**Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos**

Paulo Eduardo de Faria Junior

***Nanowhiskers* politípicos - uma abordagem teórica
baseada em teoria de grupos e no método $k \cdot p$**

São Carlos
2012

Paulo Eduardo de Faria Junior

***Nanowhiskers* politípicos - uma abordagem teórica
baseada em teoria de grupos e no método $k \cdot p$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciência.

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

Versão corrigida

São Carlos
2012

AUTORIZO A 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.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Faria Junior, Paulo Eduardo de
Nanowhiskers politípicos - uma abordagem teórica
baseada em teoria de grupos e no método k.p / Paulo
Eduardo de Faria Junior; orientador Guilherme Matos
Sipahi - versão corrigida -- São Carlos, 2012.
138 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada Computacional) -- Instituto de Física
de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2012.

1. Nanowhisker. 2. Politipismo. 3. Teoria de
grupos. 4. Método k.p. I. Sipahi, Guilherme Matos,
orient. II. Título.

Aos meus amados pais, Paulo e Márcia.

Agradecimentos

Mesmo sendo breve, o que não significa falta de consideração da minha parte mas sim falta de habilidade com as palavras, gostaria de registrar meus sinceros agradecimentos a algumas pessoas que estiveram presentes em minha vida durante a realização desse trabalho:

Aos meus pais, Paulo e Márcia. Duas pessoas sensacionais que forneceram a base para meu caráter e me ajudaram em todas as etapas para que eu chegasse onde estou. Sem vocês, obviamente, eu não estaria aqui. Amo vocês!

Aos meus familiares, em especial minha irmã Débora, minha prima Ana Paula e meu tio Nivaldo, que sempre me apoiaram e nunca deixaram de acreditar em meu potencial.

À minha querida namorada, Jessica, pelo carinho e principalmente paciência. Sua companhia me faz muito bem. Amo você, minha pequena.

Aos amigos da faculdade, da graduação ao mestrado, sempre ajudando a resolver, e também gerar, novos problemas. Só estando nesse meio para entender como a coisa funciona. E de fato, a companhia de vocês torna a vida na faculdade muito mais fácil.

Aos amigos de Taquaritinga, compreensivos nas minhas ausências e extremamente companheiros nas minhas presenças. Taquaritinga já não tem muito o que se fazer, sem vocês então...

Aos companheiros do laboratório LFC do presente: Tiago e Ailton; e do passado: Wesley, Claudinei, Keila e Vinícius; pelas diversas discussões e por tornarem o ambiente de trabalho bem agradável.

Ao meu orientador, Guilherme, pela amizade, ensinamentos e trabalho desde os tempos de iniciação científica.

À professora Maria Cristina Terrile, pelo excelente curso de teoria de grupos, um dos pilares deste trabalho.

Ao pessoal do IFSC, pela ajuda e dedicação. Em especial: Ricardo, Silvio, Italo, Sonia e Maria Cristina.

À CAPES, pela apoio financeiro.

"I think it is much more interesting to live not knowing than to have answers that might be wrong."

— RICHARD P. FEYNMAN (1918 - 1988)

"The first principle is that you must not fool yourself, and you are the easiest person to fool."

— RICHARD P. FEYNMAN (1918 - 1988)

"Shut up and calculate!"

— N. DAVID MERMIN

Resumo

FARIA JUNIOR, P. E. *Nanowhiskers* politípicos - uma abordagem teórica baseada em teoria de grupos e no método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$. 2012. 138 p. Dissertação (Mestrado em ciência) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Nanowhiskers semicondutores de compostos III-V apresentam grande potencial para aplicações tecnológicas. Controlando as condições de crescimento, tais como temperatura e diâmetro, é possível alternar entre as fases cristalinas zincblend e wurtzita, dando origem ao politipismo. Esse efeito tem grande influência nas propriedades eletrônicas e óticas do sistema, gerando novas formas de confinamento para os portadores. Um modelo teórico capaz de descrever com exatidão as propriedades eletrônicas e óticas presentes nessas nanoestruturas politípicas pode ser utilizado para o estudo e desenvolvimento de novos tipos de nanodispositivos. Neste trabalho, apresento a construção do Hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ no ponto Γ para as estruturas cristalinas zincblend e wurtzita baseada no formalismo da teoria de grupos. Utilizando o grupo de simetria do ponto Γ , é possível obter as representações irredutíveis das bandas de energia, partindo de orbitais atômicos e do número de átomos na célula primitiva unitária. Além disso, as operações de simetria do grupo são utilizadas para calcular os elementos de matriz não nulos e independentes do Hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$. O estudo da simetria dos estados de base pertencentes às representações irredutíveis das bandas de energia, juntamente com a aproximação da função envelope, permitiu a formulação de um modelo politípico wurtzita/zincblend para cálculo da estrutura de bandas em *nanowhiskers*. Embora o interesse seja em super-redes politípicas, o modelo proposto foi aplicado a um poço quântico de InP com o intuito de extrair a física envolvida na interface wurtzita/zincblend.

Palavras-chave: *Nanowhisquer*. Politipismo. Teoria de grupos. Método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$.

Abstract

FARIA JUNIOR, P. E. **Polytypical nanowhiskers - a theoretical approach based on group theory and $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ method**. 2012. 138 p. Dissertação (Mestrado em ciência) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Semiconductor nanowhiskers made of III-V compounds exhibit great potential for technological applications. Controlling the growth conditions, such as temperature and diameter, it is possible to alternate between zincblend and wurtzite crystalline phases, giving origin to the polytypism. This effect has great influence in the electronic and optical properties of the system, generating new forms of confinement to the carriers. A theoretical model capable to accurately describe electronic and optical properties in these polytypical nanostructures can be used to study and develop new kinds of nanodevices. In this study, I present the development of the $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ Hamiltonian in the Γ point for the zincblend and wurtzite crystal structures based on the formalism of group theory. Using the symmetry group of the Γ point, it is possible to obtain the irreducible representations of the energy bands, considering the atomic orbitals and the number of atoms in the primitive unit cell. Also, the group symmetry operations are used to calculate the non-zero and independent matrix elements of the $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ Hamiltonian. The study of the basis states symmetry of irreducible representations in the energy bands, alongside with the envelope function approximation, allowed the formulation of a wurtzite/zincblend polytypical model to calculate the electronic band structure of nanowhiskers. Although the interest is in polytypical superlattices, the proposed model was applied to a single quantum well of InP to extract the physics of the wurtzite/zincblend interface.

Keywords: Nanowhisker. Polytypism. Group theory. $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ method.

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Célula convencional para a rede de Bravais FCC da estrutura ZB e seu respectivo sistema de coordenadas.	34
Figura 2.2 - FBZ da estrutura ZB evidenciando os pontos de alta simetria em verde e o ponto Γ em azul. As setas vermelhas indicam as direções k_x , k_y e k_z do espaço recíproco. A direção $[111]$, ao longo do ponto L , aparece indicada com uma seta de cor preta.	35
Figura 2.3 - Cubo simbolizando as operações de simetria do grupo T_d para estrutura ZB. A figura foi retirada do <i>site</i> http://azufre.quimica.uniovi.es/d-MolSym/ e é baseada nas imagens da referência (50).	36
Figura 2.4 - Célula convencional para a rede de Bravais hexagonal da estrutura WZ e seu respectivo sistema de coordenadas.	38
Figura 2.5 - FBZ da estrutura WZ evidenciando os pontos de alta simetria em verde, o ponto Γ em azul e as direções de alta simetria com círculos vazios. As setas vermelhas indicam as direções k_x , k_y e k_z do espaço recíproco. . .	39
Figura 2.6 - Vista superior da face hexagonal da estrutura WZ evidenciando as operações de simetria σ_d , σ_v e o eixo de rotação e translação.	40
Figura 3.1 - Escolha dos estados das classes A e B para formulação da matriz $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$. Tratamento apenas da banda de condução (a). Tratamento apenas da banda de valência (b). Tratamento das bandas de condução e valência interagindo explicitamente (c). Utilizando os paradigmas (a) e (b), a interação entre as bandas de valência e de condução consideradas aparece nos parâmetros de massa efetiva.	52
Figura 4.1 - (a) Elementos da diagonal do tensor de <i>strain</i> . Como o cubo azul é maior que o cubo preto, diz-se que o <i>strain</i> é distensivo. (b) Componentes do tensor de <i>stress</i> . Essas componentes indicam as direções das forças aplicadas no cristal.	61
Figura 5.1 - Heterojunção composta por dois materiais distintos A e B variando ao longo da coordenada z . A interface entre os dois materiais está localizada em $z = 0$. O perfil de potencial gerado pela heterojunção é descrito matematicamente pela função abrupta $E_H(z)$	68
Figura 5.2 - Tipos de <i>band-offsets</i> na interface de uma heterojunção. Tipo I: a região dos poços da banda de condução e valência é a mesma. Tipo II: os poços para banda de condução e valência ocorrem em regiões distintas. Tipo III: semelhante ao tipo II porém o mínimo do poço da banda de condução penetra na região de energia do poço da banda de valência. . .	82

Figura 5.3 - Heteroestrutura composta por diversas camadas. Cada camada possui sua respectiva polarização P , constante dielétrica ϵ e tamanho l . O efeito de todas as polarizações gera um campo elétrico resultante em cada camada dado pela equação (5.63).	86
Figura 6.1 - Estruturas ZB (a) e WZ (b) evidenciando suas respectivas sequências de empilhamento em um NW (figura adaptada da referência (16)). Para o ZB a sequência de empilhamento é dada por ABCABC, enquanto que para a WZ é ABAB. Cada letra da sequência de empilhamento representa uma bicamada de átomos.	88
Figura 6.2 - Imagem por microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês <i>transmission electron microscopy</i>) de um NW politípico WZ/ZB retirada de (4). No canto inferior esquerdo da imagem é possível observar a gota de ouro utilizada como catalisador no crescimento. O controle do politipismo é realizado com a mudança de temperatura durante o crescimento do NW.	89
Figura 6.3 - Subconjunto das irreps na interface politípica ZB/WZ com e sem a presença do acoplamento <i>spin</i> -órbita, adaptada das figuras apresentadas nas referências (38) e (39). Os números entre parênteses representam o grau de degenerescência da irrep.	90
Figura 6.4 - (a) Ângulos de Euler polar (φ) e azimutal (ϕ) conectando dois sistemas de coordenadas distintos. (b) Cubo representando a célula unitária convencional do ZB (2.1) em dois sistemas de coordenadas distintos. (c) Prisma hexagonal representando a célula convencional da WZ (2.4) em seu sistema de coordenadas. O sistema de coordenadas linha (l) em (b) e (c) são os mesmos.	91
Figura 7.1 - Termo arbitrário do Hamiltoniano expandido em uma onda plana. A representação da esquerda fixa-se os valores para K e K' na equação (5.52) e soma-se sob todos os estados da base $ l, \Gamma\rangle$. Na representação da direita, por outro lado, o estado da base e o valor de K são fixos e soma-se sob todos os K' . As cores iguais representam o mesmo módulo da diferença entre K e K' , ou seja, $ K - K' = K' - K $. Isso não significa, no entanto, que os coeficientes para os blocos acima dos blocos da diagonal sejam iguais aos coeficientes dos blocos abaixo.	104
Figura 8.1 - Estrutura da banda de valência para <i>bulk</i> InP na fase ZB [111] (a) e WZ [0001] (b). A identificação usual das bandas foi utilizada para o ZB enquanto que para a WZ foi necessário analisar a composição dos estados no ponto Γ . A anisotropia entre k_x e k_z é visível para as duas estruturas.	107
Figura 8.2 - Energias em $\vec{k} = 0$ do Hamiltoniano diagonalizado (a) e termos diagonais do Hamiltoniano (b) para a interface politípica. É conveniente descrever a variação ao longo da direção de crescimento dos termos mais importantes em $\vec{k} = 0$, ou seja, os termos da diagonal.	108

- Figura 8.3 - Perfil de potencial dos termos da diagonal do Hamiltoniano para o sistema politípico InP WZ/ZB/WZ. A dimensão da região ZB, l , varia, no entanto, a dimensão total do sistema se mantém fixa em 500 Å. 109
- Figura 8.4 - Estrutura de bandas de condução e valência do perfil de potencial exibido na figura (8.3) para $l = 100$ Å (a), $l = 160$ Å (b) e $l = 200$ Å (c). A direção $\Gamma-A$, calculada 100%, se refere à k_z e a direção $\Gamma-T$, calculada 10%, se refere à k_x . São exibidos 18 estados de energia para a banda de condução e 64 para a banda de valência. Como são todas bandas de energia bidegeneradas em *spin*, apenas metade delas é visível na figura. 109
- Figura 8.5 - Primeiros cinco estados das bandas de condução e valência em $\vec{k} = 0$ em função da largura l da região ZB. A linha sólida em preto indica o topo do poço da banda de condução e a linha pontilhada indica o fundo. É possível observar como os estados da banda de condução tendem ao fundo do poço com o aumento de l . Para a banda de valência, os estados tendem a se afastar do fundo do poço, porém, esse efeito é muito menos significativo para a banda de condução. 110
- Figura 8.6 - Densidades de probabilidades das funções envelope para os quatro primeiros estados da banda de condução e valência em $\vec{k} = 0$. As linhas verticais tracejadas indicam a interface politípica. 111
- Figura 8.7 - Bandas de energia no ponto Γ do InP ZB em função da porcentagem do tensor de *strain*. As bandas EL e HH variam linearmente enquanto que LH e SO exibem um comportamento não linear com a variação da magnitude do *strain*. O efeito de *strain* remove a degenerescência entre as bandas HH e LH. 113
- Figura 8.8 - Perfil de potencial dos termos da diagonal do Hamiltoniano para o sistema politípico InP WZ/ZB/WZ com efeito de *strain*. A dimensão total do sistema continua fixa em 500 Å com a largura da região ZB variável. 114
- Figura 8.9 - Estrutura de bandas de condução e valência do potencial de *strain* exibido na figura (8.8) para $l = 100$ Å (a), $l = 160$ Å (b) e $l = 200$ Å (c). As direções e número de bandas exibidas são as mesmas da figura (8.4). . . 114
- Figura 8.10 - Primeiros cinco estados das bandas de condução e valência em $\vec{k} = 0$ em função da largura l da região ZB considerando *strain*. A linha sólida em preto indica o topo do poço da banda de condução e a linha pontilhada indica o fundo. Assim como na figura (8.5) os estados da banda de condução tendem ao fundo do poço enquanto que os estados da banda de valência tendem a se afastar do fundo do poço. 115
- Figura 8.11 - Primeiros cinco estados das bandas de condução, com linhas tracejadas, e valência, com linhas sólidas, no ponto $\vec{k} = 0$ em função da polarização espontânea, P_{sp} , para $l = 100$ Å (a), $l = 160$ Å (b) e $l = 200$ Å (c). A região entre as linhas vermelhas tracejadas e sólidas é o *gap* de energia do sistema. 117

Figura 8.12 - Perfil de potencial dos termos da diagonal do Hamiltoniano para o sistema politípico InP WZ/ZB/WZ com efeitos de *strain*, polarização piezoelétrica na região ZB e polarização espontânea na região WZ com $l = 200 \text{ \AA}$. Os valores de polarização espontânea considerados são $P_{sp} = -0.01 \text{ C/m}^2$ (a), $P_{sp} = -0.005 \text{ C/m}^2$ (b) e $P_{sp} = -0.001 \text{ C/m}^2$ (c). . . . 118

Figura 8.13 - Estrutura de bandas de condução e valência do perfil de potencial exibido na figura (8.12) para $P_{sp} = -0.01 \text{ C/m}^2$ (a), $P_{sp} = -0.005 \text{ C/m}^2$ (b) e $P_{sp} = -0.001 \text{ C/m}^2$ (c). São exibidos 18 estados de energia para a banda de condução e 64 para a banda de valência. Como o potencial de polarização piezoelétrica espontânea é assimétrico, pode-se observar um *spin-splitting* na estrutura de bandas ao longo da direção $\Gamma - T$ 119

Figura 8.14 - Densidades de probabilidades das funções envelope para os quatro primeiros estados da banda de condução e valência em $\vec{k} = 0$ resultantes dos perfis (8.12) e da estrutura de bandas (8.13). As linhas sólidas para os buracos denotam estados HH e as linhas tracejadas estados LH. . . . 120

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Tabela de caracteres para o grupo simples T_d	35
Tabela 2.2 - Tabela de caracteres para o grupo duplo T_d . As irreps do grupo simples possuem os mesmos caracteres mesmo quando uma nova classe surge com a inclusão da rotação $\mathcal{R}$, que vale 2π	36
Tabela 2.3 - Produto direto entre irreps do grupo simples T_d	37
Tabela 2.4 - Produto direto entre irreps do grupo duplo T_d	37
Tabela 2.5 - Tabela de caracteres para o grupo simples C_{6v} , evidenciando as operações de simetria compostas do grupo fator da WZ.	39
Tabela 2.6 - Tabela de caracteres para o grupo duplo C_{6v} , evidenciando as operações de simetria compostas do grupo fator da WZ.	40
Tabela 2.7 - Produto direto entre irreps do grupo simples C_{6v}	40
Tabela 2.8 - Produto direto entre irreps do grupo duplo C_{6v}	41
Tabela 6.1 - Tabela resumindo a relação entre os parâmetros $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ e de <i>strain</i> das formulações do ZB e WZ com a formulação politípica.	99
Tabela 8.1 - Parâmetros $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ para InP ZB[111] e WZ[0001].	106
Tabela 8.2 - Parâmetros de <i>strain</i> para InP ZB[111].	113

Lista de Abreviaturas

<i>NW</i>	<i>Nanowhisker</i>
<i>VLC</i>	<i>Vapor-liquid-crystal</i>
<i>VPE</i>	<i>Vapor-phase epitaxy</i>
<i>MBE</i>	<i>Molecular-beam epitaxy</i>
<i>MD</i>	<i>Magnetron deposition</i>
<i>ZB</i>	<i>Zincblend</i>
<i>WZ</i>	<i>Wurtzita</i>
<i>LED</i>	<i>Light emitting diode</i>
<i>FET</i>	<i>Field-effect transistor</i>
<i>irrep</i>	Representação irredutível
<i>BZ</i>	<i>Brillouin zone</i> - Zona de Brillouin
<i>FBZ</i>	<i>First Brillouin zone</i> - Primeira zona de Brillouin
<i>FCC</i>	<i>Face centered cubic</i> - Cúbica de face centrada
<i>FFT</i>	<i>Fast Fourier transform</i> - Transformada rápida de Fourier
<i>TEM</i>	<i>Transmission Electron Microscopy</i>

Lista de Símbolos

$\hbar$	Constante de Planck
m_0	Massa de repouso do elétron
c	Velocidade da luz
$\vec{\sigma}$	Vetor das matrizes de Pauli
$\uparrow$	<i>Spin up</i>
$\downarrow$	<i>Spin down</i>
$\vec{k}$	Vetor da primeira zona de Brillouin
$\vec{K}$	Vetor da rede recíproca
E_g	<i>Gap</i> de energia entre as bandas de valência e condução

Sumário

1	Introdução	p. 27
1.1	<i>Nanowhiskers</i> e politipismo	p. 27
1.2	Método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$	p. 28
1.3	O trabalho	p. 30
2	Simetria em sistemas cristalinos	p. 33
2.1	Estrutura zincblend	p. 33
2.2	Estrutura wurtzita	p. 37
3	Método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$	p. 43
3.1	Hamiltoniano efetivo	p. 43
3.2	Método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ perturbativo	p. 45
3.2.1	Matriz $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ - zincblend	p. 50
3.2.2	Matriz $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ - wurtzita	p. 54
4	<i>Strain</i>	p. 59
4.1	<i>Strain</i> numa rede cristalina	p. 59
4.2	Hamiltoniano de <i>strain</i>	p. 62
4.3	<i>Strain</i> - zincblend	p. 63
4.4	<i>Strain</i> - wurtzita	p. 65
5	Heteroestruturas e super-redes semicondutoras	p. 67
5.1	Aproximação da função envelope	p. 67
5.2	Expansão em ondas planas	p. 77
5.3	Matriz $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ e de <i>strain</i>	p. 81
5.4	Potencial da heteroestrutura	p. 81
5.5	Potenciais de polarização espontânea e piezoelétrica	p. 83
6	Politipismo	p. 87

6.1	<i>Nanowhiskers</i>	p. 87
6.2	O modelo politípico e suas considerações	p. 89
7	Simulação	p. 101
7.1	O programa de cálculo	p. 101
8	Resultados	p. 105
8.1	InP	p. 105
8.1.1	<i>Bulk</i>	p. 105
8.1.2	Interface politípica WZ/ZB	p. 107
8.1.3	Poço quântico WZ/ZB/WZ	p. 108
8.1.4	Efeitos de <i>strain</i>	p. 112
8.1.5	Efeitos das polarizações espontânea e piezoelétrica	p. 116
9	Conclusões e perspectivas	p. 121
9.1	Conclusões sobre o trabalho	p. 121
9.2	Projetos futuros	p. 122
	REFERÊNCIAS	p. 125
	Apêndice A – Exemplos do cálculo de elementos de matriz utilizando teoria de grupos	p. 131
A.1	Zincblend	p. 131
A.2	Wurtzita	p. 135

1 Introdução

1.1 *Nanowhiskers* e politipismo

Estruturas semicondutoras de baixa dimensionalidade apresentam características variadas, governadas pelo tamanho e morfologia do sistema, com amplas aplicações tecnológicas. Recentemente houve um grande interesse nos chamados *nanowhiskers* (NWs) (ou *nanowires*), nanoestruturas unidimensionais crescidas perpendicularmente à superfície do substrato usualmente pelo método *vapor-liquid-crystal* (VLC).

O primeiro registro na literatura sobre o estudo de *whiskers* (cuja tradução para o português pode ser "fio de bigode") é o trabalho de Wagner e Ellis (1), publicado em 1964. Neste clássico estudo, é demonstrado o crescimento vertical, pelo método VLC, de um *whisker* em um substrato de Si[111] ativado por gotas de Au. A dimensão radial da estrutura, cuja direção de crescimento é [111], possui aproximadamente o mesmo raio da gota catalisadora de Au e seu comprimento depende tanto da taxa quanto do tempo de deposição do material sobre o substrato. Embora o método VLC seja o mais comum, outros métodos como o *vapor-phase epitaxy* (VPE), *molecular-beam epitaxy* (MBE), *magnetron deposition* (MD) também são aplicados no crescimento de NWs.

Em NWs de compostos III-V (arsenitos e fosfetos, por exemplo), uma característica surpreendente é a predominância da fase wurtzita (WZ) ao longo da estrutura. Com exceção dos nitretos, a estrutura cristalina estável de compostos III-V na forma *bulk* é a zincblend (ZB). Embora a diferença entre a energia de ligação para as duas fases cristalinas seja pequena, da ordem de 20 meV por par de átomos, altas pressões seriam necessárias para obter a fase WZ na forma *bulk*. No entanto, ao reduzir as dimensões do sistema para uma escala nanoscópica, como em NWs, a estrutura WZ se torna mais estável. Tal estabilidade se deve à menor energia

de superfície das faces laterais da WZ num NW em comparação ao cristal cúbico.

Controlando as condições de crescimento, tais como temperatura e diâmetro do NW, é possível criar diferentes regiões compostas pelas estruturas ZB e WZ (2–9). A mistura de ambas as fases cristalinas na mesma nanoestrutura é chamada de politipismo. Tal efeito influencia diretamente as propriedades óticas e eletrônicas dos NWs. O estudo detalhado do politipismo em NWs semicondutores é fundamental para o desenvolvimento de novos nanodispositivos funcionais com as mais diversas características.

As aplicações tecnológicas já relatadas utilizando NWs semicondutores são diversas: nanossensores químicos e biológicos (10–12), lasers (13), diodos emissores de luz (LEDs) (14), transistores de efeito de campo (FETs) (15), entre outros. Um sumário detalhado sobre crescimento, propriedades e aplicações de NWs pode ser encontrado no trabalho de Dubrovskii, Cirlina e Ustinov (16).

1.2 Método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$

O método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ é uma abordagem teórica semi-empírica para o cálculo das bandas de energia e funções de onda de um material semicondutor nas vizinhanças de algum ponto do espaço recíproco. Partindo do Hamiltoniano efetivo para elétrons independentes, onde a interação elétron-elétron e elétron-núcleo é substituída por um potencial efetivo, e do teorema de Bloch para a função de onda, obtém-se um conjunto de equações acopladas para as bandas de energia e funções de Bloch (17).

Esse caráter semi-empírico significa que os parâmetros presentes no método, mais precisamente os elementos de matriz parametrizados, podem ser obtidos por meio de experimentos ou por *fits* em estruturas de banda já calculadas. Tais estruturas de bandas são obtidas por simulações computacionais baseadas em outras abordagens teóricas, como cálculos *ab initio* ou *tight-binding*.

A extensão de confiabilidade do cálculo varia de acordo com o número de funções de Bloch, ou bandas de energia, consideradas na base da representação matricial. Quando esse número

é pequeno, utiliza-se usualmente a teoria de perturbação, em particular na forma de Löwdin (18), para o cálculo dos elementos de matriz. Tal procedimento foi inicialmente descrito nos trabalhos de Luttinger e Kohn (19) para o diamante, Dresselhaus (20) e Kane (17) para ZB e Pikus (21), posteriormente com Bir (22) para a WZ.

Quanto maior for a extensão da primeira zona de Brillouin (FBZ, do inglês *first Brillouin zone*) que se deseja calcular, maior deve ser o número de funções de Bloch utilizadas. Tais formulações do método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ são conhecidas como *full-zone*. Os trabalhos de Ben Radhia *et al* (23) e Saïdi *et al* (24, 25), para o diamante e ZB, e Beresford (26), para a WZ, são alguns exemplos dessas formulações. Nesses casos, apenas um ponto do espaço recíproco, Γ , foi considerado. No entanto, no trabalho de Marnetto, Penna e Goano (27) dois pontos do espaço recíproco foram utilizados na formulação $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ no intuito de obter resultados coerentes em toda a extensão da FBZ. O grande problema para esse tipo de formulação é a determinação dos parâmetros da matriz, visto que ela se torna cada vez mais densa com o aumento do número de funções de Bloch na base.

