identificação de cada banda se torna bem mais difícil, pois a probabilidade de ocupação da banda se torna muito semelhante para os diversos portadores e para as duas orientações de *spin*, mesmo no ponto Γ . Este fato é ilustrado pela figura 3.3.21(a), onde todas as bandas foram representadas com a

Figura 3.19: Densidades totais de portadores por *spin* para o sistema Par19.

mesma cor. O perfil de potencial modifica-se levemente, com um aumento da energia dos poços, mostrado na Figura 3.21. As densidades de cargas, entretanto, mostram uma mudança grande em relação aos sistemas com magnetização paralela. A direção do campo magnético perpendicular à direção de crescimento não leva a uma polarização dos estados por *spin* significativa, mantendo os portadores em estados híbridos. A Figura 3.22(a) mostra as densidades de cargas. Com exceção dos buracos de *splitt off*, na Figura 3.3.22(a) todos os portadores apresentam as mesmas densidades de cargas, com uma pequena variação para o buraco leve *spin down*, o que mostra a grande hibridização entre os estados de *spins* diferentes. Para as densidades de portadores na base P, a Figura 3.3.22(b) mostra que a mistura de estados permanece mesmo quando usamos uma base que não mistura estados com *spins* diferentes, efeito causado pela probabilidade de ocupação de banda ser próxima entre os diversos tipos de portadores. A mudança na geometria do sistema pode ajudar a polarização de portadores; mas mostra-se que para a mesma geometria a configuração que é eficiente em separar portadores por *spin* com campo magnético intrínseco paralelo não é a mesma que é eficiente para separá-los para o campo perpendicular à direção de crescimento. O gráfico de densidade de cargas separada por *spin* para o sistema Per20 é apresentada na Figura 3.23. Nota-se que, como explicado acima, não há polarização de portadores, ou seja, a densidade de cargas por *spin* é igual para a orientação *up* como *down*.

Figura 3.20: Densidades totais de portadores por *spin* para o sistema Par20.

Figura 3.21: (a) Estrutura de bandas e (b) perfis de potencial para o sistema Per20 - campo magnético na direção perpendicular à direção de crescimento.

Figura 3.22: Densidades de cargas para o sistema Per20: (a) base de momentos angulares, (b) base P.

Figura 3.23: Densidades totais de portadores por *spin* para o sistema Par20.

4 *Conclusões e Perspectivas*

4.1 Conclusões

A spintrônica se afigura como uma nova área de pesquisa, com possibilidades grandes de desenvolvimento tanto de tecnologia como o do estudo da Física fundamental por detrás dela. Já existem tecnologias que se utilizam de efeitos da spintrônica, como discos rígidos baseados no efeito de GMR, e as perspectivas para o futuro são animadoras, mas ainda existem diversos obstáculos de Física básica e de tecnologia a serem superados. Os DMS se apresentam como materiais capazes de propiciar um grande avanço nesta área, por combinarem propriedades dos semicondutores, já em uso nas tecnologias atuais, com novos fenômenos, advindos da inclusão de íons magnéticos em semicondutores tradicionais.

Neste trabalho foram estudadas as propriedades do $(\text{Zn},\text{Co})\text{O}$, um DMS bastante promissor para aplicações em spintrônica. Diversos resultados foram obtidos através de uma simulação computacional (o programa *BandStruct*) baseada no método de massa efetiva, usando o método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$. Os resultados incluem estrutura de bandas, perfis de potencial e densidade de cargas separadas por *spin*. A base teórica desta simulação foi apresentada no decorrer do trabalho (capítulo [2]), e os resultados mostrados no capítulo (3).

Também foram estudadas as propriedades do $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$, outro DMS muito estudado devido à possibilidade reportada de possuir alta Temperatura de Curie, e por ser um semicondutor já em aplicação em dispositivos eletrônicos.

Utilizou-se o método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ no formalismo de Luttinger-Kohn ou Kane numa aproximação de massa efetiva, com a inclusão de interação spin-órbita e troca-correlação. Uma aproximação de campo médio foi utilizada para descrever a interação magnética gerada pela inclusão de íons magnéticos na rede cristalina, usando como base o modelo de troca indireta (RKKY). Este modelo foi considerado satisfatório para reproduzir o comportamento de um DMS.

