

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

Wesley Souza Patrocínio

**Análise da informação do *spin* dos orbitais
atômicos no cálculo de propriedades de estruturas
semicondutoras**

São Carlos
2010

Wesley Souza Patrocínio

Análise da informação do *spin* dos orbitais atômicos no cálculo de propriedades de estruturas semicondutoras

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 Física.

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

São Carlos
2010

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 IFSC/USP

Patrocínio, Wesley Souza

Análise da informação do spin dos orbitais atômicos no cálculo de propriedades de estruturas semicondutoras. Wesley Souza Patrocínio; orientador Guilherme Matos Sipahi-- São Carlos, 2010. 107 p.

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

1. Spintrônica. 2. Método k-p. 3. Simetria de reversão temporal
4. Semicondutores magnéticos diluídos. 5. Troca-correlação. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Wesley Souza Patrocinio

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada

Aprovado em: 01/04/2010

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Marco Aurélio Boselli

Instituição: UFOP

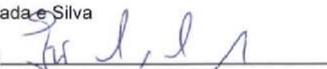
Assinatura



Prof. Dr. Erasmo Assumpção de Andrada e Silva

Instituição: INPE

Assinatura



Prof. Dr. Guilherme Matos Sipahi

Instituição: IFSC/USP

Assinatura



Dedico este trabalho aos meus amados pais, Dirlei e Vitor, e à mulher que eu amo, Daniela.

Agradecimentos

Aos meus pais e heróis, Dirlei e Vitor, pelo suporte e amor incondicional de todos esses anos. Se hoje cheguei até aqui, devo isto à vocês. Amo vocês!

Aos meus familiares, pelo apoio dado desde a minha infância. Agradecimento em especial aos meus tios Daislan, Dalmir e Wilson.

Aos meus amigos de Santa Fé: Anderson, Édio, Gilmar, Magrão, Rael e Zão. Sem palavras, vagabundos!

Aos meus amigos de longa data: Daniel, David, Jhonson e Kátia. Amizades que foram além das salas de aula, e já duram mais que uma dezena de anos.

À todos os meus amigos de graduação, onde conheci um mundo completamente novo. Em especial ao meu grande parceiro Leonardo, e aos meus amigos desnaturados, Marcão e Suelene. Tem coisas que nunca mudam, e duram para sempre.

Ao meu orientador, Guilherme, pelo trabalho e dedicação desses últimos anos. Obrigado.

Aos meus companheiros e amigos de LFC da velha guarda: Aiton, Ivan, Keila e Marcel; e da nova geração: Claudinei e Paulo. Obrigado pelos ensinamentos e por tornarem o ambiente de trabalho mais agradável.

À minha companheira, Dani, pelos incontáveis momentos em que tornou minha vida mais feliz. Muito obrigado por estar ao meu lado. Te amo!

“O primeiro princípio é não enganar a si mesmo - e você é a pessoa mais fácil de enganar.”
— RICHARD P. FEYNMAN (1918 - 1988)

Resumo

PATROCINIO, W. S. **Análise da informação do *spin* dos orbitais atômicos no cálculo de propriedades de estruturas semicondutoras.** 2010. 107 f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

O presente trabalho é um estudo sobre a importância da informação dos orbitais atômicos no cálculo de propriedades optoeletrônicas de heteroestruturas semicondutoras de baixa dimensionalidade. O trabalho é dividido em duas partes: na primeira parte, é estudada a simetria de reversão temporal no hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, analisando a preservação da informação de *spin* presente nos orbitais atômicos. O hamiltoniano obtido é inserido na equação de massa efetiva expandida para superredes. São calculadas estruturas de bandas de alguns poços quânticos de semicondutores III-V e grupo-IV. Compara-se o novo método com os tradicionais, e então são analisadas algumas grandezas que apresentam alteração significativa entre os métodos usados; A segunda parte é composta por um estudo detalhado do potencial de troca-correlação em semicondutores dopados. A matriz que descreve este potencial é escrita usando a distribuição de portadores presentes nos orbitais atômicos da rede cristalina, e os coeficientes desta matriz foram calculados usando quatro modelos para a correção de muitos corpos, baseadas nas aproximações LDA (*Local density approximation*) e LSDA (*Local spin density approximation*), com o objetivo de comparar as diversas parametrizações. Usando o método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ tradicional, expandido para superredes, foram simulados sistemas δ -doped e $\langle Mn \rangle$ - δ -doped de Si, através de um cálculo autoconsistente baseado na equação de Poisson. A magnetização dos portadores é descrita por um modelo de campo médio. Foram analisados os perfis de potencial, estruturas de bandas, polarização de portadores e espectros de fotoluminescência para determinar as diferenças entre as aproximações utilizadas.

Palavras-chave: Spintrônica. Método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$. Simetria de reversão temporal. Semicondutores magnéticos diluídos. Troca-correlação.

Abstract

PATROCINIO, W. S. **Analysys of the atomic orbitals spin information in the calculation of semiconductors structures properties.** 2010. 107 f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

This work is a study about the atomic orbitals information importance in the calculation of optoelectronics properties of low dimensionality semiconductors. The work is divided in two parts. In the first one, a study of the time reversal symmetry of the $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ Hamiltonian is realized analyzing the preservation of the spin information present in the atomic orbitals. The obtained Hamiltonian is applied in the effective mass equation expanded to superlattices. Some calculations of quantum wells band structures are made using III-V and group-IV semiconductors, comparing the new method with the conventional ones to obtain an analysis of the difference of some physics properties. The second part is a detailed study of the exchange-correlation potential in doped semiconductors. The matrix coefficients are calculated using the charge distribution of the crystalline lattice atomic orbitals, applied in some LDA (Local density approximation) and LSDA (Local spin density approximation) parameterizations to compare them. Using the conventional $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ method expanded to superlattices, Si δ -doped and $\langle Mn \rangle$ - δ -doped systems were calculated through a self consistent calculation based on Poisson's equation. The carriers magnetization is described by an average field model. The potential profiles, band structures, carrier polarization and photoluminescence spectra were analyzed to obtain the difference between the approaches.

Keywords: Spintronics. $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ method. Time reversal symmetry. Diluted magnetic semiconductors. Exchange-correlation.

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Primeira zona de Brillouin de uma rede <i>fcc</i> (<i>zinc blende</i> e diamante), com seus respectivos pontos de alta simetria	34
Figura 4.1 - Esquema de uma heteroestrutura formada por dois materiais diferentes, onde o material 2 possui menor <i>gap</i> de energia que o material 1. A linha preta mostra o perfil de potencial para buracos	55
Figura 4.2 - Exemplo de uma superrede montada a partir da heteroestrutura mostrada na figura 4.1. A região destacada em vermelho define uma supercélula unitária	56
Figura 4.3 - Ilustração do formato do hamiltoniano total quando a equação de massa efetiva é expandida em uma onda plana. Os blocos não-diagonais acoplam supercélulas vizinhas. Quanto mais escuro o bloco, maior sua contribuição no resultado final	62
Figura 5.1 - Ilustração da montagem da heteroestrutura pelo arquivo de entrada . . .	70
Figura 5.2 - Exemplo de um arquivo de entrada para uma estrutura δ -doped de GaAs. O bloco verde informa o número de materiais no sistema e também o número de dimensões confinadas no mesmo. Já o bloco vermelho contém os parâmetros referentes ao material. O bloco azul claro possui as informações de execução do programa e o bloco azul escuro contém as distribuições de carga e potenciais do sistema	71
Figura 5.3 - Esquema mostrando a redução de cálculo de pontos para as direções \hat{x} e \hat{y} em uma rede 11×11 . Os pontos vermelhos são calculados, reduzindo de 121 para 21 diagonalizações. É possível observar que a região amarela pode ser deslocada/rotacionada e preencher todo o espaço do <i>mesh</i> . . .	73
Figura 5.4 - Diagrama mostrando como funciona o ciclo autoconsistente na simulação	75
Figura 6.1 - Potencial, para buracos, da heteroestrutura do sistema montado a partir da liga de $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}/\text{GaAs}$	78
Figura 6.2 - Estrutura da banda de valência da heteroestrutura de $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}/\text{GaAs}$, apresentada na figura 6.1. No quadro superior, há a comparação entre as estruturas de bandas calculadas usando os hamiltonianos de Luttinger-Kohn (linha preta pontilhada) e LK-TR (linha vermelha contínua). No quadro inferior estão ilustradas as diferenças entre os modelos para as três sub-bandas calculadas	79

Figura 6.3 - Média da projeção do momento angular (m_j), ao longo da direção $[100]$ da FBZ ($\Gamma\Delta$), do sistema da figura 6.1, para ambos os métodos calculados (a) Luttinger-Kohn (em azul) e (b) LK-RT (em vermelho). As linhas contínuas representam o estado de buraco leve (LH1), as linhas pontilhadas estão associadas à primeira sub-banda de buraco pesado (HH1) e as linhas tracejadas representam o segundo estado de buraco pesado (HH2)	80
Figura 6.4 - Comparação de $\langle m_j \rangle$ para as sub-bandas HH1 e LH1, mostradas na figura 6.3. As linhas pretas foram obtidas pelo método tradicional, enquanto as vermelhas foram obtidas pelo método apresentado neste trabalho. O estado HH1 é representado pelas linhas tracejadas, enquanto LH1 é representado pelas linhas contínuas	80
Figura 6.5 - Potencial da heteroestrutura para buracos dos sistemas (a) simétrico e (b) assimétrico, montados a partir de ligas de GaAs/InGaAs	81
Figura 6.6 - Estrutura da banda de valência dos sistemas de GaAs/InGaAs (a) simétrico e (b) assimétrico, mostrados na figura 6.5. No quadro superior são mostradas as estruturas de bandas calculadas pelos modelos de Kane, linhas pretas e tracejadas, e Kane-TR, linhas vermelhas e contínuas. As linhas cinzas ilustram os poços quânticos, para identificação da posição das energias dentro dos mesmos. O quadro inferior mostra a diferença entre os métodos para cada uma das sub-bandas, onde a linha 01 mostra a diferença para a primeira sub-banda, e assim sucessivamente	82
Figura 6.7 - Potencial da heteroestrutura, para buracos, do sistema montado a partir de ligas de Si/SiGe	83
Figura 6.8 - Estrutura da banda de valência do sistema de Si/SiGe mostrado na figura 6.7. No quadro superior há a comparação entre as estruturas de bandas calculadas usando os modelos de Luttinger-Kohn (linha preta pontilhada) e LK-TR (linha vermelha contínua). No quadro inferior estão graficadas a diferença entre as sub-bandas calculadas por ambos os modelos, para as sub-bandas mostradas no quadro superior	84
Figura 6.9 - Média da projeção do momento angular (m_j), ao longo da direção $\Gamma\Delta$ da FBZ do sistema 6.7, para ambos os métodos calculados (a) Luttinger-Kohn (em azul) e (b) LK-RT (em vermelho). As linhas contínuas representam o estado de buraco leve (LH1), as linhas pontilhadas estão associadas à primeira sub-banda de buraco pesado (HH1) e as linhas tracejadas representam o segundo estado de buraco pesado (HH2)	85
Figura 6.10 - Comparação de $\langle m_j \rangle$ para HH1 e LH1 do sistema da figura 6.7, calculados por ambos os métodos. As linhas pretas foram obtidas pelo método tradicional, enquanto as vermelhas foram obtidas pelo método apresentado neste trabalho. O estado HH1 é representado pelas linhas tracejadas, enquanto LH1 é representado pelas linhas contínuas	85
Figura 6.11 - Potencial da heteroestrutura, para buracos, dos sistemas (a) simétrico e (b) assimétrico, montados a partir de ligas de Si/SiGe	86

Figura 6.12 - Estrutura da banda de valência dos sistemas de Si/SiGe (a) simétrico e (b) assimétrico, mostrados na figura 6.11. No quadro superior, são mostradas as estruturas de bandas calculadas pelos modelos de Luttinger-Kohn, linhas pretas e tracejadas, e LK-TR, linhas vermelhas e contínuas. As linhas cinzas ilustram os poços quânticos, para identificação da posição das energias dentro dos mesmos. O quadro inferior mostra a diferença entre os métodos para cada uma das sub-bandas, onde a linha 01 mostra a diferença para a primeira sub-banda, e assim sucessivamente	87
Figura 7.1 - Ilustração do sistema δ -doped simulado. A região vermelha representa a dopagem tipo δ , a qual possui um perfil gaussiano devido à difusão das impurezas dopantes. A linha preta ilustra o potencial final do sistema	90
Figura 7.2 - Potencial total do sistema simulado, δ -doped de Si, para os buracos pesado (linha azul escuro), leve (linha roxa) e <i>split-off</i> (linha azul claro) para as quatro parametrizações XC incluídas na simulação: HL, BH, GL e PW92. A linha vermelha representa o nível de Fermi, e a linha preta e tracejada ilustra o potencial Coulombiano, sem a correção XC	91
Figura 7.3 - Estrutura de bandas, na direção $\Gamma\Delta$, do sistema mostrado na figura 7.2, calculadas usando as quatro parametrizações XC apresentadas. As linhas contínuas mostram os estados ocupados do sistema, onde o primeiro estado refere-se à buracos pesados (linha azul) e o segundo estado refere-se à buracos leves (linha verde). As linhas tracejadas representam os dois primeiros estados não ocupados: buraco <i>split-off</i> (linha preta) e buraco pesado (linha azul). A linha vermelha ilustra o nível de Fermi	92
Figura 7.4 - Espectro de fotoluminescência, por transições indiretas, com polarização σ_+ , extraídas do sistema da figura 7.2, para três temperaturas diferentes: (a) 4 K, (b) 77 K e (c) 300 K	93
Figura 7.5 - Espectro de fotoluminescência, por transições indiretas, com polarização σ_- , extraídas do sistema da figura 7.2, para três temperaturas diferentes: (a) 4 K, (b) 77 K e (c) 300 K	94
Figura 7.6 - Espectro de fotoluminescência, por transições indiretas, com polarização σ_z , extraídas do sistema da figura 7.2, para três temperaturas diferentes: (a) 4 K, (b) 77 K e (c) 300 K	94
Figura 7.7 - Espectro de fotoluminescência, por transições indiretas, sem polarização no plano-xy, extraídas do sistema da figura 7.2, para três temperaturas diferentes: (a) 4 K, (b) 77 K e (c) 300 K	95
Figura 7.8 - Ilustração do sistema $\langle Mn \rangle$ - δ -doped simulado. A região azul representa a dopagem tipo $\langle Mn \rangle$ - δ , a qual possui um perfil gaussiano devido à difusão das impurezas dopantes. A linha preta ilustra o potencial final do sistema. Portadores com <i>spin down</i> estão sujeitos ao potencial delimitado pela região verde, enquanto os portadores com <i>spin up</i> estão associados ao potencial delimitado pela região vermelha	95

Figura 7.9 - Potencial total do sistema simulado, $\langle Mn \rangle$ - δ -doped de Si, para os buracos pesado (tons de azul), leve (tons de verde) e <i>split-off</i> (tons de violeta) para duas parametrizações XC: HL e PW92. A linha vermelha representa o nível de Fermi, e a linha preta e tracejada ilustra o potencial Coulombiano, sem a correção XC	96
Figura 7.10 - Estrutura de bandas, na direção $\Gamma\Delta$, do sistema mostrado na figura 7.9, calculadas usando duas parametrizações XC: HL (lado esquerdo) e PW92 (lado direito). As linhas azul escuro mostram os estados ocupados do sistema (na sequência: HH DW, LH DW, LH UP e HH UP). A linha cinza representa o primeiro estado não ocupado (o qual mistura estados de buracos). A linha vermelha ilustra o nível de Fermi	97
Figura 7.11 - Polarização de portadores do sistema da figura 7.9 ao longo do sistema. A linha azul e pontilhada representa a polarização obtida usando a parametrização de Hedin & Lundqvist. A linha vermelha e contínua ilustra a polarização obtida usando Perdew & Wang	97
Figura 7.12 - Espectro de fotoluminescência, por transições indiretas, com polarização σ_+ , extraídas do sistema da figura 7.9, para três temperaturas diferentes: (a) 4 K, (b) 77 K e (c) 300 K. Os cálculos foram realizados usando as parametrizações HL e PW92	98
Figura 7.13 - Espectro de fotoluminescência, por transições indiretas, com polarização σ_- , extraídas do sistema da figura 7.9, para três temperaturas diferentes: (a) 4 K, (b) 77 K e (c) 300 K. Os cálculos foram realizados usando as parametrizações HL e PW92	98
Figura 7.14 - Espectro de fotoluminescência, por transições indiretas, com polarização σ_z , extraídas do sistema da figura 7.9, para três temperaturas diferentes: (a) 4 K, (b) 77 K e (c) 300 K. Os cálculos foram realizados usando as parametrizações HL e PW92	99

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Parâmetros usados nas parametrizações de Barth-Hedin e Gunnarson-Lundqvist.	52
Tabela 3.2 - Parâmetros usados na parametrização PW92.	53
Tabela 6.1 - Parâmetros da liga $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$	78
Tabela 6.2 - Parâmetros da liga $\text{GaAs}/\text{InGaAs}$	81
Tabela 6.3 - Parâmetros da liga $\text{Si}/\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	83
Tabela 6.4 - Parâmetros da liga Si/SiGe	86

Lista de Abreviaturas

<i>FET</i>	<i>Field effect transistor</i>
<i>LED</i>	<i>Light-emiting diode</i>
<i>RTD</i>	<i>Resonance tunneling diode</i>
<i>MRAM</i>	<i>Magnetic random access memory</i>
<i>FS</i>	<i>Ferromagnetic semiconductors</i>
<i>DMS</i>	<i>Diluted magnetic semiconductors</i>
<i>FM</i>	Ferromagnetismo
<i>BZ</i>	<i>Brillouin zone</i>
<i>FBZ</i>	<i>First Brillouin zone</i>
<i>fcc</i>	<i>Face centered cubic</i>
<i>SO</i>	<i>Spin-orbita</i>
<i>LDA</i>	<i>Local density approximation</i>
<i>LSDA</i>	<i>Local spin density approximation</i>
<i>RPA</i>	<i>Random phase approximation</i>
<i>XC</i>	<i>Exchange-correlation</i>
<i>FFT</i>	<i>Fast Fourier transform</i>

Lista de Símbolos

\hbar	Constante de Planck
m_0	Massa de repouso do elétron
e	Carga do elétron
c	Velocidade da luz
Δ_{SO}	<i>Split-off</i> de energia devido à interação <i>spin</i> -órbita
\uparrow	<i>Spin up</i>
\downarrow	<i>Spin down</i>
$\gamma_{1,2,3}$	Parâmetros de Luttinger
α	Estado de <i>spin up</i>
β	Estado de <i>spin down</i>
ζ	Polarização relativa de <i>spin</i>
r_s	Raio de Wigner-Seitz
a_0	Raio de Bohr
a_0^*	Raio de Bohr efetivo
ϵ	Constante dielétrica estática
ϵ_x	Energia de troca
ϵ_c	Energia de correlação
v_{HL}	Parametrização de Hedin & Lundqvist
v_{BH}	Parametrização de Barth & Hedin
v_{GL}	Parametrização de Gunnarson & Lundqvist
$PW92$	Parametrização de Perdew & Wang
Ω	Volume da célula unitária
\mathbf{k}	Vetor da primeira zona de Brillouin
\mathbf{K}	Vetor da rede recíproca