A grande maioria dos trabalhos citados acima sobre o método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ utilizam a formulação do grupo simples, ou seja, o *spin* é introduzido como um grau de liberdade do sistema. Recentemente, um trabalho de Elder, Ward e Zhang (28) apresenta a formulação do método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ para cristais ZB baseada no grupo duplo de simetria do Hamiltoniano. O termo de *spin*-órbita independente de $\vec{k}$, tratado nos demais trabalhos como perturbação de primeira ordem, é introduzido no termo não perturbado do Hamiltoniano, o que é equivalente a dizer que o *spin* é considerado como uma propriedade intrínseca do sistema. Essa formulação, no entanto, não será abordada neste trabalho.

A vantagem de se utilizar o método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ aparece quando os sistemas de interesse apresentam confinamento, diferentemente de um cristal *bulk*. O número de átomos necessários para reproduzir a situação física de interesse em um conjunto de pontos quânticos acoplados, por exemplo, torna a execução de cálculos *ab initio* inviável. No entanto, acoplado ao formalismo da aproximação da função envelope, o método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ se torna essencial para o estudo de sistemas com diversas regiões de confinamento, como poços, fios e pontos quânticos, incluindo diversos

tipos de potenciais como *strain*, polarização piezoelétrica, dopagem, entre outros (29–37).

1.3 O trabalho

Neste trabalho, foi realizado um estudo aprofundado de teoria de grupos com ênfase em sistemas cristalinos semicondutores. O propósito de tal estudo visa entender e reproduzir o formalismo do método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ no ponto Γ para cristais de estrutura ZB e WZ. Para isso, uma análise detalhada do grupo de simetria de cada um dos cristais foi realizada a fim de se obter a simetria das bandas de energia consideradas na formulação matricial do método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$.

A partir dessa análise de simetria, foi possível obter um dos resultados do trabalho: o modelo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ politípico. Utilizando a conexão entre as representações irredutíveis das bandas de energia na interface politípica WZ/ZB do trabalho de Murayama e Nakayama (38), foi possível descrever na mesma representação matricial do Hamiltoniano as duas estruturas cristalinas. Embora as funções de Bloch tenham formas e simetrias diferentes em cada fase cristalina elas se transformam da mesma maneira para as bandas de energia consideradas no modelo. Introduzindo a aproximação da função envelope na formulação, obtém-se a variação dos parâmetros da matriz para cada material ao longo da direção de crescimento, finalizando o modelo politípico para NWs.

O segundo resultado deste trabalho é a aplicação do modelo politípico em um poço quântico politípico WZ/ZB/WZ. Apesar de um sistema NW real ser composto por diversas regiões WZ e ZB, a física na interface politípica pode ser extraída de um sistema do tipo poço quântico. Os parâmetros para o InP WZ são obtidos do trabalho de De e Pryor (39), que calculam por métodos *ab initio* a estrutura de bandas de arsenetos, fosfetos e antimonetos do grupo III-V. Dentre os compostos que se encaixavam em nosso modelo, o InP foi escolhido por possuir o menor valor de energia de *spin*-órbita, sendo possível extrair os parâmetros com mais facilidade. Além disso, diversos artigos recentes utilizam o InP como composto dos NWs (2, 40–45). Nos cálculos foram considerados efeitos de *strain*, polarização piezoelétrica e polarização espontânea.

A divisão de conteúdo, resumida, do presente trabalho é: no capítulo 2, apresento as propri-

edades de simetria das estruturas cristalinas estudadas. No capítulo 3, o método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ perturbativo é formulado e apresento as matrizes $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ utilizadas neste trabalho para o ZB e para a WZ. O capítulo 4 trata os efeitos de *strain* em redes cristalinas e como esse efeito é introduzido no Hamiltoniano. O tratamento de heteroestruturas e super-redes é apresentado no capítulo 5. O capítulo 6 é dedicado inteiramente ao politipismo, abordando a direção de crescimento e empilhamento de ambas estruturas cristalinas juntamente com as considerações do modelo proposto neste trabalho. No capítulo 7, são apresentadas as características do programa de simulação utilizado. Os resultados obtidos com o modelo politípico para o composto InP são exibidos no capítulo 8 e por fim, no capítulo 9, são exibidas as conclusões do presente trabalho bem como perspectivas para a continuação do mesmo. O apêndice A explicita o cálculo de elementos de matriz do método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ utilizando teoria de grupos.

Infelizmente, abordar todos os conceitos de base de teoria de grupos se faz inviável num trabalho dessa natureza. No entanto, nas referências (46) e (47), o leitor pode encontrar todo o material base necessário para aplicação dos conceitos adotados neste trabalho.

2 Simetria em sistemas cristalinos

Uma das grandes dificuldades em lidar com sistemas cristalinos é o número de átomos que os compõem, da ordem de 10^{23} . O grupo de simetria de um cristal, denominado grupo espacial, é composto pelas operações de simetria de translação e de grupo pontual. Operações de simetria de translação são formadas pelos vetores da rede de Bravais do cristal e operações de grupo pontual simbolizam rotações, reflexões, rotações impróprias e inversões (46).

O conjunto de todos os vetores de Bravais de um cristal é um subgrupo do grupo espacial, denominado de grupo translacional. Removendo todas as translações do grupo espacial obtém-se o grupo fator, que é uma abordagem conveniente para a análise de um sistema cristalino (47) pois restringe o problema apenas à sua célula unitária. Além disso, a simetria do grupo fator é a mesma do ponto de mais alta simetria do espaço recíproco, o ponto Γ ($\vec{k} = 0$), essencial para análise de muitos efeitos físicos presentes em semicondutores.

Neste capítulo analisarei a simetria das estruturas ZB e WZ, exibindo as tabelas de caracteres para seus respectivos grupos fatores, com e sem *spin*. Tal análise do grupo fator será extremamente conveniente para os cálculos do formalismo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, visto que o ponto de expansão é o ponto Γ .

2.1 Estrutura zincblend

A estrutura zincblend (ZB) é a fase mais comum de crescimento em semicondutores de compostos III-V, com exceção dos nitretos. Ela possui simetria cúbica, 2 átomos por célula primitiva unitária e pode ser descrita como duas redes cúbicas de face centrada (FCC) interpenetrantes, uma para cada tipo de átomo da célula primitiva convencional. A figura (2.1) ilustra a célula convencional do ZB e a figura (2.2) sua primeira zona de Brillouin (FBZ).

Figura 2.1 – Célula convencional para a rede de Bravais FCC da estrutura ZB e seu respectivo sistema de coordenadas.

O grupo espacial do ZB já foi amplamente estudado e é bem conhecido na literatura (17, 20, 47–49). Na notação de Hermann-Mauguin a nomenclatura que simboliza o seu grupo espacial é $F\bar{4}3m$ (para entender o significado desses símbolos, ver seção 3.10 e 3.11 de (47)) ou grupo 216 na tabela internacional de cristalografia. Na notação de Schoenflies, o grupo espacial do ZB é o T_d^2 . Trabalhar com o grupo espacial numa rede cristalina de aproximadamente 10^{23} átomos é inviável. Sendo assim, a atenção será voltada para o grupo fator do cristal e não mais para o seu grupo espacial. Para um melhor entendimento sobre grupos espaciais, grupos fatores e grupos pontuais em sistemas cristalinos, consulte o capítulo 9 da referência (47).

A estrutura ZB pertence à classe de grupos espaciais simórficos, ou seja, todas as operações de simetria do grupo fator são compostas apenas por operações do grupo pontual, de modo que as operações de translação não estão presentes. Adicionando as operações do grupo translacional às operações do grupo fator tem-se todas as operações do grupo espacial. Dessa maneira, é possível descrever a simetria do cristal analisando apenas a sua célula convencional. Para o ZB, o grupo fator é o próprio grupo pontual T_d .

A tabela de caracteres do grupo pontual T_d , retirada de (46) e (47), pode ser encontrada na

Figura 2.2 – FBZ da estrutura ZB evidenciando os pontos de alta simetria em verde e o ponto Γ em azul. As setas vermelhas indicam as direções k_x , k_y e k_z do espaço recíproco. A direção $[111]$, ao longo do ponto L , aparece indicada com uma seta de cor preta.

tabela (2.1). Essa é a tabela do grupo simples, ou seja, sem *spin*. As notações entre parênteses na primeira coluna são as nomenclaturas alternativas para as representações irredutíveis (irreps) do ZB. A notação das irreps utilizadas aqui serão as que não estão entre parênteses.

Tabela 2.1 – Tabela de caracteres para o grupo simples T_d .

	e	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$\Gamma_1 (A_1)$	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$\Gamma_2 (A_2)$	1	1	1	-1	-1	
$\Gamma_3 (\Gamma_{12}) (E)$	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3}x^2 - \sqrt{3}y^2)$
$\Gamma_4 (\Gamma_{15}) (T_1)$	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
$\Gamma_5 (\Gamma_{25}) (T_2)$	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (xy, yz, xz)

As operações de simetria exibidas na tabela (2.1), e ilustradas na figura (2.3), são:

- Identidade.
- 8 rotações de $\frac{2\pi}{3}$ que passam pelas diagonais principais do cubo (eixos amarelos).
- 3 rotações de π que passam pelo centro das faces do cubo (eixo azul).
- 6 rotações impróprias de $\frac{\pi}{2}$ em eixos que passam pelo centro das faces do cubo (quadrantes brancos e vermelhos).

- 6 reflexões em planos que contém o eixo C_3 (planos azuis).

Figura 2.3 – Cubo simbolizando as operações de simetria do grupo T_d para estrutura ZB. A figura foi retirada do site <http://azufre.quimica.uniovi.es/d-MolSym/> e é baseada nas imagens da referência (50).

Quando o *spin* do elétron é introduzido no sistema, o número de operações de simetria do grupo dobra. Isto acontece pois o *spin* é um momento angular semi-inteiro e pode se comportar de maneira diferente sob a transformação $\alpha \rightarrow (\alpha + \mathcal{R})$, onde α é um ângulo de rotação qualquer e $\mathcal{R}$ vale 2π .

Embora o número de operações de simetria dobre, isso não necessariamente ocorre com o número de classes, ou irreps. No entanto, o teorema $\sum_i l_i^2 = h$ ainda prevalece, com l_i sendo a dimensão da irrep Γ_i e h a ordem do grupo. A tabela de caracteres para o grupo duplo T_d , retirada de (47), é exibida na tabela (2.2).

Tabela 2.2 – Tabela de caracteres para o grupo duplo T_d . As irreps do grupo simples possuem os mesmos caracteres mesmo quando uma nova classe surge com a inclusão da rotação $\mathcal{R}$, que vale 2π .

	e	$\mathcal{R}$	$8C_3$	$8\mathcal{R}C_3$	$\frac{3C_2}{3\mathcal{R}C_2}$	$6S_4$	$6\mathcal{R}S_4$	$\frac{6\sigma_d}{6\mathcal{R}\sigma_d}$
Γ_6	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
Γ_7	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
Γ_8	4	-4	-1	1	0	0	0	0

Uma das utilidades da teoria de grupos para construção de Hamiltonianos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ é a fa-

cilidade de encontrar elementos de matriz nulos ou o número de parâmetros necessários para parametrizá-los. Isso pode ser obtido através de produtos diretos entre as irreps do grupo. Como irei utilizar esse tipo de operação em capítulos futuros, os produtos diretos entre irreps do grupo simples e irreps do grupo duplo são apresentados abaixo nas tabelas (2.3) e (2.4). Note que o produto direto entre as irreps do mesmo grupo é comutativo (equação 6.24 de (47)).

Tabela 2.3 – Produto direto entre irreps do grupo simples T_d .

	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
Γ_1	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
Γ_2		Γ_1	Γ_3	Γ_5	Γ_4
Γ_3			$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3$	$\Gamma_4 \oplus \Gamma_5$	$\Gamma_4 \oplus \Gamma_5$
Γ_4				$\Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$	$\Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$
Γ_5					$\Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$

Tabela 2.4 – Produto direto entre irreps do grupo duplo T_d .

	Γ_6	Γ_7	Γ_8
Γ_1	Γ_6	Γ_7	Γ_8
Γ_2	Γ_7	Γ_6	Γ_8
Γ_3	Γ_8	Γ_8	$\Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus \Gamma_8$
Γ_4	$\Gamma_6 \oplus \Gamma_8$	$\Gamma_7 \oplus \Gamma_8$	$\Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus 2\Gamma_8$
Γ_5	$\Gamma_7 \oplus \Gamma_8$	$\Gamma_6 \oplus \Gamma_8$	$\Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus 2\Gamma_8$
Γ_6	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_4$	$\Gamma_2 \oplus \Gamma_5$	$\Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$
Γ_7		$\Gamma_1 \oplus \Gamma_4$	$\Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$
Γ_8			$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus 2\Gamma_4 \oplus 2\Gamma_5$

2.2 Estrutura wurtzita

Diferentemente do ZB, a estrutura WZ é a fase mais estável dos nitretos do grupo III-V e alguns óxidos do grupo II-VI. Sua simetria é hexagonal e possui 4 átomos por célula primitiva unitária. A WZ pode ser descrita como duas redes hexagonais interpenetrantes. Sua célula convencional está ilustrada na figura (2.4) e sua FBZ na figura (2.5).

O grupo espacial da WZ é o C_{6v}^4 na notação de Schoenflies, $P6_3mc$ na notação de Hermann-Mauguin ou grupo 186 da tabela internacional de cristalografia. Essa informação pode ser encontrada nas referências (22, 51, 52).

Figura 2.4 – Célula convencional para a rede de Bravais hexagonal da estrutura WZ e seu respectivo sistema de coordenadas.

A WZ pertence à classe de grupos espaciais não-simórficos, ou seja, seu grupo fator não é apenas formado por operações de simetria pontuais mas possui acoplada a algumas delas uma translação por um vetor que não pertence à sua rede de Bravais. Essas operações compostas, no caso da WZ, são: eixo parafuso (ou *screw axis*) e plano de deslizamento (ou *glide plane*). No entanto, seu grupo fator é isomórfico ao grupo pontual C_{6v} . A tabela de caracteres do grupo fator da WZ evidenciando as operações compostas, retirada de (46) e (47), é apresentada na tabela (2.5).

As operações de simetria da WZ descritas na tabela (2.5), e esquematizadas na figura (2.6), são:

- Identidade.
- Rotações de $\pm \frac{2\pi}{3}$ em torno do eixo que passa pelo centro das faces dos hexágonos.
- Reflexões por planos, σ_d , que cruzam o meio de arestas paralelas.

Figura 2.5 – FBZ da estrutura WZ evidenciando os pontos de alta simetria em verde, o ponto Γ em azul e as direções de alta simetria com círculos vazios. As setas vermelhas indicam as direções k_x , k_y e k_z do espaço recíproco.

Tabela 2.5 – Tabela de caracteres para o grupo simples C_{6v} , evidenciando as operações de simetria compostas do grupo fator da WZ.

	e	$2\{C_6 \tau\}$	$2C_3$	$\{C_2 \tau\}$	$3\sigma_d$	$3\{\sigma_v \tau\}$	$\vec{\tau} = \frac{c}{2}(0,0,1)$
$\Gamma_1(A_1)$	1	1	1	1	1	1	z
$\Gamma_2(A_2)$	1	1	1	1	-1	-1	$x^2 + y^2, z^2$
$\Gamma_3(B_2)$	1	-1	1	-1	1	-1	R_z
$\Gamma_4(B_1)$	1	-1	1	-1	-1	1	
$\Gamma_5(E_1)$	2	1	-1	-2	0	0	$(x,y); (R_x, R_y)$
$\Gamma_6(E_2)$	2	-1	-1	2	0	0	(xz, yz) $(x^2 - y^2, 2xy)$

- Rotações de π e $\pm \frac{2\pi}{6}$ em torno do eixo que passa pelo centro das faces dos hexágonos seguidas de translação de $\vec{\tau}$.
- Reflexões por planos, σ_v , que cruzam dois vértices opostos seguidas de translação de $\vec{\tau}$.

De maneira semelhante à descrita para o ZB, adicionando-se o *spin* ao sistema temos o grupo duplo. A tabela de caracteres do grupo duplo C_{6v} encontra-se em (2.6).

Como a formulação dos Hamiltonianos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ também será feita para a estrutura WZ e seguirá a mesma linha de raciocínio do ZB, as tabelas (2.7) e (2.8) apresentam os produtos diretos entre as irreps do grupo simples e grupo duplo da WZ.

Figura 2.6 – Vista superior da face hexagonal da estrutura WZ evidenciando as operações de simetria σ_d , σ_v e o eixo de rotação e translação.

Tabela 2.6 – Tabela de caracteres para o grupo duplo C_{6v} , evidenciando as operações de simetria compostas do grupo fator da WZ.

e	$\mathcal{R}$	$2\{C_6 \tau\}$	$2\{\mathcal{R}C_6 \tau\}$	$2C_3$	$2\mathcal{R}C_3$	$\{C_2 \tau\}$ $\{\mathcal{R}C_2 \tau\}$	$3\sigma_d$ $3\mathcal{R}\sigma_d$	$3\{\sigma_v \tau\}$ $3\{\mathcal{R}\sigma_v \tau\}$
Γ_7	2	-2	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	1	-1	0	0
Γ_8	2	-2	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	1	-1	0	0
Γ_9	2	-2	0	0	-2	2	0	0

Tabela 2.7 – Produto direto entre irreps do grupo simples C_{6v} .

	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6
Γ_1	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6
Γ_2		Γ_1	Γ_4	Γ_3	Γ_5	Γ_6
Γ_3			Γ_1	Γ_2	Γ_6	Γ_5
Γ_4				Γ_1	Γ_6	Γ_5
Γ_5					$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_6$	$\Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$
Γ_6						$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_6$

Tabela 2.8 – Produto direto entre irreps do grupo duplo C_{6v} .

	Γ_7	Γ_8	Γ_9
Γ_1	Γ_7	Γ_8	Γ_9
Γ_2	Γ_7	Γ_8	Γ_9
Γ_3	Γ_8	Γ_7	Γ_9
Γ_4	Γ_8	Γ_7	Γ_9
Γ_5	$\Gamma_7 \oplus \Gamma_9$	$\Gamma_8 \oplus \Gamma_9$	$\Gamma_7 \oplus \Gamma_8$
Γ_6	$\Gamma_8 \oplus \Gamma_9$	$\Gamma_7 \oplus \Gamma_9$	$\Gamma_7 \oplus \Gamma_8$
Γ_7	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_5$	$\Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_6$	$\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$
Γ_8		$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_5$	$\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$
Γ_9			$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4$

3 Método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$

O tratamento matemático de elétrons num sólido é, numa primeira abordagem, um problema de muitos corpos visto que o Hamiltoniano do sistema contém os potenciais de interação elétron-núcleo e elétron-elétron. No entanto, na aproximação de elétrons independentes, esses potenciais de interação são substituídos por um potencial efetivo, $V(\vec{r})$, com a periodicidade da rede de Bravais (50).

Neste capítulo, partirei do Hamiltoniano efetivo para um elétron com interação *spin*-órbita e desenvolverei o formalismo do método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ perturbativo explicitando o uso da teoria de grupos em sua formulação.

3.1 Hamiltoniano efetivo

A equação de Schrödinger para um elétron independente sob o efeito do potencial periódico de um sistema cristalino incluindo os efeitos de *spin*-órbita é dada por:

$$\left[\frac{p^2}{2m_0} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \left(\vec{\nabla}V \times \vec{p} \right) \cdot \vec{\sigma} \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (3.1)$$

Aplicando o teorema de Bloch, $\psi_{n,\vec{k}}^\sigma(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_{n,\vec{k}}^\sigma(\vec{r})$, tem-se:

$$H(\vec{k}) u_{n,\vec{k}}^\sigma(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{n,\vec{k}}^\sigma(\vec{r}) \quad (3.2)$$

onde $u_{n,\vec{k}}^\sigma(\vec{r})$ e $V(\vec{r})$ tem a periodicidade da rede de Bravais do cristal, $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ é o operador momento linear, o vetor de onda $\vec{k}$ está limitado à FBZ e n é o índice da banda de energia, já levando em conta o *spin*. O superíndice σ denota explicitamente que o *spin* é levado em conta

nas funções de Bloch. Quando não houver esse superíndice significa que as funções de Bloch não possuem *spin*.

O Hamiltoniano, $H(\vec{k})$, da equação (3.2) tem a forma:

$$H(\vec{k}) = \underbrace{\frac{p^2}{2m_0} + V(\vec{r})}_{H_0} + \underbrace{\frac{\hbar}{m_0} \vec{k} \cdot \vec{p}}_{H_{kp}(\vec{k})} + \underbrace{\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}}_{H_{k2}(\vec{k})} + \underbrace{\frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\vec{\nabla} V \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma}}_{H_{SO}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{4m_0^2 c^2} \vec{k} \cdot (\vec{\sigma} \times \vec{\nabla} V)}_{H_{kSO}(\vec{k})} \quad (3.3)$$

Os termos do Hamiltoniano em (3.3) são:

- H_0 : termo não perturbado do Hamiltoniano.
- $H_{kp}(\vec{k})$: termo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$.
- $H_{k2}(\vec{k})$: termo quadrático em $\vec{k}$.
- H_{SO} : termo de *spin*-órbita independente de $\vec{k}$.
- $H_{kSO}(\vec{k})$: termo de *spin*-órbita dependente de $\vec{k}$, será desconsiderado neste trabalho por ter um pequeno efeito na estrutura de bandas (20). Deste ponto em diante, este termo não aparecerá mais no Hamiltoniano.

A formulação adotada neste trabalho para o método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ leva em conta dois fatores importantes:

1. O ponto de expansão do Hamiltoniano na rede recíproca, para as duas estruturas cristalinas, é o ponto Γ , ou seja, $\vec{k} = 0$. Este é o ponto de mais alta simetria da FBZ.
2. A parametrização dos elementos de matriz será baseada em conceitos de teoria de grupos utilizando a formulação do grupo simples, ou seja, o *spin* é considerado como um grau de liberdade do sistema, o que significa também considerar o termo H_{SO} como uma perturbação e não como parte do Hamiltoniano não perturbado (28).

A justificativa para o item 1 é que diversos compostos de interesse são de *gap* direto com o mínimo da banda de condução e máximo da banda de valência localizados no ponto Γ . Os portadores situados nas vizinhanças próximas a este ponto são responsáveis pelos principais efeitos nas propriedades óticas e eletrônicas do semiconductor. Do ponto de vista de teoria de grupos, considerar o ponto Γ como ponto de expansão do Hamiltoniano tem a vantagem de que seu grupo de simetria é o mesmo do grupo pontual isomórfico ao grupo fator do cristal, cuja análise foi realizada no capítulo 2 para as estruturas cristalinas ZB e WZ.

Para o item 2, a justificativa em considerar o grupo simples é que a grande maioria dos trabalhos (17, 49, 53–55) apresentam, de uma maneira ou de outra, as formulações do Hamiltoniano dentro desse contexto. Além disso, um dos objetivos deste trabalho é justamente tentar fornecer ao leitor conhecimento necessário para aplicar o formalismo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ usual em quaisquer estruturas cristalinas, com as mais diversas simetrias, em quaisquer pontos do espaço recíproco, além de tentar "desmistificar" os termos referentes à teoria de grupos que aparecem nos trabalhos presentes na literatura.

3.2 Método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ perturbativo

Antes de aplicar o método diretamente ao ponto Γ , vou considerar um ponto de expansão qualquer da FBZ, denominado aqui de $\vec{k}_0$. Além disso, vou deixar de lado, por enquanto, o termo de *spin*-órbita, H_{SO} , de maneira que as funções de Bloch não levarão em conta o *spin*. O *spin* será reinserido na formulação quando o termo H_{SO} for calculado explicitamente.

Para um dado ponto $\vec{k}_0$ da rede recíproca na FBZ, as funções de Bloch $u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r})$ formam um conjunto completo para funções com a mesma periodicidade do potencial $V(\vec{r})$. Conhecendo as funções de Bloch em $\vec{k}_0$ é possível obter a função de Bloch de um ponto qualquer $\vec{k}$ da FBZ:

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{n'} c_{n'n}(\vec{k}) u_{n',\vec{k}_0}(\vec{r}) \quad (3.4)$$

No ponto $\vec{k}_0$, a equação de autovalores do Hamiltoniano não perturbado é dada por:

$$\left[H_0 + H_{kp}(\vec{k}_0) + H_{k2}(\vec{k}_0) \right] u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}_0) u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r}) \quad (3.5)$$

com as $E_n(\vec{k}_0)$ conhecidas.

A equação de autovalores do Hamiltoniano num ponto da FBZ, $\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{\kappa}$, com $\vec{\kappa}$ próximo a $\vec{k}_0$ para que o termo dependente de $\vec{\kappa}$ possa ser considerado uma perturbação, é

$$\left[H_0 + H_{kp}(\vec{k}_0 + \vec{\kappa}) + H_{k2}(\vec{k}_0 + \vec{\kappa}) \right] u_{n,\vec{k}_0 + \vec{\kappa}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}_0 + \vec{\kappa}) u_{n,\vec{k}_0 + \vec{\kappa}}(\vec{r}) \quad (3.6)$$

Especificamente para o ponto Γ , as equações de autovalores (3.5) e (3.6) podem ser reescritas como:

$$H_0 u_{n,0}(\vec{r}) = E_n(0) u_{n,0}(\vec{r}) \quad (3.7)$$

$$\tilde{H}(\vec{\kappa}) u_{n,\vec{\kappa}}(\vec{r}) = E_n(\vec{\kappa}) u_{n,\vec{\kappa}}(\vec{r}) \quad (3.8)$$

onde $\tilde{H}(\vec{\kappa})$, para simplificar a notação, é dado por:

$$\tilde{H}(\vec{\kappa}) = H_0 + H_{kp}(\vec{\kappa}) + H_{k2}(\vec{\kappa}) \quad (3.9)$$

Daqui em diante, na equação (3.8), vou utilizar $\vec{k}$ no lugar de $\vec{\kappa}$. Note que agora o vetor $\vec{k}$ da FBZ deve estar próximo do ponto Γ para que o tratamento perturbativo na equação (3.8) seja válido.