Foram simuladas diversas concentrações de cobalto e densidade de elétrons, variando a concentração (n_s) de 0,06 a 0,20, e a densidade de portadores de 1×10^{19} a 1×10^{21} . A geo-

metria ótima encontrada (3 poços) favorece a ocupação de estados com apenas um tipo de *spin* no sistema. O aumento da densidade de íons magnéticos aprofunda os poços, aumentando a densidade de elétrons com apenas um tipo de *spin*. O aumento da densidade de carga para uma dada concentração de íon magnético leva a um curvamento do perfil de potencial e à existência de portadores com as duas orientações de *spin*. Foi possível elaborar, com os diversos sistemas simulados, um diagrama de fases, mostrando duas regiões distintas: uma região onde a combinação dos três parâmetros variados (geometria dos poços, fixada na sua configuração ótima, a concentração de cobalto e a densidade de elétrons, varridas para a sua confecção) leva à polarização total dos portadores no sistema, e uma região onde há somente polarização parcial. O aumento da densidade de carga leva à polarização parcial dos elétrons. Acredita-se que este fenômeno ocorre devido à blindagem dos íons magnéticos pelos elétrons: com a densidade de carga muito alta, alguns elétrons não conseguem “ver” o íon magnético, e portanto não interagem com o mesmo, permanecendo não polarizados. Este diagrama de fase pode servir como guia para a engenharia de novos sistemas e mesmo de dispositivos baseados no (Zn,Co)O.

As distribuições de carga do (Ga,Mn)As foram simuladas usando duas direções do campo magnético: uma paralela à direção de crescimento e outra perpendicular. A concentração de portadores foi variada de $10 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a $10 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, faixa considerada na literatura como possível de sustentar interação ferromagnética via o mecanismo de troca indireta. Não foi variada a concentração de íon magnético manganês devido à pequena faixa experimental ainda possível para a dopagem do GaAs com o mesmo. Na simulação com o campo magnético na direção paralela, as distribuições de carga foram obtidas, mostrando uma separação de carga por *spin* satisfatória para os diversos tipos de portadores presentes. A baixas densidades de carga a separação por *spin* foi maior devido à profundidade dos poços magnéticos, suficiente para confinar a maioria dos portadores com apenas uma orientação de *spin*. Com o aumento de carga o preenchimento de bandas de outros tipos de portadores aumenta, levando à existência de uma carga maior com ambas as polarizações. É possível, no âmbito da simulação, aumentar a concentração de manganês para aprofundar o poço, permitindo separação de *spin* para maiores densidade de carga. Entretanto, este aumento de íon magnético é difícil de ser realizado experimentalmente. Para o campo magnético perpendicular, a separação de carga por *spin* é praticamente inexistente, levando à conclusão de que a geometria que mostra separação de cargas por *spin* para uma orientação do campo magnético intrínseco não é adequada para a separação de portadores por *spin* para a outra orientação.

Os resultados obtidos com o programa *BandStruct* para o (Zn,Co)O são satisfatórios, e o desenvolvimento da simulação para sistemas com interação magnética possibilita que outros materiais semicondutores magnéticos possam ser simulados.

Os resultados obtidos com (Ga,Mn)As se mostraram satisfatórios, apesar de não atingir a separação total de portadores como ocorre no (Zn,Co)O. A possibilidade de variação da direção do campo magnético intrínseco torna possíveis estudos mais aprofundados e uma comparação de sistemas com diferentes configurações de dopagem e direção de campo magnético extrínseco e intrínseco, condições que ocorrem experimentalmente.

4.2 Perspectivas futuras

Diversos outros materiais semicondutores, com inclusão de impurezas magnéticas, são estudados atualmente, com dúvidas a respeito de sua capacidade para aplicações tecnológicas de spintrônica. Devido à flexibilidade do método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, estes materiais podem ser simulados, e os resultados destas simulações podem servir de guia para o experimento, auxiliando no entendimento dos mecanismos físicos por detrás destes materiais, e num futuro próximo ajudando no desenvolvimento de dispositivos que usem as propriedades dos DMS.

Com a inclusão do modelo de Kane, as estruturas das bandas de valência e de condução podem ser calculadas, e portanto espectros de luminescência podem ser obtidos. Com a possibilidade de variação da direção do campo magnético intrínseco, a separação dos portadores por *spin* pode levar a espectros de luminescência polarizados.