$KaneTR$	Hamiltoniano 8×8 usando a reversão temporal dos orbitais $s-p$
$LKTR$	Hamiltoniano 6×6 usando a reversão temporal dos orbitais $s-p$
E_g	<i>Gap</i> de energia entre as bandas de valência e condução
m_{el}^*	Massa efetiva do elétron
m_{hh}^*	Massa efetiva do buraco pesado
m_{lh}^*	Massa efetiva do buraco leve
m_{so}^*	Massa efetiva do buraco <i>split-off</i>

Sumário

1	Introdução	p. 25
1.1	Spintrônica	p. 25
1.1.1	Spintrônica usando semicondutores	p. 26
1.2	DMS baseados em semicondutores grupo-IV	p. 27
1.3	O trabalho	p. 28
2	Elétrons em um potencial periódico	p. 31
2.1	Teorema de Bloch	p. 31
2.1.1	Zonas de Brillouin	p. 33
2.2	Aproximação de Hartree	p. 33
2.3	Interação <i>spin</i> -órbita	p. 35
2.4	Método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$	p. 38
2.5	Hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ de Kane	p. 40
2.6	Hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ com simetria de reversão temporal	p. 41
3	Energia de troca-correlação	p. 47
3.1	Termo de correção de troca-correlação	p. 48
3.1.1	Potencial de troca	p. 48
3.1.2	Potencial de correlação	p. 48
3.2	Método	p. 49
3.3	Parametrizações	p. 51
3.3.1	ν HL (Hedin & Lundqvist)	p. 51
3.3.2	ν BH (Barth & Hedin) e ν GL (Gunnarson & Lundqvist)	p. 51
3.3.3	PW92 (Perdew & Wang)	p. 52
4	Cálculo de heteroestruturas semicondutoras	p. 55
4.1	Heteroestruturas e superredes	p. 55
4.2	Equação de massa efetiva	p. 56

4.3	Potencial Magnético	p. 59
4.4	Representação no espaço- k	p. 61
4.4.1	Hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$	p. 62
4.4.2	Potencial da heteroestrutura	p. 63
4.4.3	Potencial de Coulomb	p. 64
4.4.4	Potenciais de Troca-correlação e Magnético	p. 66
4.5	Cálculo de espectros de fotoluminescência	p. 66
5	Simulação	p. 69
5.1	<i>Mesh</i>	p. 72
5.2	Ciclo autoconsistente	p. 72
6	Resultados - Hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$	p. 77
6.1	AlGaAs/GaAs	p. 77
6.2	GaAs/InGaAs	p. 80
6.3	Si/SiGe	p. 83
7	Resultados - Troca-correlação	p. 89
7.1	δ - <i>doped</i> de Si	p. 89
7.2	$\langle Mn \rangle$ - δ - <i>doped</i> de Si	p. 93
8	Conclusões	p. 101
	Referências	p. 103

1 Introdução

1.1 Spintrônica

Nascida no fim dos anos 80, a spintrônica é considerada o novo paradigma da eletrônica baseada no *spin*, um grau de liberdade intrínseco do elétron. O termo vem da contração da frase *spin transport electronics*, onde o portador de informação é o *spin* do elétron, e não mais sua carga. Esta característica oferece diversas possibilidades para a nova geração de dispositivos combinando a microeletrônica já existente com efeitos dependentes de *spin*. Adicionando o *spin* à eletrônica convencional, a performance e capacidade dos produtos deve aumentar substancialmente, incrementando os dispositivos com a não-volatilidade de informação, velocidade de processamento de dados, menor consumo de energia e aumento na densidade de integração de circuitos (1).

Entretanto, ainda existem barreiras nesta área que impedem a implementação real dos dispositivos, por exemplo a otimização do tempo de vida do *spin*, a detecção de coerência de *spin* em escalas nanométricas, o transporte de portadores polarizados por longas distâncias e heterointerfaces, e a manipulação dos *spins* eletrônicos e nucleares em períodos curtos. A combinação de eletrônica, fotônica e magnetismo permitirá o surgimento de novos dispositivos multifuncionais baseados em *spin*, como *spin*-FET (*field effect transistor*), *spin*-LED (*light-emitting diode*), *spin*-RTD (*resonance tunneling diode*), chaveadores ópticos operando em frequências de terahertz, moduladores, decodificadores e qubits para computação e comunicação quântica. O sucesso desses dispositivos depende de um claro entendimento das interações fundamentais em materiais no estado sólido. Quando for possível realizar o controle do *spin* em estruturas semicondutoras e ferromagnéticas, finalmente será possível então compreender o potencial da spintrônica (2).

1.1.1 Spintrônica usando semicondutores

Os dispositivos spintrônicos metálicos surgiram no final dos anos 80 com a descoberta da magnetorresistência gigante (3). Dispositivos spintrônicos metálicos, como cabeçotes de leitura de discos rígidos e memória magnética de acesso aleatório (MRAM), são algumas das tecnologias mais bem sucedidas da última década. Nesta geração de dispositivos não havia uma preocupação significativa com o transporte coerente de portadores polarizados, apenas com o controle da polarização local de portadores.

A física de dispositivos semicondutores spintrônicos percorreu um caminho similar aos dispositivos metálicos e teve um avanço significativo nos últimos anos. A busca por fenômenos dependentes de *spin* à temperatura ambiente tem sido um dos grandes alvos de pesquisa na última década, indicando que dispositivos operando nessa faixa de temperatura podem ser implementados em um futuro próximo (1, 2, 4).

A spintrônica de semicondutores possui diversas características interessantes para um dispositivo. Um dispositivo spintrônico coerente pode, a princípio, exercer várias operações independentes simultaneamente após atingirem equilíbrio térmico (2). O uso do *spin* pode aumentar substancialmente a velocidade de processamento de informação, pois o limitante do chaveamento de bits não será mais a capacitância do dispositivo e sim a frequência de precessão do *spin* eletrônico, variando de GHz a THz. Não-volatilidade de dados armazenados usando *spin*, assim como o longo tempo de polarização permitem um grande avanço no armazenamento de dados e no acoplamento optoeletrônico. Além dos fatores diretamente envolvidos com os possíveis dispositivos, os semicondutores também podem ser um caminho para a implementação da computação quântica, através do isolamento de *spins*. E todos esses dispositivos serão implementados de forma a possuírem tamanho reduzido, multifuncionalidade e baixo consumo de energia (1, 2).

Entretanto, perspectivas implicam em desafios. A otimização do transporte de *spin*, mantendo a polarização e a coerência, assim como a injeção de *spin* em regiões não-magnéticas e a detecção dos mesmos são passos importantes para a viabilidade de dispositivos.

A busca por materiais que combinem propriedades ferromagnéticas e semicondutoras tem sido um grande objeto de estudo nos últimos anos. Os semicondutores ferromagnéticos (FS) possuem grande potencial para se tornarem fonte de portadores de *spin* polarizados e também são facilmente integráveis a dispositivos semicondutores. Um FS ideal possuiria temperaturas de Curie acima da temperatura ambiente e também permitiria tanto a dopagem tipo-*p* como a tipo-*n*. Entretanto, as temperaturas de Curie desses materiais estão bastante abaixo da temperatura ambiente, e não apresentam grandes perspectivas de aumento (5).

Os semicondutores magnéticos diluídos (DMS - *diluted magnetic semiconductors*) são ligas onde alguns íons são aleatoriamente substituídos por metais de transição, como Mn, Co e outros, de forma a gerar um semicondutor com regiões contendo momento magnético local. Estes materiais podem ser usados na criação, injeção e transporte de portadores polarizados (2). Alguns DMS's baseados em semicondutores III-V apresentaram ferromagnetismo em temperaturas da ordem de 110 K (6), e existem previsões teóricas de T_C acima da temperatura ambiente para diversas classes desses materiais (7).

Outra promissora classe de materiais aplicáveis à spintrônica são os óxidos ferromagnéticos, cuja previsão é que sejam meio-metálicos (7). Tais materiais apresentam alta polarização, e alguns estudos mostram que é possível obter ferromagnetismo acima da temperatura ambiente para os mesmos (8).

1.2 DMS baseados em semicondutores grupo-IV

Alguns DMS's crescidos com semicondutores III-V, como o (Ga,Mn)As, apresentam temperaturas de Curie acima de 110 K, para uma concentração substitucional de cerca 5% e já foram aplicados com sucesso em alguns dispositivos, como o *spin*-LED (9). Tal sucesso motivou o estudo de DMS's baseados em semicondutores grupo-IV com altas temperaturas de Curie devido a sua grande compatibilidade com os circuitos integrados convencionais. Estudos recentes mostraram ferromagnetismo em cristais de (Ge,Mn) a 116 K (10) e 285 K (11) e também efeito Hall anômalo em (Si,Mn) a cerca de 70 K (12).

Estudos usando primeiros princípios mostraram algumas características de ligas de Si e Ge com metais de transição (Cr, Mn e Fe)(13). Sistemas de (Si/Ge,Cr) possuem tendência a serem antiferromagnéticos, ao contrário dos sistemas com Mn e Fe. Segundo Weng e Jong (13), o (Ge,Mn) possui ferromagnetismo do tipo RKKY, enquanto o (Si,Mn) apresenta ferromagnetismo de longo alcance quando a distância entre os íon de Mn é maior que 9,41 Å. Isto implicaria que a temperatura de Curie para o (Ge,Mn) seria maior que a do (Si,Mn). Os resultados apresentados para (Si/Ge,Fe) mostram que estes materiais possuem o ferromagnetismo mais forte dentre os três metais de transição estudados, e resultados experimentais mostram que o (Ge,Fe) é um DMS tipo-n com T_C de 233 K (14).

Além de crescimento epitaxial dos DMS, foram usadas também técnicas como a implantação de íon de Mn em Si já dopado (10). Esta técnica permite a inserção de uma quantidade de carga maior que o limite de solubilidade de Mn em Si (cerca de 10^{16} cm^{-3} (15). Bolduc *et al.* (10) mediu T_C acima de 400 K em cristais de Si (tipo-p e tipo-n) com Mn implantado. Foi observado também que o ferromagnetismo é afetado pela concentração de Mn, sugerindo que o ferromagnetismo é mediado por buracos.

1.3 O trabalho

Neste trabalho foi realizado um estudo do tratamento rigoroso da informação dos orbitais atômicos da rede cristalina em dois itens fundamentais nos cálculos de propriedades de estruturas semicondutoras: o hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ e o potencial de troca-correlação. Tal estudo foi realizado visando obter uma descrição teórica mais completa e abrangente de estruturas semicondutoras aplicadas à spintrônica.

A primeira parte do trabalho foi composta por uma análise da simetria de reversão temporal dos hamiltonianos de Luttinger-Kohn (16) e Kane (17) quando escrito na base dos orbitais atômicos. Esta análise resultou em uma matriz onde a informação bem definida de *spin*, presente nos orbitais atômicos, é incluída diretamente nos elementos de matriz, os quais diferem ligeiramente dos calculados pelos métodos tradicionais. Aplicando este hamiltoniano na equação de massa efetiva expandida para superredes (18), foram calculadas as estruturas de bandas de

alguns poços quânticos de semicondutores III-V e grupo-IV, para visualização e interpretação das novas informações dadas por este novo hamiltoniano.

Na segunda parte foi trabalhado um modelo para a representação matricial do potencial de troca-correlação na base de momento angular, e também um estudo do efeito das diversas parametrizações XC existentes no cenário científico. Os coeficientes da matriz XC foram calculados a partir da distribuição de portadores dos orbitais atômicos, usando quatro diferentes parametrizações diferentes: uma baseada na aproximação LDA (*Local density approximation*) e outras três aproximações LSDA (*Local density approximation*). Com este modelo é possível incluir a contribuição dos buracos *split-off* ao potencial XC, e também obter calcular este potencial para semicondutores que não possuem estrutura cristalina *zinc blende*, como a wurtzita. Foram simulados sistemas δ -doped e $\langle Mn \rangle$ - δ -doped de Si, onde os perfis de potencial, estruturas de bandas e espectros de luminescência foram analisados para interpretar as diferenças entre as diversas parametrizações.

2 Elétrons em um potencial periódico

O problema de elétrons em um sólido é, a princípio, um problema de muitos corpos, pois o hamiltoniano completo do sólido contém não apenas os potenciais que descrevem a interação de um elétron com a rede, mas também as interações elétron-elétron e entre os íons da rede. Na aproximação de elétrons independentes, é possível fazer a representação via um potencial efetivo para apenas um elétron. Entretanto, pode-se extrair algumas propriedades de um sistema periódico a partir da equação de Schrödinger para um elétron, mesmo sem conhecer exatamente a forma do potencial periódico.

2.1 Teorema de Bloch

Para apenas um elétron sob um potencial periódico, também chamado de elétron de Bloch, a equação de energia de um sistema cristalino é dada por:

$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2 + V_0(\mathbf{r}) \right) \psi = \varepsilon\psi \quad (2.1)$$

onde m_0 é a massa do elétron e V_0 possui a periodicidade da rede de Bravais do sistema cristalino, tal que $V_0(\mathbf{r}) = V_0(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, para \mathbf{R} pertencente à rede de Bravais.

Os autoestados, ψ , do hamiltoniano da equação (2.1), podem ser escolhidos como o produto de uma onda plana com uma função a qual possui a periodicidade da rede de Bravais. O enunciado acima é conhecido como teorema de Bloch, dado por:

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,k}(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

onde

$$u_{n,k}(\mathbf{r}) = u_{n,k}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.3)$$

Nota-se que:

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{n,k}(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

Impondo condições de contorno apropriadas para as funções de onda, pode-se mostrar que o vetor de onda \mathbf{k} deve ser real, e com apenas alguns valores permitidos. Como o tamanho de uma rede de Bravais é um múltiplo da constante de rede a , podemos escrever a condição de periodicidade como:

$$\psi(\mathbf{r} + N_j\mathbf{a}_j) = \psi(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, 3 \quad (2.5)$$

onde \mathbf{a}_j são os vetores primitivos e N_j são todos inteiros da ordem de $\sqrt[3]{N}$, visto que $N = N_1N_2N_3$ é o número total de células primitivas no cristal.

Aplicando as condições de contorno da equação (2.5) na função de Bloch, tem-se:

$$\psi(\mathbf{r} + N_i\mathbf{a}_i) = e^{iN_i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i}\psi(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

ou seja,

$$e^{iN_j\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_j} = 1 \quad (2.7)$$

Como $\mathbf{k} = h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3$, então $e^{2\pi i N_j h_j} = 1$. Generalizando para três dimensões, os vetores de onda de Bloch permitidos são dados por:

$$\mathbf{k} = \sum_{j=1}^3 \frac{m_j}{N_j} \mathbf{b}_j \quad (2.8)$$

com m_j inteiro.

O infinitésimo de volume do espaço recíproco, $\Delta\mathbf{k}$, é dado pelo volume da célula primitiva calculado da seguinte forma:

$$\Delta k = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{v_k}{N} \quad (2.9)$$

com v_k o volume da célula primitiva no espaço recíproco.

Pode-se concluir, a partir da equação (2.9), que o número de vetores de onda permitidos em uma célula primitiva da rede recíproca é igual ao número de sítios no cristal.

O teorema de Bloch introduz um vetor de onda \mathbf{k} que possui papel fundamental na movimentação de elétrons em um potencial periódico, assim como no problema de um elétron livre em uma caixa (modelo de Sommerfeld). Para o elétron livre, o vetor de onda é dado por \mathbf{p}/\hbar , onde \mathbf{p} representa o momento da partícula. Para os elétrons de Bloch, o vetor \mathbf{k} é um número quântico característico da simetria translacional do potencial periódico, chamado de momento cristalino, uma extensão natural de \mathbf{p} para tais elétrons.

A periodicidade do sistema implica em propriedades particulares para este vetor de onda de Bloch. \mathbf{k} pode sempre ser confinado à primeira zona de Brillouin, já que um vetor de onda qualquer, \mathbf{k}' , pode ser escrito como $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}$, com \mathbf{k} pertencente à primeira zona de Brillouin e \mathbf{K} um vetor qualquer da rede recíproca.

2.1.1 Zonas de Brillouin

Seja um vetor \mathbf{k}_v , pertencente à v -ésima zona de Brillouin, e um vetor $\mathbf{K}(\mathbf{k}_v)$ tal que $\mathbf{K}(\mathbf{k}_v) - \mathbf{k}_v = \mathbf{k}_1$, com \mathbf{k}_1 pertencente a primeira zona de Brillouin (FBZ). Um vetor \mathbf{k} qualquer do espaço recíproco, o qual pertence a uma zona de Brillouin de ordem v , sempre pode ser decomposto como um vetor da FBZ somado a um vetor da rede recíproca. Dessa forma, é possível descrever todo o espaço- k conhecendo apenas a primeira zona de Brillouin. Devido à periodicidade da rede, tem-se a seguinte relação:

$$E_v(\mathbf{k}_1) = E(\mathbf{k}_1 + \mathbf{K}(\mathbf{k}_v)) \equiv E(\mathbf{k}_v) \quad (2.10)$$

2.2 Aproximação de Hartree

Em semicondutores, a interação da rede cristalina com os elétrons livres pode ser tratada como perturbação, o que permite a utilização da aproximação de elétrons independentes. A equação de Schrödinger de um sistema com muitos elétrons é representada por:

$$H\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.11)$$

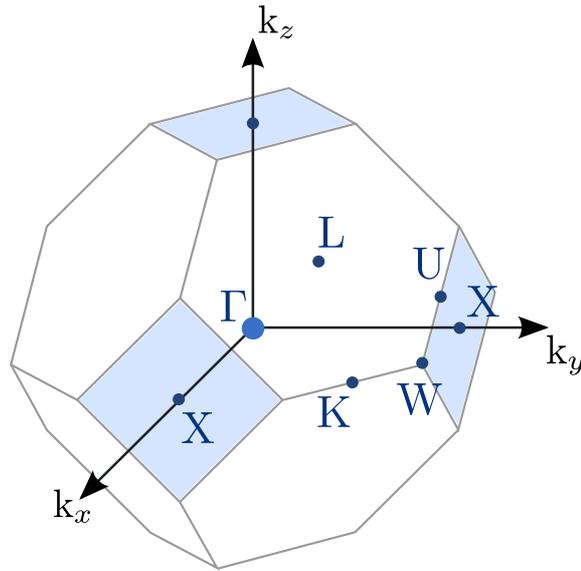


Figura 2.1 – Primeira zona de Brillouin de uma rede *fcc* (*zinc blende* e *diamante*), com seus respectivos pontos de alta simetria

onde o hamiltoniano H inclui a energia cinética dos elétrons e as interações com íons da rede e com elétrons (19):

$$H = \sum_k \left[\frac{\mathbf{p}_k^2}{2m} + V_{ions}(\mathbf{r}_k) \right] + \frac{1}{2} \sum_{k'} \sum_{k \neq k'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{k'} - \mathbf{r}_k|} \quad (2.12)$$

com o termo V_{ions} representando a interação dos elétrons com os íons da rede, desprezando a interação íon-íon.