Para tratar perturbativamente a equação (3.8), utilizarei o método de Löwdin (18, 47, 56). Nesse formalismo, a somatória na equação (3.4) é dividida em duas partes, em outras palavras, as funções de Bloch das diversas bandas de energia são divididas em duas classes, A e B. Na classe A estão as funções que servirão de base para a representação matricial do Hamiltoniano,

representando as bandas energia que se deseja calcular, e na classe B as demais bandas do material semiconductor em questão. Além disso, existe a hipótese de que os estados na classe A interagem fortemente entre si mas fracamente com qualquer estado da classe B. Escrevendo (3.4) dividida em duas classes:

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\alpha}^A c_{\alpha n}(\vec{k}) u_{\alpha,0}(\vec{r}) + \sum_{\beta}^B c_{\beta n}(\vec{k}) u_{\beta,0}(\vec{r}) \quad (3.10)$$

Geralmente os estados considerados na classe A fazem parte de um conjunto quase degenerado, ou NDS (*nearly degenerate set*), como sugerido no capítulo 13 da referência (47). Como NDS entende-se um conjunto de estados, ou bandas de energia, que embora não sejam rigorosamente degenerados, interagem fortemente entre si. Nada impede também que a classe A seja composta por apenas uma banda não-degenerada.

Kane em seu trabalho da referência (17), sumariza o método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ para semicondutores de estrutura ZB e diamante argumentando que para um grupo de bandas separadas por valores de energia menores que 3 eV, é apropriado incluí-las no conjunto A. É importante ressaltar também que quanto menor for o número de bandas consideradas na classe A, mais perto do ponto de expansão os cálculos devem ser realizados. Para cálculos distantes do ponto de expansão, um maior número de bandas deve ser incluído na classe A para que haja confiabilidade nos valores obtidos.

Introduzindo a função de Bloch dividida em duas classes, (3.10), na equação (3.8), e desprezando os termos que acoplam estados da classe B com ela mesma, os termos da representação matricial do Hamiltoniano de (3.8) são:

$$\begin{aligned} \tilde{H}(\vec{k})^{\alpha,\alpha'} &= \left[E_{\alpha}(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \right] \delta_{\alpha\alpha'} + \langle \alpha | H_{kp}(\vec{k}) | \alpha' \rangle \\ &+ \sum_{\beta}^B \frac{\langle \alpha | H_{kp}(\vec{k}) | \beta \rangle \langle \beta | H_{kp}(\vec{k}) | \alpha' \rangle}{E_{\alpha}(0) - E_{\beta}(0)} \end{aligned} \quad (3.11)$$

onde α , α' e β são os kets de $u_{\alpha,0}(\vec{r})$, $u_{\alpha',0}(\vec{r})$ e $u_{\beta,0}(\vec{r})$, respectivamente.

O objetivo do método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ não é calcular explicitamente os elementos de (3.9) mas sim parametrizá-los de maneira que essas "incógnitas" da matriz sejam obtidas por experimentos ou cálculos *ab initio*. O uso da simetria será crucial na parametrização destes elementos de matriz.

Reintroduzindo o *spin* na formulação, nota-se que os elementos de matriz (3.11) não dependem do *spin* das funções de Bloch. Ou seja, não há interação entre *spin-up* e *spin-down*, apenas a parte orbital da função de Bloch é importante. Resta analisar agora o termo H_{SO} do Hamiltoniano $H(\vec{k})$, (3.3).

O termo de *spin*-órbita, H_{SO} , será tratado como uma perturbação de primeira ordem apenas entre os estados da classe A e pode ser separado em sua parte orbital e de *spin*:

$$\begin{aligned} H_{SO} &= \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \left(\vec{\nabla}V \times \vec{p} \right) \cdot \vec{\sigma} \\ &= H_{SOx}\sigma_x + H_{SOy}\sigma_y + H_{SOz}\sigma_z \end{aligned} \quad (3.12)$$

com

$$\begin{aligned} H_{SOx} &= \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \left(\frac{\partial V}{\partial y}p_z - \frac{\partial V}{\partial z}p_y \right) \\ H_{SOy} &= \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \left(\frac{\partial V}{\partial z}p_x - \frac{\partial V}{\partial x}p_z \right) \\ H_{SOz} &= \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \left(\frac{\partial V}{\partial x}p_y - \frac{\partial V}{\partial y}p_x \right) \end{aligned} \quad (3.13)$$

Os elementos de matriz de H_{SO} são então:

$$\begin{aligned}
H_{SO}^{\alpha\sigma,\alpha'\sigma'} &= \langle \alpha, \sigma | H_{SO} | \alpha', \sigma' \rangle \\
&= \langle \alpha | H_{SOx} | \alpha' \rangle \langle \sigma | \sigma_x | \sigma' \rangle \\
&\quad + \langle \alpha | H_{SOy} | \alpha' \rangle \langle \sigma | \sigma_y | \sigma' \rangle \\
&\quad + \langle \alpha | H_{SOz} | \alpha' \rangle \langle \sigma | \sigma_z | \sigma' \rangle
\end{aligned} \tag{3.14}$$

Resumindo então os elementos de matriz do Hamiltoniano $H(\vec{k})$:

$$\begin{aligned}
H(\vec{k})^{\alpha\sigma,\alpha'\sigma'} &= \left[E_\alpha(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \right] \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\sigma\sigma'} \\
&\quad + \langle \alpha | H_{kp}(\vec{k}) | \alpha' \rangle \delta_{\sigma\sigma'} \\
&\quad + \sum_{\beta} \frac{\langle \alpha | H_{kp}(\vec{k}) | \beta \rangle \langle \beta | H_{kp}(\vec{k}) | \alpha' \rangle}{E_\alpha(0) - E_\beta(0)} \delta_{\sigma\sigma'} \\
&\quad + \langle \alpha | H_{SOx} | \alpha' \rangle \langle \sigma | \sigma_x | \sigma' \rangle \\
&\quad + \langle \alpha | H_{SOy} | \alpha' \rangle \langle \sigma | \sigma_y | \sigma' \rangle \\
&\quad + \langle \alpha | H_{SOz} | \alpha' \rangle \langle \sigma | \sigma_z | \sigma' \rangle
\end{aligned} \tag{3.15}$$

Para calcular os elementos de matriz acima, utilizando teoria de grupos, é necessário saber as irreps das bandas de energia consideradas e também dos termos do Hamiltoniano. Por exemplo, termos escalares se transformam como a irrep identidade, o termo $H_{kp}(\vec{k})$ se transforma como um vetor pois é proporcional ao vetor $\vec{p}$ (o vetor $\vec{k}$ é tratado como uma variável externa ao sistema) e as componentes $H_{SOx,y,z}$, do termo H_{SO} , se transformam como as componentes de um pseudo-vetor.

Além de identificar as interações permitidas entre as bandas e parametrizar os elementos de matriz não nulos, a teoria de grupos também pode ser utilizada para encontrar as irreps das bandas de energia no ponto Γ partindo dos orbitais atômicos usuais.

3.2.1 Matriz $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ - zincblend

Uma vez escolhidos os estados da classe A e B para o ponto Γ é necessário saber qual a simetria das bandas de energia neste ponto para ambas as classes. Embora a teoria de grupos possa fornecer essa simetria, a partir dela não é possível identificar a ordem de energia das bandas. No entanto, cálculos *ab initio* e resultados experimentais são capazes de fornecer tais informações de ordenamento. Os estados de interesse da classe A serão o mínimo da banda de condução e os três estados mais altos da banda de valência, totalizando quatro bandas de energia sem *spin*. A simetria dos estados da classe B será determinada utilizando o formalismo da teoria de grupos.

Para encontrar a simetria das bandas utilizarei o método descrito em (47) para o diamante que envolve o produto direto das representações dos orbitais geradores das bandas pela representação Γ_{equiv} , que descreve como os átomos da célula primitiva unitária se transformam sob ação das operações de simetria do grupo fator do cristal.

A representação Γ_{equiv} para o ZB é dada por:

	e	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_{equiv}	2	2	2	2	2

Decompondo Γ_{equiv} nas irreps do grupo T_d tem-se:

$$\Gamma_{\text{equiv}} = 2\Gamma_1 \quad (3.16)$$

Vou considerar aqui que os orbitais s , p e d participam da formação das bandas de energia. A simetria desses orbitais pode ser extraída da tabela (2.1). Calculando então o produto direto entre Γ_{equiv} e os orbitais considerados, utilizando a tabela (2.3), tem-se:

$$\Gamma_{\text{equiv}} \otimes \Gamma_s = 2\Gamma_1 \otimes \Gamma_1 = 2\Gamma_1 \quad (3.17)$$

$$\Gamma_{\text{equiv}} \otimes \Gamma_p = 2\Gamma_1 \otimes \Gamma_5 = 2\Gamma_5 \quad (3.18)$$

$$\Gamma_{\text{equiv}} \otimes \Gamma_d = 2\Gamma_1 \otimes (\Gamma_3 \oplus \Gamma_5) = 2\Gamma_3 \oplus 2\Gamma_5 \quad (3.19)$$

Ou seja, a simetria do grupo simples das bandas de energia considerando orbitais *spd* é $2\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_3 \oplus 4\Gamma_5$, resultando em 18 bandas de energia.

Com a inclusão do *spin*, esse número de bandas de energia é duplicado. Embora a simetria do grupo duplo não entre explicitamente no formalismo, é interessante analisá-la a fim de se obter algumas informações qualitativas à respeito da degenerescência dos níveis de energia. Calculando o produto direto das irreps (3.17), (3.18) e (3.19) com a irrep Γ_6 , que representa a simetria dos *spinors* $\uparrow$ e $\downarrow$ no ZB, tem-se:

$$2\Gamma_1 \otimes \Gamma_6 = 2\Gamma_6 \quad (3.20)$$

$$2\Gamma_5 \otimes \Gamma_6 = 2\Gamma_7 \oplus 2\Gamma_8 \quad (3.21)$$

$$(2\Gamma_3 \oplus 2\Gamma_5) \otimes \Gamma_6 = 2\Gamma_7 \oplus 4\Gamma_8 \quad (3.22)$$

ou seja, o ZB possui apenas bandas bidegeneradas e quadridegeneradas, resultando num total de 36 bandas de energia para os orbitais *spd* considerados.

Neste trabalho, as bandas de condução e valência serão tratadas separadamente, ou seja, não haverá interação explícita entre elas na representação matricial, de modo que essa interação aparece implicitamente nos parâmetros de massa efetiva. Sendo assim, a divisão das classes A e B podem ser observadas na figura (3.1). A classe A para a banda de condução é composta por apenas uma banda de energia, como mostrado em (3.1a). Para a banda de valência, a classe A é composta por três bandas de energia como mostrado em (3.1b). A figura (3.1c) representa

o caso em que as interações interbandas são tratadas explicitamente, ou seja, a classe A seria composta pela banda de condução e as três bandas de valência.

Figura 3.1 – Escolha dos estados das classes A e B para formulação da matriz $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$. Tratamento apenas da banda de condução (a). Tratamento apenas da banda de valência (b). Tratamento das bandas de condução e valência interagindo explicitamente (c). Utilizando os paradigmas (a) e (b), a interação entre as bandas de valência e de condução consideradas aparece nos parâmetros de massa efetiva.

Para o ZB, a banda de condução tem simetria Γ_1 e as três bandas de valência são tridegeneradas com simetria Γ_5 . Os estados de base das irreps Γ_1 e Γ_5 são, respectivamente:

$$\begin{aligned}\Gamma_1 &\sim x^2 + y^2 + z^2 \\ \Gamma_5 &\sim (x, y, z)\end{aligned}\tag{3.23}$$

Definidas as classes A e B para as bandas de condução e valência e suas respectivas simetrias, aplica-se os conceitos de teoria de grupos para os elementos de matriz (3.15). Exibir todos os cálculos neste trabalho torná-lo-ia mais extenso do que já é. No entanto, o apêndice A.1 exemplifica o cálculo dos elementos de matriz entre duas irreps distintas mediadas pelo vetor $\vec{p}$ e esse raciocínio pode ser aplicado aos demais elementos de matriz.

A base utilizada para os cálculos é justamente aquela composta pelos estados de base das irreps Γ_1 e Γ_5 , comumente chamados de $|S\rangle$, $|X\rangle$, $|Y\rangle$ e $|Z\rangle$. É importante ressaltar aqui que essa

nomenclatura não significa que as funções de Bloch dessas bandas de energia sejam orbitais hidrogenóides s ou p , apenas que a simetria do estado da banda de condução, por exemplo, denominado aqui de $|S\rangle$, seja semelhante à de um orbital hidrogenóide s devido ao seu caráter esférico.

Uma vez parametrizados os elementos de matriz, seguindo como referência (17, 56) na base $|S \uparrow\rangle, |X \uparrow\rangle, |Y \uparrow\rangle, |Z \uparrow\rangle, |S \downarrow\rangle, |X \downarrow\rangle, |Y \downarrow\rangle$ e $|Z \downarrow\rangle$, é comum descrever a matriz do ZB numa base em que o termo de *spin*-órbita se encontra na diagonal. Neste trabalho, chamarei essa base de $\{|b\rangle\}$ que é dada pela equação (3.24).

$$\begin{aligned}
 |b_1\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}|(X+iY)\uparrow\rangle \\
 |b_2\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{6}}|(X+iY)\downarrow\rangle + \frac{2}{\sqrt{6}}|Z\uparrow\rangle \\
 |b_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}|(X-iY)\uparrow\rangle + \frac{2}{\sqrt{6}}|Z\downarrow\rangle \\
 |b_4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|(X-iY)\downarrow\rangle \\
 |b_5\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|(X+iY)\downarrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|Z\uparrow\rangle \\
 |b_6\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|(X-iY)\uparrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}}|Z\downarrow\rangle \\
 |b_7\rangle &= i|S\uparrow\rangle \\
 |b_8\rangle &= i|S\downarrow\rangle
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

A representação matricial de $H(\vec{k})$ (3.3) para o ZB na base (3.24) é:

$$H(\vec{k}) = \begin{bmatrix} P+Q & -S & R & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}}S & \sqrt{2}R & 0 & 0 \\ -S^\dagger & P-Q & 0 & R & -\sqrt{2}Q & \sqrt{\frac{3}{2}}S & 0 & 0 \\ R^\dagger & 0 & P-Q & S & \sqrt{\frac{3}{2}}S^\dagger & \sqrt{2}Q & 0 & 0 \\ 0 & R^\dagger & S^\dagger & P+Q & -\sqrt{2}R^\dagger & -\frac{1}{\sqrt{2}}S^\dagger & 0 & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}S^\dagger & -\sqrt{2}Q^\dagger & \sqrt{\frac{3}{2}}S & -\sqrt{2}R^\dagger & P-\Delta & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2}R^\dagger & \sqrt{\frac{3}{2}}S^\dagger & \sqrt{2}Q^\dagger & -\frac{1}{\sqrt{2}}S & 0 & P-\Delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_k & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_k \end{bmatrix} \quad (3.25)$$

com os termos da matriz dados por

$$\begin{aligned} P &= \gamma_1 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \\ Q &= \gamma_2 (k_x^2 + k_y^2 - 2k_z^2) \\ R &= -\sqrt{3}\gamma_2 (k_x^2 - k_y^2) + i2\sqrt{3}\gamma_3 k_x k_y \\ S &= 2\sqrt{3}\gamma_3 k_+ k_z \\ C_k &= E_g + A (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \\ A &= \frac{1}{m_e^*} \end{aligned} \quad (3.26)$$

onde $\gamma_{1,2,3}$ são os parâmetros de ordem quadrática em $\vec{k}$ da banda de valência (parâmetros de Luttinger), Δ é o *splitting* de energia devido à interação *spin*-órbita, E_g é o *gap* de energia, m_e^* é massa efetiva da banda de condução e $k_+ = k_x + ik_y$. O zero de energia em $\vec{k} = \vec{0}$ é o máximo da banda de valência.

3.2.2 Matriz $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ - wurtzita

O mesmo procedimento aplicado ao ZB na seção anterior é realizado aqui para a estrutura WZ. A representação Γ_{equiv} para a WZ é dada por:

	e	$2\{C_6 \tau\}$	$2C_3$	$\{C_2 \tau\}$	$3\sigma_d$	$3\{\sigma_v \tau\}$
Γ_{equiv}	4	0	4	0	4	0

Decompondo Γ_{equiv} nas irreps do grupo C_{6v} , tem-se:

$$\Gamma_{\text{equiv}} = 2\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_3 \quad (3.27)$$

Considerando bandas de energia formadas por orbitais s , p e d , o produto direto entre Γ_{equiv} e as irreps dos orbitais considerados, tem-se:

$$\Gamma_{\text{equiv}} \otimes \Gamma_s = (2\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_3) \otimes \Gamma_1 = 2\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_3 \quad (3.28)$$

$$\Gamma_{\text{equiv}} \otimes \Gamma_p = (2\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_3) \otimes (\Gamma_1 \oplus \Gamma_5) = 2\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_3 \oplus 2\Gamma_5 \oplus 2\Gamma_6 \quad (3.29)$$

$$\Gamma_{\text{equiv}} \otimes \Gamma_d = (2\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_3) \otimes (\Gamma_1 \oplus \Gamma_5 \oplus \Gamma_6) = 2\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_3 \oplus 4\Gamma_5 \oplus 4\Gamma_6 \quad (3.30)$$

A simetria do grupo simples das bandas de energia considerando orbitais spd é então $6\Gamma_1 \oplus 6\Gamma_3 \oplus 6\Gamma_5 \oplus 6\Gamma_6$, resultando em 36 bandas de energia, o dobro da estrutura ZB visto que a WZ possui 4 átomos em sua célula primitiva unitária e não apenas 2 como o ZB.

Incluindo o *spin*, o produto direto entre as irreps (3.28), (3.29) e (3.30) pela irrep Γ_7 , que representa os *spinors* $\uparrow$ e $\downarrow$ na WZ, tem-se:

$$(2\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_3) \oplus \Gamma_7 = 2\Gamma_7 \oplus 2\Gamma_8 \quad (3.31)$$

$$(2\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_3 \oplus 2\Gamma_5 \oplus 2\Gamma_6) \oplus \Gamma_7 = 4\Gamma_7 \oplus 4\Gamma_8 \oplus 4\Gamma_9 \quad (3.32)$$

$$(2\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_3 \oplus 4\Gamma_5 \oplus 4\Gamma_6) \oplus \Gamma_7 = 6\Gamma_7 \oplus 6\Gamma_8 \oplus 8\Gamma_9 \quad (3.33)$$

ou seja, a WZ possui apenas bandas bidegeneradas, resultando em 72 bandas de energia para os orbitais *spd* considerados.

Diferentemente do ZB, as três bandas de valência da WZ pertencem a duas irreps distintas, Γ_1 e Γ_5 e a banda de condução tem simetria Γ_1 . Os estados de base são:

$$\begin{aligned}\Gamma_1 &\sim x^2 + y^2 + z^2 \text{ ou } z \\ \Gamma_5 &\sim (x, y)\end{aligned}\tag{3.34}$$

No apêndice A.2 exemplifico o cálculo de elementos de matriz para a WZ. Assim como no ZB, os elementos de matriz são parametrizados na base $|S \uparrow\rangle$, $|X \uparrow\rangle$, $|Y \uparrow\rangle$, $|Z \uparrow\rangle$, $|S \downarrow\rangle$, $|X \downarrow\rangle$, $|Y \downarrow\rangle$ e $|Z \downarrow\rangle$, seguindo como referência (53). A base comumente utilizada para descrever cristais de estrutura WZ, chamada aqui de base $\{|c\rangle\}$, é exibida em (3.35).

$$\begin{aligned}|c_1\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}|(X + iY) \uparrow\rangle \\ |c_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|(X - iY) \uparrow\rangle \\ |c_3\rangle &= |Z \uparrow\rangle \\ |c_4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|(X - iY) \downarrow\rangle \\ |c_5\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}|(X + iY) \downarrow\rangle \\ |c_6\rangle &= |Z \downarrow\rangle \\ |c_7\rangle &= i|S \uparrow\rangle \\ |c_8\rangle &= i|S \downarrow\rangle\end{aligned}\tag{3.35}$$

A representação matricial de $H(\vec{k})$ (3.3) para a WZ na base (3.35) é:

$$H(\vec{k}) = \begin{bmatrix} F & -K^* & -H^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -K & G & I & 0 & 0 & \Delta & 0 & 0 \\ -H & I^* & \lambda & 0 & \Delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & F & -K & I & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta & -K^* & G & -H^* & 0 & 0 \\ 0 & \Delta & 0 & I^* & -H & \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_k & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_k \end{bmatrix} \quad (3.36)$$

com os termos da matriz dados por

$$\begin{aligned} F &= \Delta_1 + \Delta_2 + \lambda + \theta \\ G &= \Delta_1 - \Delta_2 + \lambda + \theta \\ \lambda &= A_1 k_z^2 + A_2 (k_x^2 + k_y^2) \\ \theta &= A_3 k_z^2 + A_4 (k_x^2 + k_y^2) \\ K &= A_5 k_+^2 \\ H &= A_6 k_+ k_z - i A_7 k_+ \\ I &= A_6 k_+ k_z + i A_7 k_+ \\ \Delta &= \sqrt{2} \Delta_3 \\ C_k &= E_0 + E_g + e_1 k_z^2 + e_2 (k_x^2 + k_y^2) \\ e_1 &= \frac{1}{m_e^{\parallel}} \\ e_2 &= \frac{1}{m_e^{\perp}} \end{aligned} \quad (3.37)$$

onde $A_1, \dots, A_6$ são os parâmetros de ordem quadrática em $\vec{k}$ da banda de valência (parâmetros de Bir-Pikus), A_7 é a interação linear interbanda de valência, Δ_1 é o *splitting* de energia devido ao campo cristalino, $\Delta_{2,3}$ é o *splitting* de energia devido à interação *spin*-órbita, E_g é o *gap* de

energia, E_0 é a referência de energia em $\vec{k} = 0$, $m_e^{\parallel}$ e $m_e^{\perp}$ são as massas efetivas da banda de condução na direção paralela e perpendicular a k_z e $k_+ = k_x + ik_y$. Note que, diferentemente do ZB, existe um termo linear na banda de valência, A_7 . A origem desse termo vêm da interação entre as bandas $|X, Y\rangle$ com $|Z\rangle$, visto que elas pertencem a irreps diferentes.

4 *Strain*

Um cristal sujeito a forças mecânicas externas sofre alteração na posição de seus átomos, ou seja, existe uma deformação na rede cristalina. Os pontos da rede cristalina são deslocados para uma nova posição (57, 58).

Numa heteroestrutura, por exemplo, formada por dois materiais com parâmetros de rede diferentes é possível observar o efeito de *strain*. Suponhamos que o material da barreira seja predominante, de maneira que o material do poço tem seu parâmetro de rede modificado com o intuito de se igualar ao parâmetro de rede do material da barreira. Neste caso, o material do poço está sujeito ao efeito de *strain* que altera os perfis de potencial do sistema, consequentemente influenciando na estrutura de bandas (33, 56, 59, 60).

Neste capítulo, discutirei brevemente os efeitos de deformação em uma rede cristalina e apresentarei a formulação matricial do Hamiltoniano de *strain* (53, 56) para as estruturas ZB e WZ, explicitando o efeito da simetria da estrutura considerada.

4.1 *Strain* numa rede cristalina

O deslocamento relativo de um átomo da rede cristalina para uma nova posição sob efeito de *strain* pode ser descrito como:

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{u} \quad (4.1)$$

onde $\vec{r}'$ representa a nova posição do átomo da rede, $\vec{r}$ a posição antiga e $\vec{u}$ o deslocamento relativo num sistema cartesiano arbitrário.

O *strain*, ou deformação, num cristal define, em três dimensões, um tensor de 9 componentes cujos elementos são dados por (57):

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial r_j} \quad (i, j = x, y, z) \quad (4.2)$$

ou seja, é a variação do deslocamento relativo com respeito às coordenadas espaciais do sistema de coordenadas. Obviamente que esses elementos podem não ser constantes uma vez que o deslocamento relativo pode depender da posição no cristal. No entanto, neste trabalho considerarei apenas deformações uniformes, ou seja, *strain* homogêneo, de maneira que os elementos e_{ij} sejam constantes para qualquer ponto do cristal.

Os significados dos elementos e_{ij} são:

- e_{xx} , e_{yy} e e_{zz} são deformações paralelas aos eixos x , y e z , respectivamente.
- e_{ij} é uma rotação em torno do eixo $k (\neq i, j)$ em direção ao eixo i de um elemento de linha paralelo ao eixo j .

O tensor de *strain*, $[\epsilon_{ij}]$, é geralmente definido como a parte simétrica de $[e_{ij}]$:

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_{xx} & \frac{1}{2}(e_{xy} + e_{yx}) & \frac{1}{2}(e_{xz} + e_{zx}) \\ \frac{1}{2}(e_{xy} + e_{yx}) & e_{yy} & \frac{1}{2}(e_{yz} + e_{zy}) \\ \frac{1}{2}(e_{xz} + e_{zx}) & \frac{1}{2}(e_{yz} + e_{zy}) & e_{zz} \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

implicando em $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$.