Um grande problema dos DMS é a baixa Temperatura de Curie que exibem. A inclusão de um modelo de interação ferromagnética mais realista na simulação tornaria possível o estudo de estruturas que poderiam aumentar a temperatura de transição ferromagnética. Estes modelos de interação magnética encontram-se atualmente em estudo no Laboratório de Física Computacional e serão incluídos futuramente no programa *BandStruct*.

Materiais de mais baixa dimensionalidade, como pontos e fios quânticos também são muito interessantes do ponto de vista teórico e experimental, devido aos novos fenômenos que surgem quando se reduz a dimensionalidade do sistema estudado. O programa *BandStruct* já é capaz de simular pontos quânticos, e a inclusão do potencial magnético no mesmo abre novas possibilidades de sistemas a serem estudados, com aspectos teóricos muito interessantes e um real potencial para simulação de dispositivos.

APÊNDICE A – Equação de Massa Efetiva via Teoria de Perturbação

Segue a dedução para equação de Massa Efetiva (caso não degenerado) via teoria de perturbação.

A equação de Schrödinger para um elétron é igual a

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (\text{A.1})$$

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V\right)|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (\text{A.2})$$

onde V é o operador potencial que inclui o potencial de Hartree e o potencial cristalino. Usando a função de Bloch (eq. 2.30) como solução, e usando o comutador da equação (2.48), a equação para um elétron é igual a

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{m_0}\right)u_{n\mathbf{k}} = E u_{n\mathbf{k}} \quad (\text{A.3})$$

Com $\mathbf{k} = 0$, a equação acima se torna

$$\frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r})u_{n\mathbf{k}} = E u_{n\mathbf{k}} \quad (\text{A.4})$$

chamada de equação não perturbada, H_0 . As funções de Bloch com $\mathbf{k} = 0$ são soluções desta equação. O termo que tem $\mathbf{k}$, chamado de V_{kp} será tratado com Teoria de Perturbação não degenerada.

Expandindo a função de Bloch em uma série em $\mathbf{k}$, e usando um parâmetro λ para a expansão, reescreve-se a Hamiltoniana como

$$(H_0 + \lambda V_{kp})(|u_{n0}\rangle + \lambda |u_{n1}\rangle + \lambda^2 |u_{n2}\rangle) = (E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2)(|u_{n0}\rangle + \lambda |u_{n1}\rangle + \lambda^2 |u_{n2}\rangle). \quad (\text{A.5})$$

Igualando as equações em ordem de λ , obtém-se

$$H_0|u_{n0}\rangle = E_0|u_{n0}\rangle \quad (\text{A.6})$$

$$H_0|u_{n1}\rangle + V_{kp}|u_{n0}\rangle = E_0|u_{n1}\rangle + E_1|u_{n0}\rangle \quad (\text{A.7})$$

$$H_0|u_{n2}\rangle + V_{kp}|u_{n1}\rangle = E_0|u_{n2}\rangle + E_2|u_{n0}\rangle + E_1|u_{n1}\rangle \quad (\text{A.8})$$

A primeira equação é somente a solução do problema não perturbado. Usando as relações de ortogonalidade entre as funções de Bloch, faz-se o produto por $\langle u_{n0}|$ para obter a correção em primeira ordem em energia:

$$\langle u_{n0}|H_0|u_{n1}\rangle + \langle u_{n0}V_{kp}|u_{n0}\rangle = E_0\langle u_{n0}|u_{n1}\rangle + E_1\langle u_{n0}|u_{n0}\rangle \quad (\text{A.9})$$

$$E_1 = \langle u_{n0}V_{kp}|u_{n0}\rangle \quad (\text{A.10})$$

E para segunda ordem em energia,

$$\langle u_{n0}|H_0|u_{n2}\rangle + \langle u_{n0}|V_{kp}|u_{n1}\rangle = E_0\langle u_{n0}|u_{n2}\rangle + E_2\langle u_{n0}|u_{n0}\rangle + E_1\langle u_{n0}|u_{n1}\rangle \quad (\text{A.11})$$

$$E_2 = \langle u_{n0}V_{kp}|u_{n1}\rangle \quad (\text{A.12})$$

É necessário portanto encontrar qual é o autovetor $\langle u_{n1}|$. Isto é feito multiplicando agora por $|u_{p0}\rangle$:

$$\langle u_{p0}|H_0|u_{n1}\rangle + \langle u_{p0}|V_{kp}|u_{n0}\rangle = E_0\langle u_{p0}|u_{n1}\rangle + E_1\langle u_{p0}|u_{n0}\rangle \quad (\text{A.13})$$

$$E_p\langle u_{p0}|u_{n1}\rangle + \langle u_{p0}|V_{kp}|u_{n0}\rangle = E_0\langle u_{p0}|u_{n1}\rangle + E_1\langle u_{p0}|u_{n0}\rangle \quad (\text{A.14})$$

$$(E_p - E_n)\langle u_{p0}|u_{n1}\rangle + \langle u_{p0}|V_{kp}|u_{n0}\rangle \quad (\text{A.15})$$

$$\langle u_{p0}|u_{n1}\rangle = \frac{\langle u_{p0}|V_{kp}|u_{n0}\rangle}{E_n - E_p} \quad (\text{A.16})$$

para finalmente, usando a identidade para $\langle u_{p0}|$,

$$|u_{n1}\rangle = \sum_{p \neq n} \frac{\langle u_{p0}|V_{kp}|u_{n0}\rangle}{E_n - E_p} \quad (\text{A.17})$$

Finalmente, o termo de energia, agora com o vetor de onda $|u_{n1}\rangle$ determinado, fica igual a

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar^2}{m_0} \sum_{p \neq n} \frac{|\langle u_{p0}|V_{kp}|u_{n0}\rangle|^2}{(E_n - E_p)} \quad (\text{A.18})$$

Pode-se reescrever o termo de energia como

$$E_{n\mathbf{k}} = E_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (\text{A.19})$$

onde $\frac{1}{m^*}$ é definido como tensor de massa efetiva, igual ao tensor (2.77):

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2 k^2} \frac{|\langle u_{p0} | V_{kp} | u_{n0} \rangle|^2}{(E_n - E_p)} \quad (\text{A.20})$$

Esta dedução é equivalente à dedução da seção (2.3.1), para o caso não degenerado.

APÊNDICE B – Tópicos em Teoria de Grupos

A teoria de grupos é uma ferramenta muito poderosa no estudo de estado sólido. Um breve resumo de alguns tópicos de teoria de grupos utilizados neste trabalho são mostrados abaixo.

Um *grupo* é definido como um conjunto de elementos que satisfazem as seguintes condições:

- O produto de dois elementos do conjunto pertence ao conjunto (o conjunto é fechado em relação à multiplicação).
- Obedece a associatividade: $A(BC) = (AB)C$.
- Existe um elemento Identidade tal que $EA = AE = A$.
- Existe no grupo um elemento A^{-1} chamado inverso para cada elemento do mesmo de tal forma que $A^{-1}A = AA^{-1} = E$.

As operações de simetria de um cristal formam um grupo. Tomando todas as operações de simetria possíveis para um cristal forma-se o chamado *grupo espacial*. Retirando somente as operações de translação temos o *grupo pontual*. Existem apenas 32 grupos pontuais consistentes com a simetria translacional, para formar um total de 230 grupos espaciais possíveis. As operações de simetria se mostrarão muito úteis ao analisarmos algumas propriedades dos semicondutores.

O conjunto de operações de simetria de cada grupo podem ser representados por matrizes, como, por exemplo, uma matriz $\mathbf{M}$. Estas matrizes também formam um grupo, e como representam as operações possíveis do grupo, formam a chamada *representação* do grupo. Por exemplo, tomando o grupo espacial, as operações de rotação sobre vetores no espaço euclidiano são executadas aplicando as matrizes de transformação sobre os vetores, transformando x em x' , y em z' e z em $-y'$:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

Pode-se gerar estas matrizes a partir das operações de simetria do grupo aplicando todas as operações de simetria sobre esta função, gerando um conjunto de funções $[f_i]$: $f_i = O_i[f]$, com o índice i percorrendo todas as operações de simetria do grupo. Das propriedades do grupo descritas acima, o grupo deve ser fechado, ou seja, uma operação do grupo sobre um elemento do grupo deve ser um elemento do grupo. Desta forma, ao se aplicar as operações de simetria sobre o conjunto de funções $[f_i]$, geradas a partir de f , as funções resultantes *devem* ser uma combinação linear do conjunto $[f_i]$:

$$O[f_i] = \sum_j a_{ij} f_j \quad (\text{B.2})$$

a soma sobre j percorrendo todos os elementos do grupo. Outro fato importante a ser notado é que o número de funções do conjunto $[f_i]$ é igual ao número de operações do grupo. O conjunto $[f_i]$ é chamado conjunto de *funções de base*, e o conjunto de matrizes a_{ij} formam as matrizes de representações do grupo.¹