Segundo a aproximação de elétrons independentes, a função de onda de um sistema de N elétrons pode ser representada como o produto de várias funções de onda de apenas um elétron:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_i^N \psi_{v_i}(\mathbf{r}_i) \quad (2.13)$$

tal que o conjunto de funções ψ_v formem uma base completa de funções, e que possuam a periodicidade da rede cristalina.

Substituindo este formato da função de onda na equação (2.11), tem-se:

$$\left\langle \prod_{j \neq i} \phi_{\mu_j}(\mathbf{r}_j) \middle| H \middle| \prod_{j \neq i} \phi_{v_j}(\mathbf{r}_j) \right\rangle \phi_{v_i}(\mathbf{r}_i) = E_v \left\langle \prod_{j \neq i} \phi_{\mu_j}(\mathbf{r}_j) \middle| H \middle| \prod_{j \neq i} \phi_{v_j}(\mathbf{r}_j) \right\rangle \phi_{v_i}(\mathbf{r}_i) \quad (2.14)$$

Pela aproximação de Hartree, apenas os termos diagonais $\mu_j = v_j$ para cada $j \neq i$ contri-

buem de forma não-nula (19), ou seja:

$$\left\langle \prod_{j \neq i} \phi_{\mu_j}(\mathbf{r}_j) | H | \prod_{j \neq i} \phi_{\nu_j}(\mathbf{r}_j) \right\rangle \phi_{\nu_i}(\mathbf{r}_i) = E_{\nu} \phi_{\nu_i}(\mathbf{r}_i) \quad (2.15)$$

Então a autoenergia do estado ν_i é dada por:

$$\varepsilon_{\nu_i} = E_{\nu} - \sum_{k \neq i} \langle \phi_{\nu_k} | \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m} + V_{ions}(\mathbf{r}_k) | \phi_{\nu_k} \rangle - \frac{1}{2} \sum_{k \neq i} \sum_{k' \neq k, i} \langle \phi_{\nu_{k'}} \phi_{\nu_k} | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{k'} - \mathbf{r}_k|} | \phi_{\nu_k} \phi_{\nu_{k'}} \rangle \quad (2.16)$$

É possível escrever a equação de Schrödinger para a i -ésima partícula,

$$\left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V_{ions}(\mathbf{r}_i) + V_H^{i,\nu}(\mathbf{r}_i) \right) \phi_{\nu_i}(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_{\nu_i} \phi_{\nu_i}(\mathbf{r}_i), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.17)$$

e também definir o potencial de Hartree:

$$V_H^{i,\nu}(\mathbf{r}_i) = e^2 \int d^3 \mathbf{r}' \frac{\sum_{k \neq i} |\phi_{\nu_k}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} \quad (2.18)$$

Neste ponto são feitas duas aproximações: primeiramente, em sistemas cristalinos, o número de elétrons é grande e considera-se que estes estão dispersos por todo o cristal. Dessa forma, não haverá grandes diferenças se os termos com $k = i$ forem incluídos no potencial total, removendo assim a dependência com i ; Segundo: em condições usuais, um semiconductor encontra-se no estado fundamental (ou em pequenas variações do mesmo), o qual é identificado a partir da ocupação de seus estados. Nesta configuração, todos os estados abaixo da energia de Fermi estão ocupados, e os acima estão vazios (19). Tem-se então o seguinte potencial de Hartree:

$$V_H(\mathbf{r}_i) \equiv V_H^{\nu_0}(\mathbf{r}_i) = e^2 \int d^3 \mathbf{r}' \frac{\sum_k |\phi_{\nu_k^0}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} \quad (2.19)$$

e o potencial Coulombiano é dado então pela soma dos potenciais $V_{ions}(\mathbf{r})$ e $V_H(\mathbf{r})$.

2.3 Interação *spin*-órbita

Em um sólido cristalino, o estado dos elétrons é caracterizado pela sua banda de energia e pelo seu vetor de onda \mathbf{k} . Em alguns semicondutores, como o GaAs, a interação *spin*-órbita (SO) causa a quebra de degenerescência entre sub-bandas de energia relacionadas a estados com

momento angular total distintos ($j = 1/2$ e $3/2$). Este é um dos indicativos de como a interação SO influi no movimento orbital dos elétrons cristalinos. Outro indicativo bastante interessante é a quebra de degenerescência de *spin* em sistemas sem simetria de inversão, como os cristais *zinc blende* (20).

No método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, a interação SO é inserida no cálculo de estrutura de bandas por meio dos elementos de matriz que representam o hamiltoniano SO, o qual fornece uma parametrização conveniente dos efeitos do acoplamento *spin*-órbita em estruturas semicondutoras.

O hamiltoniano *spin*-órbita não relativístico de Pauli é dado por (19):

$$H_{so} = \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \mathbf{p} \cdot (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V_0) \quad (2.20)$$

onde m_0 é a massa de repouso do elétron, c a velocidade da luz, \mathbf{p} representa o momento da partícula, $\boldsymbol{\sigma}$ representa a matriz de Pauli e V_0 é o potencial periódico imposto pela rede cristalina.

Atuando o hamiltoniano *spin*-órbita sobre a função de Bloch:

$$H_{so}(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n,k}) = \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} [(\mathbf{p}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}})u_{n,k} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}(\mathbf{p}u_{n,k})] \cdot (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V_0) \quad (2.21)$$

$$H_{so}(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n,k}) = \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} [\hbar\mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V_0)u_{n,k} + \mathbf{p} \cdot (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V_0)u_{n,k}]e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.22)$$

A equação de energia do sistema com interação *spin*-órbita é dada por:

$$\left[\frac{\hbar^2k^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0}\mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + \frac{p^2}{2m_0} + \frac{\hbar^2}{4m_0^2c^2}\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma} \times \nabla V_0 + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2}\mathbf{p} \cdot (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V_0) + V_0(\mathbf{r}) \right] u_{n,k} = E_{n,k}u_{n,k} \quad (2.23)$$

Substituindo:

$$\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} + \frac{\hbar}{4m_0c^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V_0) \quad (2.24)$$

obtém-se:

$$\left[\frac{\hbar^2k^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0}\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\pi} + \frac{p^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2}\mathbf{p} \cdot (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V_0) + V_0(r) \right] u_{n,k} = E_{n,k}u_{n,k} \quad (2.25)$$

A representação matricial da interação *spin*-órbita na base dos orbitais hidrogenoides *s-p* ($|s \uparrow\rangle, |s \downarrow\rangle, |x \uparrow\rangle, |y \uparrow\rangle, |z \uparrow\rangle, |x \downarrow\rangle, |y \downarrow\rangle, |z \downarrow\rangle$) é dada por:

$$H_{SO} = \frac{\Delta}{3} \times \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & i & 0 & 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -i & -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & i & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

Diagonalizando a matriz (2.26), obtém-se a base de momento angular, a qual é tradicionalmente usada para representar os Hamiltonianos de cristais do tipo diamante e *zinc blende*:

$$\begin{aligned} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= |s \uparrow\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= |s \downarrow\rangle \\ \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |(X + iY) \uparrow\rangle \\ \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{i}{\sqrt{6}} [-2|Z \uparrow\rangle + |(X + iY) \downarrow\rangle] \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} [2|Z \downarrow\rangle + |(X - iY) \uparrow\rangle] \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}} |(X - iY) \uparrow\rangle \\ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} [|Z \uparrow\rangle + |(X + iY) \downarrow\rangle] \\ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{i}{\sqrt{3}} [|Z \downarrow\rangle - |(X - iY) \uparrow\rangle] \end{aligned} \quad (2.27)$$

Nesta base, o hamiltoniano SO possui a forma:

$$H_{SO} = \frac{\Delta}{3} \times \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

A partir da equação (2.28) pode-se observar que os estados com momento angular total $3/2$ são degenerados, e que há uma diferença de energia de Δ entre os estados $j = 3/2$ e $j = 1/2$, fazendo com que este termo Δ seja chamado de *Delta de split-off*.

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

De acordo com o teorema de Bloch, a função de onda pode ser escrita como:

$$\psi = \psi_{n,k} = e^{i\vec{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,k}(r) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \langle r|n,k \rangle \quad (2.29)$$

Substituindo a função de Bloch na equação de energia:

$$\left[\frac{p^2}{2m_0} + V_0(r) \right] e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,k} = E_{n,k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,k} \quad (2.30)$$

Lembrando que $p^2 = \mathbf{p} \cdot \mathbf{p}$ e $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$, e aplicando o operador momento na função de onda, obtém-se:

$$\mathbf{p}(e^{i\vec{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,k}) = \hbar\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,k} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{p} u_{n,k} \quad (2.31)$$

$$\mathbf{p} \cdot [\mathbf{p}(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,k})] = \hbar\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,k}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{p} u_{n,k} + (\mathbf{p} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}) \cdot (\mathbf{p} u_{n,k}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{p} \cdot \mathbf{p} u_{n,k} \quad (2.32)$$

Portanto:

$$p^2(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,k}) = (\hbar^2 k^2 u_{n,k} + 2\hbar\mathbf{k} \cdot \mathbf{p} u_{n,k} + p^2 u_{n,k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.33)$$

O hamiltoniano do sistema se torna:

$$H = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + \frac{p^2}{2m_0} + V_0(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

Agora todo o sistema é descrito pela primeira zona de Brillouin, e \mathbf{k} surge como um índice para o hamiltoniano, H_k , o qual gera níveis discretos de energia, devido ao tamanho finito do sistema. É importante notar que \mathbf{k} não varia continuamente, como já foi visto na equação (2.9). Como N é da ordem da constante de Avogadro, então o infinitésimo de variação de \mathbf{k} é muito pequeno, sendo *quasi*-contínuo. Dessa forma, os níveis de energia serão discretos e variando *quasi*-continuamente, ou seja, $\varepsilon = \varepsilon_n(\mathbf{k})$.

Como todo o conjunto de níveis de energia do sistema é descrito dentro de uma célula primitiva, a descrição do sistema por meio de vetores de onda além da primeira zona de Brillouin torna-se redundante. Seja uma função de onda de Bloch para \mathbf{k}' além da FBZ:

$$\psi_{k'}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}} \psi_{k'}(\mathbf{r}) \quad (2.35)$$

ou seja, $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}) \cdot \mathbf{R}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$. Portanto, pode-se concluir que:

$$\psi_{n, k+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \psi_{n, k}(\mathbf{r}) \quad (2.36)$$

$$\varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}) \quad (2.37)$$

A informação contida nas funções $\psi_{n, k}(\mathbf{r})$ e $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ é conhecida como estrutura de bandas do sólido. Para cada n , $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ é chamada banda de energia. Devido à periodicidade do sistema e a *quasi*-continuidade de \mathbf{k} , as bandas de energia possuem limites superior e inferior. Um elétron em um determinado nível de energia n e com vetor de onda \mathbf{k} possui velocidade média não-evanescente, dada por (21):

$$v_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) \quad (2.38)$$

A equação (2.38) mostra que existem níveis estacionários para um elétron em um potencial periódico, o qual representa a interação dos elétrons com os íons da rede. Assim, os elétrons movem-se sem qualquer variação em sua velocidade média, contrastando com a ideia do modelo

de Drude, onde as colisões ocorriam entre elétrons e íons da rede.

2.5 Hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ de Kane

Kane (17) mostrou que o hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, proposto por Dresselhaus (22), pode ser bloco-diagonalizado. O operador de Kramer para um cristal com simetria de inversão é:

$$\kappa = -i\sigma_y C \quad (2.39)$$

para σ_y representando a matriz de Pauli e C o operador complexo conjugado.

Quando o operador de Kramer é aplicado sobre as funções de Bloch de um cristal, chega-se à conclusão de que as funções de onda com \mathbf{k} e $-\mathbf{k}$ são degeneradas quando o cristal possui simetria de inversão. Caso o cristal não possua tal simetria, então o operador de Kramer possui a forma:

$$\kappa = -i\sigma_y C J \quad (2.40)$$

onde J é o operador inversão. Pode-se observar claramente que:

$$\psi = \begin{pmatrix} W_a \\ W_b \end{pmatrix} \rightarrow \kappa\psi = \begin{pmatrix} W_b^* \\ -W_a^* \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

É possível, então, escrever uma base na forma (17):

$$\phi_1, \phi_2, \phi_3, \kappa\phi_1, \kappa\phi_2, \kappa\phi_3 \quad (2.42)$$

onde as funções de onda ϕ_i representam a base de momento angular (j, m_j) com valores positivos de m_j . Sendo assim:

$$\begin{array}{cc} |\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle & |\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle \\ |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle & \xrightarrow{\kappa} |\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \\ |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle & |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \end{array} \quad (2.43)$$

Notam-se as seguintes propriedades:

$$\langle \kappa\phi_i | \kappa\phi_j \rangle = \langle \phi_i | \phi_j \rangle^* \quad (2.44)$$

$$\langle \kappa\phi_i | H | \kappa\phi_j \rangle = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle^* \quad (2.45)$$

$$\langle \phi_i | H | \kappa\phi_j \rangle = -\langle \phi_j | H | \phi_i \rangle^* \quad (2.46)$$

2.6 Hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ com simetria de reversão temporal

Os hamiltonianos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ usuais (16, 17, 22) são construídos a partir de dois blocos idênticos os quais constituem a parte espacial da função de onda na base dos orbitais hidrogenoides sp , para ambos estados de *spin*. Quando a interação *spin*-órbita é incluída, o hamiltoniano é representado na base de momento angular, dada pela equação (2.27). Em tal representação, o estado de *spin* dos portadores definidos por estes estados é determinado pela projeção do momento angular total, m_j . Entretanto, a informação do *spin* dos portadores que ocupam os orbitais, a qual anteriormente era bem definida, é perdida, já que há mistura entre orbitais com diferentes *spins* na composição da base de momento angular.

Se o operador reversão temporal de Kramer for aplicado em uma função de Bloch associada a um estado de *spin up*, o resultado é:

$$\kappa \left[\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \langle \mathbf{r} | u_{n,k} \rangle \langle s | \uparrow \rangle \right] = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \langle \mathbf{r} | u_{n,-k} \rangle \langle s | \downarrow \rangle \quad (2.47)$$

O *spin* é antissimétrico sobre reversão temporal, assim como o vetor de onda \mathbf{k} , o momento cristalino. Para manter a simetria de reversão temporal no hamiltoniano de Kane (23), os estados com m_j negativos são escritos como a reversão temporal dos estados com m_j positivos. Isso também é válido quando o hamiltoniano é escrito na base dos orbitais $s-p$. Definindo o vetor de onda de estados *spin up* como \mathbf{k}_α e aplicando o operador reversão temporal em um estado tipo $s-p$ com *spin up*, tem-se:

$$\kappa |sp, \mathbf{k}_\alpha, \uparrow\rangle \rightarrow |sp, \mathbf{k}_\beta, \downarrow\rangle \quad (2.48)$$

Utilizando o formato de base dado pela equação (2.42), onde \mathbf{k}_β é a reversão temporal

de \mathbf{k}_α , e já estendendo para o modelo de Kane, o qual insere o fundo da banda de condução explicitamente (23), obtém-se a base revertida temporalmente:

$$\begin{array}{l} |x, \mathbf{k}_\alpha, \uparrow\rangle \quad |x, \mathbf{k}_\beta, \downarrow\rangle \\ |y, \mathbf{k}_\alpha, \uparrow\rangle \quad |y, \mathbf{k}_\beta, \downarrow\rangle \\ |z, \mathbf{k}_\alpha, \uparrow\rangle \quad |z, \mathbf{k}_\beta, \downarrow\rangle \\ |s, \mathbf{k}_\alpha, \uparrow\rangle \quad |s, \mathbf{k}_\beta, \downarrow\rangle \end{array} \xrightarrow{\mathcal{K}} \quad (2.49)$$

e o hamiltoniano na base dos orbitais possui a seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} H_0(\mathbf{k}_\alpha) & 0 \\ 0 & \mathcal{K}[H_0(\mathbf{k}_\alpha)] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_0(\mathbf{k}_\alpha) & 0 \\ 0 & H_0(\mathbf{k}_\beta) \end{pmatrix} \quad (2.50)$$

Usando a notação de Luttinger-Kohn (16) e a aproximação de Löwdin (24), o bloco $H_0(\mathbf{k})$ é escrito como:

$$\begin{pmatrix} E_{gap} + Ak^2 & iP_x & iP_y & iP_z \\ -iP_x & L_x + M_{xy} & N_{xy} & N_{xz} \\ -iP_y & N_{xy} & L_y + M_{xz} & N_{yz} \\ -iP_z & N_{xz} & N_{yz} & L_z + M_{xy} \end{pmatrix} \quad (2.51)$$

onde o zero de energia é definido como o topo da banda de valência, E_g é o *gap* de energia entre as bandas de valência e condução, e o vetor de onda \mathbf{k} é o vetor \mathbf{k}_α para o bloco *spin up* e \mathbf{k}_β para o bloco *spin down*.

Foreman (25) mostrou que, em superredes, o operador k_z deve ser operado de forma assimétrica ($k_z \gamma_i(z) k_z$) para tratar as descontinuidades das condições de contorno. Assim, índices devem ser associados à ordem do operador. Os elementos da matriz dada pela equação (2.51) são definidos por:

$$Ak^2 = (\mathbf{k}^L A \mathbf{k}^R) \quad (2.52)$$

$$P_{x_i} = \frac{1}{2}(k_{x_i}^L P + P k_{x_i}^R) \quad (2.53)$$

$$L_{x_i} = k_{x_i}^L (\gamma_1 + 4\gamma_2) k_{x_i}^R \quad (2.54)$$

$$M_{x_i x_j} = k_{x_i}^L (\gamma_1 - 2\gamma_2) k_{x_i}^R + k_{x_j}^L (\gamma_1 - 2\gamma_2) k_{x_j}^R \quad (2.55)$$

$$N_{x_i x_j} = 3(k_{x_i}^L \gamma_3 k_{x_j}^R + k_{x_j}^L \gamma_3 k_{x_i}^R) \quad (2.56)$$

Os parâmetros γ_i , P e A são os parâmetros de Luttinger, parâmetro de Kane e o inverso da massa efetiva do elétron, respectivamente.