Se o cristal sofre uma deformação uniforme significa que ele está sujeito a um *stress* homogêneo, ou seja, a força não depende da posição na superfície do cristal. Assim como o tensor de *strain*, as componentes de *stress* formam um tensor de segunda ordem:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

com $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, pois o *stress* é homogêneo.

Visualmente, os elementos da diagonal do tensor de *strain* e as componentes do tensor de *stress* estão representados na figura (4.1).

Figura 4.1 – (a) Elementos da diagonal do tensor de *strain*. Como o cubo azul é maior que o cubo preto, diz-se que o *strain* é distensivo. (b) Componentes do tensor de *stress*. Essas componentes indicam as direções das forças aplicadas no cristal.

Considerando que o *stress* aplicado possui um valor abaixo do limite elástico, o *strain* é reversível, ou seja, o cristal volta à sua forma original quando se retira o *stress*. Neste limite da teoria linear da elasticidade, o tensor de *stress* pode ser escrito em função do tensor de *strain* utilizando a lei de Hooke:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (4.5)$$

onde C_{ijkl} são as constantes de cisalhamento elásticas, formando um tensor de quarta ordem.

Embora existam 81 elementos C_{ijkl} , apenas 36 deles são independentes quando uma análise

física da equação (4.5) é realizada. Além disso, os tensores de *stress* e *strain* também tem seu número de elementos independentes reduzidos, renomeados da seguinte maneira:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{xy} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{xz} & \epsilon_{yz} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \epsilon_1 & \frac{1}{2}\epsilon_6 & \frac{1}{2}\epsilon_5 \\ \frac{1}{2}\epsilon_6 & \epsilon_2 & \frac{1}{2}\epsilon_4 \\ \frac{1}{2}\epsilon_5 & \frac{1}{2}\epsilon_4 & \epsilon_3 \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

Nessas condições, é possível reescrever a equação (4.5) matricialmente de forma simples:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

A simetria da estrutura cristalina reduz ainda mais o número de elementos C_{ij} independentes como será visto a seguir.

4.2 Hamiltoniano de *strain*

Mesmo sujeita a uma deformação uniforme, a rede cristalina continua apresentando periodicidade bem definida. Dessa maneira, o teorema de Bloch continua sendo válido de maneira que a periodicidade da função de Bloch é a célula unitária deformada.

Para tratar o problema, considera-se a equação (3.1) no sistema de coordenadas do cristal deformado. A posição dos pontos da rede do cristal deformado, (4.1), pode ser reescrita em termos do tensor de *strain*:

$$\vec{r}' = \left(1 + \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{xy} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{xz} & \epsilon_{yz} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \right) \cdot \vec{r} \quad (4.9)$$

O termo de *strain* do Hamiltoniano será tratado como perturbação utilizando também o método de Löwdin. Resumindo os cálculos, que podem ser encontrados no Apêndice C da referência (56), os termos do Hamiltoniano linear de *strain* são dados por:

$$H_{\epsilon}^{\alpha\alpha'} = \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial \epsilon_{ij}} \right)^{\alpha\alpha'} \epsilon_{ij} \quad (4.10)$$

Os termos $\left(\frac{\partial V}{\partial \epsilon_{ij}} \right)^{\alpha\alpha'}$ são os potenciais de deformação do material e podem ser identificados com os parâmetros de massa efetiva do Hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$. Além disso, os elementos do tensor de *strain*, por serem de segunda ordem, são identificados com os termos quadráticos em $\vec{k}$ (53, 56):

$$k_i k_j \rightarrow \epsilon_{ij} \quad (4.11)$$

de maneira que a matriz de H_{ϵ} será semelhante à matriz do termo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ para as duas estruturas cristalinas.

4.3 *Strain* - zincblend

Com o uso da teoria de grupos é possível encontrar quais são as constantes de cisalhamento elásticas independentes para a estrutura ZB, cuja simetria é T_d . Aplicando tal procedimento, cuja demonstração está descrita na seção 18.6 da referência (47), o número de constantes de cisalhamento elásticas independentes cai de 36 para 3 e a equação matricial (4.8) é reescrita como:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (4.12)$$

A matriz do Hamiltoniano de *strain* para o ZB, na base $\{|b\rangle\}$, baseada em (56) é:

$$H_\varepsilon = \begin{bmatrix} P_\varepsilon + Q_\varepsilon & -S_\varepsilon & R_\varepsilon & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}}S_\varepsilon & \sqrt{2}R_\varepsilon & 0 & 0 \\ -S_\varepsilon^* & P_\varepsilon - Q_\varepsilon & 0 & R_\varepsilon & -\sqrt{2}Q_\varepsilon & \sqrt{\frac{3}{2}}S_\varepsilon & 0 & 0 \\ R_\varepsilon^* & 0 & P_\varepsilon - Q_\varepsilon & S_\varepsilon & \sqrt{\frac{3}{2}}S_\varepsilon^* & \sqrt{2}Q_\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & R_\varepsilon^* & S_\varepsilon^* & P_\varepsilon + Q_\varepsilon & -\sqrt{2}R_\varepsilon^* & -\frac{1}{\sqrt{2}}S_\varepsilon^* & 0 & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}S_\varepsilon^* & -\sqrt{2}Q_\varepsilon & \sqrt{\frac{3}{2}}S_\varepsilon & -\sqrt{2}R_\varepsilon & P_\varepsilon & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2}R_\varepsilon^* & \sqrt{\frac{3}{2}}S_\varepsilon^* & \sqrt{2}Q_\varepsilon & -\frac{1}{\sqrt{2}}S_\varepsilon & 0 & P_\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_\varepsilon \end{bmatrix} \quad (4.13)$$

e seus termos dados por:

$$\begin{aligned} P_\varepsilon &= -a_v(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \\ Q_\varepsilon &= -\frac{b}{2}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} - 2\varepsilon_{zz}) \\ R_\varepsilon &= \frac{\sqrt{3}}{2}b(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) - id\varepsilon_{xy} \\ S_\varepsilon &= -d(\varepsilon_{xz} - i\varepsilon_{yz}) \\ C_\varepsilon &= a_c(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \end{aligned} \quad (4.14)$$

4.4 *Strain* - wurtzita

Utilizando a simetria da WZ, cujo grupo fator é isomórfico ao grupo pontual C_{6v} , o número de constantes de cisalhamento elásticas cai de 36 para 5 e a equação (4.8) é reescrita como:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (4.15)$$

Como a WZ é menos simétrica que o ZB o número de constantes de cisalhamento elásticas independentes é maior.

A matriz do Hamiltoniano de *strain* para o WZ, na base $\{|c\rangle\}$, baseado em (53) é:

$$H_{\varepsilon} = \begin{bmatrix} F_{\varepsilon} & -K_{\varepsilon}^* & -H_{\varepsilon}^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -K_{\varepsilon} & F_{\varepsilon} & H_{\varepsilon} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -H_{\varepsilon} & H_{\varepsilon}^* & \lambda_{\varepsilon} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & F_{\varepsilon} & -K_{\varepsilon} & H_{\varepsilon} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -K_{\varepsilon}^* & F_{\varepsilon} & -H_{\varepsilon}^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{\varepsilon}^* & -H_{\varepsilon} & \lambda_{\varepsilon} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{\varepsilon} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{\varepsilon} \end{bmatrix} \quad (4.16)$$

e seus termos dados por:

$$\begin{aligned}
F_{\varepsilon} &= (D_1 + D_3) \varepsilon_{zz} + (D_2 + D_4) (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \\
\lambda_{\varepsilon} &= D_1 \varepsilon_{zz} + D_2 (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \\
K_{\varepsilon} &= D_5 (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy} + 2i\varepsilon_{xy}) \\
H_{\varepsilon} &= D_6 (\varepsilon_{xz} + i\varepsilon_{yz}) \\
C_{\varepsilon} &= A_{c1} \varepsilon_{zz} + A_{c2} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})
\end{aligned} \tag{4.17}$$

5 Heteroestruturas e super-redes semicondutoras

Uma heteroestrutura é composta por distintas regiões de materiais semicondutores. A diferença do *gap* de energia na interface entre esses materiais cria um perfil de potencial confinante para os portadores, gerando propriedades físicas distintas das encontradas nos materiais *bulk* individuais. Por exemplo, variando a região de confinamento é possível ajustar o valor do *gap* de energia do sistema e consequentemente obter um espectro de luminescência na frequência desejada (61).

As super-redes semicondutoras, propostas teoricamente por L. Esaki e R. Tsu durante a década de 70 (62), podem ser definidas como a composição de diversas heteroestruturas dispostas periodicamente ao longo da direção de crescimento. Essa periodicidade dá origem a diversas minibandas na estrutura eletrônica da super-rede, gerando novos estados de ocupação aos portadores e aumentando a mobilidade dos mesmos ao longo da estrutura.

O presente capítulo trata dos aspectos teóricos envolvidos no cálculo de sistemas formados por heteroestruturas e super-redes semicondutoras. Discutirei as ferramentas matemáticas utilizadas neste trabalho, como a aproximação da função envelope e a expansão em ondas planas, e também a forma dos potenciais presentes nos sistemas estudados, considerando as 8 bandas do formalismo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ descrito no capítulo 3.

5.1 Aproximação da função envelope

Para aplicar a aproximação da função envelope (61, 63) em heteroestruturas e super-redes, analisarei primeiramente uma heterojunção ao longo do eixo z composta por dois materiais distintos A e B, como ilustrado na figura (5.1). Vou considerar que os materiais em cada lado

da interface ($z = 0$) possuam parâmetros de rede suficientemente próximos para que efeitos de *strain* sejam desconsiderados no momento e para que os vetores da rede direta e recíproca sejam praticamente os mesmos. O perfil de potencial da heterojunção é descrito matematicamente pela função abrupta $E_H(z)$, assumindo um crescimento bidimensional perfeito. Embora essa condição nem sempre seja obtida na prática, ela é válida numa primeira aproximação, visto que os estados eletrônicos de interesse não são influenciados pelas interfaces.

Figura 5.1 – Heterojunção composta por dois materiais distintos A e B variando ao longo da coordenada z . A interface entre os dois materiais está localizada em $z = 0$. O perfil de potencial gerado pela heterojunção é descrito matematicamente pela função abrupta $E_H(z)$.

Em cada camada da heterojunção a função de onda é expandida nas funções de Bloch do ponto da rede recíproca que se deseja analisar (no caso, o ponto Γ):

$$\psi(\vec{r}) = \sum_l f_l^{(A,B)}(\vec{r}) u_{l,\Gamma}^{(A,B)}(\vec{r}) \quad (5.1)$$

A soma em l representa um número finito de bandas de energia dos cristais *bulk* que deseja-se calcular na heteroestrutura. Assim como no *bulk*, quanto maior o número de bandas de energia considerados mais distante do ponto de expansão obter-se-á resultados confiáveis.

Diferentemente das referências (61, 63) que consideram funções de Bloch idênticas em cada lado da interface, considerarei aqui funções de Bloch diferentes. Isso implicará na variação ao longo de z dos termos da matriz $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ e de *strain*, o que parece ser razoável dado que os materiais podem não possuir características e propriedades tão semelhantes na maioria dos sistemas de interesse. Embora as funções de Bloch não sejam exatamente iguais, é de se esperar na interface

que estas sejam contínuas. A continuidade também deve ser imposta sobre as funções envelope $f_l^{(A,B)}(\vec{r})$ na interface:

$$f_l^A(x, y, 0) = f_l^B(x, y, 0) \quad (5.2)$$

Dessa maneira pode-se suprimir o superíndice (A, B) das funções $f_l(\vec{r})$:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_l f_l(\vec{r}) u_{l,\Gamma}^{(A,B)}(\vec{r}) \quad (5.3)$$

É de se esperar que as funções envelope $f_l(\vec{r})$ variem lentamente em comparação com as funções de Bloch. Para verificar este fato e também que essa nova base, (5.3), para a heterojunção é ortogonal, é necessário calcular a integral:

$$\begin{aligned} I &= \int_{\Omega} d^3r u_m^{(A,B)*}(\vec{r}) f_m^*(\vec{r}) f_n(\vec{r}) u_n^{(A,B)}(\vec{r}) \\ &= \int_{\Omega} d^3r \left[u_m^{(A,B)*}(\vec{r}) u_n^{(A,B)}(\vec{r}) \right] [f_m^*(\vec{r}) f_n(\vec{r})] \end{aligned} \quad (5.4)$$

onde Ω representa o volume de toda a heterojunção.

As funções de Bloch e as funções envelope podem ser agrupadas na integral (5.4). É conveniente então definir as funções:

$$\alpha(\vec{r}) = u_m^{(A,B)*}(\vec{r}) u_n^{(A,B)}(\vec{r}) \quad (5.5)$$

e

$$\beta(\vec{r}) = f_m^*(\vec{r}) f_n(\vec{r}) \quad (5.6)$$

A função (5.5) tem a mesma periodicidade da rede de Bravais das funções de Bloch, ou seja,

$$\alpha(\vec{r} + \vec{R}) = \alpha(\vec{r}) \quad (5.7)$$

com $\vec{R} = p_1 \vec{a}_1 + p_2 \vec{a}_2 + p_3 \vec{a}_3$.

Tal periodicidade permite a expansão da função em coeficientes de Fourier:

$$\alpha(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} \alpha(\vec{K}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) \quad (5.8)$$

com

$$\alpha(\vec{K}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \alpha(\vec{r}) \exp(-i\vec{K} \cdot \vec{r}) \quad (5.9)$$

e os vetores $\vec{K}$ pertencendo à rede recíproca, $\vec{K} = q_1 \vec{b}_1 + q_2 \vec{b}_2 + q_3 \vec{b}_3$.

Retomando a integral (5.4) com a função (5.5) expandida em seus coeficientes de Fourier, tem-se:

$$\begin{aligned} I &= \int d^3r \alpha(\vec{r}) \beta(\vec{r}) \\ &= \sum_{\vec{K}} \alpha(\vec{K}) \int_{\Omega} d^3r \beta(\vec{r}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) \end{aligned} \quad (5.10)$$

Pode-se decompor a integral no volume Ω numa soma de integrais sobre os volumes, Ω_i , de células unitárias centradas em $\vec{R}_i$. Assim:

$$I = \sum_{\vec{K}} \alpha(\vec{K}) \sum_{\vec{R}_i} \int_{\Omega_i} d^3\rho \beta(\vec{\rho} + \vec{R}_i) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{\rho} + \vec{R}_i) \quad (5.11)$$

com

$$\sum_{\vec{R}_i} \int_{\Omega_i} d^3\rho = \int_{\Omega} d^3r \quad (5.12)$$

onde $\vec{r}$ percorre todo o volume da heterojunção e $\vec{\rho}$ percorre todo o volume da célula unitária.

Aplicando uma expansão em Taylor para a função $\beta(\vec{\rho} + \vec{R}_i)$ em torno do ponto $\vec{R}_i$ até a primeira ordem em $\vec{\rho}$, tem-se:

$$\beta(\vec{\rho} + \vec{R}_i) \approx \beta(\vec{R}_i) + \vec{\rho} \cdot \left[\vec{\nabla} \beta(\vec{\rho}) \right]_{\vec{R}_i} + \mathcal{O}(\rho^2) \quad (5.13)$$

Substituindo essa expansão em (5.11) e lembrando que

$$\exp(i\vec{K} \cdot \vec{\rho}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R}_i) = \exp(i\vec{K} \cdot \vec{\rho}) \quad (5.14)$$

tem-se:

$$\begin{aligned} I &= \sum_{\vec{K}} \alpha(\vec{K}) \sum_{\vec{R}_i} \int_{\Omega_i} d^3 \rho \left\{ \beta(\vec{R}_i) + \vec{\rho} \cdot \left[\vec{\nabla} \beta(\vec{\rho}) \right]_{\vec{R}_i} \right\} \exp(i\vec{K} \cdot \vec{\rho}) \\ &= \sum_{\vec{K}} \alpha(\vec{K}) \sum_{\vec{R}_i} \left\{ \beta(\vec{R}_i) \int_{\Omega_i} d^3 \rho \exp(i\vec{K} \cdot \vec{\rho}) + \left[\vec{\nabla} \beta(\vec{\rho}) \right]_{\vec{R}_i} \cdot \int_{\Omega_i} d^3 \rho \vec{\rho} \exp(i\vec{K} \cdot \vec{\rho}) \right\} \end{aligned} \quad (5.15)$$

Mantendo apenas a primeira integral em (5.15),

$$I = \sum_{\vec{K}} \alpha(\vec{K}) \sum_{\vec{R}_i} \beta(\vec{R}_i) \int_{\Omega_i} d^3 \rho \exp(i\vec{K} \cdot \vec{\rho}) \quad (5.16)$$

nota-se que ela será diferente de zero apenas para $\vec{K} = 0$.

Comparando as expressões (5.16) com (5.10) para a integral I , pode-se escrever:

$$\int_{\Omega} d^3 r \beta(\vec{r}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) = \sum_{\vec{R}_i} \beta(\vec{R}_i) \int_{\Omega_i} d^3 \rho \exp(i\vec{K} \cdot \vec{\rho}) \quad (5.17)$$

Para $\vec{K} = 0$ então:

$$I = \alpha(0) \int_{\Omega} d^3r \beta(\vec{r}) \quad (5.18)$$

Substituindo o coeficiente $\alpha(0)$, a integral (5.4) é então dada por:

$$I = \left[\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \alpha(\vec{r}) \right] \left[\int_{\Omega} d^3r \beta(\vec{r}) \right] \quad (5.19)$$

Pela equação (5.19) fica evidente a ortogonalidade da nova base, uma vez que

$$\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r u_m^{(A,B)*}(\vec{r}) u_n^{(A,B)}(\vec{r}) = \delta_{m,n} \quad (5.20)$$

e as funções envelope satisfazem as condições de função de onda para sistemas quânticos. A normalização das funções envelope no entanto é arbitrária, podendo ser tanto no espaço direto quanto no espaço recíproco. Entretanto, como o interesse é apenas a condição de ortogonalidade, expressá-la-ei da seguinte maneira para as funções envelope:

$$\int_{\Omega} d^3r f_m^*(\vec{r}) f_n(\vec{r}) \propto \delta_{m,n} \quad (5.21)$$

Para estimar o erro cometido na consideração apenas da primeira integral da expressão (5.15) deve-se notar que os coeficientes da expansão (5.9) também podem ser expressos apenas em função de uma célula unitária:

$$\alpha(\vec{K}) = \frac{1}{\Omega_i} \int_{\Omega_i} d^3\rho \alpha(\vec{\rho}) \exp(-i\vec{K} \cdot \vec{\rho}) \quad (5.22)$$

com

$$\alpha(\vec{\rho}) = \sum_{\vec{K}} \alpha(\vec{K}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{\rho}) \quad (5.23)$$

Assim, o erro de (5.15) é:

$$\begin{aligned}
\Delta &= \sum_{\vec{K}} \alpha(\vec{K}) \sum_{\vec{R}_i} \left[\vec{\nabla} \beta(\vec{\rho}) \right]_{\vec{R}_i} \cdot \int_{\Omega_i} d^3 \rho \vec{\rho} \exp(i\vec{K} \cdot \vec{\rho}) \\
&= \sum_{\vec{R}_i} \left[\vec{\nabla} \beta(\vec{\rho}) \right]_{\vec{R}_i} \cdot \int_{\Omega_i} d^3 \rho \vec{\rho} \sum_{\vec{K}} \alpha(\vec{K}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{\rho}) \\
&= \sum_{\vec{R}_i} \left[\vec{\nabla} \beta(\vec{\rho}) \right]_{\vec{R}_i} \cdot \int_{\Omega_i} d^3 \rho \vec{\rho} \alpha(\vec{\rho}) \\
&= \left\{ \sum_{\vec{R}_i} \left[\vec{\nabla} \beta(\vec{\rho}) \right]_{\vec{R}_i} \Omega_i \right\} \cdot \left[\frac{1}{\Omega_i} \int_{\Omega_i} d^3 \rho \vec{\rho} \alpha(\vec{\rho}) \right] \\
&= \left\{ \int_{\Omega} d^3 r \left[\vec{\nabla} \beta(\vec{r}) \right] \right\} \cdot \left[\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r \alpha(\vec{r}) \vec{r} \right] \\
&= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r \alpha(\vec{r}) \vec{r} \cdot \int_{\Omega} d^3 r \left[\vec{\nabla} \beta(\vec{r}) \right]
\end{aligned} \tag{5.24}$$

onde a suposição de funções que variam lentamente aparece explicitamente na segunda integral. Quanto mais lentamente a função β variar, menor será o erro cometido.

Além da ortogonalidade da nova base, deseja-se também calcular elementos de matriz para os potenciais dependentes da direção de crescimento. Suponha que a integral I da equação (5.4) seja da forma:

$$\begin{aligned}
I &= \int_{\Omega} d^3 r u_m^{(A,B)*}(\vec{r}) f_m^*(\vec{r}) \Phi(\vec{r}) f_n(\vec{r}) u_n^{(A,B)}(\vec{r}) \\
&= \int_{\Omega} d^3 r \left[u_m^{(A,B)*}(\vec{r}) u_n^{(A,B)}(\vec{r}) \right] [f_m^*(\vec{r}) \Phi(\vec{r}) f_n(\vec{r})]
\end{aligned} \tag{5.25}$$

onde $\Phi(\vec{r})$ representa um potencial presente no sistema, como o perfil da heterojunção na figura (5.1).

É possível redefinir a função β em (5.26) para

$$\beta(\vec{r}) = f_m^*(\vec{r}) \Phi(\vec{r}) f_n(\vec{r}) \tag{5.26}$$

de maneira que a equação (5.19) continua válida. O mesmo resultado também é válido caso a função α em (5.5) fosse redefinida. Note que o interessante aqui é agrupar funções com a simetria do cristal na função α e potenciais do sistema total em β .

Para exemplificar a construção do Hamiltoniano com a aproximação da função envelope, vou considerar apenas o termo cinético, o potencial periódico do cristal e o potencial da heterojunção, sem *spin* uma vez que a formulação para o termo de *spin*-órbita é semelhante. Além disso, por conveniência e simplicidade, vou adotar a notação de Dirac, de modo que o Hamiltoniano considerado seja dado por

$$H = \frac{P^2}{2m_0} + V(\vec{R}) + E_H(Z) \quad (5.27)$$

e a equação (5.3) possa ser escrita como

$$|\psi\rangle = \sum_l F_l(\vec{R}) |l, \Gamma\rangle \quad (5.28)$$

relembrando que o subíndice l percorre as bandas de energia do cristal *bulk* que se deseja calcular.