Se for possível usar de transformações unitárias (também chamadas de transformações de similaridade) para deixar *todas* as matrizes da representação do grupo na forma bloco-diagonal, esta representação é chamada de representação *reduzível*. Se não for possível esta transformação, a representação é chamada de *irreduzível*. O *traço* das matrizes não se modifica com transformações de similaridade, e devido a possibilidade de mais de um conjunto de matrizes corresponder à uma mesma operação de simetria, o traço é usado para identificar unicamente uma representação irreduzível. É mais fácil então montar as tabelas de traço para as diferentes representações irreduzíveis e operações de simetria que montar todas as matrizes da representação. Este traço é chamado de *caractere*, e as tabelas montadas são chamadas de *tabelas de caracteres*. Outro ponto importante é que todas as operações de simetria de um grupo que têm o mesmo traço são pertencentes à mesma *classe*.²

Dadas as representações possíveis do grupo, as funções de base que geram as representações também são chamadas de funções pertencentes àquela particular representação. Por exemplo, se a função base da representação irreduzível Γ^1 do grupo T_d é igual a xyz (vetores no espaço euclidiano), funções que se transformarem da mesma forma que xyz são chamadas de pertencentes à representação Γ^1 . Os grupos mais importantes ao tratar-se de estruturas *zinc-blende* e *wurtzita* são o grupo O_h e o grupo T_d , onde o grupo O_h é o grupo T_d com a operação de inversão.

¹O conjunto de funções de base serão, geralmente, um conjunto degenerado de autofunções correspondentes a um autovalor.

²Uma classe é definida formalmente como se para um conjunto T de elementos do grupo, para qualquer elemento a do grupo, $aT = Ta$.

APÊNDICE C – Comutador $[[H_1, S], S]$

Dedução do comutador entre H_1 e S , para o formalismo de Luttinger. O comutador entre $[[H_1, S], S]$ usa o já calculado comutador entre $[H_0, S]$ na eq. (2.72). Expandindo o comutador,

$$[H_1, S], S] = [[H_0S - SH_0], S] = [H_0S, S] - [SH_0, S] \quad (C.1)$$

$$[H_1, S], S] = H_0S^2 - SH_0S - SH_0S + S^2H_0 = H_0S^2 - 2SH_0S + S^2H_0 \quad (C.2)$$

aplicando agora a base de Luttinger, as relações se tornam

$$\langle nk|H_0S^2|n'k'\rangle - 2\langle nk|SH_0S|n'k'\rangle + \langle nk|S^2H_0|n'k'\rangle = \quad (C.3)$$

$$E_{n0}\langle nk|S^2|n'k'\rangle - 2\langle nk|SH_0S|n'k'\rangle + \langle nk|S^2|n'k'\rangle E_{n'0}$$

Inserindo a identidade no segundo termo, entre o termo S e o termo H_0 ,

$$(E_{n0} - E_{n'0}) \sum_{n''} \langle nk|S|n''k''\rangle \langle n''k''|S|n'k'\rangle - 2 \sum_{n''} \langle nk|S|n''k''\rangle \langle n''k''|S|n'k'\rangle E_{n''0} \quad (C.4)$$

Usando a definição da operação da função de Luttinger sobre o parâmetro S (eq. 2.72), a expressão acima fica igual a

$$\sum_{n''} \frac{k_\alpha p_{nn''}}{m w_{nn''}} \delta_{nn''} \frac{k_\beta p_{n''n'}}{m w_{n''n'}} \delta_{n''n'} (E_{n'0} - E_{n0} - 2E_{n''0}) \quad (C.5)$$

Uma pequena manipulação algébrica leva a expressão final:

$$\langle \phi_{nk} | \frac{1}{2} [H_1, S] | \phi_{n'k'} \rangle = \frac{\hbar^2 k_\alpha k_\beta}{2m_0^2} \left[\sum_{n'' \neq n, n'} p_{nn'}^\alpha p_{n''n'}^\beta \left(\frac{1}{w_{nn''}} + \frac{1}{w_{n'n''}} \right) \right] \quad (C.6)$$

a qual é utilizada na transformação canônica, para a obtenção do tensor de massa efetiva para o caso degenerado (banda de valência).