Para estruturas cristalinas do tipo *zinc blende* e diamante, o hamiltoniano é usualmente representado na base de momento angular, dada pela equação (2.27). A matriz que transforma a base revertida temporalmente (2.49) na base de momento angular é dada por:

$$U = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{2i}{\sqrt{6}} & \frac{i}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{i}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{i}{\sqrt{3}} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{i}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & \frac{i}{\sqrt{3}} \end{pmatrix} \quad (2.57)$$

Fazendo a transformação $U^\dagger H U$, e definindo o zero de energia como o topo da banda de valência, tem-se:

$$\left(\begin{array}{cccccccc}
E_{gap} + A_\alpha & 0 & \frac{i}{2\sqrt{2}}P_+^\alpha & \frac{1}{\sqrt{6}}P_z^\alpha & \frac{i}{2\sqrt{6}}P_-^\alpha & 0 & \frac{i}{2\sqrt{3}}P_z^\alpha & \frac{1}{2\sqrt{3}}P_-^\alpha \\
0 & E_{gap} + A_\beta & 0 & -\frac{1}{2\sqrt{6}}P_+^\beta & \frac{i}{\sqrt{6}}P_z^\beta & -\frac{1}{2\sqrt{2}}P_-^\beta & \frac{i}{2\sqrt{3}}P_+^\beta & -\frac{1}{2\sqrt{3}}P_z^\beta \\
-\frac{i}{2\sqrt{2}}P_-^\alpha & 0 & Q_\alpha & -i\sqrt{3}S_\alpha & R_\alpha & 0 & \frac{\sqrt{6}}{2}S_\alpha & -i\sqrt{2}R_\alpha \\
\frac{1}{\sqrt{6}}P_z^\alpha & -\frac{1}{2\sqrt{6}}P_-^\beta & i\sqrt{3}S_\alpha^* & \frac{1}{3}(2T_\alpha + Q_\beta) & i(S_\alpha - S_\beta) & R_\beta & \frac{i\sqrt{2}}{3}(T_\alpha - Q_\beta) & \frac{1}{\sqrt{2}}(2S_\alpha + S_\beta) \\
-\frac{i}{2\sqrt{6}}P_+^\alpha & -\frac{i}{\sqrt{6}}P_z^\beta & R_\alpha^* & -i(S_\alpha^* - S_\beta^*) & \frac{1}{3}(Q_\alpha + 2T_\beta) & i\sqrt{3}S_\beta & \frac{1}{\sqrt{2}}(S_\alpha^* + 2S_\beta^*) & -\frac{i\sqrt{2}}{3}(Q_\alpha - T_\beta) \\
0 & -\frac{1}{2\sqrt{2}}P_+^\beta & 0 & R_\beta^* & -i\sqrt{3}S_\beta^* & Q_\beta & -i\sqrt{2}R_\beta^* & \frac{\sqrt{6}}{2}S_\beta^* \\
-\frac{i}{2\sqrt{3}}P_z^\alpha & -\frac{i}{2\sqrt{3}}P_-^\beta & \frac{\sqrt{6}}{2}S_\alpha^* & -i\frac{\sqrt{2}}{3}(T_\alpha - Q_\beta) & \frac{1}{\sqrt{2}}(S_\alpha + 2S_\beta) & i\sqrt{2}R_\beta & \frac{1}{3}(T_\alpha + 2Q_\beta - \Delta) & -i(S_\alpha - S_\beta) \\
\frac{1}{2\sqrt{3}}P_+^\alpha & -\frac{1}{2\sqrt{3}}P_z^\beta & i\sqrt{2}R_\alpha^* & \frac{1}{\sqrt{2}}(2S_\alpha^* + S_\beta^*) & \frac{i\sqrt{2}}{3}(Q_\alpha - T_\beta) & \frac{\sqrt{6}}{2}S_\beta & i(S_\alpha^* - S_\beta^*) & \frac{1}{3}(2Q_\alpha + T_\beta - \Delta)
\end{array} \right) \quad (2.58)$$

Os índices α e β são redefinidos para mostrar os vetores de onda presentes no cálculo de cada elemento, mostrando assim a informação de *spin* presente no hamiltoniano representado na base dos orbitais. Os elementos que acoplam as sub-bandas de valência, em unidades de Rydberg, são dados por:

$$Q = -[(k_x^L(\gamma_1 + \gamma_2)k_x^R + k_y^L(\gamma_1 + \gamma_2)k_y^R) + k_z^L(\gamma_1 - 2\gamma_2)k_z^R] \quad (2.59)$$

$$T = -[(k_x^L(\gamma_1 - 2\gamma_2)k_x^R + k_y^L(\gamma_1 - 2\gamma_2)k_y^R) + k_z^L(\gamma_1 + 4\gamma_2)k_z^R] \quad (2.60)$$

$$S = -[(k_x^L\gamma_3k_z^R + k_z^L\gamma_3k_x^R) - i(k_y^L\gamma_3k_z^R + k_z^L\gamma_3k_y^R)] \quad (2.61)$$

$$R = -\sqrt{3}[(k_x^L\gamma_2k_x^R - k_y^L\gamma_2k_y^R) - i(k_x^L\gamma_3k_z^R + k_y^L\gamma_3k_x^R)] \quad (2.62)$$

Os elementos associados à primeira sub-banda de condução são:

$$P_{\pm} = \frac{1}{2}(k_x^L P k_x^R \pm i k_y^L P k_y^R) \quad (2.63)$$

$$P_z = k_z^L P k_z^R \quad (2.64)$$

$$A = \mathbf{k}^L A \mathbf{k}^R \quad (2.65)$$

Na equação (2.58), a mistura de *spin* que ocorre na base de momento angular é realçada e o acoplamento entre estados *spin up* e *down* é explicitado pelos termos que possuem índices α e β . Os termos $S_{\alpha} - S_{\beta}$, os quais eram nulos na representação convencional, quando analisados sob a simetria de reversão temporal, apresentam acoplamentos entre buracos leve *spin up* e *down*, e o mesmo ocorre para buracos *split-off*. Isto não implica em grandes problemas, já que estes termos são originados por interações de segunda ordem segundo a aproximação de Löwdin.

3 Energia de troca-correlação

Na década de 50 houve um aumento no estudo de propriedades de gases de elétrons com ampla faixa de densidades, procurando compreender sistemas inomogêneos usando modelos teóricos. Os primeiros modelos representaram as interações de muitos corpos como partículas independentes interagindo com um gás homogêneo de elétrons, baseados nos trabalhos de Thomas-Fermi (26, 27), Slater (28) e Hartree-Fock (29).

Kohn e Sham (30) propuseram um modelo inserindo as correções de troca-correlação com equações autoconsistentes, semelhantes à equação de Schrödinger, e funcionais de densidade. Entretanto, existem algumas condições para que este método seja aplicado: variação suave e altas densidades de carga. Anos mais tarde, Barth e Hedin (31) generalizaram o formalismo de Kohn-Sham para casos onde há polarização de *spin*, parametrizando a correção de muitos corpos por meio de funcionais baseados nos estados paramagnético e ferromagnético, usando a aproximação LSDA (*local spin density approximation*). Surgiram também algumas aproximações não-locais, como a aproximação de densidade média e de densidade ponderada (32). Outro caminho seguido por alguns pesquisadores foi o uso de métodos estatísticos como Monte Carlo e aproximação de fase aleatória (RPA) (33, 34).

Algumas parametrizações foram desenvolvidas especificamente para gases de buracos em semicondutores (34–38). Entretanto, estas descrições limitam-se às sub-bandas com simetria Γ_8 em cristais *zinc blende* (buracos leve e pesado). Em sistemas onde as sub-bandas com simetria Γ_7 não podem ser desprezadas, em modelos com descrição de orbitais *p* e *d* da banda de condução (39, 40) e em sistemas cristalinos de outros tipos, como a wurtizita, tais modelos não podem ser aplicados.

3.1 Termo de correção de troca-correlação

Embora a troca-correlação (XC) seja mencionada conjuntamente, é possível separar a mesma em duas interações diferentes. A energia de troca pode ser obtida exatamente, entretanto a correlação é sempre parametrizada, fornecendo resultados aproximados. Ambas energias são descritas em função dos mesmos parâmetros, os quais dependem do modelo usado. Em aproximações LSDA, os parâmetros são a polarização relativa de portadores (ζ) e o raio de Wigner-Seitz (r_s):

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta} \quad (3.1)$$

$$r_s = \left(\frac{4\pi\rho a_0^{*3}}{3} \right)^{-1/3} \quad (3.2)$$

onde ρ é a densidade de portadores, α e β são os estados de *spin* 1/2 (*up* e *down*) e $a_0^* = \frac{\epsilon}{2m^*}$ é o raio de Bohr efetivo.

Ambos os potenciais são construídos a partir da combinação de estados ferromagnético ($\zeta = 1$) e paramagnético ($\zeta = 0$). Assim, a energia XC, $\epsilon_{xc}(r_s, \zeta)$, será escrita em função de $\epsilon_{xc}(r_s, 1)$ e $\epsilon_{xc}(r_s, 0)$.

3.1.1 Potencial de troca

A interação de troca é um efeito quântico que minimiza a energia de duas ou mais partículas quando as respectivas funções de onda se sobrepõem. Oriunda do princípio de exclusão de Pauli, esta diferença de energia é resultado da identidade das partículas e da simetria de troca entre elas (19). A troca é conhecida exatamente (41), e pode ser escrita na seguinte forma:

$$v_{x,\sigma} = \frac{4}{3}\epsilon_x(r_s, 0)\sqrt[3]{1 + \sigma\zeta} \quad (3.3)$$

3.1.2 Potencial de correlação

A correlação estima a mudança da energia total devido à reorganização de numerosas partículas carregadas e interagentes. Por ser um fenômeno de muitos corpos, esta correção não

pode ser obtida exatamente, exigindo o uso de parametrizações para descrevê-la (31–33, 42).

3.2 Método

A aproximação de densidade local (LDA), e suas variantes, tratam um sistema inhomogêneo como se fosse uma deformação suave de uma configuração homogênea, as quais não alteram as atribuições qualitativas do sistema (30).

Elétrons ocupando um orbital específico são espacialmente e energeticamente distintos dos que estão em outros orbitais. Dessa forma, os elétrons que ocupam um determinado orbital podem ser tratados como um gás de elétrons independentes e existe apenas a troca-correlação intra-orbital. Em sólidos é possível tratar a interação XC dentro de cada casca fechada (32), pois tal sistema possui as características impostas pelo modelo de Kohn-Sham (30).

Duas suposições são feitas nessa aproximação:

1. As forças que mantêm os elétrons separados uns dos outros são devidas somente às interações de troca-correlação e Coulomb;
2. Os efeitos destas forças são bastante similares aos ocorridos em um gás homogêneo.

A proposta deste modelo é calcular o potencial XC para os orbitais s - p , tal que o gás de portadores possui duas componentes, uma para cada $spin$, como sugerido por Kärkkäinen (37). O potencial XC, $V_{xc}(r_s, \zeta)$, é calculado separadamente para cada orbital s - p .

O raio de Bohr efetivo depende das massas efetivas dos portadores. É necessário, então, encontrar a massa efetiva referente a cada orbital. No modelo proposto por Sipahi et al. (18), são usadas as massas isotrópicas obtidas a partir dos parâmetros de Luttinger. No modelo apresentado nesse trabalho, foram analisadas as composições dos orbitais nos estados de momento angular e então foi obtida uma aproximação para as massas efetivas dos orbitais usando as massas isotrópicas dos buracos leve, pesado e *split-off*. As massas efetivas dos orbitais são

dadas por:

$$m_x^* = m_y^* = \frac{1}{6}(3m_{hh}^* + m_{lh}^* + 2m_{so}^*) \quad (3.4)$$

$$m_z^* = \frac{1}{3}(2m_{lh}^* + m_{so}^*) \quad (3.5)$$

Na base dos orbitais s - p , a matriz XC tem a forma:

$$\begin{pmatrix} V_x(\rho) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V_y(\rho) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V_z(\rho) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V_s(\rho) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & V_x(\rho) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_y(\rho) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_z(\rho) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_s(\rho) \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

tal que os coeficientes V_{x_i} são obtidos usando a forma exata da interação de troca, dada pela equação (3.3), e algumas parametrizações para a correlação, as quais serão apresentadas posteriormente.

Transformando a matriz (3.6) na base de momento angular, equação (2.27), o hamiltoniano XC é dado por:

$$\begin{pmatrix} V_s & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V_s & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Q & 0 & \sqrt{3}R & 0 & 0 & i\sqrt{3}R \\ 0 & 0 & 0 & T & 0 & \sqrt{3}R & \frac{i}{\sqrt{2}}(Q-T) & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3}R & 0 & T & 0 & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}}(Q-T) \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3}R & 0 & Q & i\sqrt{6}R & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}}(Q-T) & 0 & -i\sqrt{6}R & \frac{1}{2}(Q+T) & 0 \\ 0 & 0 & -i\sqrt{3}R & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}}(Q-T) & 0 & 0 & \frac{1}{2}(Q+T) \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

tal que os elementos de matriz possuem a forma:

$$Q = \frac{1}{2}(V_x + V_y) \quad (3.8)$$

$$T = \frac{1}{6}(4V_z + V_x + V_y) \quad (3.9)$$

$$R = \frac{1}{6}(V_x - V_y) \quad (3.10)$$

3.3 Parametrizações

Neste trabalho serão analisadas quatro diferentes parametrizações para o termo de correção de correlação. Os modelos utilizados são baseados na teoria do funcional da densidade (DFT - *density functional theory*), onde um dos modelos é uma aproximação LDA e as outras três são aproximações LSDA.

3.3.1 ν HL (Hedin & Lundqvist)

Nesta aproximação, a energia de troca-correlação é tratada conjuntamente e a polarização de *spin* não é tratada rigorosamente (LDA). O potencial XC, neste modelo, é dado por:

$$v_{XC}^q = -\frac{e^2}{2\epsilon a_B^{*q}} \left(\frac{2}{\pi \alpha r_s^q} \right) - \frac{e^2}{2\epsilon a_B^{*q}} 0.0368 \ln \left(1 + \frac{21}{R_s^q} \right) \quad (3.11)$$

onde $R_s^q = \sqrt{\frac{4\pi}{3}(a_B^{*q})^3 p(z)}$ e $p(z)$ é a densidade total de portadores dada por $p(z) = p_{hh} + p_{lh} + p_{so}$. O índice q refere-se aos estados de buracos pesado, leve e *split-off*, respectivamente.

3.3.2 ν BH (Barth & Hedin) e ν GL (Gunnarson & Lundqvist)

Os modelos de Barth-Hedin (31), BH, e Gunnarson-Lundqvist (32), GL, são baseados na aproximação LSDA. As energias de troca e correlação são tratadas separadamente, sendo a última parametrizada. Ambos modelos usam o mesmo funcional, diferindo apenas dos parâmetros, os quais são mostrados na tabela (3.1). O potencial de troca é calculado por meio da equação (3.3). O funcional usado para obter a energia de correlação é dado por:

$$\epsilon_c(r_s, \zeta) = \epsilon_c(r_s, 0) + f(\zeta)[\epsilon_c(r_s, 1) - \epsilon_c(r_s, 0)] \quad (3.12)$$

onde

$$f(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)} \quad (3.13)$$

Neste modelo, os elementos do funcional que necessitam de parametrização são as energias dos estados paramagnético, $\varepsilon_c(r_s, 0)$, e ferromagnético, $\varepsilon_c(r_s, 1)$:

$$\varepsilon_c(r_s, i) = -C_i g\left(\frac{r_s}{A_i}\right) \quad (3.14)$$

onde i possui os valores 0 (paramagnético) e 1 (ferromagnético), e

$$g(x) = (1 + x^3) \ln\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \quad (3.15)$$

O potencial de correlação pode ser escrito então como:

$$v_{c,\sigma}(r_s, \sigma) = -C_0 \left(\frac{r_s}{A_0}\right) - \left[f(\zeta) + (\sigma - \zeta) \frac{\partial f(\zeta)}{\partial \zeta} \right] + \frac{r_s}{3} \left\{ \frac{C_0}{A_0} \frac{\partial g\left(\frac{r_s}{A_0}\right)}{\partial r_s} + f(\zeta) \left[\frac{C_1}{A_1} \frac{\partial g\left(\frac{r_s}{A_1}\right)}{\partial r_s} - \frac{C_0}{A_0} \frac{\partial g\left(\frac{r_s}{A_0}\right)}{\partial r_s} \right] \right\} \quad (3.16)$$

Tabela 3.1 – Parâmetros usados nas parametrizações de Barth-Hedin e Gunnarson-Lundqvist.

-	v_{GL}	v_{BH}
C_0	$0.0333 \left(\frac{e^2}{a_0}\right)$	$0.0252 \left(\frac{e^2}{a_0}\right)$
A_0	11.4	30
C_1	$0.0203 \left(\frac{e^2}{a_0}\right)$	$0.0127 \left(\frac{e^2}{a_0}\right)$
A_1	15.9	75

3.3.3 PW92 (Perdew & Wang)

Assim como nos modelos de Barth-Hedin e Gunnarson-Lundqvist, Perdew e Wang (33) parametrizaram apenas a energia de correlação, usando a seguinte aproximação:

$$\varepsilon_c(r_s, \zeta) = \varepsilon_c(r_s, 0) + \alpha_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \quad (3.17)$$

Nesta aproximação, os termos $\varepsilon_c(r_s, 0)$, $\varepsilon_c(r_s, 1)$ e $-\alpha_c(r_s)$ são escritos usando a seguinte

equação:

$$-2A(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left(1 + \frac{1}{2A(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{p+1})} \right) \quad (3.18)$$

tal que os parâmetros p , A , α_1 e β_i são mostrados na tabela (3.2)

O potencial de correlação possui a seguinte forma:

$$v_c^\sigma(r_s, \zeta) = \varepsilon(r_s, \zeta) - \frac{r_s}{3} \frac{\partial \varepsilon_c(r_s, \zeta)}{\partial r_s} - (\zeta - \sigma) \frac{\partial \varepsilon_c(r_s, \zeta)}{\partial \zeta} \quad (3.19)$$

Tabela 3.2 – Parâmetros usados na parametrização PW92.

-	$\varepsilon_c(r_s, 0)$	$\varepsilon_c(r_s, 1)$	$-\alpha_c(r_s)$
p	1.0	1.0	1.0
A	0.031091	0.015545	0.016887
α_1	0.21370	0.20548	0.11125
β_1	7.5957	14.1189	10.357
β_2	3.5876	6.1977	3.6231
β_3	1.6382	3.3662	0.88026
β_4	0.49294	0.62517	0.49671

4 Cálculo de heteroestruturas semicondutoras

4.1 Heteroestruturas e superredes

Uma heteroestrutura é formada pela disposição sequencial de diferentes materiais semicondutores com características e propriedades diferentes. Na maioria dos casos, uma heteroestrutura é construída para criar regiões de confinamento de estados e assim obter maior controle dos fenômenos ocorrentes naquela região. Na figura 4.1 é apresentado um esquema de uma heteroestrutura.