Antes de aplicar o Hamiltoniano (5.27) em (5.28) é conveniente expressar na notação de Dirac a relação de ortogonalidade, o elemento de matriz mediado por uma função com a periodicidade da rede de Bravais, $\Phi_P(\vec{r})$, e o elemento de matriz mediado por uma função que varia lentamente, $\Phi_L(\vec{r})$. Respectivamente, tem-se:

$$\langle m, \Gamma | F_m^\dagger(\vec{R}) F_l(\vec{R}) | l, \Gamma \rangle = \langle m, \Gamma | l, \Gamma \rangle \langle F_m^\dagger(\vec{R}) | F_l(\vec{R}) \rangle \propto \delta_{m,l} \quad (5.29)$$

$$\langle m, \Gamma | F_m^\dagger(\vec{R}) \Phi_P(\vec{R}) F_l(\vec{R}) | l, \Gamma \rangle = \langle m, \Gamma | \Phi_P(\vec{R}) | l, \Gamma \rangle \langle F_m^\dagger(\vec{R}) | F_l(\vec{R}) \rangle \quad (5.30)$$

$$\langle m, \Gamma | F_m^\dagger(\vec{R}) \Phi_L(\vec{R}) F_l(\vec{R}) | l, \Gamma \rangle = \langle m, \Gamma | l, \Gamma \rangle \langle F_m^\dagger(\vec{R}) | \Phi_L(\vec{R}) | F_l(\vec{R}) \rangle \quad (5.31)$$

Aplicando o Hamiltoniano (5.27) na base (5.28), tem-se:

$$\begin{aligned} H \sum_l F_l(\vec{R}) | l, \Gamma \rangle &= \sum_l \left\{ F_l(\vec{R}) \left[\frac{P^2}{2m_0} | l, \Gamma \rangle \right] + \left[\frac{P^2}{2m_0} F_l(\vec{R}) \right] | l, \Gamma \rangle + \left[\vec{P} F_l(\vec{R}) \right] \cdot \left[\frac{\vec{P}}{m_0} | l, \Gamma \rangle \right] \right. \\ &\quad \left. + V(\vec{R}) F_l(\vec{R}) | l, \Gamma \rangle + E_H(Z) F_l(\vec{R}) | l, \Gamma \rangle \right\} \end{aligned} \quad (5.32)$$

Multiplicando (5.32) pela esquerda por um vetor de base $\langle m, \Gamma | F_m^\dagger(\vec{R})$, obtém-se:

$$\begin{aligned} \langle m, \Gamma | F_m^\dagger(\vec{R}) \left[H \sum_l F_l(\vec{R}) | l, \Gamma \rangle \right] &= \sum_l \left\{ \langle m, \Gamma | F_m^\dagger(\vec{R}) F_l(\vec{R}) \left[\frac{P^2}{2m_0} | l, \Gamma \rangle \right] \right. \\ &\quad + \langle m, \Gamma | F_m^\dagger(\vec{R}) \left[\frac{P^2}{2m_0} F_l(\vec{R}) \right] | l, \Gamma \rangle \\ &\quad + \langle m, \Gamma | F_m^\dagger(\vec{R}) \left[\vec{P} F_l(\vec{R}) \right] \cdot \left[\frac{\vec{P}}{m_0} | l, \Gamma \rangle \right] \\ &\quad + \langle m, \Gamma | F_m^\dagger(\vec{R}) V(\vec{R}) F_l(\vec{R}) | l, \Gamma \rangle \\ &\quad \left. + \langle m, \Gamma | F_m^\dagger(\vec{R}) E_H(Z) F_l(\vec{R}) | l, \Gamma \rangle \right\} \end{aligned} \quad (5.33)$$

Utilizando as relações (5.30) e (5.31), a equação (5.33) torna-se:

$$\begin{aligned} \langle m, \Gamma | F_m^\dagger(\vec{R}) \left[H \sum_l F_l(\vec{R}) | l, \Gamma \rangle \right] &= \sum_l \left\{ \langle F_m^\dagger(\vec{R}) | F_l(\vec{R}) \rangle \langle m, \Gamma | \frac{P^2}{2m_0} | l, \Gamma \rangle \right. \\ &\quad + \langle F_m^\dagger(\vec{R}) | \frac{P^2}{2m_0} | F_l(\vec{R}) \rangle \langle m, \Gamma | l, \Gamma \rangle \\ &\quad + \langle F_m^\dagger(\vec{R}) | \vec{P} | F_l(\vec{R}) \rangle \cdot \langle m, \Gamma | \frac{\vec{P}}{m_0} | l, \Gamma \rangle \\ &\quad + \langle F_m^\dagger(\vec{R}) | F_l(\vec{R}) \rangle \langle m, \Gamma | V(\vec{R}) | l, \Gamma \rangle \\ &\quad \left. + \langle F_m^\dagger(\vec{R}) | E_H(Z) | F_l(\vec{R}) \rangle \langle m, \Gamma | l, \Gamma \rangle \right\} \end{aligned} \quad (5.34)$$

$$\begin{aligned}
\langle m, \Gamma | F_m^\dagger(\vec{R}) \left[H \sum_l F_l(\vec{R}) | l, \Gamma \rangle \right] &= \sum_l \left\{ \langle F_m^\dagger(\vec{R}) | F_l(\vec{R}) \rangle \left\langle m, \Gamma \left| \frac{P^2}{2m_0} + V(\vec{R}) \right| l, \Gamma \right\rangle \right. \\
&\quad + \left\langle F_m^\dagger(\vec{R}) \left| \frac{P^2}{2m_0} + E_H(Z) \right| F_l(\vec{R}) \right\rangle \langle m, \Gamma | l, \Gamma \rangle \\
&\quad \left. + \langle F_m^\dagger(\vec{R}) | \vec{P} | F_l(\vec{R}) \rangle \cdot \left\langle m, \Gamma \left| \frac{\vec{P}}{m_0} \right| l, \Gamma \right\rangle \right\} \quad (5.35)
\end{aligned}$$

Utilizando a relação $\left[\frac{P^2}{2m_0} + V(\vec{R}) \right] | l, \Gamma \rangle = \varepsilon_l(z) | l, \Gamma \rangle$, a equação (5.35) é simplificada para:

$$\begin{aligned}
\langle m, \Gamma | F_m^\dagger(\vec{R}) \left[H \sum_l F_l(\vec{R}) | l, \Gamma \rangle \right] &= \left\langle F_m^\dagger(\vec{R}) \left| \sum_l \left\{ \delta_{m,l} \left[\varepsilon_l(Z) + \frac{P^2}{2m_0} + E_H(Z) \right] \right. \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{1}{\hbar} \vec{P}^{(m,l)}(Z) \cdot \vec{P} \right| F_l(\vec{R}) \right\rangle \right\} \quad (5.36)
\end{aligned}$$

com $\vec{P}^{(m,l)}(Z) = \frac{\hbar}{m_0} \langle m, \Gamma | \vec{P} | l, \Gamma \rangle$. A dependência em z desse elemento de matriz vem da consideração de que as funções de Bloch são diferentes em cada lado da interface da heterojunção. Tal dependência também ocorre para os elementos de matriz do termo de *spin*-órbita.

Assim como no formalismo do método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ para cristais *bulk*, o termo $\vec{P}^{(m,l)}(Z) \cdot \vec{P}$ pode ser considerado uma perturbação de segunda ordem pelo método de Löwdin para a nova base da função envelope. Com essa consideração, os termos de segunda ordem também seriam dependentes de z .

É importante ressaltar que a equação (5.36) não vale apenas para a heterojunção da figura (5.1) mas sim para qualquer sistema (heteroestrutura ou super-rede) com direção de crescimento em z . Caso a variação dependesse de $\vec{r}$, obter-se-ia o termo $\vec{P}^{(m,l)}(\vec{R})$ em (5.36). Esse seria o caso mais geral da formulação para pontos e fios quânticos. Neste trabalho, no entanto, restringir-me-ei apenas aos casos cujos potenciais variam na direção z .

Lembrando que

$$H \sum_l F_l(\vec{R}) |l, \Gamma\rangle = \varepsilon \sum_l F_l(\vec{R}) |l, \Gamma\rangle \quad (5.37)$$

a equação (5.36) pode ser expressa como um conjunto de m equações diferenciais acopladas para as funções $|F_l(\vec{R})\rangle$, dada por:

$$\sum_l \left\{ \delta_{m,l} \left[\frac{P^2}{2m_0} + E_H(Z) + \varepsilon_l(Z) - \varepsilon \right] + \frac{1}{\hbar} \vec{P}^{(m,l)}(Z) \cdot \vec{P} \right\} |F_l(\vec{R})\rangle = 0 \quad (5.38)$$

ou também:

$$\left[\frac{P^2}{2m_0} + \vec{P}^{(m,m)}(Z) \cdot \vec{P} + E_H(Z) + \varepsilon_m(Z) - \varepsilon \right] |F_m(\vec{R})\rangle + \sum_{l \neq m} \left[\frac{1}{\hbar} \vec{P}^{(m,l)}(Z) \cdot \vec{P} \right] |F_l(\vec{R})\rangle = 0 \quad (5.39)$$

Em trabalhos que tratam o problema de heteroestruturas no espaço direto as funções envelopes, $f_l(\vec{r})$, são consideradas como:

$$f_l(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}_\perp \cdot \vec{r}_\perp) g_l(z) \quad (5.40)$$

a menos de uma constante de normalização, com $\vec{k}_\perp = k_x \hat{x} + k_y \hat{y}$ e $\vec{r}_\perp = x \hat{x} + y \hat{y}$, refletindo a invariância translacional perpendicular à direção de crescimento.

Neste trabalho tratarei os potenciais e funções envelope no espaço recíproco considerando o formalismo da expansão em ondas planas, descrito na seção seguinte.

5.2 Expansão em ondas planas

Na expansão em ondas planas para o espaço recíproco de um sistema confinado em uma dimensão na direção z , considerarei as funções envelopes, $f_l(\vec{r})$, como:

$$f_l(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \sum_K \exp(iKz) g_{l,K}(\vec{k}) \quad (5.41)$$

Aqui, é introduzido o conceito de super-célula unitária, que simboliza toda a heterojunção, ou seja, a periodicidade para expansão em coeficientes de Fourier é agora sob todo o sistema, implicando em condições periódicas de contorno. Desse modo, a extensão da FBZ ao longo de k_z será muito menor que a extensão da FBZ do cristal *bulk*. Diferentemente do espaço direto, a consideração de k_z na formulação do espaço recíproco permite checar a variação da energia ao longo da direção de crescimento possibilitando a identificação de estados ligados e não ligados.

Um potencial, ou parâmetro do Hamiltoniano, que também varie ao longo da direção de crescimento também será expandido em coeficientes de Fourier:

$$U(z) = \sum_{K'} \exp(iK'z) U_{K'} \quad (5.42)$$

Retomando a expressão (5.39) no espaço direto e introduzindo as expansões dos potenciais e funções envelope em coeficientes de Fourier, tem-se:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{p^2}{2m_0} + \frac{1}{\hbar} \sum_{K'} \exp(iK'z) \vec{p}_{K'}^{(m,m)} \cdot \vec{p} + \sum_{K'} \exp(iK'z) E_{H,K'} \right. \\ & \left. + \sum_{K'} \exp(iK'z) \epsilon_{m,K'} - \epsilon \right] \left[\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \sum_K \exp(iKz) g_{m,K}(\vec{k}) \right] \\ & + \sum_{l \neq m} \left[\frac{1}{\hbar} \sum_{K'} \exp(iK'z) \vec{p}_{K'}^{(m,l)} \cdot \vec{p} \right] \left[\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \sum_K \exp(iKz) g_{l,K}(\vec{k}) \right] = 0 \end{aligned} \quad (5.43)$$

Os operadores $\vec{p}$, p^2 e uma função $U(z)$ atuando na função envelope expandida resultam em, respectivamente:

$$\begin{aligned} \vec{p} f_l(\vec{r}) &= \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \left[\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \sum_K \exp(iKz) g_{l,K}(\vec{k}) \right] \\ &= \hbar \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \sum_K \left(\vec{k} + K\hat{z} \right) \exp(iKz) g_{l,K}(\vec{k}) \end{aligned} \quad (5.44)$$

$$\begin{aligned}
p^2 f_l(\vec{r}) &= -\hbar^2 \nabla^2 \left[\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \sum_K \exp(iKz) g_{l,K}(\vec{k}) \right] \\
&= \hbar^2 \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \sum_K \left[k_x^2 + k_y^2 + (k_z + K)^2 \right] \exp(iKz) g_{l,K}(\vec{k})
\end{aligned} \tag{5.45}$$

$$\begin{aligned}
U(z) f_l(\vec{r}) &= \left[\sum_{K'} \exp(iK'z) U_{K'} \right] \left[\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \sum_K \exp(iKz) g_{l,K}(\vec{k}) \right] \\
&= \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \sum_{K,K'} \exp[i(K + K')z] U_{K'} g_{l,K}(\vec{k})
\end{aligned} \tag{5.46}$$

Substituindo as relações (5.44), (5.45) e (5.46) na expressão (5.43), nota-se que o termo $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ sai da somatória, resultando em:

$$\begin{aligned}
&\left\{ \frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_K \left[k_x^2 + k_y^2 + (k_z + K)^2 \right] \exp(iKz) g_{m,K}(\vec{k}) \right. \\
&+ \left[\sum_{K'} \exp(iK'z) \vec{p}_{K'}^{(m,m)} \right] \cdot \left[\sum_K (\vec{k} + K\hat{z}) \exp(iKz) g_{m,K}(\vec{k}) \right] \\
&+ \sum_{K,K'} \exp[i(K + K')z] E_{H,K'} g_{m,K}(\vec{k}) \\
&+ \sum_{K,K'} \exp[i(K + K')z] \varepsilon_{m,K'} g_{m,K}(\vec{k}) - \varepsilon \sum_K \exp(iKz) g_{m,K}(\vec{k}) \left. \right\} \\
&+ \sum_{l \neq m} \left[\sum_{K'} \exp(iK'z) \vec{p}_{K'}^{(m,l)} \right] \cdot \left[\sum_K (\vec{k} + K\hat{z}) \exp(iKz) g_{l,K}(\vec{k}) \right] = 0
\end{aligned} \tag{5.47}$$

Rearranjando as somatórias:

$$\begin{aligned}
&\frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_K \left[k_x^2 + k_y^2 + (k_z + K)^2 \right] \exp(iKz) g_{m,K}(\vec{k}) \\
&+ \sum_{K,K'} \exp[i(K + K')z] (\vec{k} + K\hat{z}) \cdot \vec{p}_{K'}^{(m,m)} g_{m,K}(\vec{k}) + \sum_{K,K'} \exp[i(K + K')z] E_{H,K'} g_{m,K}(\vec{k}) \\
&+ \sum_{K,K'} \exp[i(K + K')z] \varepsilon_{m,K'} g_{m,K}(\vec{k}) - \varepsilon \sum_K \exp(iKz) g_{m,K}(\vec{k}) \\
&+ \sum_{l \neq m} \sum_{K,K'} \exp[i(K + K')z] (\vec{k} + K\hat{z}) \cdot \vec{p}_{K'}^{(m,l)} g_{l,K}(\vec{k}) = 0
\end{aligned} \tag{5.48}$$

Chamando $G = K + K' \Rightarrow K' = G - K$:

$$\begin{aligned} & \frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_K \left[k_x^2 + k_y^2 + (k_z + K)^2 \right] \exp(iKz) g_{m,K}(\vec{k}) + \sum_{K,G} \exp(iGz) \left(\vec{k} + K\hat{z} \right) \cdot \vec{p}_{G-K}^{(m,m)} g_{m,K}(\vec{k}) \\ & + \sum_{K,G} \exp(iGz) E_{H,G-K} g_{m,K}(\vec{k}) + \sum_{K,G} \exp(iGz) \varepsilon_{m,G-K} g_{m,K}(\vec{k}) - \varepsilon \sum_K \exp(iKz) g_{m,K}(\vec{k}) \\ & + \sum_{l \neq m} \sum_{K,G} \exp(iGz) \left(\vec{k} + K\hat{z} \right) \cdot \vec{p}_{G-K}^{(m,l)} g_{l,K}(\vec{k}) = 0 \end{aligned} \quad (5.49)$$

Trocando K por G e G por K nas somatórias $\sum_{K,G}$:

$$\begin{aligned} & \frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_K \left[k_x^2 + k_y^2 + (k_z + K)^2 \right] \exp(iKz) g_{m,K}(\vec{k}) + \sum_{K,G} \exp(iKz) \left(\vec{k} + G\hat{z} \right) \cdot \vec{p}_{K-G}^{(m,m)} g_{m,G}(\vec{k}) \\ & + \sum_{K,G} \exp(iKz) E_{H,K-G} g_{m,G}(\vec{k}) + \sum_{K,G} \exp(iKz) \varepsilon_{m,K-G} g_{m,G}(\vec{k}) - \varepsilon \sum_K \exp(iKz) g_{m,K}(\vec{k}) \\ & + \sum_{l \neq m} \sum_{K,G} \exp(iKz) \left(\vec{k} + G\hat{z} \right) \cdot \vec{p}_{K-G}^{(m,l)} g_{l,G}(\vec{k}) = 0 \end{aligned} \quad (5.50)$$

A somatória $\sum_K$ e as exponenciais $\exp(iKz)$ podem ser colocadas em evidência, resultando em:

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[k_x^2 + k_y^2 + (k_z + K)^2 \right] - \varepsilon \right\} g_{m,K}(\vec{k}) + \sum_G \left(\vec{k} + G\hat{z} \right) \cdot \vec{p}_{K-G}^{(m,m)} g_{m,G}(\vec{k}) \\ & + \sum_G E_{H,K-G} g_{m,G}(\vec{k}) + \sum_G \varepsilon_{m,K-G} g_{m,G}(\vec{k}) + \sum_{l \neq m} \sum_G \left(\vec{k} + G\hat{z} \right) \cdot \vec{p}_{K-G}^{(m,l)} g_{l,G}(\vec{k}) = 0 \end{aligned} \quad (5.51)$$

Substituindo o índice G por K' , tem-se então a equação diferencial das funções envelopes expressa no espaço recíproco no formalismo da expansão em ondas planas:

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[k_x^2 + k_y^2 + (k_z + K)^2 \right] - \varepsilon \right\} g_{m,K}(\vec{k}) + \sum_{K'} \left(\vec{k} + K'\hat{z} \right) \cdot \vec{p}_{K-K'}^{(m,m)} g_{m,K'}(\vec{k}) \\ & + \sum_{K'} E_{H,K-K'} g_{m,K'}(\vec{k}) + \sum_{K'} \varepsilon_{m,K-K'} g_{m,K'}(\vec{k}) + \sum_{l \neq m} \sum_{K'} \left(\vec{k} + K'\hat{z} \right) \cdot \vec{p}_{K-K'}^{(m,l)} g_{l,K'}(\vec{k}) = 0 \end{aligned} \quad (5.52)$$

Os diversos termos do Hamiltoniano e seu comportamento no formalismo da expansão em

ondas planas são descritos nas seções seguintes.

5.3 Matriz $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ e de *strain*

A representação, no espaço direto, das matrizes $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, (3.25) e (3.36), para as funções envelopes das 8 bandas consideradas pode ser obtida fazendo todos os parâmetros de (3.26) e (3.37) dependentes de z e substituindo $k_z \rightarrow -i\frac{d}{dz}$.

Para a representação no espaço recíproco, substitui-se $k_z \rightarrow k_z + K$ e toma-se a expansão em ondas planas dos parâmetros dependentes de z em (3.26) e (3.37). Denotando um parâmetro qualquer por $o(z)$, tem-se:

$$o(z) = \sum_K \exp(iKz) o_K \quad (5.53)$$

As matrizes de *strain* (4.13) e (4.16) no espaço direto seguem um raciocínio semelhante das matrizes $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, com a diferença de não possuírem termos dependentes de $\vec{k}$. Os parâmetros de (4.14) e (4.17) então se tornam dependentes de z e suas expansões em ondas planas para a representação no espaço direto são da forma (5.53).

5.4 Potencial da heteroestrutura

O potencial da heteroestrutura, denominado neste trabalho de V_{HET} , representa os *band-offsets* gerados na interface entre dois materiais distintos presentes no sistema. Os *band-offsets* na interface são dados pela diferença de energia entre o topo das bandas (valência ou condução) para dois materiais formando uma heterojunção. V_{HET} então é um perfil quadrado cujo valor depende dos materiais conectados. A figura (5.2) ilustra os três tipos de *band-offsets* na interface de uma heterojunção presentes na literatura. Cada um desses tipos de *band-offsets* gera propriedades distintas para o sistema. Por exemplo, no tipo I os portadores da banda de condução e valência estão localizados na mesma região do espaço, diferentemente do tipo II, onde existe uma separação espacial dos mesmos. Para o tipo III, além da separação espacial

dos portadores, existe uma interação muito forte entre as subbandas de energia de condução e valência na região de intersecção dos perfis.

Figura 5.2 – Tipos de *band-offsets* na interface de uma heterojunção. Tipo I: a região dos poços da banda de condução e valência é a mesma. Tipo II: os poços para banda de condução e valência ocorrem em regiões distintas. Tipo III: semelhante ao tipo II porém o mínimo do poço da banda de condução penetra na região de energia do poço da banda de valência.

Os termos de V_{HET} para a banda de valência e condução dependem da direção de crescimento, z , dando origem à um perfil quadrado de potencial de um dos três tipos ilustrados na figura (5.2). Sendo assim, V_{HET} para as funções envelopes das 8 bandas consideradas possui uma forma diagonal quando representado no espaço direto:

$$V_{HET} = \begin{bmatrix} \Delta_V(z) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_V(z) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_V(z) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta_V(z) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta_V(z) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta_V(z) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta_C(z) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta_C(z) \end{bmatrix} \quad (5.54)$$

onde $\Delta_V(z)$ e $\Delta_C(z)$ são os *band-offsets* para a banda de valência e condução, respectivamente.

No espaço recíproco, $\Delta_V(z)$ e $\Delta_C(z)$ são descritos como:

$$\Delta_V(z) = \sum_K \exp(iKz) \Delta_{V,K} \quad (5.55)$$

$$\Delta_C(z) = \sum_K \exp(iKz) \Delta_{C,K} \quad (5.56)$$

5.5 Potenciais de polarização espontânea e piezoelétrica

Embora a origem dos efeitos da polarização espontânea e piezoelétrica seja distinta, o resultado é o mesmo: um acúmulo de cargas na superfície do cristal gerado pela da quebra neutralidade eletrostática local. A polarização espontânea está presente em materiais de estrutura WZ, cuja razão c/a é diferente do valor ideal, induzindo uma deslocamento relativo entre os cátions e ânions. A polarização piezoelétrica é decorrente do tensionamento no cristal, induzindo a polarização de cargas no seu volume. Cristais com simetria de inversão não apresentam efeitos de polarização piezoelétrica. Mais detalhes sobre a polarização piezoelétrica encontram-se nas referências (57) e (64).

A polarização piezoelétrica induzida é um tensor de terceira ordem e pode ser escrito matricialmente de duas maneiras (57, 58):

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (5.57)$$

onde d_{ij} são os termos do módulo piezoelétrico e $\sigma_i (i = 1 \dots 6)$ são os elementos do tensor de *stress* dados por (4.6), ou:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} & e_{14} & e_{15} & e_{16} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} & e_{24} & e_{25} & e_{26} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} & e_{34} & e_{35} & e_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (5.58)$$

onde e_{ij} são as constantes piezoelétricas e $\varepsilon_i (i = 1...6)$ são os elementos do tensor de *strain* dados por (4.7).

Assim como para as constantes de cisalhamento C_{ij} , a simetria dos cristais ZB e WZ reduzem o número de coeficientes independentes d_{ij} e e_{ij} (57). Para o ZB, as matrizes dos coeficientes d_{ij} e e_{ij} tornam-se

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}d_{14} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (5.59)$$

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (5.60)$$

e para a WZ:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (5.61)$$

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (5.62)$$

Numa heteroestrutura como da figura 5.3, o efeito das diferentes polarizações (espontânea, piezoelétrica ou mesmo nenhuma) ao longo da direção de crescimento de suas diversas camadas gera um campo elétrico resultante. A resultante do campo elétrico para uma determinada camada é dada por (58):

$$E_j = \frac{\sum_k (P_k - P_j) \frac{l_k}{\varepsilon_k}}{\varepsilon_j \sum_k \frac{l_k}{\varepsilon_k}} \quad (5.63)$$

onde k soma sob todas as camadas que possuem polarização P , contante dielétrica ε e tamanho l .

A partir de todas as componentes do campo elétrico de cada camada é possível construir o potencial de polarização, $V_p(z)$, para toda a heteroestrutura. Esse potencial é o mesmo para as diversas bandas de energia de maneira que o termo de polarização do Hamiltoniano, V_{POL} , tem a mesma forma do potencial V_{HET} , (5.54):

Figura 5.3 – Heteroestrutura composta por diversas camadas. Cada camada possui sua respectiva polarização P , constante dielétrica ε e tamanho l . O efeito de todas as polarizações gera um campo elétrico resultante em cada camada dado pela equação (5.63).

$$V_{POL} = \begin{bmatrix} V_P(z) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V_P(z) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V_P(z) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_P(z) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & V_P(z) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_P(z) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_P(z) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_P(z) \end{bmatrix} \quad (5.64)$$

onde $V_P(z)$ é o potencial de polarização obtido através da equação do campo elétrico (5.63).

No espaço recíproco, $V_P(z)$ é descrito no formalismo da expansão em ondas planas:

$$V_P(z) = \sum_K \exp(iKz) V_{P,K} \quad (5.65)$$

6 Politipismo

Recentemente, diversos trabalhos na literatura reportam alta qualidade e controle no crescimento de *nanowhiskers* de compostos III-V como o InP, InAs, GaAs e GaP (2–9). Nessas nanoestruturas, diferentemente da forma *bulk*, a estrutura WZ se torna estável e predominante. No entanto, variando algumas condições durante o crescimento, por exemplo a temperatura, é possível alternar da estrutura WZ para a ZB, e vice-versa. Essa variação da fase cristalina é denominada de politipismo.

Embora os compostos presentes nessas nanoestruturas sejam quimicamente idênticos (mesmo tipo de átomos), as diferentes fases cristalinas que eles podem assumir exibem propriedades eletrônicas e óticas distintas. Por exemplo, na estrutura WZ sua simetria hexagonal dá origem a um campo cristalino induzindo um *splitting* nas bandas de energia, que não ocorre no ZB. A variação da fase cristalina ao longo da direção de crescimento gera regiões de confinamento, assim como a variação dos materiais numa heteroestrutura.

Neste capítulo, discutirei algumas características do politipismo WZ/ZB observado em *nanowhiskers* analisando as duas estruturas cristalinas ao longo da direção de crescimento. Apresentarei também o modelo teórico proposto para o cálculo de sistemas politípicos e suas considerações.

6.1 *Nanowhiskers*

Como discutido na seção 1.2, diversos trabalhos experimentais relatam (2–9) o politipismo de estruturas ZB e WZ em NWs de compostos III-V. Esse efeito está intimamente ligado à direção de crescimento dessas nanoestruturas. Para a fase cristalina ZB, a direção de crescimento mais comum é a [111], paralela à diagonal principal da célula convencional apresentada na fi-

gura (2.1). Para a WZ, essa direção de crescimento é equivalente à $[0001]$, ao longo de z na figura (2.4). Ao longo dessa direção, ambas estruturas cristalinas podem ser descritas através de sequências de empilhamento hexagonais, onde cada sequência é composta por uma bicamada de átomos de um tipo e átomos de outro tipo, como exibido na figura (6.1). Pode-se visualizar o ZB como uma estrutura hexagonal possuindo uma bicamada a mais do que a WZ.

Figura 6.1 – Estruturas ZB (a) e WZ (b) evidenciando suas respectivas sequências de empilhamento em um NW (figura adaptada da referência (16)). Para o ZB a sequência de empilhamento é dada por ABCABC, enquanto que para a WZ é ABAB. Cada letra da sequência de empilhamento representa uma bicamada de átomos.

A similaridade entre as duas estruturas cristalinas na direção $[111]$ é tão grande que mudanças na sequência de empilhamento de uma estrutura podem gerar um segmento da outra. Uma mudança na sequência da WZ é definida como uma falha de empilhamento (*stacking fault*), dada pelo padrão $ABAB|C|BCB$ (a falha de empilhamento é representada por $|$), que gera um segmento da estrutura ZB (ABC). Na fase ZB, uma mudança na sequência de empilhamento gera um plano gêmeo (*twin plane*), que é uma bicamada refletida e rotacionada de 60° da bicamada anterior. Assim, dois planos gêmeos seguidos, apresentados no padrão $ABCA|C|A$, geram 4 bicamadas da estrutura WZ (CACA). O efeito da existência de duas fases cristalinas distintas na mesma nanoestrutura é o politipismo, que pode ser visto na figura (6.2) para um NW.

Figura 6.2 – Imagem por microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês *transmission electron microscopy*) de um NW politípico WZ/ZB retirada de (4). No canto inferior esquerdo da imagem é possível observar a gota de ouro utilizada como catalisador no crescimento. O controle do politipismo é realizado com a mudança de temperatura durante o crescimento do NW.