Referências Bibliográficas

- [1] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova e D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau e F. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [3] G. A. Prinz, *Science* **282**, 1660 (1998).
- [4] *The Giant Magnetoresistive Head: A giant leap for IBM Research*, <http://www.research.ibm.com/research/gmr.html>.
- [5] J. A. kerman, *Science* **308**, 508 (2005).
- [6] D. P. DiVincenzo, *J. Appl. Phys.* **85**, 4785 (1999).
- [7] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura e J. C. D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
- [8] S. Ghosh, V. Sih, W. H. Lau, D. D. Awschalom, S.-Y. B. adn S. Wang, S. Vaidya e G. Chapple, *cond-mat/502620* (2005).
- [9] P. R. Hammar, B. R. Bennett e M. J. Y. M. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 203 (1999).
- [10] T. Dietl, (*Diluted*) *Magnetic Semiconductors* (Elsevier Science, 1994).
- [11] M. Y. Zhuravlev, S. S. Jaswal, E. Y. Tsymbal e R. F. Sabirianov, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 222114 (2005).
- [12] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen e Y. Sugawara, *Phys. Rev. B* **57**, R2037 (1998).
- [13] J. M. Luttinger e W. Kohn, *Phys. Rev.* **97**, 869 (1955).
- [14] E. O. Kane, *The k.p Method*, volume Physics of III-V Compounds vol. 1 (World Scientific, 1966).
- [15] K. Sato e H. Katayama-Yoshida, *Jap. J. Appl. Phys.* **39**, 555 (2000).
- [16] K. Sato e H. Katayama-Yoshida, *Physica B* **308**, 904 (2001).
- [17] M. Toyoda, H. Akai, K. Sato e H. Katayama-Yoshida, *Physica B* (2006).
- [18] K. Ueda, H. Tabata e T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 988 (2001).
- [19] T. Makino, T. Yasuda, Y. Segawa, A. Ohtomo, K. Tamura, M. Kawasaki e H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1282 (2001).
- [20] Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Muramaki, Y. Matsumoto, T. Hasegawa e H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3824 (2001).

- [21] Y. Belghazi, G. Schmerber, S. Colis, J. L. Rehspringer, A. Dinia e A. Berrada, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 122504 (2006).
- [22] S. G. Yang, A. B. Pakhomov, S. T. Hung e C. U. Wong, *IEEE Transactions on Magnetism* **38**, 2877 (2002).
- [23] A. S. Risbud, N. A. Spaldin, Z. Q. Chen, S. Stemmer e R. Seshadri, *Phys. Rev. B* **68**, 205202 (2003).
- [24] W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey, C. Simon e B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3490 (2003).
- [25] K. R. Kittilstved, N. S. Norberg e D. R. Gamelin, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 147209 (2005).
- [26] K. P. Sinha e N. Kuman, *Interactions in Magnetically Ordered Solids* (Oxford University Press, 1980).
- [27] A. Jalbout, H. Chen e S. L. Whittenburg, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3824 (2001).
- [28] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988).
- [29] T. Zhang, L.-X. Song, Z.-Z. Chen, E.-W. Shi, L.-X. Chao e H.-W. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 17250 (2006).
- [30] R. Seshadri, *Current Opinions in Solid State and Materials Science* **9**, 1 (2006).
- [31] H. M. C. Liu, F. Yun, *J. of Mat. Sci.: Materials in Electronics* **16**, 555 (2005).
- [32] X. Han, G. Wang, J. Jie, X. Zhu e J. G. Hou, *Thin Solid Films* **491**, 249 (2005).
- [33] S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton e T. Steiner, *Semiconductors Science and Technology* **19**, R59 (2004).
- [34] R. Janisch, P. Gopal e N. A. Spaldin, *J Phys Condensed Matter* **17**, R657 (2005).
- [35] A. Barla, G. Schmerber, E. Beaurepaire, A. Dinia, H. Bieber, S. Colis, F. Scheurer, J. Kappler, P. Imperia, F. Nolting, F. Wilhelm, A. Rogalev, D. Muller e J. J. Grob, *cond-mat* **0612181** (2006).
- [36] S. B. Zhang, S.-H. Wei e A. Zunger, *Phys. Rev. B* **63**, 075205 (2001).
- [37] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong e H. W. White, *J. Cryst. Growth* **216**, 330 (2000).
- [38] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason e G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1830 (2002).
- [39] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnár e L. L. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2664 (1992).
- [40] Y. Ohno, D. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno e D. Awschalom, *Nature* **402**, 790 (1999).