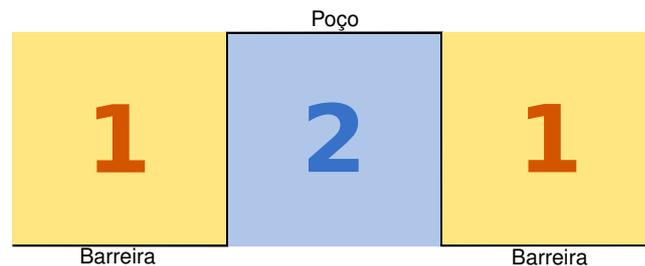


Figura 4.1 – Esquema de uma heteroestrutura formada por dois materiais diferentes, onde o material 2 possui menor *gap* de energia que o material 1. A linha preta mostra o perfil de potencial para buracos

Em um material *bulk*, a célula unitária da rede cristalina define a região de periodicidade do sistema e este período implica em propriedades particulares de tais sistemas. Se uma heteroestrutura é definida como uma supercélula unitária do sistema, a repetição das mesmas ao longo de uma direção de crescimento é definida como superrede. Os parâmetros dos materiais variam ao longo da direção de crescimento, definida como \hat{z} , ou seja, as características do sistema serão funções de z :

$$m_v^*(z) = \begin{cases} m_{v1}^*, z < 0, \\ m_{v2}^*, z > 0 \end{cases} \quad (4.1)$$

$$E_V(z) = \begin{cases} E_{V1}, z < 0, \\ E_{V2}, z > 0 \end{cases} \quad (4.2)$$



Figura 4.2 – Exemplo de uma superrede montada a partir da heteroestrutura mostrada na figura 4.1. A região destacada em vermelho define uma supercélula unitária

4.2 Equação de massa efetiva

O método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ é utilizado com sucesso em casos em que é necessário apenas a descrição da vizinhança do ponto Γ da FBZ do sistema. Em tais casos, a banda de energia pode ser representada por uma expansão em séries de Taylor de segunda ordem (19), tal que:

$$E_V(\mathbf{k}) = E_V(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m_V^*(\mathbf{k})} k_0^2 \quad (4.3)$$

Com esta aproximação, é introduzido ao sistema a relação de dispersão de um elétron livre. O termo m_V^* é chamado de massa efetiva, pois o mesmo é responsável por carregar as informações referentes ao potencial da rede cristalina. Em um cristal, a relação de dispersão é bastante complexa. Entretanto, para pontos na vizinhança do ponto Γ a relação de dispersão quadrática é predominante, permitindo que a aproximação de massa efetiva seja usada. Em geral, usa-se o tensor massa efetiva, $M_{V\alpha\beta}^{-1}$, o qual possui valores diferentes de massas para diferentes direções da FBZ do cristal. Porém, em alguns casos especiais, de acordo com as simetrias do sistema, a massa efetiva torna-se uma quantidade escalar (19).

Uma heteroestrutura é composta por camadas de diferentes materiais semicondutores. A teoria de massa efetiva é bem estabelecida quando aplicada em materiais *bulk*. Entretanto, quando vários materiais são arranjados em camada, são geradas interfaces entre dois materiais diferentes, conhecidas como heterointerfaces. Para que a teoria de massa efetiva seja aplicada em sistemas onde ocorrem heterointerfaces, as condições de contorno devem ser tratadas rigo-

rosamente (19).

Seja uma heteroestrutura simples, composta por dois materiais, onde o material 1 ocupa a região $z < 0$ e o material 2 ocupa $z > 0$. Considerando apenas os respectivos autoestados que estão próximos ao fundo da banda de valência de cada material, $\psi_{v1}(\mathbf{r})$ e $\psi_{v2}(\mathbf{r})$, estas funções de onda podem ser escritas como:

$$\psi_{v1}(\mathbf{r}) = F_{v1}(\mathbf{r})u_{v10}(\mathbf{r}) \quad e \quad \psi_{v2}(\mathbf{r}) = F_{v2}(\mathbf{r})u_{v20}(\mathbf{r}) \quad (4.4)$$

As funções envelope $F_{v1}(\mathbf{r})$ e $F_{v2}(\mathbf{r})$ obedecem à equação de massa efetiva:

$$\left(-\frac{\hbar}{2m_{vi}^*} \nabla^2 + E_{vi} \right) F_{vi}(\mathbf{r}) = E_v F_{vi} \quad (4.5)$$

para \mathbf{r} pertencente ao material $i = 1, 2$. Ambas as equações podem ser escritas em apenas uma, usando uma função envelope para toda a heteroestrutura.

$$F_v(\mathbf{r}) = \begin{cases} F_{v1}, z < 0, \\ F_{v2}, z > 0 \end{cases} \quad (4.6)$$

Para resolver a equação com a função envelope, (4.6), é necessário introduzir a massa efetiva $m^*(z)$, assim como a fronteira de energia $E_v(z)$. A equação de massa efetiva para uma única função envelope assume a forma:

$$\left(-\frac{\hbar}{2m_v^*(z)} \nabla^2 + E_v(z) \right) F_v(\mathbf{r}) = E_v F_v(\mathbf{r}), z \neq 0 \quad (4.7)$$

A função de onda $\psi_v(\mathbf{r})$ da heteroestrutura é dada, então, por:

$$\psi_v(\mathbf{r}) = F_v(\mathbf{r})u_{v0}(\mathbf{r}) \quad (4.8)$$

onde

$$u_{v0}(\mathbf{r}) = \begin{cases} u_{v10}, z < 0, \\ u_{v20}, z > 0 \end{cases} \quad (4.9)$$

é o fator de Bloch da heteroestrutura.

A heterointerface entre dois diferentes materiais ainda não foi considerada, apenas a solução

para cada material separadamente. Em $z = 0$, as soluções de ambos materiais devem ser conectadas de forma adequada para formar uma autofunção envelope para toda a heteroestrutura.

É necessário encontrar uma condição para a troca de função envelope ao longo da interface. A função de onda total, $\phi_V(\mathbf{r})$, deve ser contínua em todo o espaço. Assim, se o fator de Bloch é contínuo ao longo da interface, então a função envelope necessariamente também o é. Este argumento pode ser representado por:

$$F_V(x, y, 0 - \delta) = F_V(x, y, 0 + \delta) \quad (4.10)$$

com $\delta \rightarrow 0$.

O fator de Bloch deve ser contínuo em uma interface se a estrutura de bandas de dois materiais são similares. Entretanto, cálculos de massa efetiva baseados na continuidade da função envelope apresentam resultados consistentes para heteroestruturas compostas por materiais com estruturas de bandas consideravelmente diferentes (19). Segundo Enderlein e Horing (19), dois fatores de Bloch em uma interface não precisam ser periódicos na direção z , pois a periodicidade da rede é perturbada. Esta liberdade pode ser usada para justificar a condição de continuidade do fator de Bloch na interface.

Uma forma de analisar a continuidade da função envelope ao longo da interface é a partir da primeira derivada com relação a z da mesma. A densidade de corrente de probabilidade, associada à função de onda total, deve ser a mesma em ambos os lados da interface. Isto também acontece caso seja tomada uma média ao longo da célula primitiva, ou seja, a função envelope varia suavemente e é quase constante nesta região (19). A densidade de corrente de probabilidade é dada por (43):

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{2mi} [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] \quad (4.11)$$

Considerando o fator de Bloch contínuo ao longo da interface, então \mathbf{J} é obtido a partir da função envelope somente, e não da função de onda total, o que exige que a função envelope seja

contínua ao longo da interface. Assim, a derivada da função de onda obedece à relação:

$$\frac{1}{m_1^*} \frac{\partial}{\partial z} F_V(x, y, z) \Big|_{z=-\delta} = \frac{1}{m_2^*} \frac{\partial}{\partial z} F_V(x, y, z) \Big|_{z=+\delta} \quad (4.12)$$

conhecida como condição de contorno de *Ben Daniel - Duke*. O termo de energia cinética deve ser substituído por (19):

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*(z)} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla \cdot \frac{1}{m^*(z)} \nabla \quad (4.13)$$

A equação de massa efetiva torna-se então:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \nabla \cdot \frac{1}{m^*(z)} \nabla + E_V(z) \right] F_V(\mathbf{r}) = E_V F_V(\mathbf{r}) \quad (4.14)$$

A fronteira de energia faz o papel de um potencial externo na equação de massa efetiva (4.14). Como há a dependência apenas em z , a função envelope pode ser decomposta como (19):

$$F_V(\mathbf{r}) = F_{V,k_{\parallel}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega^{2/3}} e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}} F_V(z) \quad (4.15)$$

A equação de Schrödinger torna-se então:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_v^*(z)} \frac{d^2}{dz^2} + E_V(z) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_v^*(z)} - \frac{1}{\bar{m}_v^*} \right) \mathbf{k}_{\parallel}^2 \right] F_V(z) = E'_V F_V(z) \quad (4.16)$$

para $z \neq 0$. O termo E'_V é dado por:

$$E'_V = E_V - \frac{\hbar^2}{2\bar{m}_v^*} \mathbf{k}_{\parallel}^2 \quad (4.17)$$

sendo que

$$\frac{1}{\bar{m}_v^*} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_{v1}^{*-1}} + \frac{1}{m_{v2}^{*-1}} \right) \quad (4.18)$$

4.3 Potencial Magnético

Para descrever a interação existente devido à presença de íons magnéticos na rede cristalina, foi usado o modelo de campo médio proposto em trabalhos anteriores (44). Neste modelo, supõe-se que a interação entre os portadores livres e os íons magnéticos ocorrem por troca indireta, ou seja, os portadores livres são responsáveis pela mediação da interação entre elétrons

dos orbitais d ou f dos íons magnéticos. Esta interação pode assumir caráter ferromagnético e antiferromagnético (44).

A interação entre portadores livres e momentos magnéticos alinhados pode ser descrita como:

$$V_{mag}(\mathbf{r}) = -I \sum_i \mathbf{s}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}_i) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (4.19)$$

onde I representa a interação de troca da interação $sp-d$. O $spin$ localizado dos íons de Mn, $\mathbf{S}_i(\mathbf{R}_i)$, é oriundo dos elétrons ocupando um orbital d , obedecendo a regra de Hund, e não é considerada a hibridização com portadores, devido à grande diferença de energia.

Como foi suposto que os íons do metal de transição são distribuídos uniformemente ao longo da região magnética, algumas aproximações podem ser feitas. Primeiramente, a soma sobre os termos $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ pode ser substituída por uma densidade, já que trata-se da contagem dos íons magnéticos, dada por xN_0 , onde x representa a porcentagem de íons da rede substituídos por íons do metal de transição, e N_0 o número total de íons (magnéticos ou não). Pode-se também usar uma função $g(z)$, para definir qual é a região magnética. Assim, a descrição toma a forma:

$$V_{mag}(\mathbf{r}) = -I \mathbf{s} \cdot \mathbf{S} g(z) x N_0 \quad (4.20)$$

Tomando a média térmica da magnetização, $\langle \mathbf{M} \rangle$, tem-se a expressão:

$$V_{mag}(\mathbf{r}) = -\frac{x}{2} N_0 \beta g(z) \mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (4.21)$$

onde o termo I passa a ser chamado β para portadores tipo-p e α para tipo-n, e o termo \mathbf{s} é substituído por $\boldsymbol{\sigma}/2$, devido ao uso das matrizes de Pauli, $\boldsymbol{\sigma}$, para representar o $spin$ dos portadores livres.

Para incluir a interação magnética no hamiltoniano total, é necessário escrevê-la na forma matricial, usando a base de momento angular (2.27). O bloco 6×6 , referente à banda de

valência, é dado por:

$$-\frac{x}{6}N_0\beta \begin{pmatrix} 3M_z & 0 & i\sqrt{3}M_- & 0 & \sqrt{6}M_- & 0 \\ 0 & -3M_z & 0 & -i3M_+ & 0 & -\sqrt{6}M_+ \\ -i\sqrt{3}M_+ & 0 & M_z & i2M_- & i2\sqrt{2}M_z & -\sqrt{2}M_- \\ 0 & i\sqrt{3}M_- & -i2M_+ & -M_z & \sqrt{2}M_+ & -i2\sqrt{2}M_z \\ \sqrt{6}M_+ & 0 & -i2\sqrt{2}M_z & \sqrt{2}M_- & -M_z & iM_- \\ 0 & -\sqrt{6}M_- & -\sqrt{2}M_+ & i2\sqrt{2}M_z & -iM_+ & M_z \end{pmatrix} \quad (4.22)$$

com $M_{\pm} = M_x \pm iM_y$.

Representando a banda de condução, tem-se:

$$-\frac{x}{6}N_0\alpha \begin{pmatrix} M_z & 0 \\ 0 & M_z \end{pmatrix} \quad (4.23)$$

Com isso obteve-se a matriz 8×8 o qual irá compor cada bloco construtor do hamiltoniano total do sistema.

4.4 Representação no espaço- k

Sipahi et al. (18) propuseram uma expansão em ondas planas da equação de massa efetiva multibandas a partir do modelo 6×6 de Luttinger-Kohn (16). Os estados de momento angular são escritos como:

$$\langle \mathbf{rs} | jm_j \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \langle \mathbf{rs} | jm_j \rangle \quad (4.24)$$

onde \mathbf{k} pertence a primeira zona de Brillouin da supercélula.

Como os estados $|jm_j\rangle$ compõem uma base completa, é possível expandir os autoestados da superrede, $|\mathbf{vk}\rangle$, usando a base de momento angular, dada pela equação (2.27):

$$\langle \mathbf{rs} | \mathbf{vk} \rangle = \sum_{jm_j \mathbf{K}} \langle jm_j \mathbf{kK} | \mathbf{vk} \rangle \langle \mathbf{rs} | jm_j \mathbf{kK} \rangle \quad (4.25)$$

Devido a periodicidade da rede, os únicos termos não nulos desta expansão ocorrem quando \mathbf{K} é um vetor da superrede recíproca. Dessa forma, a equação de massa efetiva expandida tem

a forma:

$$\sum_{j'm'_j\mathbf{K}'} \langle jm_j\mathbf{k}\mathbf{K} | H_{Total} | j'm'_j\mathbf{k}\mathbf{K}' \rangle \langle j'm'_j\mathbf{k}\mathbf{K}' | \mathbf{v}\mathbf{k} \rangle = E_v(\mathbf{k}) \langle jm_j\mathbf{k}\mathbf{K} | \mathbf{v}\mathbf{k} \rangle \quad (4.26)$$

O hamiltoniano total será composto por diversos blocos construtores, como pode ser visto na figura (4.3). Os blocos não-diagonais acoplam supercélulas vizinhas, permitindo o cálculo de superredes com poços interagentes, caso desejado.

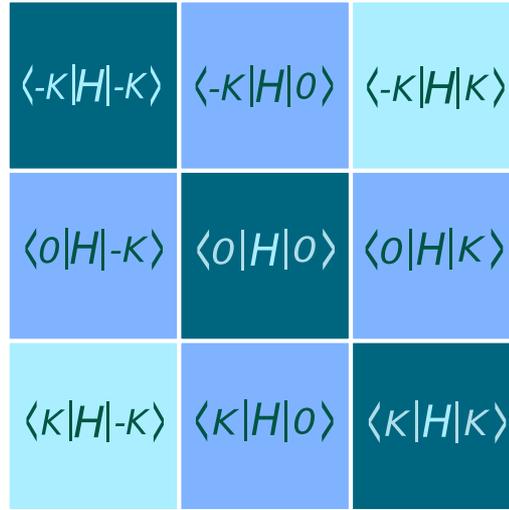


Figura 4.3 – Ilustração do formato do hamiltoniano total quando a equação de massa efetiva é expandida em uma onda plana. Os blocos não-diagonais acoplam supercélulas vizinhas. Quanto mais escuro o bloco, maior sua contribuição no resultado final

O hamiltoniano total é composto pelas diversas interações presentes no sistema. Para os DMS que serão estudados neste trabalho, o hamiltoniano é dado por:

$$H_{Total} = H_{k \cdot p} + V_{Het} + V_{Coulomb} + V_{XC} + V_{Mag} \quad (4.27)$$

onde $H_{k \cdot p}$ representa a energia cinética calculada pelo método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, V_{Het} o potencial da heteroestrutura, $V_{Coulomb}$ o potencial Coulombiano, V_{XC} o potencial corretivo de troca-correlação e V_{Mag} o potencial magnético. No estudo de estruturas semicondutoras sem presença de carga, serão usados apenas os hamiltonianos $H_{k \cdot p}$ e V_{Het} .

4.4.1 Hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$

No presente trabalho, cada bloco do hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ total será composto pela matriz 8×8 com simetria de reversão temporal, descrita anteriormente na equação (2.58), baseado no

modelo de Kane (23). Os vetores de onda que irão compor os elementos são a soma de um vetor da FBZ da supercélula com um vetor da superrede recíproca, porém agora com a informação de *spin* inclusa em $\mathbf{k}_{\alpha,\beta}$, ou seja:

$$\begin{aligned}\mathbf{k}_{\alpha}^{L,R} &\longrightarrow \mathbf{k} + \mathbf{K}^{L,R} \\ \mathbf{k}_{\beta}^{L,R} &\longrightarrow -\mathbf{k} + \mathbf{K}^{L,R}\end{aligned}\tag{4.28}$$

Os índices L e R identificam os vetores da superrede recíproca que entram no cálculos dos blocos não-diagonais da matriz total, de acordo com a notação de Dirac, $\langle \mathbf{k}^L | H | \mathbf{k}^R \rangle$. Tomando como exemplo a figura 4.3, no bloco $\langle 0 | H | \mathbf{K} \rangle$ tem-se:

$$\begin{aligned}\mathbf{k}_{\alpha}^L &= \mathbf{k} \\ \mathbf{k}_{\beta}^L &= -\mathbf{k} \\ \mathbf{k}_{\alpha}^R &= \mathbf{k} + \mathbf{K} \\ \mathbf{k}_{\beta}^R &= -\mathbf{k} + \mathbf{K}\end{aligned}\tag{4.29}$$

Os elementos de matriz pertencentes a um bloco não-diagonal dependem de dois vetores diferentes do espaço- k , os quais pertencem a diferentes supercélulas. Definindo dois estados, $|jm_j\mathbf{k}\mathbf{K}^L\rangle$ e $|j'm'_j\mathbf{k}\mathbf{K}^R\rangle$, o elemento de matriz será escrito como $\langle jm_j\mathbf{k}\mathbf{K}^L | H_0 | j'm'_j\mathbf{k}\mathbf{K}^R \rangle$, e $\langle j'm'_j\mathbf{k}\mathbf{K}^R | H_0 | jm_j\mathbf{k}\mathbf{K}^L \rangle = \langle jm_j\mathbf{k}\mathbf{K}^L | H_0 | j'm'_j\mathbf{k}\mathbf{K}^R \rangle^\dagger$. Entretanto, como as supercélulas são idênticas, a interação é determinada apenas pela distância entre elas, não havendo diferença da disposição das mesmas. Este fato também pode ser interpretado como a não simetrização do operador k_z proposta por Foreman (25) escrita no espaço- k . Assim, os elementos de matriz dos blocos não diagonais são calculados da seguinte forma:

$$\frac{\langle jm_j\mathbf{k}\mathbf{K}^L | H_0 | j'm'_j\mathbf{k}\mathbf{K}^R \rangle + \langle jm_j\mathbf{k}\mathbf{K}^R | H_0 | j'm'_j\mathbf{k}\mathbf{K}^L \rangle}{2}\tag{4.30}$$

4.4.2 Potencial da heteroestrutura

A diferença entre os *gaps* de energia dos diferentes materiais em uma heteroestrutura gera uma fronteira de energia que perturba o sistema como um todo, criando regiões de confinamento de estados, como mostrado na figura 4.1.