6.2 O modelo politípico e suas considerações

O primeiro passo para a formulação do modelo é determinar quais irreps se conectam na interface politípica. Utilizando o esquema apresentado por Murayama e Nakayama (38), as bandas de energia e suas respectivas simetrias para o grupo simples podem ser escolhidas. Como na formulação $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, o subconjunto de interesse, apresentado na figura (6.3), é composto pela primeira banda de condução e as três primeiras de valência. É importante notar aqui que a simetria das bandas que se conectam na interface são as mesmas consideradas na formulação $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$. De e Pryor (39) estenderam o esquema para o grupo duplo, que também é mostrado na figura (6.3).

Para as irreps do subconjunto de interesse para o ZB e a WZ, os estados de base se trans-

Figura 6.3 – Subconjunto das irreps na interface politípica ZB/WZ com e sem a presença do acoplamento *spin*-órbita, adaptada das figuras apresentadas nas referências (38) e (39). Os números entre parênteses representam o grau de degenerescência da irrep.

formam como:

$$\begin{aligned}\Gamma_{1c}^{ZB} &\sim x^2 + y^2 + z^2 \\ \Gamma_{5v}^{ZB} &\sim (x, y, z)\end{aligned}\tag{6.1}$$

$$\begin{aligned}\Gamma_{1c}^{WZ} &\sim x^2 + y^2 + z^2 \\ \Gamma_{5v}^{WZ} &\sim (x, y) \\ \Gamma_{1v}^{WZ} &\sim z\end{aligned}\tag{6.2}$$

Embora as irreps em ZB e WZ pertençam à grupos de simetria diferentes, os estados de base se transformam como as coordenadas cartesianas usuais x, y, z para as bandas de valência e como o escalar $x^2 + y^2 + z^2$ para a banda de condução. Esses estados de base das irreps serão utilizados para construir o Hamiltoniano. Uma vez que os elementos de matriz dependem da simetria da estrutura cristalina considerada, eles podem ser, e de fato alguns serão, diferentes entre o ZB e a WZ.

Como discutido na seção anterior, a direção de crescimento do ZB em NWs politípicos é a $[111]$. Sendo assim, é conveniente descrever seu sistema de coordenadas (2.1) de maneira que o eixo z esteja paralelo à direção de crescimento, como ocorre no sistema de coordenadas da WZ (2.4) crescida ao longo da direção $[0001]$. A figura (6.4) ilustra essa rotação do sistema de coordenadas do ZB para o sistema de coordenadas da WZ.

Figura 6.4 – (a) Ângulos de Euler polar (φ) e azimutal (ϕ) conectando dois sistemas de coordenadas distintos. (b) Cubo representando a célula unitária convencional do ZB (2.1) em dois sistemas de coordenadas distintos. (c) Prisma hexagonal representando a célula convencional da WZ (2.4) em seu sistema de coordenadas. O sistema de coordenadas linha (r) em (b) e (c) são os mesmos.

Na formulação do grupo simples para o método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, a escolha do sistema de coordenadas define as matrizes de operação de simetria utilizadas no cálculo de elementos de matrizes. Segundo o método, seria necessário então recalculer todos os elementos de matrizes para o ZB no sistema de coordenadas linha (r). No entanto, como as bandas da interface politípica são as mesmas utilizadas na matriz (3.25) é possível realizar uma rotação de base como descrita no trabalho de Park e Chuang (29). A rotação de base pode ser dividida em três etapas:

- Rotação da matriz (3.25) da base $\{|b\rangle\}$ para a base $\{|XYZS(\uparrow, \downarrow)\rangle\}$ do ZB.
- Rotação da base $\{|XYZS(\uparrow, \downarrow)\rangle\}$ do ZB para a base $\{|X'Y'Z'S'(\uparrow', \downarrow')\rangle\}$ da WZ através das matrizes U , que relaciona x, y, z com x', y', z' , e M_s , que relaciona $\uparrow, \downarrow$ com $\uparrow', \downarrow'$:

$$U = \begin{bmatrix} \cos \varphi \cos \phi & \cos \varphi \sin \phi & -\sin \varphi \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ \sin \varphi \cos \phi & \sin \varphi \sin \phi & \cos \varphi \end{bmatrix} \quad (6.3)$$

$$M_s = \begin{bmatrix} e^{-i\frac{\phi}{2}} \cos \frac{\varphi}{2} & e^{i\frac{\phi}{2}} \sin \frac{\varphi}{2} \\ -e^{-i\frac{\phi}{2}} \sin \frac{\varphi}{2} & e^{i\frac{\phi}{2}} \cos \frac{\varphi}{2} \end{bmatrix} \quad (6.4)$$

com

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \sin \theta &= \sqrt{\frac{2}{3}} \\ \cos \phi &= \sin \phi = \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned} \quad (6.5)$$

- Rotação da base $\{|X'Y'Z'S'(\uparrow, \downarrow)\rangle\}$ da WZ para a base $\{|c'\rangle\}$.

Eliminando a linha (ι) da notação, a matriz $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ para as duas estruturas ZB[111] e WZ[0001] na base $\{|c\rangle\}$, (3.35), é dada por

$$H(\vec{k}) = \begin{bmatrix} F & -K^* & -H^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -K & G & I & 0 & 0 & \Delta & 0 & 0 \\ -H & I^* & \lambda & 0 & \Delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & F & -K & I & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta & -K^* & G & -H^* & 0 & 0 \\ 0 & \Delta & 0 & I^* & -H & \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_k & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_k \end{bmatrix} \quad (6.6)$$

com seus elementos dados por:

$$\begin{aligned}
F &= \Delta_1 + \Delta_2 + \lambda + \theta \\
G &= \Delta_1 - \Delta_2 + \lambda + \theta \\
\lambda &= A_1 k_z^2 + A_2 (k_x^2 + k_y^2) \\
\theta &= A_3 k_z^2 + A_4 (k_x^2 + k_y^2) \\
K &= A_5 k_+^2 + 2\sqrt{2}A_z k_- k_z \\
H &= A_6 k_+ k_z + A_z k_-^2 - iA_7 k_+ \\
I &= A_6 k_+ k_z + A_z k_-^2 + iA_7 k_+ \\
\Delta &= \sqrt{2}\Delta_3 \\
C_k &= E_0 + E_g + e_1 k_z^2 + e_2 (k_x^2 + k_y^2) \\
e_1 &= \frac{1}{m_e^{\parallel}} \\
e_2 &= \frac{1}{m_e^{\perp}}
\end{aligned} \tag{6.7}$$

onde $k_+ = k_x + ik_y$.

A visão é considerar o ZB[111] como uma estrutura WZ[0001] sem a energia do campo cristalino, $\Delta_1 = 0$. O motivo dessa escolha é que a WZ é menos simétrica e conseqüentemente possui um número maior de parâmetros que o ZB, facilitando a associação entre eles. No entanto, para representar o ZB[111] em termos dos parâmetros da WZ foi necessário introduzir o parâmetro A_z , que é nulo para a WZ. Com exceção do parâmetro A_z introduzido nos termos K , H e I em (6.7) a matriz e os termos são idênticos à formulação $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ para a WZ (veja (3.36) e (3.37)). Todavia, essa formulação não se parece nada com a formulação $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ usual para o ZB, geralmente descrita na base onde o termo de *spin*-órbita já é diagonal.

Os parâmetros do ZB representados com os parâmetros de (6.7), são:

$$\begin{aligned}
\Delta_1 &= 0 \\
\Delta_2 &= \Delta_3 = \frac{\Delta_{SO}}{3} \\
A_1 &= -\gamma_1 - 4\gamma_3 \\
A_2 &= -\gamma_1 + 2\gamma_3 \\
A_3 &= 6\gamma_3 \\
A_4 &= -3\gamma_3 \\
A_5 &= -\gamma_2 - 2\gamma_3 \\
A_6 &= -\sqrt{2}(2\gamma_2 + \gamma_3) \\
A_z &= \gamma_2 - \gamma_3 \\
A_7 &= 0 \\
m_e^{\parallel} &= m_e^{\perp} = m_e^*
\end{aligned} \tag{6.8}$$

O mesmo procedimento de rotação de base pode ser aplicado para o Hamiltoniano de *strain*, resultando em:

$$H_{\varepsilon} = \begin{bmatrix} F_{\varepsilon} & -K_{\varepsilon}^* & -H_{\varepsilon}^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -K_{\varepsilon} & F_{\varepsilon} & H_{\varepsilon} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -H_{\varepsilon} & H_{\varepsilon}^* & \lambda_{\varepsilon} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & F_{\varepsilon} & -K_{\varepsilon} & H_{\varepsilon} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -K_{\varepsilon}^* & F_{\varepsilon} & -H_{\varepsilon}^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{\varepsilon}^* & -H_{\varepsilon} & \lambda_{\varepsilon} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{\varepsilon} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{\varepsilon} \end{bmatrix} \tag{6.9}$$

com seus elementos dados por:

$$\begin{aligned}
F_{\varepsilon} &= (D_1 + D_3) \varepsilon_{zz} + (D_2 + D_4) (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \\
\lambda_{\varepsilon} &= D_1 \varepsilon_{zz} + D_2 (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \\
K_{\varepsilon} &= D_5^{(1)} (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) + D_5^{(2)} 2i\varepsilon_{xy} \\
H_{\varepsilon} &= D_6 (\varepsilon_{xz} + i\varepsilon_{yz}) + D_z (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \\
C_{\varepsilon} &= A_{c1} \varepsilon_{zz} + A_{c2} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})
\end{aligned} \tag{6.10}$$

Similar à matriz (6.6), o potencial de deformação D_z , nulo para a WZ, foi introduzido na formulação assim como o potencial D_5 foi dividido em duas partes distintas, que são iguais para a WZ. Os potenciais de deformação do ZB representados pelos potenciais de (6.10), são:

$$\begin{aligned}
D_1 &= a_v + \frac{2d}{\sqrt{3}} \\
D_2 &= a_v - \frac{d}{\sqrt{3}} \\
D_3 &= -\sqrt{3}d \\
D_4 &= \frac{\sqrt{3}d}{2} \\
D_5^{(1)} &= -\frac{b}{2} - \frac{d}{\sqrt{3}} \\
D_5^{(2)} &= 0 \\
D_6 &= 0 \\
D_z &= -\frac{b}{2} + \frac{d}{2\sqrt{3}} \\
A_{c1} &= A_{c2} = a_c
\end{aligned} \tag{6.11}$$

Embora seja conveniente descrever o Hamiltoniano no sistema de coordenadas linha (l), é útil expressar os elementos de tensor de *strain* do ZB também no sistema de coordenadas sem linha. Eles serão utilizados para descrever o potencial de polarização piezoelétrica logo mais a seguir. A linha será reintroduzida na notação para evitar confusões e os superíndices z e w denotam as estruturas ZB e WZ, respectivamente.

Como o crescimento é ao longo da direção z , vou considerar que o *strain* seja biaxial, ou seja, no plano perpendicular à direção de crescimento. No sistema de coordenadas linha, os elementos do tensor de *strain* são dados por (29):

$$\epsilon_{xx}'^{(z,w)} = \epsilon_{yy}'^{(z,w)} = \frac{a_0 - a^{(z,w)}}{a^{(z,w)}} \quad (6.12)$$

$$\epsilon_{zz}'^{(z)} = -\frac{1}{\sigma^{(111)}} \epsilon_{xx}'^{(z)} \quad (6.13)$$

$$\epsilon_{zz}'^{(w)} = -\frac{2C_{13}^{(w)}}{C_{33}^{(w)}} \epsilon_{xx}'^{(w)} \quad (6.14)$$

$$\epsilon_{yz}'^{(z,w)} = \epsilon_{zx}'^{(z,w)} = \epsilon_{xy}'^{(z,w)} = 0 \quad (6.15)$$

onde a_0 é o parâmetro de rede do substrato, que pode ser a estrutura ZB, WZ ou um parâmetro de rede intermediário.

Para o sistema de coordenadas sem linha, os elementos do tensor de *strain* assumem a forma:

$$\epsilon_{xx}^{(z)} = \epsilon_{yy}^{(z)} = \epsilon_{zz}^{(z)} = \frac{1}{3} \left(2 - \frac{1}{\sigma^{(111)}} \right) \epsilon_{xx}'^{(z)} \quad (6.16)$$

$$\epsilon_{yz}^{(z)} = \epsilon_{zx}^{(z)} = \epsilon_{xy}^{(z)} = -\frac{1}{3} \left(1 + \frac{1}{\sigma^{(111)}} \right) \epsilon_{xx}'^{(z)} \quad (6.17)$$

onde a quantidade $\sigma^{(111)}$ é dada por:

$$\sigma^{(111)} = \frac{C_{11}^{(z)} + 2C_{12}^{(z)} + 4C_{44}^{(z)}}{2C_{11}^{(z)} + 4C_{12}^{(z)} - 4C_{44}^{(z)}} \quad (6.18)$$

Comparando as expressões (6.13), (6.14) e (6.18), é possível obter valores efetivos para $C_{13}^{(z)}$ e $C_{33}^{(z)}$ no ZB. Os valores efetivos são então:

$$C_{13}^{(z)} = C_{11}^{(z)} + 2C_{12}^{(z)} - 2C_{44}^{(z)} \quad (6.19)$$

$$C_{33}^{(z)} = C_{11}^{(z)} + 2C_{12}^{(z)} + 4C_{44}^{(z)} \quad (6.20)$$

Dessa maneira, é possível descrever o *strain* biaxial para o ZB e WZ no sistema de coordenadas linha num único conjunto de equações:

$$\epsilon'_{xx} = \epsilon'_{yy} = \frac{a_0 - a}{a} \quad (6.21)$$

$$\epsilon'_{zz} = -\frac{2C_{13}^{(z,w)}}{C_{33}^{(z,w)}} \epsilon'_{xx} \quad (6.22)$$

$$\epsilon'_{yz} = \epsilon'_{zx} = \epsilon'_{xy} = 0 \quad (6.23)$$

A polarização piezoelétrica para a WZ no sistema de coordenadas linha pode ser obtida da equação (5.62). Para o ZB, entretanto, é necessário aplicar uma rotação para as componentes de polarização piezoelétrica.

No sistema de coordenadas sem linha, as componentes da polarização piezoelétrica considerando um *strain* biaxial são obtidas da equação (5.60):

$$\begin{aligned} P_x &= 2e_{14}\epsilon_{yz}^{(z)} \\ P_y &= 2e_{14}\epsilon_{xz}^{(z)} \\ P_z &= 2e_{14}\epsilon_{xy}^{(z)} \end{aligned} \quad (6.24)$$

com $P_x = P_y = P_z = P$.

Aplicando a rotação para as componentes acima utilizando a matriz (6.3), as componentes da polarização piezoelétrica no sistema de coordenadas linha são:

$$\begin{aligned} P'_x &= \frac{1}{\sqrt{6}}(P_x + P_y - 2P_z) = 0 \\ P'_y &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-P_x + P_y) = 0 \\ P'_z &= \frac{1}{\sqrt{3}}(P_x + P_y + P_z) = \sqrt{3}P \end{aligned} \quad (6.25)$$

de maneira que apenas a polarização ao longo da direção de crescimento está presente e pode ser escrita como:

$$P'_z = -\frac{2}{\sqrt{3}}e_{14} \left(1 + \frac{1}{\sigma_{(111)}} \right) \epsilon'_{xx} \quad (6.26)$$

Além da polarização piezoelétrica, a polarização espontânea para a estrutura WZ também pode estar presente no sistema. O potencial gerado pelas polarizações é obtido da equação (5.63).

No modelo desenvolvido neste trabalho, considerarei que os NWs tenham dimensões laterais grandes o suficiente para que não ocorram efeitos de borda. Dessa maneira, o NW é tratado como um sistema em que o confinamento ocorre apenas na direção de crescimento, ou seja, similar a uma "heteroestrutura". Com essa consideração, a aproximação da função envelope descrita na seção 5.1, com funções de Bloch diferentes para cada estrutura cristalina, é crucial para que em cada fase cristalina suas respectivas regras de seleção sejam impostas nos elementos do Hamiltoniano.

Como cada estrutura cristalina impõe sua simetria nas funções de Bloch, os elementos de matriz que variam ao longo da direção de crescimento podem ser proibidos por simetria na região de uma determinada fase cristalina. Os termos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ e de *strain* são dados pelas matrizes

(6.6) e (6.9) notando que alguns parâmetros são nulos para o ZB e outros para a WZ, como discutido acima e resumidos na tabela (6.1).

Tabela 6.1 – Tabela resumindo a relação entre os parâmetros $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ e de *strain* das formulações do ZB e WZ com a formulação politípica.

	ZB [111]	WZ [0001]
a	$\frac{a}{\sqrt{2}}$	a
c	$\sqrt{3}a$	c
Δ_1	0	Δ_1
$\Delta_2 = \Delta_3$	$\frac{\Delta_{SQ}}{3}$	$\Delta_2 = \Delta_3$
A_1	$-\gamma_1 - 4\gamma_3$	A_1
A_2	$-\gamma_1 + 2\gamma_3$	A_2
A_3	$6\gamma_3$	A_3
A_4	$-3\gamma_3$	A_4
A_5	$-\gamma_2 - 2\gamma_3$	A_5
A_6	$-\sqrt{2}(2\gamma_2 + \gamma_3)$	A_6
A_z	$\gamma_2 - \gamma_3$	0
A_7	0	A_7
e_1	$\frac{1}{m_e^*}$	$\frac{1}{m_e^{\parallel}}$
e_2	$\frac{1}{m_e^*}$	$\frac{1}{m_e^{\perp}}$
D_1	$a_v + \frac{2d}{\sqrt{3}}$	D_1
D_2	$a_v - \frac{d}{\sqrt{3}}$	D_2
D_3	$-\sqrt{3}d$	D_3
D_4	$\frac{\sqrt{3}d}{2}$	D_4
$D_5^{(1)}$	$-\frac{b}{2} - \frac{d}{\sqrt{3}}$	D_5
$D_5^{(2)}$	0	D_5
D_6	0	D_6
D_z	$-\frac{b}{2} + \frac{d}{2\sqrt{3}}$	0
A_{c1}	a_c	A_{c1}
A_{c2}	a_c	A_{c2}

A formulação desse modelo já é, por si só, um dos resultados deste trabalho. No capítulo 8, a matriz (6.6) é aplicada para o InP.

7 Simulação

O programa utilizado para simulações de estruturas semicondutoras de baixa dimensionalidade baseia-se em trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (IF-USP) (32, 65). Nestas primeiras versões, apenas materiais semicondutores com estrutura ZB podiam ser simulados. Mais recentemente, no Laboratório de Física Computacional (IFSC-USP), o programa foi modularizado (66) e além de cálculos para materiais de estrutura ZB (67) incluiu-se também materiais de estrutura WZ (66).

Neste capítulo, descrevo de maneira geral o funcionamento do programa de cálculo e algumas características das simulações apresentadas neste trabalho.

7.1 O programa de cálculo

O programa de cálculo, chamado em nosso grupo de *bs-new*, é implementado na linguagem Fortran 90 devido ao caráter matricial das operações realizadas. A grande maioria dos cálculos, que demanda grande processamento, são transformadas de Fourier de *arrays* do espaço direto para o recíproco, e vice-versa, e diagonalizações do Hamiltoniano para encontrar as energias e estados nos diversos pontos da FBZ. Com o intuito de otimizar a performance do programa, utiliza-se a biblioteca *fftw* para o cálculo das FFTs e a rotina CHEEVX da biblioteca LAPACK para a diagonalização do Hamiltoniano.

Para facilitar a execução, o programa *bs-new* é dividido em duas partes: *Pot* e *SEQBanDist*. Os dois subprogramas leem os dados da simulação através do arquivo *entrada.het*. Esses dados de entrada podem ser divididos em 4 conjuntos distintos:

- Parâmetros do sistema.
- Parâmetros dos materiais.

- Parâmetros de execução.
- Parâmetros dos potenciais.

Os parâmetros do sistema caracterizam o número de materiais e o número de dimensões confinadas do sistema (estrutura semicondutora) que deseja-se simular enquanto que os parâmetros dos materiais são as informações dos compostos que compõem a estrutura. Por exemplo, para simular uma estrutura politípica de InP(WZ)/InP(ZB) confinada em uma dimensão são necessários dois blocos de parâmetros, um para o InP na fase WZ e outro para o InP na fase ZB. Os parâmetros dos materiais necessários para a simulação são:

- Dimensões da região de material (L_x , L_y e L_z).
- Centro de cada região de material (X_0 , Y_0 e Z_0).
- *Gap* de energia do material (E_g).
- Energias de *splitting* da banda de valência (Δ_1 , devido ao campo cristalino e $\Delta_{2,3}$, devido à interação *spin*-órbita).
- Parâmetros de massa efetiva da banda de valência ($A_{1,2,3,4,5,6,z}$).
- Parâmetros de massa efetiva da banda de condução ($e_{1,2}$).
- Parâmetro linear da banda de valência (A_7).
- Parâmetros de rede.
- Constantes de cisalhamento elásticas.
- Potenciais de deformação.
- Constante dielétrica estática.
- *Band mismatch*

Além disso, o programa necessita de alguns parâmetros que descrevem como será calculado o sistema em questão. Esse são os parâmetros de execução:

- Número de ondas planas na dimensão confinada.
- Número de pontos em cada direção da FBZ.
- Número de iterações da autoconsistência.
- Porcentagem de cada direção da FBZ.
- *MIX* de carga para a autoconsistência.
- Número de potenciais.

Quando o número de potenciais nos parâmetros de execução é diferente de zero, inclui-se também no arquivo de entrada os parâmetros que descrevem cada tipo de potencial. Neste trabalho, utilizei os potenciais de polarização espontânea e piezoelétrica.

Inicialmente o arquivo *entrada.het* é lido por *Pot*, que tem a função de construir os coeficientes de Fourier dos potenciais no espaço recíproco. Esses coeficientes são escritos no arquivo *entrada.het* para que sejam lidos por *SEQBanDist*. Uma vez lidos os coeficientes dos potenciais, constrói-se o Hamiltoniano total do sistema diagonalizando-o para os diversos pontos da FBZ.

Uma vez calculados todos os pontos no espaço recíproco, realiza-se a escrita dos dados. As saídas do programa são:

- Potenciais no espaço direto.
- Estrutura de bandas.
- Funções envelope e suas respectivas densidades de probabilidade no espaço direto em $\vec{k} = 0$.
- Porcentagem das funções envelope dos vetores de base para os diversos pontos da FBZ.

Durante a realização deste trabalho realizei diversas mudanças nos códigos, principalmente nas rotinas referentes ao Hamiltoniano da WZ para a possibilidade de cálculo de sistemas politípicos. Além disso, houve a preocupação em retirar do programa principal os trechos de código

que eram específicos da estrutura ZB e não faziam sentido para a estrutura WZ, como rotações de base e elementos de matriz permitidos por simetria.

Os cálculos dos sistemas simulados foram feitos em processadores Intel Core i5 750 (8MB de *cache*, frequência de *clock* de 2.66 GHz) com 8 GB de memória RAM DDR3 1333 MHz e 15 GB de memória *swap*.

Uma representação visual do hamiltoniano no programa expandido em uma onda plana para as 8 bandas de um cristal *bulk* é mostrada na figura (7.1). A construção matricial do Hamiltoniano total pode ser realizada de duas maneiras distintas. Uma delas é fixar K e K' e somar sob todos os estados da base, que gera a representação da esquerda na figura (7.1). A outra é fixar K e um estado da base e somar sob os K' , que gera a representação da direita na figura (7.1).

Figura 7.1 – Termo arbitrário do Hamiltoniano expandido em uma onda plana. A representação da esquerda fixa-se os valores para K e K' na equação (5.52) e soma-se sob todos os estados da base $|l, \Gamma\rangle$. Na representação da direita, por outro lado, o estado da base e o valor de K são fixos e soma-se sob todos os K' . As cores iguais representam o mesmo módulo da diferença entre K e K' , ou seja, $|K - K'| = |K' - K|$. Isso não significa, no entanto, que os coeficientes para os blocos acima dos blocos da diagonal sejam iguais aos coeficientes dos blocos abaixo.

8 Resultados

Neste capítulo, apresento os resultados obtidos para o InP utilizando o modelo politípico proposto no capítulo 6.

8.1 InP

O fosfeto de índio é um composto semiconductor binário com a fase ZB mais estável na forma *bulk*. Com um *gap* de energia por volta de 1.4 eV, esse composto tem grande aplicação na área de optoeletrônica atuando em dispositivos de comunicação por fibras óticas com frequências da ordem de centenas de terahertz e comprimentos de onda da ordem de micrômetros. Além disso, a alta mobilidade e grande velocidade de arrasto do InP tem aplicações em dispositivos eletrônicos de alta frequência e lógica de alta velocidade. Uma compilação sobre as propriedades e aplicações do InP pode ser encontrada na referência (68).

8.1.1 Bulk

Com o intuito de validar o modelo politípico, a matriz (6.6) é aplicada para o InP na forma *bulk*. Os parâmetros para InP ZB foram extraídos da referência (69) e para InP WZ da referência (39), utilizando os valores de massas efetivas disponíveis. A tabela (8.1) sumariza os parâmetros utilizados nos cálculos.

O parâmetro de rede c considerado para o ZB é o tamanho de três camadas de empilhamento, como exibido na figura (6.1), enquanto que para a WZ este parâmetro é apenas para duas camadas de empilhamento.

A figura (8.1) apresenta as estruturas da banda de valência para InP ZB (a) e InP WZ (b) calculada para 20% da FBZ em cada uma das direções. Devido ao campo cristalino da

simetria hexagonal da WZ, sua banda de valência no ponto Γ divide-se em três bandas distintas bidegeneradas em *spin*. No ZB, sua simetria cúbica permite apenas duas bandas no ponto Γ , uma quadridegenerada e uma bidegenerada em *spin*.