- [41] T. Jungwirth, K. Y. Wang, J. Masek, K. W. Edmonds, J. König, J. Sinova, M. Polini, N. A. Goncharuk, A. H. MacDonald, M. Sawicki, A. W. Rushforth, R. P. Campion, L. X. Zhao, C. T. Foxon e B. L. Gallagher, *Phys. Rev. B* **72**, 165204 (2005).
- [42] I. Kuryliszyn-Kudelska, J. Z. Domagala, T. Wojtowicz, X. Liu, E. Lusakowska, W. Dobrowolski e J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **95**, 603 (2004).
- [43] G. M. Sipahi, S. C. P. Rodrigues, L. M. R. Scolfaro e I. C. da Cunha Lima, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 6269 (2004).
- [44] I. C. da Cunha Lima, S. C. P. Rodrigues, G. M. Sipahi, L. M. R. Scolfaro e J. R. Leite, *J. Supercond.* **18**, 61 (2005).
- [45] S. C. P. Rodrigues, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite e I. C. da Cunha Lima, *Phys. Rev. B* **70**, 165308 (2004).
- [46] G. Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures* (les editions de physique, 1988).
- [47] R. Enderlein e N. Horing, *Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices* (World Scientific, 1997).
- [48] J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* **102**, 1030 (1955).
- [49] L. Esaki e R. Tsu, *IBM J. Res Devel.* **14**, 61 (1970).
- [50] H. Kroemer, *Proc. IRE* **45**, 1535 (1957).
- [51] H. Kroemer, *Proc. IRE* **51**, 1782 (1963).
- [52] Z. I. Alferov, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 767 (2001).
- [53] S. C. P. Rodrigues, *Estrutura de Bandas de Heteroestruturas Semicondutoras Dopadas tipo-p*, Tese de Doutorado, IFUSP, São Paulo (2001).
- [54] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [55] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [56] L. Hedin e J. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2604 (1971).
- [57] H. J. de Paula Freire, *Magneto-transporte e ferromagnetismo Hall em heteroestruturas semicondutoras magnéticas*, Tese de Doutorado, IFSC, São Carlos (2004).
- [58] G. M. Sipahi, R. Enderlein, L. M. R. Scolfaro e J. R. Leite, *Phys. Rev. B* **53**, 9930 (1996).
- [59] G. M. Sipahi, R. Enderlein, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, E. C. F. da Silva e A. Levine, *Phys. Rev. B* **57**, 9168 (1998).
- [60] M. A. Boselli, A. Ghazali e I. C. da Cunha Lima, *Phys. Rev. B* **62**, 8895 (2001).
- [61] C. pessoal com o Prof. Marco Boselli. .
- [62] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Masek, J. Kucera e A. H. MacDonald, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 809 (2006).

- [63] C. Kittel, *Indirect Exchange Interactions in Metals*, volume Solid State Physics v. 22 (Academic Press, 1968).
- [64] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [65] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1964).
- [66] E. M. dos Santos, *Estrutura de Bandas de Heteroestruturas Semicondutoras Dopadas tipo-p*, Tese de Doutorado, IFSC, São Carlos (2005).
- [67] M. N. d'Eurydice, *Estrutura de Bandas de Heteroestruturas Semicondutoras Dopadas tipo-p*, Tese de Doutorado, IFSC, São Carlos (2006).
- [68] W. R. L. Lambrecht, A. V. Rodina, S. Limpijummong, B. Segall e B. K. Meyer, *Phys. Rev. B* **65**, 075207 (2002).
- [69] K. Zitounia, A. Kadria, P. Lefebvre e B. Gilb, *Superlatt. and Microstruc.* **39**, 91 (2002).
- [70] I. Vurgaftman, J. R. Meyer e L. R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* **89**, 5815 (2001).