Calculando os elementos de matriz via teoria de perturbação, o potencial da heteroestrutura, representado na base de momento angular, é dado por:

$$\langle jm_j \mathbf{k} | V_{Het} | j' m'_j \mathbf{k} \rangle = \langle jm_j \mathbf{k}_0 | V_{Het} | j' m'_j \mathbf{k}_0 \rangle + i \frac{\hbar}{m^*} \langle jm_j \mathbf{k}_0 | \nabla V_{Het} | j' m'_j \mathbf{k}_0 \rangle \sum_{\mu \neq \nu} \left[\frac{\langle jm_j \mathbf{k}_0 | \mathbf{p} | j' m'_j \mathbf{k}_0 \rangle}{E_{jm_j} - E_{j' m'_j}} \right] \quad (4.31)$$

Como o cálculo é realizado no espaço de Fourier, a expansão do potencial em senos e cossenos faz com que o mesmo não seja abrupto nas interfaces, ou seja, tem-se um potencial suave. Assim, os termos de segunda ordem da expansão podem ser desprezados, já que envolvem a variação do potencial (termo ∇V), permitindo que o potencial da heteroestrutura, expandido em ondas planas, seja escrito na seguinte forma:

$$\langle jm_j \mathbf{k} \mathbf{K} | V_{Het} | j' m'_j \mathbf{k} \mathbf{K}' \rangle = \langle \mathbf{K} | V_{Het} | \mathbf{K}' \rangle \delta_{jj'} \delta_{m_j m'_j} \quad (4.32)$$

Pela equação (4.32) pode-se notar que o potencial da heteroestrutura será diagonal em cada bloco construtor 8×8 do hamiltoniano total.

4.4.3 Potencial de Coulomb

A equação de Poisson é dada por:

$$\nabla^2 V_C(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi e}{\epsilon} \rho(\mathbf{r}) \quad (4.33)$$

A densidade total de carga, $\rho(\mathbf{r})$, representa a densidade de portadores livres no sistema, $p(\mathbf{r})$, e a densidade de impurezas aceitadoras, $N_a(\mathbf{r})$. Devido a neutralidade do sistema, tem-se:

$$\rho(\mathbf{r}) = e[p(\mathbf{r}) - N_a(\mathbf{r})] \quad (4.34)$$

Como os cálculos da simulação são realizados no espaço- k , então é necessário obter a representação do potencial Coulombiano nos autoestados expandidos da superrede, que é dada por (18):

$$\langle jm_j \mathbf{k} \mathbf{K} | V_C | j' m'_j \mathbf{k} \mathbf{K}' \rangle = -\frac{4\pi e^2}{\epsilon |\mathbf{K} - \mathbf{K}'|} \langle \mathbf{K} | p(\mathbf{r}) - N_a(\mathbf{r}) | \mathbf{K}' \rangle \delta_{jj'} \delta_{m_j m'_j} \quad (4.35)$$

Devido à linearidade da equação acima, pode-se encontrar separadamente as contribuições dos portadores livres e das impurezas. Transformando a distribuição de impurezas para o espaço de Fourier, tem-se:

$$\langle \mathbf{K} | N_a(\mathbf{r}) | \mathbf{K}' \rangle = \frac{N_s}{d} A(\mathbf{K} - \mathbf{K}') \quad (4.36)$$

onde N_s representa a densidade superficial de impurezas por supercélula unitária e A é definido como:

$$A(\mathbf{K}) = \int_{-\infty}^{\infty} \cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \frac{e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{2\pi\sigma}} d\mathbf{r} \quad (4.37)$$

A contribuição dos portadores livres é obtida a partir da ocupação dos estados livres presentes na primeira zona de Brillouin da supercélula e abaixo da energia de Fermi. Assim, pode-se encontrar tal contribuição a partir da densidade de probabilidade obtida a partir dos autoestados da superrede:

$$|\langle \mathbf{rs} | \mathbf{vk} \rangle|^2 = \sqrt{\Omega} \sum_{j m_j} \sum_{j' m'_j} \sum_{\mathbf{K} \mathbf{K}'} \langle j m_j \mathbf{k} \mathbf{K} | \mathbf{vk} \rangle \langle \mathbf{vk} | j' m'_j \mathbf{k} \mathbf{K}' \rangle \langle \mathbf{rs} | j m_j \mathbf{k} \mathbf{K} \rangle \langle j' m'_j \mathbf{k} \mathbf{K}' | \mathbf{rs} \rangle \quad (4.38)$$

O termo $\langle \mathbf{rs} | j m_j \mathbf{k} \mathbf{K} \rangle \langle j' m'_j \mathbf{k} \mathbf{K}' | \mathbf{rs} \rangle$ pode ser representado por:

$$\int_{spin} \int_{-\infty}^{\infty} u_{j m_j} u_{j' m'_j}^* e^{-i(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} ds \quad (4.39)$$

ou seja,

$$\langle \mathbf{rs} | j m_j \mathbf{k} \mathbf{K} \rangle \langle j' m'_j \mathbf{k} \mathbf{K}' | \mathbf{rs} \rangle = \langle \mathbf{r} | \mathbf{K}' - \mathbf{K} \rangle \langle j m_j \mathbf{k}_0 | \mathbf{rs} \rangle \langle \mathbf{rs} | j' m'_j \mathbf{k}_0 \rangle \quad (4.40)$$

Portanto, a densidade de probabilidade dos autoestados da superrede é dada por:

$$|\langle \mathbf{rs} | \mathbf{vk} \rangle|^2 = \sqrt{\Omega} \sum_{j m_j} \sum_{j' m'_j} \sum_{\mathbf{K} \mathbf{K}'} \langle j m_j \mathbf{k} \mathbf{K} | \mathbf{vk} \rangle \langle \mathbf{vk} | j' m'_j \mathbf{k} \mathbf{K}' \rangle \langle \mathbf{r} | \mathbf{K}' - \mathbf{K} \rangle \langle j m_j \mathbf{k}_0 | \mathbf{rs} \rangle \langle \mathbf{rs} | j' m'_j \mathbf{k}_0 \rangle \quad (4.41)$$

Tomando a média sobre a supercélula unitária e realizando a somatória sobre as coordenadas de *spin*, tem-se:

$$\sum_s \overline{|\langle \mathbf{rs} | \mathbf{vk} \rangle|^2} = \sqrt{\Omega} \sum_{j m_j} \sum_{\mathbf{K} \mathbf{K}'} \langle j m_j \mathbf{k} \mathbf{K} | \mathbf{vk} \rangle \langle \mathbf{vk} | j m_j \mathbf{k} \mathbf{K}' \rangle \langle \mathbf{r} | \mathbf{K}' - \mathbf{K} \rangle \quad (4.42)$$

A distribuição de densidade de portadores livres será dada então pela contagem de ocupação dos estados da superrede:

$$p(\mathbf{r}) = \sqrt{\Omega} \sum_{\mathbf{v}\mathbf{k}} \sum_{j m_j} \sum_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} \langle j m_j; \mathbf{k}\mathbf{K} | \mathbf{v}\mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{v}\mathbf{k} | j m_j; \mathbf{k}\mathbf{K}' \rangle \langle \mathbf{r} | \mathbf{K}' - \mathbf{K} \rangle \quad (4.43)$$

A transformada de Fourier de $p(\mathbf{r})$ tem a forma:

$$\langle \mathbf{K} | p | \mathbf{K}' \rangle = \frac{1}{\Omega} P(\mathbf{K} - \mathbf{K}') \quad (4.44)$$

tal que P é definido como:

$$P(\mathbf{K}) = \sum_{\mathbf{v}\mathbf{k}} \sum_{j m_j} \sum_{\mathbf{K}''} \langle j m_j; \mathbf{k}\mathbf{K}'' | \mathbf{v}\mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{v}\mathbf{k} | j m_j; \mathbf{k}(\mathbf{K}'' - \mathbf{K}) \rangle \quad (4.45)$$

Em equilíbrio, o sistema total deve ser neutro, exigindo que:

$$\langle \mathbf{K} | p(\mathbf{r}) | \mathbf{K} \rangle - \langle \mathbf{K} | N_A(\mathbf{r}) | \mathbf{K} \rangle = 0 \quad (4.46)$$

4.4.4 Potenciais de Troca-correlação e Magnético

Como os elementos de matriz dos hamiltonianos XC e magnético não dependem explicitamente de \mathbf{k} e \mathbf{K} , então cada bloco 8×8 do hamiltoniano total será composto pelas respectivas matrizes mostradas anteriormente. O bloco XC é representado pela matriz (3.7) enquanto o bloco magnético será construído usando as matrizes (4.23) e (4.22).

4.5 Cálculo de espectros de fotoluminescência

Todas as grandezas incluídas até o momento, neste trabalho, permitem o cálculo da ocupação dos estados, estrutura de bandas, energia de Fermi, a partir dos autoestados e autoenergias do sistema. Tais elementos permitem calcular e entender as transições e recombinações dos pares elétron-buraco presentes no sistema.

A luminescência é interpretada como a emissão de luz pela recombinação espontânea entre pares elétron-buraco, em situação de equilíbrio térmico, após serem excitados por um processo

externo qualquer. Sipahi et al. (36, 45) propuseram um modelo para o cálculo da intensidade de luminescência, dada por:

$$I(\omega) = \frac{2\hbar\omega^3}{c} \frac{e^2}{m_0c^2} \sum_{i,f} f_{i,f} N_i (1 - N_f) \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_{i,f}}{(E_i - E_f - \hbar\omega)^2 + \gamma_{i,f}^2} \quad (4.47)$$

onde $\gamma_{i,f}$ representa o alargamento da transição devido ao tempo de vida médio do acoplamento, de forma que a expressão é ponderada pela distribuição Lorentziana. N_i e N_f representam as probabilidades de ocupação dos estados inicial (energias E_i e E_f , respectivamente) e final, enquanto o termo $f_{i,f}$ representa a força de oscilador da transição de dipolo ótica entre tais estados sob luz polarizada na direção x :

$$f_{i,f} = \frac{2|\langle \mathbf{k}_i | p_x | \mathbf{k}_f \rangle|^2}{m_0(E_i - E_f)} \quad (4.48)$$

Como as transições ocorrem devido à recombinação dos pares elétron-buraco, é necessário identificar os estados inicial e final. Os estados da banda de condução serão identificados como $|n_e \mathbf{k} \sigma_e\rangle$, enquanto os estados da banda de valência terão os rótulos $|n_q \mathbf{k} \sigma_q\rangle$, onde q representa os estados hh (buraco pesado), lh (buraco leve) e so (*split-off*). Reescrevendo a equação (4.47) usando a identificação dos estados, obtém-se a expressão:

$$I(\omega) = \frac{2\hbar\omega^3}{c} \frac{e^2}{m_0c^2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{n_e} \sum_{n_q} f_{n_e, n_q}(\mathbf{k}) N_{n_e, \mathbf{k}} (1 - N_{n_q, \mathbf{k}}) \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_{n_e, n_q, \mathbf{k}}}{(E_{n_e}(\mathbf{k}) - (E_{n_q}(\mathbf{k}) - \hbar\omega)^2 + \gamma_{n_e, n_q, \mathbf{k}}^2)} \quad (4.49)$$

Com a identificação dos estados de condução e valência, a expressão para a força de oscilador assume a forma:

$$f_{n_e, n_q}(\mathbf{k}) = \frac{2}{m_0} \sum_{\sigma_e, \sigma_q} \frac{|\langle n_e \sigma_e \mathbf{k} | p_x | n_q \sigma_q \mathbf{k} \rangle|^2}{E_{n_e}(\mathbf{k}) - E_{n_q}(\mathbf{k})} \quad (4.50)$$

Nos sistemas a serem estudados neste trabalho, a banda de condução é fracamente ligada à banda de valência, pois o *gap* de energia, no ponto Γ , é grande (da ordem de 3.4 eV). Assim, os termos não nulos ocorrem para a transição entre estados da banda de condução (elétrons) para os estados da banda de valência (buracos pesado, leve e *split-off*) obedecendo a regra de ouro

de Fermi, ou seja, a variação de m_j entre um estado e outro deve ser igual a 1. Portanto:

$$\begin{aligned} m_j = \frac{1}{2} &\rightarrow \frac{3}{2} \quad \text{ou} \quad -\frac{1}{2} \\ m_j = -\frac{1}{2} &\rightarrow \frac{1}{2} \quad \text{ou} \quad -\frac{3}{2} \end{aligned} \quad (4.51)$$

A expressão para a força do oscilador pode ser escrita como:

$$f_{n_e, n_q} = \frac{4}{m_0(E_{n_e} - E_{n_q})} (|\langle n_e \uparrow | p_x | n_q \uparrow \rangle|^2 + |\langle n_e \downarrow | p_x | n_q \uparrow \rangle|^2) \quad (4.52)$$

A distribuição de probabilidade de ocupação dos portadores é obtida a partir da função de distribuição de Fermi. Assim, as ocupações das bandas de condução e valência são dadas por:

$$N_{n_e, \mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\frac{[E_F - E_{n_e}(\mathbf{k})]}{k_B T}} + 1} \quad (4.53)$$

$$1 - N_{n_q, \mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\frac{[E_F - E_{n_q}(\mathbf{k})]}{k_B T}} + 1} \quad (4.54)$$

5 Simulação

O programa *bs-new* executa simulações de estruturas semicondutoras de baixa dimensionalidade, baseado em trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (IF-USP) (18, 46, 47) e posteriormente no Laboratório de Física Computacional (IFSC-USP). Desenvolvido na linguagem Fortran90, devido ao caráter matricial dos cálculos realizados, este programa foi recentemente modularizado, de forma a facilitar a inclusão de novas rotinas de cálculos. Para executar os cálculos e otimizar a performance de execução, o programa utiliza bibliotecas já consagradas: *fftw* (transformada de Fourier rápida), *BLAS* e *LAPACK* (álgebra linear). A FFT é bastante importante nos cálculos, pois todos eles são realizados no espaço recíproco. Já as bibliotecas de álgebra linear são importantes em algumas etapas do programa, principalmente na diagonalização do hamiltoniano total.

Os dados do sistema simulado são passados para o programa a partir de um arquivo de entrada. É possível construir diversos tipos de heteroestruturas com vários materiais, dimensionalidades e geometrias diferentes. Na versão utilizada, apenas materiais com rede cristalina do tipo *zinc blende* podem ser simulados. O arquivo contém os seguintes dados:

- Dimensões do sistema (L_x , L_y e L_z);
- Centro de cada região de material (X_0 , Y_0 e Z_0);
- Parâmetros de Luttinger (γ_{123});
- Massas efetivas de buracos pesado, leve, *split-off* e também de elétrons;
- Parâmetro interbandas de Kane (P);
- Constante dielétrica estática;
- Parâmetro de rede do material;

- *Gap* de energia do material;
- Energia de *split-off* devido à interação *spin-órbita*;
- *Band mismatch*;

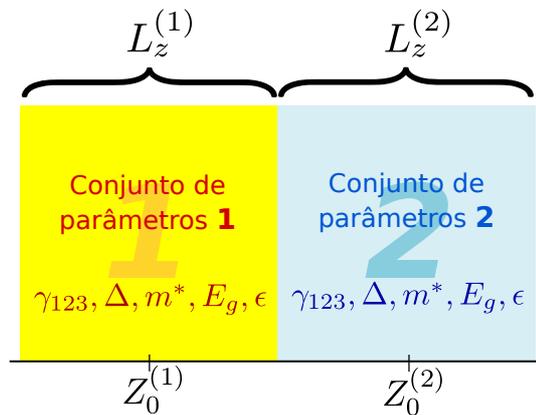


Figura 5.1 – Ilustração da montagem da heteroestrutura pelo arquivo de entrada

O arquivo de entrada também contém os parâmetros de execução do programa: o número de ondas planas da expansão em Fourier, o número de pontos em que será discretizada a FBZ, a porcentagem da FBZ que será usada no cálculo e o número de iterações. Em média, são usados cerca de 20~30 ondas planas para a simulação de heteroestruturas, com a FBZ discretizada em 10 pontos em cada direção. Isso resulta em uma matriz de ordem ~ 400 a qual deve ser diagonalizada para cerca de 300 pontos.

Na última parte do arquivo são inseridas as dopagens de carga e também os potenciais a serem calculados na simulação: XC, magnético e Coulomb. Existem duas possibilidades de dopagem de carga: dopagem tipo δ , onde é inserida uma densidade superficial de carga constante e o perfil é construído como uma função gaussiana, para levar em conta a difusão das impurezas no material; a outra possibilidade é inserir uma densidade volumétrica constante de carga, a qual é usada para dopagens em regiões maiores.

Os potenciais são inseridos por último. O único parâmetro que a troca-correlação exige refere-se a escolha de qual parametrização será usada no cálculo. O potencial magnético requer os parâmetros envolvidos no cálculo mostrado em (4.21): porcentagem de substituição do metal de transição, região do material magnético e o termo de troca $sp-d$. O potencial de Coulomb

é calculado sempre que há presença de carga. Já o potencial da heteroestrutura é obtido a partir da primeira parte do arquivo, onde são inseridos os *gaps* de energia dos diferentes materiais.

```

1 1
4
5.6530 5.6530 500.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
1.5190
0.3410
6.7900 1.9240 2.7800
0.0000
15.0376
0.0000
0.0000
5.6530
122.1000 56.6000 0.0000
2.0000
-8.3300
12.9000
0.3400 0.0940 0.1780 0.0665
0.4000

0.84005E-04 0.00000E+00 5.6530 5.6530 500.0000 5.6500
0 0 20 5 5 5 1 20 20 100
0.1000 0.0100 0.0070 0.0100
8 1 100
0 5 0 0
0
1

1
30.0000 0.0000 10.0000 0.9000

```

Figura 5.2 – Exemplo de um arquivo de entrada para uma estrutura δ -doped de GaAs. O bloco verde informa o número de materiais no sistema e também o número de dimensões confinadas no mesmo. Já o bloco vermelho contém os parâmetros referentes ao material. O bloco azul claro possui as informações de execução do programa e o bloco azul escuro contém as distribuições de carga e potenciais do sistema

O *bs-new* é dividido em duas partes: o *Pot_kane* e o *SEQBanDist_kane*. A primeira parte é responsável por:

- Construção dos potenciais que não envolvem as distribuição de portadores (heteroestrutura e magnético);
- Construção da distribuição inicial de impurezas e portadores livres, definindo qual região possui ou não portadores;
- Escrita dos coeficientes de Fourier dos itens calculados acima, para serem usados pelo segundo programa.

Já a segunda parte é responsável por:

- Fazer a leitura dos parâmetros de massa efetiva;
- Fazer a leitura dos potenciais calculados pela parte anterior;
- Construir a discretização da primeira zona de Brillouin (*mesh*);
- Realizar o ciclo autoconsistente para calcular as distribuições de cargas e os potenciais Coulombiano e de troca-correlação;
- Calcular a estrutura de bandas, a densidade de probabilidade dos estados e os espectros de fotoluminescência;

5.1 *Mesh*

O *mesh* representa a primeira zona de Brillouin discretizada com o número de pontos inseridos no arquivo de entrada. Entretanto, como a diagonalização é realizada para todos os pontos da FBZ, propriedades de simetria da rede cristalina são usadas para reduzir o número de pontos calculados. Como cristais *zinc blende* possuem simetria tetragonal (T_d), é possível encontrar os pontos equivalentes a cada ponto k e calcular apenas um destes, e pesando-os com a devida multiplicidade. Como exemplo, uma discretização com 10 pontos em cada direção, a qual resulta em um *mesh* de 1000 pontos, pode ser reduzida a apenas 396 pontos a serem diagonalizados.

5.2 Ciclo autoconsistente

O ciclo autoconsistente é a parte do programa responsável pela convergência do potencial Coulombiano e, conseqüentemente, pela distribuição de portadores livres. Inicialmente, o perfil tentativo da distribuição de portadores livres é dado pelo mesmo perfil de distribuição das impurezas, porém com sinal oposto.