Tabela 8.1 – Parâmetros k.p para InP ZB[111] e WZ[0001].

Parâmetro	ZB[111] (69)	WZ[0001] (39)
Parâmetros de rede (Å)		
a	4.1505	4.1505
c	10.1666	6.7777
Parâmetros de energia (meV)		
E_g	1.4236	1.474
Δ_1	0	0.303
$\Delta_2 = \Delta_3$	0.036	0.036
Parâmetros de massa efetiva ($\hbar^2/2m_0$)		
A_1	-13.48	-10.7176
A_2	-0.88	-0.8299
A_3	12.6	9.9301
A_4	-6.3	-5.2933
A_5	-5.8	5.0
A_6	-7.4953	1.5
A_z	-0.5	0
e_1	12.5786	9.5238
e_2	12.5786	11.3636
Interação linear interbanda de valência ($e^2/2$)		
A_7	0	0

Fora do ponto Γ , é possível observar uma anisotropia entre as direções k_x e k_z para as duas estruturas cristalinas. No ZB isso ocorre pois estas direções (cuja coordenada z é ao longo da direção [111]) não levam à pontos equivalentes no espaço recíproco, enquanto que na WZ é

devido às diferentes propriedades de simetria entre as componentes xy e z . Além disso, também observa-se o *anticrossing* usual para a estrutura WZ entre as bandas LH e CH.

Figura 8.1 – Estrutura da banda de valência para *bulk* InP na fase ZB [111] (a) e WZ [0001] (b). A identificação usual das bandas foi utilizada para o ZB enquanto que para a WZ foi necessário analisar a composição dos estados no ponto Γ . A anisotropia entre k_x e k_z é visível para as duas estruturas.

Seguindo a notação de Chuang e Chang (70) as bandas de valência para a WZ são nomeadas de acordo com a composição dos estados em $\vec{k} = 0$. Estados HH (*heavy hole*) são compostos apenas por $|c_1\rangle$ ou $|c_4\rangle$, estados LH (*light hole*) são majoritariamente compostos por $|c_2\rangle$ ou $|c_5\rangle$ e estados CH (*crystal-field split-off hole*) são majoritariamente compostos por $|c_3\rangle$ ou $|c_6\rangle$. Para a estrutura ZB a identificação usual foi utilizada. A banda quadridegenerada é HH e LH e a banda bidegenerada mais abaixo é chamada de SO (*split-off hole*). Caso a nomenclatura da WZ fosse utilizada para a estrutura ZB, as bandas HH continuariam HH, as bandas LH tornar-se-iam CH e as bandas SO tornar-se-iam LH.

8.1.2 Interface politípica WZ/ZB

Quando as duas estruturas cristalinas são colocadas lado a lado forma-se uma homojunção. Assim como acontece em heterojunções, existe um *band-offset* na interface que dá origem ao perfil de potencial confinante. Para o InP o *band-offset* é obtido, assim como os parâmetros $k \cdot p$ da WZ, do trabalho de De e Pryor (39).

Na figura (8.2) é apresentada a interface política WZ/ZB para o InP no modelo considerado. A parte (a) da figura contém a interface em $\vec{k} = 0$, ou seja, o Hamiltoniano diagonalizado. Note que essa interface é do tipo II. Na parte (b) estão os termos diagonais do Hamiltoniano que, embora não seja a melhor forma de analisar a estrutura ZB, é conveniente para a análise do sistema como um todo. Embora a composição dos estados nas bandas diagonalizadas em $\vec{k} = 0$ sejam iguais nas duas estruturas, a matriz não está construída nessa base. Como a variação ao longo da direção de crescimento dos elementos de matriz é bem definida, o potencial em (8.2b) é mais conveniente para analisar o comportamento do sistema. Nas seções seguintes, todos os perfis de potencial serão exibidos como na figura (8.2b).

Figura 8.2 – Energias em $\vec{k} = 0$ do Hamiltoniano diagonalizado (a) e termos diagonais do Hamiltoniano (b) para a interface política. É conveniente descrever a variação ao longo da direção de crescimento dos termos mais importantes em $\vec{k} = 0$, ou seja, os termos da diagonal.

8.1.3 Poço quântico WZ/ZB/WZ

Embora um NW real seja composto por múltiplos poços quânticos politípicos, a análise de um poço quântico simples fornece informações úteis sobre a física da interface política. O sistema analisado possui uma largura total de 500 Å com um poço de InP ZB no centro de largura l variando de 100 a 200 Å. A figura (8.3) exibe o perfil de potencial para os termos da diagonal do Hamiltoniano para o sistema em questão. Como esse perfil é do tipo II, espera-se uma separação espacial dos portadores: elétrons tendem a se concentrar na região ZB e buracos na região WZ.

Figura 8.3 – Perfil de potencial dos termos da diagonal do Hamiltoniano para o sistema politípico InP WZ/ZB/WZ. A dimensão da região ZB, l , varia, no entanto, a dimensão total do sistema se mantém fixa em 500 Å.

Figura 8.4 – Estrutura de bandas de condução e valência do perfil de potencial exibido na figura (8.3) para $l = 100$ Å (a), $l = 160$ Å (b) e $l = 200$ Å (c). A direção $\Gamma - A$, calculada 100%, se refere à k_z e a direção $\Gamma - T$, calculada 10%, se refere à k_x . São exibidos 18 estados de energia para a banda de condução e 64 para a banda de valência. Como são todas bandas de energia bidegeneradas em *spin*, apenas metade delas é visível na figura.

As estruturas das bandas de condução e valência para o perfil de potencial de (8.3) são

exibidas na figura (8.4) para três valores distintos de l . Os cálculos foram realizados para 100% da zona na direção $\Gamma - A$ e 10% na direção $\Gamma - T$. São exibidos 64 estados de energia para a banda de valência enquanto que para a banda de condução apenas 18 são exibidos. Como o sistema não tem nenhum potencial assimétrico e o termo A_7 para o InP WZ é nulo, todas as bandas de energia são bidegeneradas em *spin*, sendo assim, apenas 32 estados de energia são visíveis para a banda de valência e 9 para a banda de condução. Para os três diferentes valores de l , as bandas de condução são nominadas, de baixo para cima, como EL1-EL9, compostas unicamente por estados $|c_{7,8}\rangle$. As bandas de valência, de cima para baixo, são nominadas como HH1-19, LH1-4, HH20-21, LH5-7, HH22-23, LH8-9 para $l = 100 \text{ \AA}$; HH1-16, LH1-2, HH17, LH3, HH18, LH4, HH19, LH5-7, HH20-21, LH8-9, HH22-23 para $l = 160 \text{ \AA}$ e HH1-14, LH1-2, HH15, LH3, HH16-17, LH4-5, HH18, LH6, HH19, LH7, HH20, LH8, HH21, LH9, HH22, LH10 para $l = 200 \text{ \AA}$.

Figura 8.5 – Primeiros cinco estados das bandas de condução e valência em $\vec{k} = 0$ em função da largura l da região ZB. A linha sólida em preto indica o topo do poço da banda de condução e a linha pontilhada indica o fundo. É possível observar como os estados da banda de condução tendem ao fundo do poço com o aumento de l . Para a banda de valência, os estados tendem a se afastar do fundo do poço, porém, esse efeito é muito menos significativo para a banda de condução.

Como os estados do topo da banda de valência são HH não existe um *anticrossing* significa-

tivo entre as bandas ao longo da direção $\Gamma - T$. Esse *anticrossing* é característico de interações entre bandas HH e LH em poços quânticos WZ. Um pequeno *anticrossing*, no entanto, pode ser visto na região de energia logo acima de -75 meV, que é próxima da região de interação entre os perfis de $|c_{1,4}\rangle$ e $|c_{2,5}\rangle$.

Aumentando o valor de l o número de estados confinados na banda de condução aumenta. Por outro lado, para a banda de valência o número de estados confinados diminui pois como a dimensão do sistema é fixa, um aumento da região ZB diminui a região WZ. Esse efeito do aumento de l para os estados da banda de condução e valência em $\vec{k} = 0$ é apresentado na figura (8.5). Para as 5 primeiras bandas de energia nota-se que o efeito de variação em l é mais significativo para a banda de condução do que para a banda de valência. A razão para tal comportamento é devido ao valor da massa efetiva do elétron no ZB ($m_e^*/m_0 = 0.0795$) ser menor que do buraco pesado na WZ ($m_{HH}^{\parallel}/m_0 = 1.273$) e ($m_{HH}^{\perp}/m_0 = 0.158$), que é o buraco dominante nas subbandas de energia próximas ao topo da banda de valência.

Figura 8.6 – Densidades de probabilidades das funções envelope para os quatro primeiros estados da banda de condução e valência em $\vec{k} = 0$. As linhas verticais tracejadas indicam a interface politípica.

Para melhor visualizar o efeito da separação espacial dos portadores, as densidades de pro-

babilidade das funções envelope calculadas em $\vec{k} = 0$ são exibidas na figura (8.6) para o poço de largura $l = 200 \text{ \AA}$. Os quatro primeiros estados da banda de valência praticamente não penetram na região ZB, enquanto que para os estados da banda de condução existe uma pequena penetração na região de WZ. É essa penetração que possibilita a integral de superposição ser diferente de zero permitindo transições interbandas. Além disso, como o quarto estado da banda de condução não está totalmente confinado, pois sua banda de energia ao longo da direção $\Gamma - A$ não é totalmente *flat*, a função envelope na interface não é tão suave como para os estados confinados. Estados não confinados necessitam de uma combinação maior de estados de base, o que é uma limitação do modelo utilizado.

8.1.4 Efeitos de *strain*

Neste trabalho, o efeito de *strain* considerado será apenas para a região de estrutura ZB. Embora não estejam disponíveis na literatura parâmetros de *strain* para o InP WZ, essa consideração é de certa maneira válida, visto que a estrutura WZ é dominante em sistemas NWs consequentemente impondo seu parâmetro de rede nas regiões ZB. Utilizando os parâmetros exibidos na tabela (8.2), a figura (8.7) mostra o comportamento das bandas de condução e valência da estrutura ZB no ponto Γ para diversos valores de *strain*, tanto compressivo (< 0) quanto distensivo (> 0).

As bandas EL e HH apresentam um comportamento linear com a variação de ϵ_{xx} . Por outro lado, as bandas LH e SO apresentam um comportamento não linear. Para *strain* compressivo, a energia das bandas EL, HH e LH aumenta mas para a banda SO ela diminui. No entanto, para o *strain* distensivo, a banda LH exibe um comportamento oposto à todas as outras, aumentando sua energia à medida que ϵ_{xx} aumenta.

Para o poço quântico WZ/ZB/WZ o *strain* biaxial considerado aqui é -0.8% , um valor intermediário entre dois valores disponíveis na literatura de cálculos *ab initio*. A referência (45) mostra que o desvio entre o parâmetro de rede do ZB[111] e WZ[0001] é -1.3% e a referência (44) mostra -0.3% . Além disso, a referência (43) sugere uma diferença menor que 0.5% entre os parâmetros de rede dos dois politipos.

Tabela 8.2 – Parâmetros de *strain* para InP ZB[111].

Parâmetro	ZB [111] (69)
Potenciais de deformação (eV)	
D_1	-6.3735
D_2	2.2868
D_3	8.6603
D_4	-4.3301
$D_5^{(1)}$	3.8868
$D_5^{(2)}$	0
D_6	0
D_z	-0.4434
A_{c1}	-6.0
A_{c2}	-6.0
Constantes de cisalhamento elásticas (GPa)	
C_{11}	1011
C_{12}	561
C_{44}	456

Figura 8.7 – Bandas de energia no ponto Γ do InP ZB em função da porcentagem do tensor de *strain*. As bandas EL e HH variam linearmente enquanto que LH e SO exibem um comportamento não linear com a variação da magnitude do *strain*. O efeito de *strain* remove a degenerescência entre as bandas HH e LH.

Os cálculos realizados para o poço simples WZ/ZB/WZ foram refeitos adicionando-se o efeito de *strain*. O novo perfil de potencial é exibido na figura (8.8). O *strain* diminui a profundidade dos perfis das bandas de condução e valência, o que consequentemente diminuirá o confinamento dos portadores.

Figura 8.8 – Perfil de potencial dos termos da diagonal do Hamiltoniano para o sistema politípico InP WZ/ZB/WZ com efeito de *strain*. A dimensão total do sistema continua fixa em 500 Å com a largura da região ZB variável.

Figura 8.9 – Estrutura de bandas de condução e valência do potencial de *strain* exibido na figura (8.8) para $l = 100 \text{ Å}$ (a), $l = 160 \text{ Å}$ (b) e $l = 200 \text{ Å}$ (c). As direções e número de bandas exibidas são as mesmas da figura (8.4).

As estruturas das bandas de condução e valência para o perfil (8.8) são mostradas na figura (8.9). Os mesmos três valores para o tamanho da região ZB de (8.4) foram utilizados. Como o efeito de *strain* não induz nenhuma assimetria estrutural no potencial no sistema, todas as

bandas continuam bidegeneradas em *spin*. Para os três valores de l , as bandas de condução são denominadas, de baixo para cima, como EL1-EL9, compostas pelos estados $|c_{7,8}\rangle$. As bandas de valência, de cima para baixo, são identificadas como HH1-22, LH1, HH23, LH2-7, HH24-25 para $l = 100 \text{ \AA}$; HH1-21, LH1-3, HH22-23, LH4-8, HH24 para $l = 160 \text{ \AA}$ e HH1-21, LH1-4, HH22-23, LH5-9 para $l = 200 \text{ \AA}$. Assim como nas bandas de energia da figura (8.4), nenhum estado CH aparece para o intervalo de energia em questão, apenas HH e LH.

O número de estados confinados, tanto na banda de condução quanto na banda de valência, é menor comparado ao poço simples sem *strain*, como previsto. Além disso, é possível observar alguns estados confinados abaixo da região do topo, por volta de -62 meV . Isso sugere um confinamento na região intermediária dos perfis de $|c_{2,5}\rangle$ e $|c_{3,6}\rangle$ na figura (8.8). Note que o acoplamento entre esses dois perfis em $\vec{k} = 0$ acontece através do termo de *spin*-órbita fora da diagonal.

Figura 8.10 – Primeiros cinco estados das bandas de condução e valência em $\vec{k} = 0$ em função da largura l da região ZB considerando *strain*. A linha sólida em preto indica o topo do poço da banda de condução e a linha pontilhada indica o fundo. Assim como na figura (8.5) os estados da banda de condução tendem ao fundo do poço enquanto que os estados da banda de valência tendem a se afastar do fundo do poço.

Assim como ocorre para o poço simples sem efeito de *strain*, o aumento na largura da região ZB confina mais estados na banda de condução e desconfinam estados na banda de va-

lência, como observado na figura (8.10). No entanto, como a profundidade do poço da banda de condução é menor, os estados tendem a confinar com menos intensidade à medida que o comprimento l varia. Um efeito importante causado pelo *strain* é um *blueshift* na energia de transição interbandas pois o valor de energia do fundo do poço aumentou.

8.1.5 Efeitos das polarizações espontânea e piezoelétrica

A presença de *strain* induz efeitos de polarização piezoelétrica. Para o InP ZB, o valor da constante piezoelétrica utilizado foi $e_{14} = 0.035 \text{ C/m}^2$ (30). Além disso, a constante dielétrica estática utilizada aqui é 12.5 (71).

A incógnita aqui é o valor da polarização espontânea para InP WZ. A referência (43) sugere que esse valor seja menor que o valor do InN ($\sim -0.03 \text{ C/m}^2$). Menor, no caso, considerarei como sendo em módulo e não como sendo mais negativo.

Para estimar um valor de polarização espontânea razoável, calculei a estrutura de bandas em $\vec{k} = 0$ para três larguras diferentes da região ZB, as mesmas exibidas em (8.4) e (8.9), considerando cinco valores distintos para a magnitude de P_{sp} : -0.02 C/m^2 , -0.015 C/m^2 , -0.01 C/m^2 , -0.005 C/m^2 e -0.001 C/m^2 .

Na figura (8.11) são exibidos os primeiros cinco estados da banda de condução, linhas tracejadas, e valência, linhas sólidas, em função de P_{sp} . É possível observar um aumento na energia dos estados da banda de condução e uma diminuição na energia dos estados da banda de valência à medida que a magnitude da polarização espontânea diminui.

Além disso, a figura também exibe o comportamento do *gap* de energia do sistema, que é a diferença de energia entre a linha tracejada vermelha e a linha sólida vermelha. Para $l = 200 \text{ Å}$, é possível observar a existência de um *gap* de energia negativo para determinados valores de P_{sp} . Essa característica não tem sido observada em nenhum trabalho experimental sugerindo que os valores "permitidos" para P_{sp} tenham magnitude menor que -0.014 C/m^2 , por exemplo.

Uma vez definido um intervalo de valores válidos para P_{sp} , a largura da região ZB foi fixada em $l = 200 \text{ Å}$ para o cálculo da estrutura de bandas nas vizinhanças do ponto $\vec{k} = 0$. Os perfis de

Figura 8.11 – Primeiros cinco estados das bandas de condução, com linhas tracejadas, e valência, com linhas sólidas, no ponto $\vec{k} = 0$ em função da polarização espontânea, P_{sp} , para $l = 100 \text{ \AA}$ (a), $l = 160 \text{ \AA}$ (b) e $l = 200 \text{ \AA}$ (c). A região entre as linhas vermelhas tracejadas e sólidas é o *gap* de energia do sistema.

potencial são exibidos na figura (8.12). Espera-se um maior acoplamento na estrutura de bandas para valores maiores de P_{sp} pois os perfis estão mais próximos. Essa proximidade possibilita que estados confinados de energia estejam em mais de um perfil de potencial.

A estrutura de bandas resultante para o perfil (8.12) é mostrada na figura (8.13). As mesmas dimensões para as direções $\Gamma - A$ e $\Gamma - T$ de (8.4) e (8.9) foram consideradas, além do mesmo número de estados para banda de condução e valência. Para os três valores de P_{sp} , os estados de energia da banda de condução são nomeados, de baixo para cima, como EL1-EL9, compostos por $|c_{7,8}\rangle$. Os estados da banda de valência, de cima para baixo, são identificados como HH1-2, LH1, HH3, LH2, HH4-5, LH3, HH6, LH4, HH7, LH5, HH8, LH6, HH9, LH7, HH10, LH8,

Figura 8.12 – Perfil de potencial dos termos da diagonal do Hamiltoniano para o sistema politípico InP WZ/ZB/WZ com efeitos de *strain*, polarização piezoelétrica na região ZB e polarização espontânea na região WZ com $l = 200 \text{ \AA}$. Os valores de polarização espontânea considerados são $P_{sp} = -0.01 \text{ C/m}^2$ (a), $P_{sp} = -0.005 \text{ C/m}^2$ (b) e $P_{sp} = -0.001 \text{ C/m}^2$ (c).

HH11, LH9, HH12, LH10, HH13, LH11, HH14, LH12, HH15, LH13, HH16, LH14, HH17, LH15 para $P_{sp} = -0.01 \text{ C/m}^2$; HH1-3, LH1, HH4, LH2, HH5-6, LH3, HH7, LH4, HH8, LH5, HH9-10, LH6, HH11, LH7, HH12, LH8, HH13, LH9, HH14, LH10, HH15-16, LH11, HH17, LH12-13, HH18, LH14 para $P_{sp} = -0.005 \text{ C/m}^2$ e HH1-7, LH1, HH8-9, LH2, HH10-11, LH3, HH12-13, LH4, HH14-15, LH5, HH16, LH6, HH17-18, LH7, HH19, LH8, HH20, LH9, HH21-22, LH10 para $P_{sp} = -0.001 \text{ C/m}^2$. O número de estados HH aumenta à medida que o valor de P_{sp} diminui.

Observa-se também que para maiores valores de P_{sp} o *anticrossing* e o *spin-splitting* nas subbandas de valência ao longo da direção $\Gamma - T$ são mais visíveis. A magnitude do campo

Figura 8.13 – Estrutura de bandas de condução e valência do perfil de potencial exibido na figura (8.12) para $P_{sp} = -0.01 \text{ C/m}^2$ (a), $P_{sp} = -0.005 \text{ C/m}^2$ (b) e $P_{sp} = -0.001 \text{ C/m}^2$ (c). São exibidos 18 estados de energia para a banda de condução e 64 para a banda de valência. Como o potencial de polarização piezoelétrica espontânea é assimétrico, pode-se observar um *spin-splitting* na estrutura de bandas ao longo da direção $\Gamma - T$.

elétrico resultante não só aumenta a mistura entre estados HH e LH mas também aumenta a magnitude do *spin-splitting* em cada subbanda de valência ao longo da direção $\Gamma - T$. O *spin-splitting* nas subbandas de energia é devido a assimetria de inversão estrutural dos potenciais de polarização espontânea e piezoelétrica. Esse efeito é geralmente denominado de efeito Rashba (72) mesmo que o termo $\alpha(\vec{\sigma} \times \vec{k}) \cdot \vec{E}$ não apareça explicitamente no Hamiltoniano (54).

Além disso, o número de estados confinados diminui da figura (8.13a) para a figura (8.13c). Por outro lado, a diferença de energia entre o estado fundamental da banda de condução e valência aumentam, resultando em um *blueshift* na energia de transição interbandas.

O efeito de polarização espontânea e piezoelétrica também induz a separação espacial dos portadores. As densidades de probabilidade das funções envelope para os quatro primeiros estados da banda de condução e valência em $\vec{k} = 0$ são exibidas na figura (8.14). Nesse ponto, as funções de onda para *spin-up* e *spin-down* são degeneradas. Observa-se que a superposição

das funções de onda é maior para estados excitados, também induzindo um *blueshift* no pico de energia das transições interbanda. Como o potencial não é completamente par ou ímpar, as funções envelopes não possuem mais uma paridade bem definida, como observado na figura (8.6).

Figura 8.14 – Densidades de probabilidades das funções envelope para os quatro primeiros estados da banda de condução e valência em $\vec{k} = 0$ resultantes dos perfis (8.12) e da estrutura de bandas (8.13). As linhas sólidas para os buracos denotam estados HH e as linhas tracejadas estados LH.

9 Conclusões e perspectivas

9.1 Conclusões sobre o trabalho

Neste trabalho de mestrado, estudei diversos conceitos relacionados à teoria de grupos com o intuito de entender e reproduzir as formulações $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 8×8 presentes na literatura para as estruturas cristalinas ZB e WZ. O cálculo explícito de alguns elementos de matriz é exibido no apêndice A. Por limite de espaço, o restante dos cálculos foram suprimidos, no entanto, a metodologia descrita nos capítulos 2 e 3, juntamente com os exemplos do apêndice A, fornecem ao leitor o material necessário para realizar os cálculos por conta própria, para a estrutura cristalina e ponto de alta simetria do espaço recíproco que desejar.

Com o conhecimento obtido de teoria de grupos, foi possível partir do cerne do método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ e propor um modelo para o cálculo da estrutura de bandas de sistemas politípicos nas vizinhanças do ponto Γ , sendo este modelo por si só um dos resultados deste trabalho. A simetria das bandas de energia do grupo simples conectadas na interface politípica é apresentada no trabalho de Murayama e Nakayama (38). Felizmente, o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução são exatamente as mesmas utilizadas na formulação das estruturas cristalinas individuais. Utilizando a aproximação da função envelope descrita no capítulo 5, com funções de Bloch diferentes para cada estrutura cristalina, a variação dos parâmetros da matriz $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ na direção de crescimento é obtida, completando o modelo politípico.

Do trabalho recente de De e Pryor (39), foi possível extrair os parâmetros de massa efetiva para o InP na fase WZ. Dessa maneira, apliquei o modelo politípico proposto para um poço quântico WZ/ZB/WZ InP. Embora o interesse seja simular super-redes politípicas em NWs, a física do politipismo pode ser extraída de um poço quântico simples. O perfil de potencial para a interface politípica WZ/ZB no InP é do tipo II, cuja característica é a separação espacial dos

portadores. Os cálculos apresentados aqui mantêm essa característica. Além disso, algumas propriedades qualitativas de luminescência podem ser extraídas dos resultados confirmando as tendências encontradas na literatura.

Devido a falta de parâmetros para o InP na fase WZ, o *strain* foi considerado apenas na região ZB. Essa consideração é razoável visto que a estrutura WZ é predominante em sistemas NWs. No entanto, tais parâmetros seriam essenciais para a simulação do sistema em que o parâmetro de rede estável de toda estrutura fosse um valor intermediário entre o parâmetro de rede do InP WZ e ZB.

Dentro da limitação do *strain* para o InP ZB, o efeito de polarização piezoelétrica também foi considerado apenas na região ZB. Para a região WZ, o potencial de polarização espontânea foi incluído no Hamiltoniano. Como não havia nenhum valor na literatura para essa propriedade, considerei aqui um intervalo de valores para as simulações. Tendo em vista o pico de luminescência medido experimentalmente em sistemas politépicos de InP, alguns valores considerados para a polarização espontânea foram descartados. Novamente, um conjunto completo de parâmetros para o InP WZ ainda seria necessário para estimar com precisão um valor para a polarização espontânea.

O modelo proposto, juntamente com os resultados obtidos, se mostrou capaz de calcular a estrutura de bandas de sistemas politípicos WZ/ZB, como observado em NWs. Novas oportunidades para engenharia de estrutura de bandas podem ser exploradas considerando não apenas a variação de materiais, mas também sua estrutura cristalina, visando o desenvolvimento de novos nanodispositivos.