Após esta etapa, calcula-se o potencial Coulombiano e troca-correlação usando esta distribuição de cargas tentativa, a partir do método apresentado no capítulo anterior. O potencial Coulombiano é calculado como a diferença entre o potencial de portadores livres e o potencial

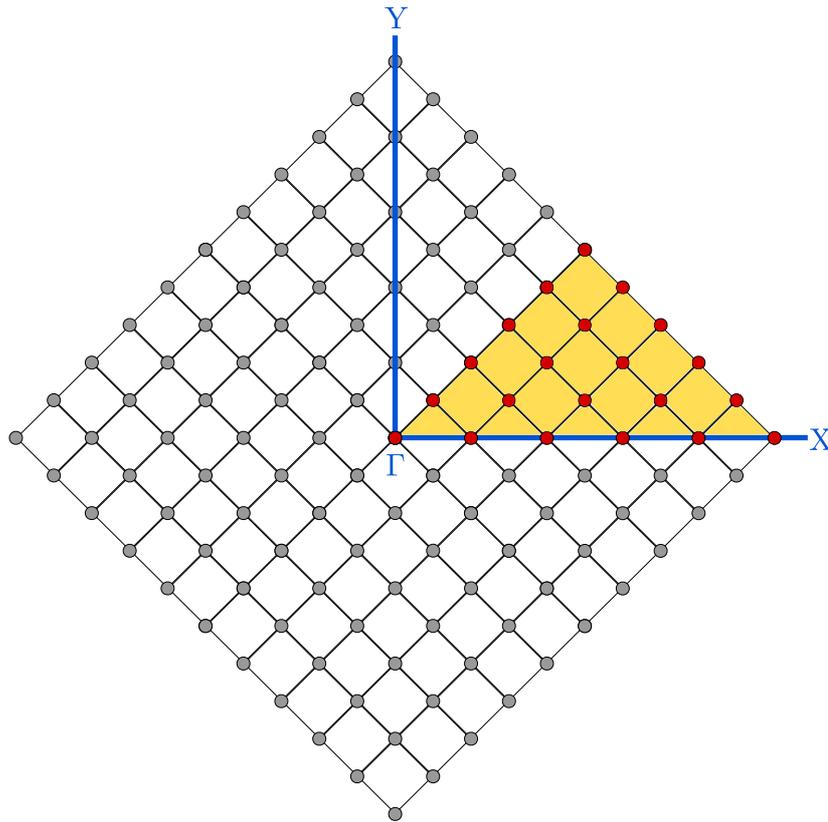


Figura 5.3 – Esquema mostrando a redução de cálculo de pontos para as direções \hat{x} e \hat{y} em uma rede 11×11 . Os pontos vermelhos são calculados, reduzindo de 121 para 21 diagonalizações. É possível observar que a região amarela pode ser deslocada/rotacionada e preencher todo o espaço do *mesh*

de impurezas, ambos calculados usando a equação de Poisson (4.33). Estes potenciais então são somados aos potenciais calculados pelo *Pot_kane* e também à energia cinética, e o hamiltoniano total é diagonalizado para cada ponto k do *mesh*, retornando as quarenta primeiras auto-energias e auto-estados do sistema ao longo da FBZ.

Passa-se então ao cálculo da ocupação dos autoestados da superrede com a quantidade de portadores livres do sistema, a qual é realizada pela rotina Fermi. Essa rotina consiste em uma visitação de cada uma das bandas de energia calculadas, ao longo da zona de Brillouin. Uma energia de Fermi inicial é colocada, e todos os pontos k visitados com energia menor que esta energia de Fermi são ocupados. Após toda a ocupação, a quantidade de carga ocupada é comparada à quantidade inicial e o nível de Fermi é reajustado até as quantidades sejam iguais, já que a aproximação de Hartree supõe que o sistema está em seu estado fundamental. Esta etapa resulta na obtenção do nível de Fermi e na ocupação dos estados à $T = 0$.

Com os estados ocupados, é possível usar a aproximação de Hartree e calcular a distribuição de portadores livres, já que $\rho \sim |\psi_{occ}|^2$. Nesse ponto do programa, calcula-se a distribuição de portadores em três bases diferentes: orbitais hidrogenoides (p_x, p_y, p_z, s) usada na troca-correlação, orbitais reais (p_+, p_-, p_z, s) usados para encontrar a polarização de portadores, e na base de momento angular (j, m_j) . As diferentes distribuições são encontradas a partir de uma mudança de base das autofunções do sistema, a partir de transformações unitárias, já que:

$$|\langle \psi | U^\dagger U | \psi \rangle|^2 = |\langle \psi | \psi \rangle|^2 \quad (5.1)$$

desde que $U^\dagger U = 1$.

Conhecendo as distribuições de cargas, calcula-se então os novos potenciais Coulombiano e XC. Para que a convergência ocorra de forma suave, faz-se uma mistura do potencial de Coulomb recém calculado com o potencial o qual iniciou a iteração. Esta mistura é da ordem de 5%, exigindo algumas dezenas de iterações para que ocorra a convergência. O ciclo termina quando a diferença entre o potencial da iteração anterior e a atual é muito pequena, ou então quando o número de iterações fornecidas ao programa é atingido.

Após o término do ciclo, as escritas finais do programa são realizadas. Nelas estão inclusos:

- escrita do potencial final (heteroestrutura, magnético, impurezas, portadores livres, Coulomb, XC e a soma de todos eles);
- estrutura de bandas para todo o *mesh*;
- nível de Fermi;
- distribuições de cargas (nas três bases citadas anteriormente);
- funções de onda no ponto Γ para os quarenta estados calculados;
- função densidade de probabilidade para estas mesmas funções;
- porcentagem de probabilidade de ocupação de cada estado, ao longo da FBZ;
- espectros de fotoluminescência.

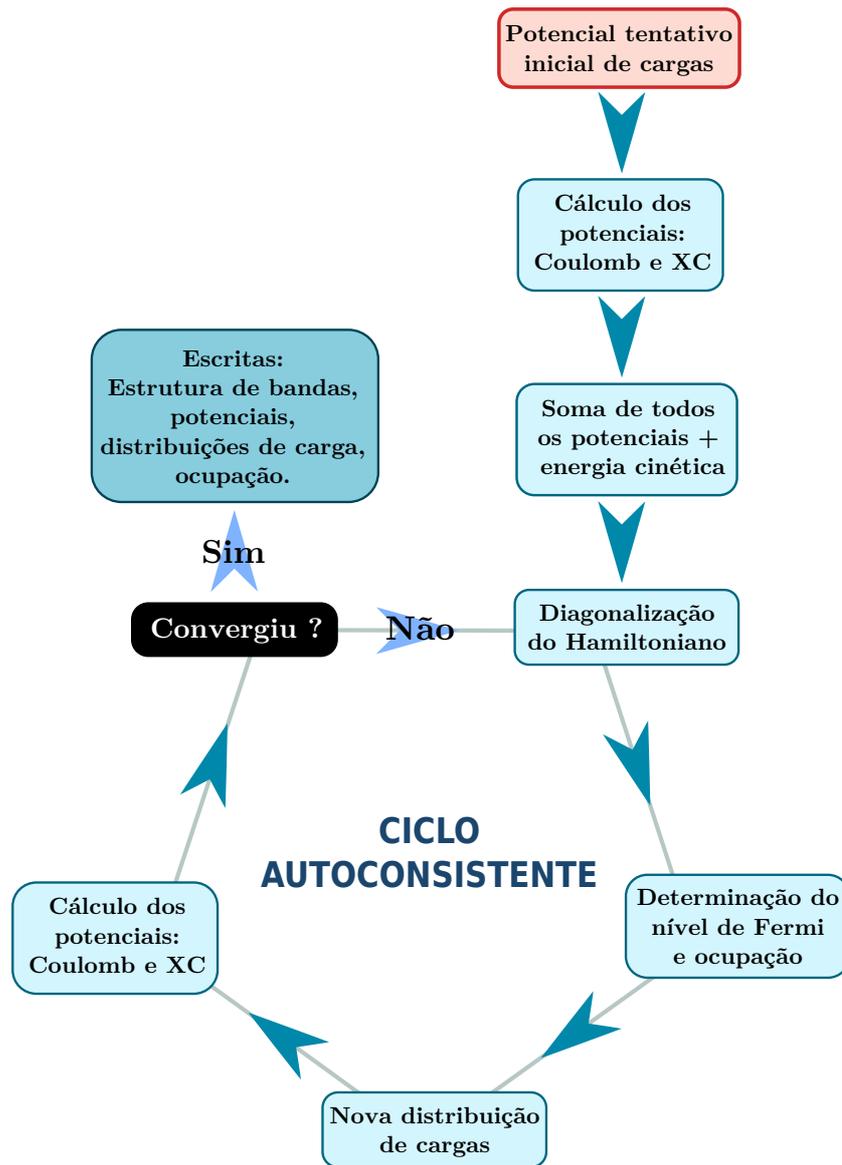


Figura 5.4 – Diagrama mostrando como funciona o ciclo autoconsistente na simulação

Os cálculos foram realizados em processadores Intel Core 2 Duo E7400 (3MB de *cache*, frequência de *clock* de 2.8 GHz e frequência de barramento de 1066 MHz) e com 4 GB de memória RAM DDR2 1066 MHz. As simulações de heteroestruturas sem dopagem duram cerca de 2 minutos. Já sistemas onde era necessário a aplicação do método autoconsistente, o tempo de simulação é da ordem de 1 hora.

6 Resultados - Hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$

Para testar os efeitos da aplicação da reversão temporal no vetor \mathbf{k} da função de Bloch dos orbitais s - p , foram realizados alguns testes em poços quânticos de semicondutores III-V ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ e $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$) e IV ($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$). Em todos os sistemas simulados, a largura dos poços é grande o suficiente para que efeitos de *strain* sejam desprezados. Para facilitar a identificação dos métodos usados nas simulações, serão definidas duas notações:

- Kane-TR refere-se ao hamiltoniano 8×8 descrito pela equação (2.58), baseado no modelo de Kane (23);
- LK-TR refere-se ao hamiltoniano 6×6 baseado na matriz (2.58), porém considerando apenas os estados da banda de valência, sem a descrição explícita do orbital s do fundo da banda de condução (analogamente ao modelo de Luttinger-Kohn (16) em relação ao de Kane).

6.1 AlGaAs/GaAs

Foi simulado um poço quântico de $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$ com 80 Å de largura, o qual foi calculado no artigo de Ferreira e Bastard (48). Neste artigo, foram calculados os tempos de *spin-flip* de buracos interagindo com impurezas em uma heterointerface. Na figura 6.2 são comparadas as estruturas de bandas do sistema simulado usando os hamiltonianos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ de Luttinger-Kohn (16) e LK-TR, dado pela equação (2.58). Em ambas as simulações, os parâmetros usados foram os presentes na tabela 6.1. A simulação foi realizada usando 5% da FBZ.

Pode-se notar, pela figura 6.2, que as duas primeiras sub-bandas, buracos pesado e leve, respectivamente, possuem interação muito mais forte quando comparadas às sub-bandas obtidas

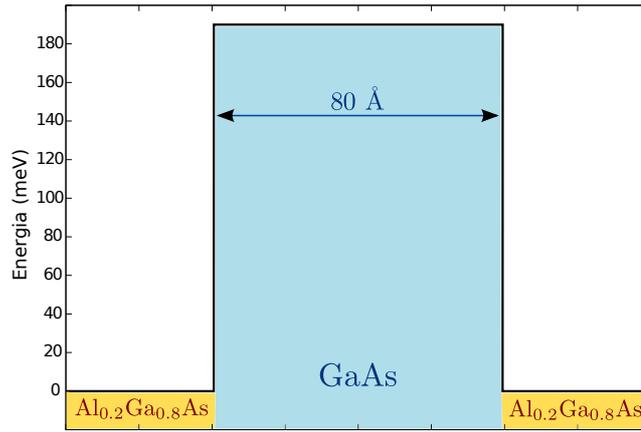


Figura 6.1 – Potencial, para buracos, da heteroestrutura do sistema montado a partir da liga de $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}/\text{GaAs}$

Tabela 6.1 – Parâmetros da liga $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}/\text{GaAs}$

Parâmetro	GaAs	$\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$
γ_1	6.980	6.336
γ_2	2.060	1.812
γ_3	2.930	2.628
E_g (eV)	1.519	1.836
$a_{lattice}$ (Å)	5.653	5.655
m_{el}^*	0.067	0.083
m_{hh}^*	0.340	0.342
m_{lh}^*	0.094	0.106
m_{so}^*	0.172	0.194
Δ (eV)	0.341	0.329

pelo método convencional. Tal fato pode ser analisado com mais detalhes através da figura 6.3. No gráfico obtido pelo modelo de Luttinger-Kohn, os pontos de mínimo de $\langle m_j \rangle$ dos estados HH1 e LH1 não estão relacionados, e diferem significativamente. No resultado obtido pelo hamiltoniano LK-TR, pode-se notar uma forte interação das bandas HH1 e LH1 entre 3 e 4 % da FBZ. Após este ponto, nota-se que há uma troca dos valores de $\langle m_j \rangle$: os estado HH1, o qual possui inicialmente $m_j = 3/2$, assume $\langle m_j \rangle \sim 1/2$; o contrário acontece com LH1. Esta mistura é detalhada na figura 6.4.

Ferreira e Bastard (48) calcularam o tempo de *spin-flip*, τ_s , de buracos ao interagirem com

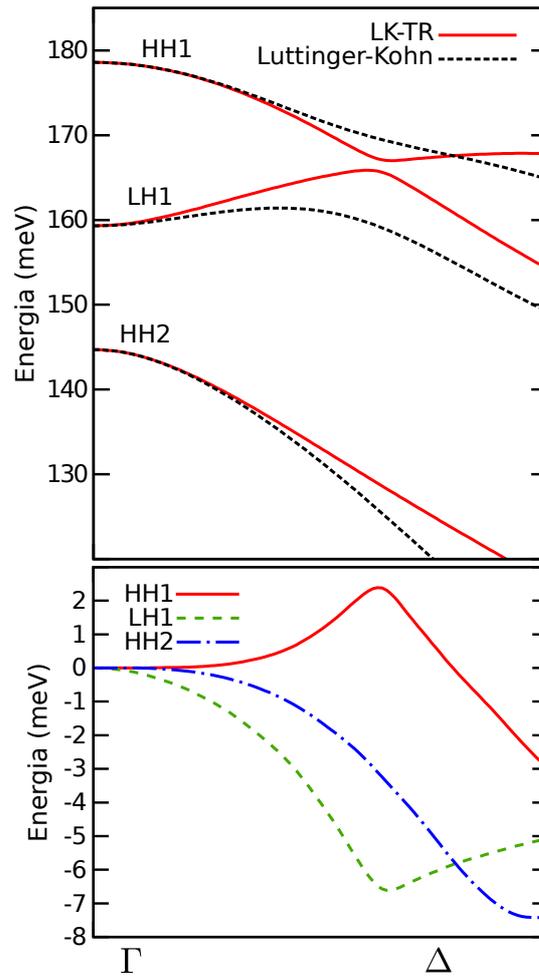


Figura 6.2 – Estrutura da banda de valência da heteroestrutura de $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$, apresentada na figura 6.1. No quadro superior, há a comparação entre as estruturas de bandas calculadas usando os hamiltonianos de Luttinger-Kohn (linha preta pontilhada) e LK-TR (linha vermelha contínua). No quadro inferior estão ilustradas as diferenças entre os modelos para as três sub-bandas calculadas

impurezas presentes em uma das heterointerfaces. De acordo com tal trabalho, τ_s é dado por:

$$\frac{\hbar}{2\pi\tau_{nk}} = \sum_{k'} |\langle \psi_{nk\uparrow} | V_{imp} | \psi_{nk'\downarrow} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{nk\uparrow} - \epsilon_{nk'\downarrow}) \quad (6.1)$$

onde \mathbf{k} e \mathbf{k}' são vetores da FBZ contidos no plano xy do espaço k , e V_{imp} é o potencial devido à presença das impurezas espalhadoras. Sendo assim, τ_s diminui com o aumento da interação entre as sub-bandas HH1, LH1 e HH2. De acordo com a figura 6.4, as sub-bandas calculadas a partir do modelo LK-TR apresentam maior interação, o que pode ser uma indicação que o tempo de *spin-flip* naquela região é menor que o obtido pelo método tradicional.

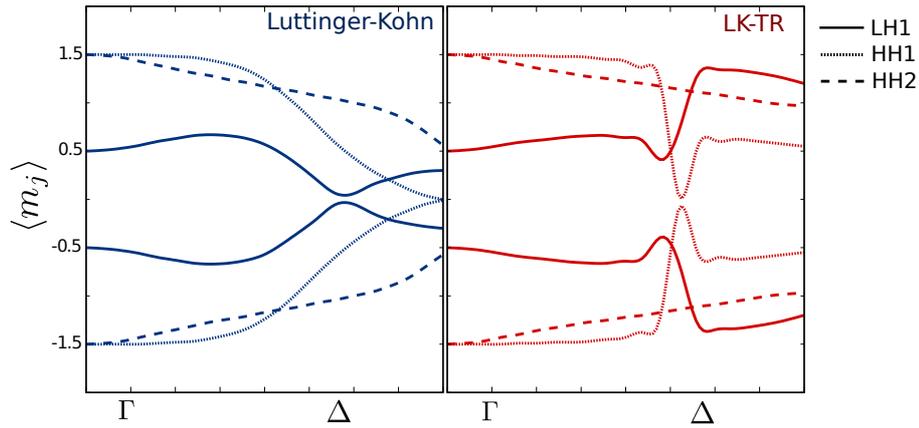


Figura 6.3 – Média da projeção do momento angular (m_j), ao longo da direção [100] da FBZ ($\Gamma\Delta$), do sistema da figura 6.1, para ambos os métodos calculados (a) Luttinger-Kohn (em azul) e (b) LK-RT (em vermelho). As linhas contínuas representam o estado de buraco leve (LH1), as linhas pontilhadas estão associadas à primeira sub-banda de buraco pesado (HH1) e as linhas tracejadas representam o segundo estado de buraco pesado (HH2)

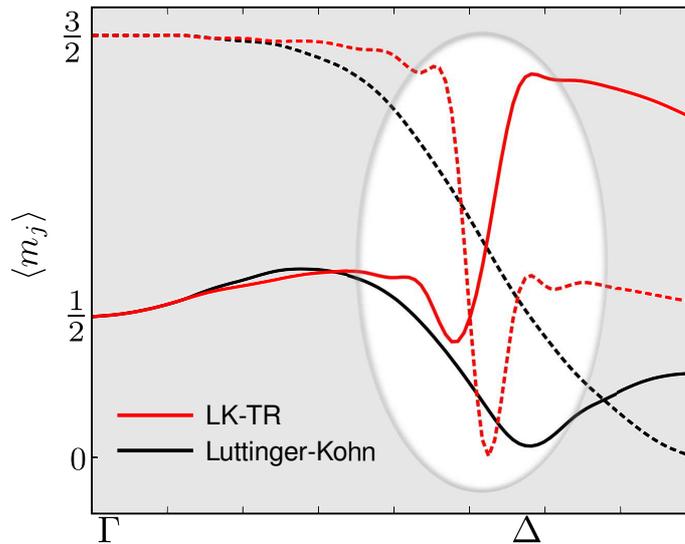


Figura 6.4 – Comparação de $\langle m_j \rangle$ para as sub-bandas HH1 e LH1, mostradas na figura 6.3. As linhas pretas foram obtidas pelo método tradicional, enquanto as vermelhas foram obtidas pelo método apresentado neste trabalho. O estado HH1 é representado pelas linhas tracejadas, enquanto LH1 é representado pelas linhas contínuas

6.2 GaAs/InGaAs

Para verificar o comportamento do formalismo apresentado neste trabalho em algumas situações comuns encontradas em heteroestruturas semicondutoras, foram simulados dois sistemas compostos pela liga GaAs/InGaAs. O primeiro sistema é composto por dois poços quânticos idênticos, formados por duas camadas de $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$, de largura 100 \AA , colocadas entre camadas de GaAs. A separação entre os poços é de 200 \AA . O segundo sistema é bastante

semelhante ao primeiro, diferindo apenas pela substituição de uma das camadas de $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ por $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$, formando assim um sistema assimétrico. As configurações dos sistemas são explicitadas na figura 6.5.