9.2 Projetos futuros

O politipismo não acontece apenas para o composto InP. Outros compostos do grupo III-V também apresentam essa propriedade quando presentes em NWs. Recentemente, Cheiwchan-chamnangij e Lambrecht (73) apresentaram em seu trabalho parâmetros para o Hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ do GaAs na fase WZ. No entanto, para o GaAs WZ, assim como outros compostos calcu-

lados em (39), o mínimo da banda de condução não tem simetria Γ_1 mas sim Γ_3 . Isso impõe uma dificuldade pois bandas com simetria Γ_3 na WZ se conectam com bandas de simetria L no ZB. O modelo proposto neste trabalho não considera tal conexão e um estudo mais detalhado a respeito disso se faz necessário.

Além disso, neste trabalho não foi considerado nenhum sistema dopado. Embora o potencial de Coulomb e o ciclo autoconsistente já estejam implementados tanto para estrutura ZB quanto para a WZ, o potencial de troca e correlação (XC) ainda não está implementado para a estrutura WZ. No entanto, com a experiência acumulada durante este trabalho de mestrado, estender o modelo XC do ZB (34) para a WZ é imediato e se faz extremamente necessário quando trata-se de sistemas com carga.

Por fim, no modelo de cálculo de NWs apresentado aqui, considere que os NWs tenham diâmetro suficientemente grande a fim de evitar efeitos de borda. Isso não necessariamente ocorre em todos os casos. Considerar um confinamento radial torna o modelo mais preciso além de possibilitar o estudo de sistemas *core-shell*. As dificuldades para isso são que as matrizes envolvidas nos cálculos se tornam muito grandes e um novo paradigma para o programa de cálculo deve ser considerado. No presente momento, o outro estudante de mestrado do grupo, Tiago de Campos, está trabalhando na portabilidade do programa de cálculo em placas de vídeo (GPU, do inglês *graphics processing unit*), com o intuito de acelerar o processamento e permitir o estudo de sistemas com confinamento em mais de uma dimensão e diversas regiões de confinamento.

Referências

- 1 WAGNER, R. S.; ELLIS, W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, v. 4, n. 5, p. 89, 1964.
- 2 KITAUCHI, Y. et al. Structural transition in indium phosphide nanowires. *Nano Letters*, v. 10, n. 5, p. 1699, 2010.
- 3 JOHANSSON, J. et al. Structural properties of $\langle 111 \rangle$ B-oriented III-V nanowires. *Nature Materials*, v. 5, n. 7, p. 574, 2005.
- 4 CAROFF, P. et al. Controlled polytypic and twin-plane superlattices in III-V nanowires. *Nature Nanotechnology*, v. 4, n. 1, p. 50, 2009.
- 5 IHN, S.-G. et al. Growth of GaAs nanowires on Si substrates using a molecular beam epitaxy. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, v. 6, n. 3, p. 384, 2007.
- 6 BAO, J. et al. Nanowire-induced wurtzite InAs thin film on zinc-blende InAs substrate. *Advanced Materials*, v. 21, n. 36, p. 3654, 2009.
- 7 BOLINSSON, J. et al. Wurtzite–zincblende superlattices in InAs nanowires using a supply interruption method. *Nanotechnology*, v. 22, n. 26, p. 265606, 2011.
- 8 THELANDER, C. et al. Effects of crystal phase mixing on the electrical properties of InAs nanowires. *Nano Letters*, v. 11, n. 6, p. 2424, 2011.
- 9 DICK, K. A. et al. Control of III-V nanowire crystal structure by growth parameter tuning. *Semiconductor Science and Technology*, v. 25, n. 2, p. 024009, 2010.
- 10 CUI, Y. et al. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science*, v. 293, n. 5533, p. 1289, 2001.
- 11 PATOLSKY, F.; ZHENG, G.; M., L. C. Nanowire sensors for medicine and the life sciences. *Nanomedicine*, v. 1, n. 1, p. 51, 2006.
- 12 ZHENG, G. et al. Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays. *Nature Biotechnology*, v. 23, n. 10, p. 1294, 2005.

- 13 DUAN, X. et al. Single-nanowire electrically driven lasers. *Nature*, v. 421, n. 6920, p. 241, 2003.
- 14 DUAN, X. et al. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. *Nature*, v. 409, n. 6816, p. 66, 2003.
- 15 NG, H. et al. Single crystal nanowire vertical surround-gate field-effect transistor. *Nano Letters*, v. 4, n. 7, p. 1247, 2004.
- 16 DUBROVSKII, V. G.; CIRLINA, G. E.; USTINOV, V. M. Semiconductor nanowhiskers: synthesis, properties, and applications. *Semiconductors*, v. 43, n. 12, p. 1585, 2009.
- 17 KANE, E. O. *Physics of III-V compounds*. New York: Academic Press, 1966. (Semiconductors and Semimetals, v. 1).
- 18 LöWDIN, P. A note on the quantum-mechanical perturbation theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 19, n. 11, p. 1396, 1951.
- 19 LUTTINGER, J. M.; KOHN, W. Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields. *Physical Review*, v. 97, n. 4, p. 869, 1955.
- 20 DRESSELHAUS, G. Spin-orbit coupling effects in zinc blend structures. *Physical Review*, v. 100, n. 2, p. 580, 1955.
- 21 PIKUS, G. E. A new method of calculating the energy spectrum of carriers in semiconductors .1. neglecting spin-orbit interaction. *Soviet Physics JETP*, v. 14, n. 4, p. 898, 1962.
- 22 BIR, G.; PIKUS, G. *Symmetry and strain-induced effects in semiconductors*. New York: Wiley, 1974.
- 23 RADHIA, S. B. et al. Band structures of Ge and InAs: A 20 k.p model. *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 8, p. 4422, 2002.
- 24 SAÏDI, I.; RADHIA, S. B.; BOUJDARIA, K. Band structures of GaAs, InAs, and InP: A 34 k.p model. *Journal of Applied Physics*, v. 104, n. 2, p. 023706, 2008.
- 25 SAÏDI, I.; RADHIA, S. B.; BOUJDARIA, K. Band parameters of GaAs, InAs, InP, and InSb in the 40-band k.p model. *Journal of Applied Physics*, v. 107, n. 4, p. 043701, 2010.
- 26 BERESFORD, R. Full-zone k.p method of band structure calculation for wurtzite semiconductors. *Journal of Applied Physics*, v. 95, n. 11, p. 6216, 2004.

- 27 MARNETTO, A.; PENNA, M.; GOANO, M. An accurate dual-expansion-point full-brillouin-zone k.p model for wurtzite semiconductors. *Journal of Applied Physics*, v. 108, n. 3, p. 033701, 2010.
- 28 ELDER, W. J.; WARD, R. M.; ZHANG, J. Double-group formulation of k.p theory for cubic crystals. *Physical Review B*, v. 83, n. 16, p. 165210, 2011.
- 29 PARK, S. H.; CHUANG, S. L. Comparison of zinc-blende and wurtzite GaN semiconductors with spontaneous polarization and piezoelectric field effects. *Journal of Applied Physics*, v. 87, n. 1, p. 353, 2000.
- 30 MAGNUS, H.; PISTOL, M. E.; PRYOR, C. Calculations of the electronic structure of strained InAs quantum dots in InP. *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 2, p. 932, 2002.
- 31 PARK, S.-H.; CHO, Y.-H. Strain and piezoelectric potential effects on optical properties in CdSe/CdS core/shell quantum dots. *Journal of Applied Physics*, v. 109, n. 11, p. 113103, 2011.
- 32 SIPAHI, G. M. et al. Theory of luminescence spectra from δ -doping structures: application to GaAs. *Physical Review B*, v. 57, n. 15, p. 9168, 1998.
- 33 CHUANG, S. L.; CHANG, C. S. A band-structure model of strained quantum-well wurtzite semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*, v. 12, n. 3, p. 252, 1997.
- 34 ENDERLEIN, R. et al. Density functional theory for holes in semiconductors. *Physical Review Letters*, v. 79, n. 19, p. 3712, 1997.
- 35 XU, W. et al. Band hybridization and spin-splitting in InAs/AlSb/GaSb type II and broken-gap quantum wells. *Journal of Applied Physics*, v. 108, n. 5, p. 053709, 2010.
- 36 RODRIGUES, S. C. P. et al. Charge and spin distributions in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}/\text{GaAs}$ ferromagnetic multilayers. *Physical Review B*, v. 70, p. 175308, 2004.
- 37 RODRIGUES, S. C. P. et al. Spin-polarization effects in homogeneous and non-homogeneous diluted magnetic semiconductor heterostructures. *Nanotechnology*, v. 21, n. 37, p. 375401, 2010.
- 38 MURAYAMA, M.; NAKAYAMA, T. Chemical trend of band offsets at wurtzite/zinc-blende heterocrystalline semiconductor interfaces. *Physical Review B*, v. 49, n. 7, p. 4710, 1994.
- 39 DE, A.; PRYOR, C. E. Predicted band structures of III-V semiconductors in the wurtzite phase. *Physical Review B*, v. 81, n. 15, p. 155210, 2010.

- 40 PEMASIRI, K. et al. Carrier dynamics and quantum confinement in type II ZB-WZ InP nanowire homostructures. *Nano Letters*, v. 9, n. 2, p. 648, 2009.
- 41 PAIMAN, S. et al. The effect of V-III ratio and catalyst particle size on the crystal structure and optical properties of InP nanowires. *Nanotechnology*, v. 20, n. 22, p. 225606, 2009.
- 42 GADRET, E. G. et al. Valence-band splitting energies in wurtzite InP nanowires: photoluminescence spectroscopy and ab initio calculations. *Physical Review B*, v. 82, n. 12, p. 125327, 2010.
- 43 ZHANG, L. et al. Wide InP nanowires with wurtzite/zincblende superlattice segments are type-II whereas narrower nanowires become type-I: an atomistic pseudopotential calculation. *Nanoletters*, v. 10, n. 10, p. 4055, 2010.
- 44 LI, D.; WANG, Z.; GAO, F. First-principles study of the electronic properties of wurtzite, zinc-blende, and twinned InP nanowires. *Nanotechnology*, v. 21, n. 50, p. 505709, 2010.
- 45 DACAL, L. C. O.; CANTARERO, A. Ab initio electronic band structure calculation of InP in the wurtzite phase. *Solid State Communications*, v. 151, n. 10, p. 781, 2011.
- 46 FAZZIO, A.; WATARI, K. *Introdução à teoria de grupos - aplicada em moléculas e sólidos*. Santa Maria: Editora da Universidade Federal de Santa Maria, 2009.
- 47 DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A. *Group theory: application to the physics of condensed matter*. Berlin: Springer-Verlag, 2008.
- 48 PARMENTER, R. H. Symmetry properties of the energy bands of the zinc blend structure. *Physical Review*, v. 100, n. 2, p. 573, 1955.
- 49 YU, P. Y.; CARDONA, M. *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. Berlin: Springer, 2001.
- 50 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Física do estado sólido*. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- 51 GLASSER, M. L. Symmetry properties of the wurtzite structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 10, n. 2-3, p. 229, 1959.
- 52 CASELLA, R. C. Symmetry of wurtzite. *Physical Review*, v. 114, n. 6, p. 1514, 1959.
- 53 CHUANG, S. L.; CHANG, C. S. k.p method for strained wurtzite semiconductors. *Physical Review B*, v. 54, n. 4, p. 2491, 1996.

- 54 WINKLER, R. *Spin-orbit coupling effects in two-dimensional electron and hole systems*. Berlin: Springer, 2003.
- 55 VOON, L. C. L. Y.; WILLATZEN, M. *The $k.p$ method: electronic properties of semiconductors*. Berlin: Springer, 2009.
- 56 CHUANG, S. L. *Physics of optoelectronic devices*. New York: John Wiley, 1995.
- 57 NYE, F. F. *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Oxford: Clarendon press, 1957.
- 58 HARRISON, P. *Quantum wells, wires and dots: theoretical and computational physics of semiconductor nanostructures*. Chichester: John Wiley, 2005.
- 59 WILLARDSON, R.; BEER, A. C. (Ed.). *Strained-layer superlattices: physics*. New York: Academic Press, 1966. (Semiconductors and semimetals, v. 32).
- 60 CHAO, C. Y. P.; CHUANG, S. L. Spin-orbit-coupling effects on the valence-band structure of strained semiconductor quantum wells. *Physical Review B*, v. 46, n. 7, p. 4110, 1992.
- 61 BASTARD, G. *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*. Les Ulis Cedex, France: Halsted Press, 1988.
- 62 ESAKI, L.; TSU, R. Superlattice and negative differential conductivity. *IBM Journal of Research and Development*, v. 14, n. 1, p. 61, 1970.
- 63 BASTARD, G.; BRUM, J. A. Electronic states in semiconductor heterostructures. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 22, n. 9, p. 1625, 1986.
- 64 CADY, W. G. *Piezoelectricity: an introduction to the theory and applications of electro-mechanical phenomena in crystals*. New York: McGraw-Hill Book, 1946.
- 65 SIPAHI, G. M. *Teoria do confinamento de buracos em heteroestruturas semicondutoras do tipo δ -doping*. 1997. 127 p. Tese (Doutorado) — Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.
- 66 D'EURYDICE, M. N. *Estrutura de bandas de valência em poços quânticos e super-redes de nitretos na fase hexagonal*. 2006. 73 p. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 67 PATROCINIO, W. S. *Análise da informação do spin dos orbitais atômicos no cálculo de propriedades de estruturas semicondutoras*. 2010. 107 p. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

- 68 INSPEC. *Properties of indium phosphide*. London: 1991. (EMIS Datareviews Series, 6).
- 69 VURGAFTMAN, I.; MEYER, J. R.; RAM-MOHAN, L. R. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *Journal of Applied Physics*, v. 89, n. 11, p. 5815, 2001.
- 70 CHUANG, S. L.; CHANG, C. S. Effective-mass hamiltonian for strained wurtzite GaN and analytical solutions. *Applied Physics Letters*, v. 68, n. 12, p. 1657, 1996.
- 71 InP - Indium phosphide: basic parameters at 300K. Disponível em: <<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/InP/basic.html>>. Acesso em: 04 abr. 2012.
- 72 BYCHKOV, Y. A.; RASHBA, E. I. Oscillatory effects and the magnetic susceptibility of carriers in inversion layers. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 17, n. 33, p. 6039, 1984.
- 73 CHEIWCHANCHAMNANGIJ, T.; LAMBRECHT, W. R. L. Band structure parameters of wurtzite and zinc-blende GaAs under strain in the GW approximation. *Physical Review B*, v. 84, n. 3, p. 035203, 2011.

APÊNDICE A – Exemplos do cálculo de elementos de matriz utilizando teoria de grupos

Neste apêndice, mostrarei como realizar o cálculo dos elementos de matrizes por teoria de grupos.

A.1 Zincblend

Considerando primeiramente a estrutura ZB, vou calcular os elementos de matrizes provenientes de interações de bandas com simetria Γ_1 com bandas de simetria Γ_5 , mediadas pelo operador momento $\vec{p}$, que é um vetor que se transforma como Γ_5 . Essas interações resultam em 9 elementos de matriz diferentes para se analisar.

Antes de aplicar as operações de simetria, é necessário calcular o produto direto das irreps envolvidas no elemento de matriz:

$$\begin{aligned}\langle \Gamma_1 | \Gamma_5 | \Gamma_5 \rangle &= \Gamma_1 \otimes \Gamma_5 \otimes \Gamma_5 \\ &= \Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus 2\Gamma_5\end{aligned}\tag{A.1}$$

Como existe uma vez a irrep Γ_1 nesse produto direto significa que dos 9 elementos de matriz, existe apenas um valor independente. Aplicando as operações de simetria irei encontrar quais elementos de matriz são iguais e quais são nulos.

Observando a tabela de caracteres (2.1), os estados de base das irreps Γ_1 , Γ_5 e do vetor $\vec{p}$ são:

$$\Gamma_1 \sim x^2 + y^2 + z^2 \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} \left| \Gamma_5^{(1)} \right\rangle &\sim x \\ \left| \Gamma_5^{(2)} \right\rangle &\sim y \\ \left| \Gamma_5^{(3)} \right\rangle &\sim z \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

$$\begin{aligned} p_x &\sim x \\ p_y &\sim y \\ p_z &\sim z \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Os 9 elementos de matriz diferentes para se analisar são:

$$\begin{aligned} &\left\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(1)} \right\rangle \left\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(2)} \right\rangle \left\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(3)} \right\rangle \\ &\left\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(1)} \right\rangle \left\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(2)} \right\rangle \left\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(3)} \right\rangle \\ &\left\langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(1)} \right\rangle \left\langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(2)} \right\rangle \left\langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(3)} \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Utilizando a operação de simetria C_3 no sentido anti-horário em torno da diagonal principal do cubo da classe $8C_3$, encontram-se as seguintes igualdades para os elementos de matriz:

$$D_{C_3}^{\Gamma_5} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{aligned}
\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(1)} \rangle &\stackrel{C_3}{=} \langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(3)} \rangle \\
\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(2)} \rangle &\stackrel{C_3}{=} \langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(1)} \rangle \\
\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(3)} \rangle &\stackrel{C_3}{=} \langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(2)} \rangle \\
\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(1)} \rangle &\stackrel{C_3}{=} \langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(3)} \rangle \\
\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(2)} \rangle &\stackrel{C_3}{=} \langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(1)} \rangle \\
\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(3)} \rangle &\stackrel{C_3}{=} \langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(2)} \rangle \\
\langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(1)} \rangle &\stackrel{C_3}{=} \langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(3)} \rangle \\
\langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(2)} \rangle &\stackrel{C_3}{=} \langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(1)} \rangle \\
\langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(3)} \rangle &\stackrel{C_3}{=} \langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(2)} \rangle
\end{aligned} \tag{A.7}$$

$$\begin{aligned}
\blacktriangleright \quad &\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(1)} \rangle = \langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(2)} \rangle = \langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(3)} \rangle \\
\blacktriangleright \quad &\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(2)} \rangle = \langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(1)} \rangle = \langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(3)} \rangle \\
\blacktriangleright \quad &\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(3)} \rangle = \langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(2)} \rangle = \langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(1)} \rangle
\end{aligned} \tag{A.8}$$

Agora, utilizando uma rotação de C_2 em torno do eixo x da classe $3C_2$, encontram-se novas igualdades para os elementos de matriz:

$$D_x^{\Gamma_5} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \tag{A.9}$$

$$\begin{aligned}
\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(1)} \rangle &\stackrel{x}{=} \langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(1)} \rangle \\
\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(2)} \rangle &\stackrel{x}{=} -\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(2)} \rangle \\
\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(3)} \rangle &\stackrel{x}{=} -\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(3)} \rangle \\
\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(1)} \rangle &\stackrel{x}{=} -\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(1)} \rangle \\
\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(2)} \rangle &\stackrel{x}{=} \langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(2)} \rangle \\
\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(3)} \rangle &\stackrel{x}{=} \langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(3)} \rangle \\
\langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(1)} \rangle &\stackrel{x}{=} -\langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(1)} \rangle \\
\langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(2)} \rangle &\stackrel{x}{=} \langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(2)} \rangle \\
\langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(3)} \rangle &\stackrel{x}{=} \langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(3)} \rangle
\end{aligned} \tag{A.10}$$

$$\begin{aligned}
&\blacktriangleright \langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(2)} \rangle = 0 \\
&\blacktriangleright \langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(3)} \rangle = 0 \\
&\blacktriangleright \langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(1)} \rangle = 0 \\
&\blacktriangleright \langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(1)} \rangle = 0
\end{aligned} \tag{A.11}$$

Das relações (A.8) e (A.11) os 9 elementos de matriz são relacionados como:

$$\begin{aligned}
&\blacktriangleright \langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(1)} \rangle = \langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(2)} \rangle = \langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(3)} \rangle \neq 0 \\
&\blacktriangleright \langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(2)} \rangle = \langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(1)} \rangle = \langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(3)} \rangle = 0 \\
&\blacktriangleright \langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(3)} \rangle = \langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(2)} \rangle = \langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(1)} \rangle = 0
\end{aligned} \tag{A.12}$$

onde apenas um parâmetro independente é necessário para descrevê-los.

É importante notar que embora um elemento de matriz entre dois estados que se transfor-

mam pelas mesmas irreps seja permitido por simetria, se esses estados pertencem à mesma banda de energia esse elemento de matriz será nulo para obedecer a simetria de reversão temporal.

A.2 Wurtzita

Para a estrutura WZ, vou calcular os elementos de matrizes provenientes de interações de bandas com simetria Γ_1 com bandas de simetria Γ_5 , mediadas pelo operador momento $\vec{p}$, que é um vetor cujas componentes em (x, y) se transformam como Γ_5 e a componente z se transforma como Γ_1 . Essas interações resultam em 6 elementos de matriz diferentes para se analisar.

Os produtos diretos das irreps envolvidas são:

$$\begin{aligned}\langle \Gamma_1 | \Gamma_5 | \Gamma_5 \rangle &= \Gamma_1 \otimes \Gamma_5 \otimes \Gamma_5 \\ &= \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_6\end{aligned}\tag{A.13}$$

para p_x e p_y , e

$$\begin{aligned}\langle \Gamma_1 | \Gamma_1 | \Gamma_5 \rangle &= \Gamma_1 \otimes \Gamma_1 \otimes \Gamma_5 \\ &= \Gamma_5\end{aligned}\tag{A.14}$$

para p_z .

Apenas elementos de matriz mediados por p_x e p_y são permitidos para interações entre bandas de simetria Γ_1 e Γ_5 , necessitando apenas de um parâmetro independente.

Observando a tabela de caracteres (2.5), os estados de base das irreps Γ_1 , Γ_5 e do vetor $\vec{p}$ são:

$$\Gamma_1 \sim x^2 + y^2 + z^2 \quad (\text{A.15})$$

$$\begin{aligned} \left| \Gamma_5^{(1)} \right\rangle &\sim x \\ \left| \Gamma_5^{(2)} \right\rangle &\sim y \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

$$\begin{aligned} p_x &\sim x \\ p_y &\sim y \\ p_z &\sim z \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Os 6 elementos de matriz para se analisar são:

$$\begin{aligned} &\left\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(1)} \right\rangle \left\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(1)} \right\rangle \left\langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(1)} \right\rangle \\ &\left\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(2)} \right\rangle \left\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(2)} \right\rangle \left\langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(2)} \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Como interações mediadas por p_z não são permitidas, os elementos de matriz $\left\langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(1)} \right\rangle$ e $\left\langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(2)} \right\rangle$ são nulos, sendo necessário analisar apenas os 4 elementos de matriz restantes.

Utilizando a operação de simetria de reflexão em torno do eixo y da classe $3\sigma_d$, encontram-se as seguintes igualdades para os elementos de matriz:

$$D_{\sigma_y}^{\Gamma_5} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{A.19})$$

$$\begin{aligned}
\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(1)} \rangle &\stackrel{\sigma_y}{=} \langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(1)} \rangle \\
\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(2)} \rangle &\stackrel{\sigma_y}{=} -\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(2)} \rangle \\
\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(1)} \rangle &\stackrel{\sigma_y}{=} -\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(1)} \rangle \\
\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(2)} \rangle &\stackrel{\sigma_y}{=} \langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(2)} \rangle
\end{aligned} \tag{A.20}$$

$$\begin{aligned}
\blacktriangleright \quad &\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(2)} \rangle = 0 \\
\blacktriangleright \quad &\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(1)} \rangle = 0
\end{aligned} \tag{A.21}$$

Agora, utilizando uma rotação de C_3 no sentido anti-horário da classe $2C_3$, encontram-se novas igualdades para os elementos de matriz:

$$D_{C_3}^{\Gamma_5} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \tag{A.22}$$

$$\begin{aligned}
\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(1)} \rangle &\stackrel{C_3}{=} \langle \Gamma_1 | \left(-\frac{1}{2}p_x + \frac{\sqrt{3}}{2}p_y \right) \left(-\frac{1}{2}|\Gamma_5^{(1)}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|\Gamma_5^{(2)}\rangle \right) \\
&= \frac{1}{4}\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(1)} \rangle + \frac{3}{4}\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(2)} \rangle \\
\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(2)} \rangle &\stackrel{C_3}{=} \langle \Gamma_1 | \left(-\frac{1}{2}p_x + \frac{\sqrt{3}}{2}p_y \right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}|\Gamma_5^{(1)}\rangle - \frac{1}{2}|\Gamma_5^{(2)}\rangle \right) \\
&= \frac{\sqrt{3}}{4}\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(1)} \rangle - \frac{\sqrt{3}}{4}\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(2)} \rangle \\
\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(1)} \rangle &\stackrel{C_3}{=} \langle \Gamma_1 | \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}p_x - \frac{1}{2}p_y \right) \left(-\frac{1}{2}|\Gamma_5^{(1)}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2}|\Gamma_5^{(2)}\rangle \right) \\
&= \frac{\sqrt{3}}{4}\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(1)} \rangle - \frac{\sqrt{3}}{4}\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(2)} \rangle \\
\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(2)} \rangle &\stackrel{C_3}{=} \langle \Gamma_1 | \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}p_x - \frac{1}{2}p_y \right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}|\Gamma_5^{(1)}\rangle - \frac{1}{2}|\Gamma_5^{(2)}\rangle \right) \\
&= \frac{3}{4}\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(1)} \rangle + \frac{1}{4}\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(2)} \rangle
\end{aligned} \tag{A.23}$$

$$\blacktriangleright \left\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(1)} \right\rangle = \left\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(2)} \right\rangle \quad (\text{A.24})$$

Das relações (A.21) e (A.24) os 6 elementos de matriz são relacionados como:

$$\begin{aligned} \blacktriangleright \left\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(1)} \right\rangle &= \left\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(2)} \right\rangle \neq 0 \\ \blacktriangleright \left\langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_5^{(2)} \right\rangle &= \left\langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_5^{(1)} \right\rangle = 0 \\ \blacktriangleright \left\langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(1)} \right\rangle &= \left\langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_5^{(2)} \right\rangle = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

onde apenas um parâmetro independente é necessário para descrevê-los.