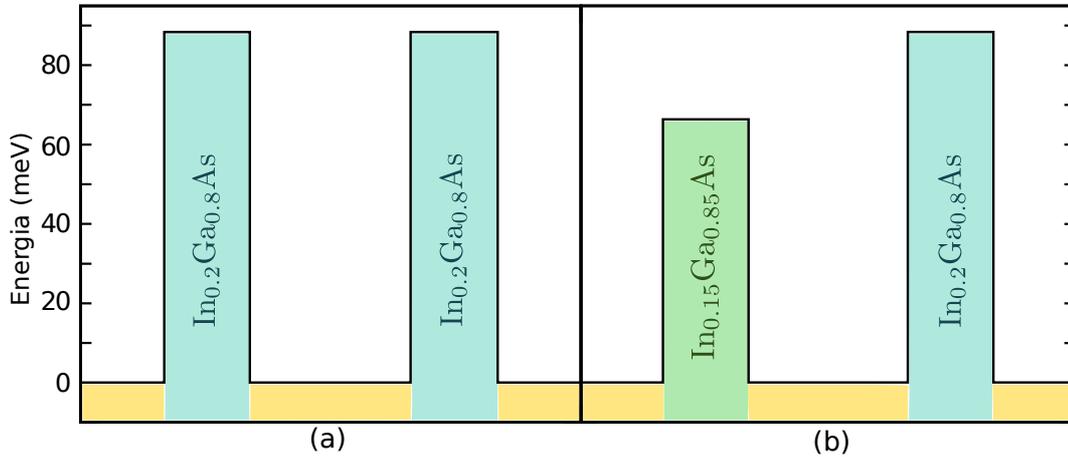


Figura 6.5 – Potencial da heteroestrutura para buracos dos sistemas (a) simétrico e (b) assimétrico, montados a partir de ligas de GaAs/InGaAs

Tabela 6.2 – Parâmetros da liga GaAs/InGaAs

Parâmetro	GaAs	$\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$	$\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$
γ_1	0.591	2.131	2.592
γ_2	-1.135	-0.375	-0.148
γ_3	-0.265	0.470	0.688
E_g (eV)	1.519	1.354	1.299
$a_{lattice}$ (Å)	5.653	5.714	5.734
m_{el}^*	0.067	0.061	0.059
m_{hh}^*	0.340	0.342	0.342
m_{lh}^*	0.094	0.084	0.080
m_{so}^*	0.172	0.168	0.167
Δ (eV)	0.341	0.348	0.351
P	-1.455	-1.425	-1.415

Na figura 6.6 foram graficadas as estruturas de banda na direção $\Gamma\Delta$ para as cinco primeiras sub-bandas de energia de ambos os sistemas de GaAs/InGaAs, assim como a diferença entre as mesmas, calculadas pelos modelos de Kane e Kane-TR. Foram usados 10% da FBZ nos cálculos. É possível observar que, como no poço de AlGaAs/GaAs, a interação entre sub-bandas próximas é mais forte quando calculada pelo hamiltoniano Kane-TR, o qual também apresenta maior não-parabolicidade das sub-bandas. Para o sistema simétrico (figura 6.6a),

os quatro primeiros estados são quadridegenerados para ambos os métodos, devido à paridade da função de onda total do sistema. Apenas o quinto estado é bidegenerado, já que está bem próximo à região sem confinamento. Já o sistema assimétrico (figura 6.6b) apresenta todos os estados bidegenerados, para ambos os métodos, e é possível notar semelhança entre os dois últimos estados com os respectivos estados do sistema simétrico, já que ambos os sistemas são semelhantes nesta faixa de energia.

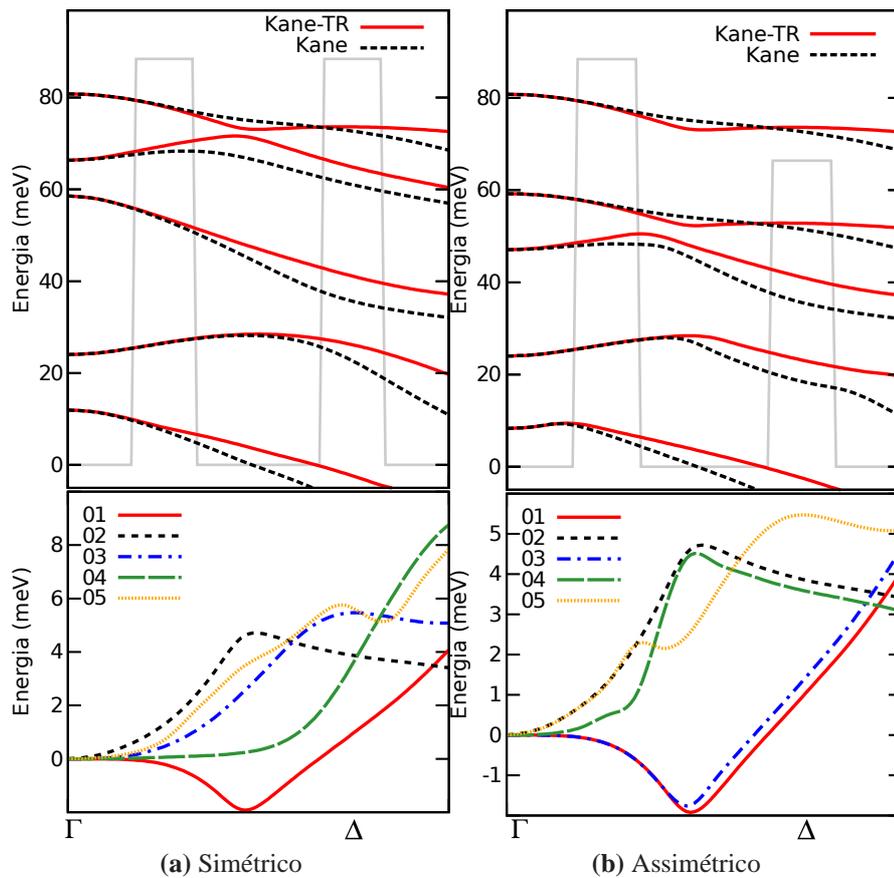


Figura 6.6 – Estrutura da banda de valência dos sistemas de GaAs/InGaAs (a) simétrico e (b) assimétrico, mostrados na figura 6.5. No quadro superior são mostradas as estruturas de bandas calculadas pelos modelos de Kane, linhas pretas e tracejadas, e Kane-TR, linhas vermelhas e contínuas. As linhas cinzas ilustram os poços quânticos, para identificação da posição das energias dentro dos mesmos. O quadro inferior mostra a diferença entre os métodos para cada uma das sub-bandas, onde a linha 01 mostra a diferença para a primeira sub-banda, e assim sucessivamente

Nos quadros inferiores da figura 6.6 são mostradas as diferenças entre os valores calculados por ambos os métodos em cada sub-banda. Para valores de \mathbf{k} próximos a 10% da FBZ, as diferenças entre os métodos chegam a 5 meV para o sistema assimétrico e 8 meV para o simétrico. Na região próxima ao ponto Γ ($\sim 1\%$ FBZ) as estruturas são praticamente idênticas.

6.3 Si/SiGe

Para fazer uma análise semelhante à realizada para o poço de AlGaAs/GaAs, foi simulado um poço quântico, também com 80 Å de largura, de Si/Si_{0.75}Ge_{0.25}, ilustrado na figura 6.7, com os parâmetros contidos na tabela 6.3 e usando 5% da FBZ.

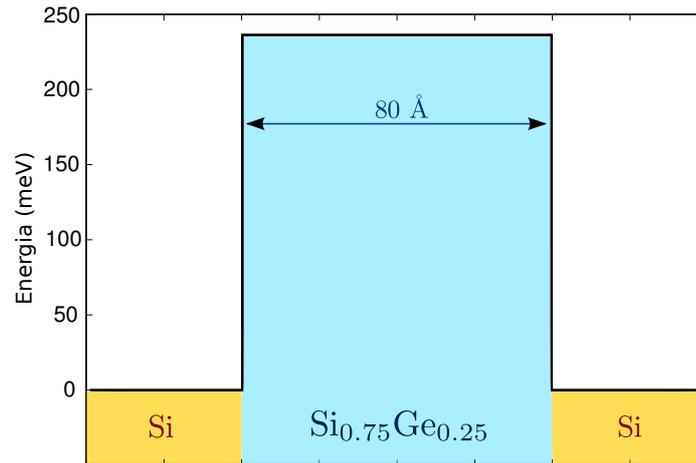


Figura 6.7 – Potencial da heteroestrutura, para buracos, do sistema montado a partir de ligas de Si/SiGe

Tabela 6.3 – Parâmetros da liga Si/Si_{0.75}Ge_{0.25}

Parâmetro	Si	Si _{0.75} Ge _{0.25}
γ_1	4.220	6.510
γ_2	0.390	1.353
γ_3	1.440	2.503
E_g (eV)	3.400	2.750
$a_{lattice}$ (Å)	5.431	5.488
m_{el}^*	0.260	0.225
m_{hh}^*	0.290	0.288
m_{lh}^*	0.200	0.161
m_{so}^*	0.240	0.240
Δ (eV)	0.044	0.104

Assim como realizado para o poço do AlGaAs/GaAs, foi calculada a estrutura de bandas do poço de Si/Si_{0.75}Ge_{0.25} a partir dos modelos de Luttinger-Kohn e o LK-TR. Na figura 6.8 é mostrada a estrutura de bandas contendo os três primeiros estados do sistema (HH1, LH1 e HH2), assim como a diferença entre os métodos para cada sub-banda. Pode-se notar um comportamento semelhante ao mostrado na figura 6.2, com maior interação entre HH1 e LH1, e

sem grandes alterações para o estado HH2. Os valores das diferenças entre os métodos também são da ordem de 5 meV para os pontos mais distantes da FBZ.

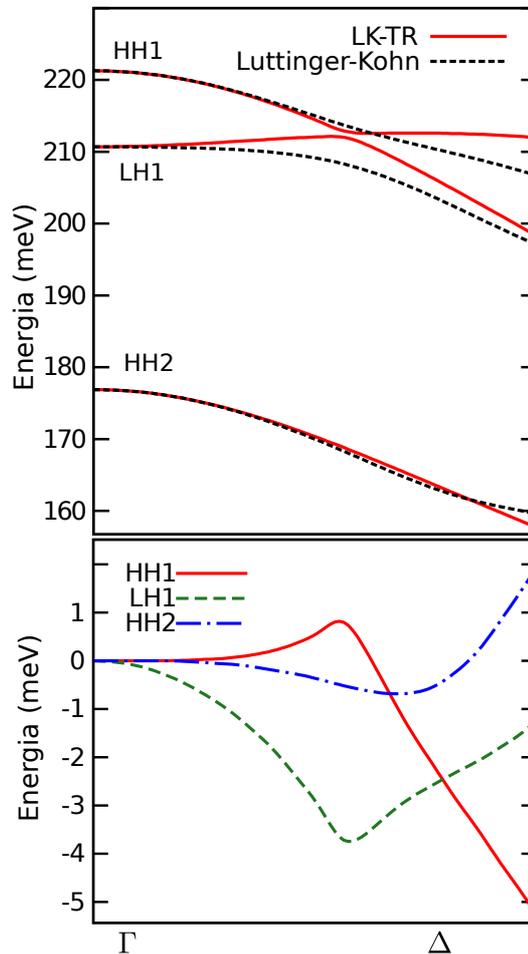


Figura 6.8 – Estrutura da banda de valência do sistema de Si/SiGe mostrado na figura 6.7. No quadro superior há a comparação entre as estruturas de bandas calculadas usando os modelos de Luttinger-Kohn (linha preta pontilhada) e LK-TR (linha vermelha contínua). No quadro inferior estão graficadas a diferença entre as sub-bandas calculadas por ambos os modelos, para as sub-bandas mostradas no quadro superior

Na figura 6.9 está ilustrada a média de m_j para ambos os métodos. Assim como na figura 6.8, o comportamento é semelhante ao sistema de AlGaAs/GaAs (figura 6.3). A maior interação entre os estados HH1 e LH1, ilustrada com maiores detalhes na figura 6.10, também está presente.

Foram simulados dois sistemas análogos aos mostrados na figura 6.5, porém os poços quânticos são formados por camadas de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ em meio ao silício. O sistema simétrico foi construído usando duas camadas de $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$, com a mesma geometria da figura 6.5. No sistema assimétrico, uma das camadas de $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ é substituída por $\text{Si}_{0.96}\text{Ge}_{0.04}$, diminuindo

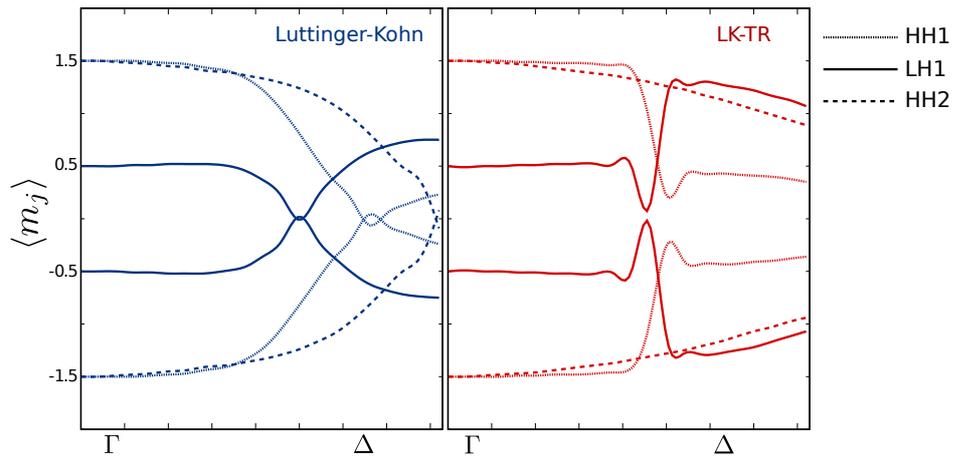


Figura 6.9 – Média da projeção do momento angular (m_j), ao longo da direção $\Gamma\Delta$ da FBZ do sistema 6.7, para ambos os métodos calculados (a) Luttinger-Kohn (em azul) e (b) LK-RT (em vermelho). As linhas contínuas representam o estado de buraco leve (LH1), as linhas pontilhadas estão associadas à primeira sub-banda de buraco pesado (HH1) e as linhas tracejadas representam o segundo estado de buraco pesado (HH2)

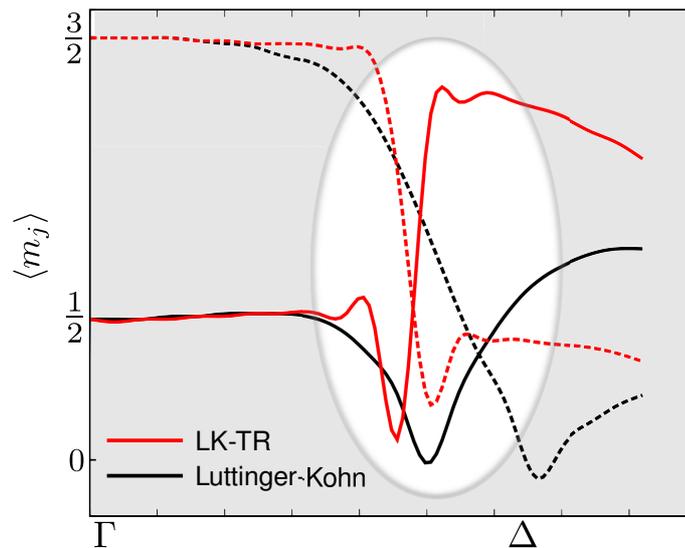


Figura 6.10 – Comparação de $\langle m_j \rangle$ para HH1 e LH1 do sistema da figura 6.7, calculados por ambos os métodos. As linhas pretas foram obtidas pelo método tradicional, enquanto as vermelhas foram obtidas pelo método apresentado neste trabalho. O estado HH1 é representado pelas linhas tracejadas, enquanto LH1 é representado pelas linhas contínuas

a profundidade do poço. Essa simulação foi realizada para observação do comportamento das sub-bandas de energia para estruturas cristalinas do tipo diamante, as quais possuem simetria de inversão. Os parâmetros usados neste cálculo estão presentes na tabela 6.3, e foram usados 10 % da FBZ.

A figura 6.12 ilustra as estruturas de bandas calculadas pelos dois métodos usados nos sistemas de GaAs/InGaAs. O sistema simétrico (figura 6.12a) mostra sub-bandas quadride-

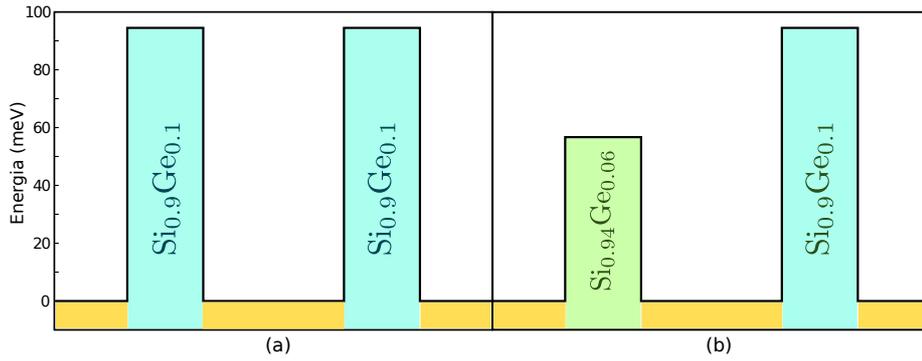


Figura 6.11 – Potencial da heteroestrutura, para buracos, dos sistemas (a) simétrico e (b) assimétrico, montados a partir de ligas de Si/SiGe

Tabela 6.4 – Parâmetros da liga Si/SiGe

Parâmetro	Si	Si _{0,94} Ge _{0,06}	Si _{0,9} Ge _{0,1}
γ_1	4.220	4.770	5.136
γ_2	0.390	0.621	0.775
γ_3	1.440	1.695	1.865
E_g (eV)	3.400	3.238	3.130
$a_{lattice}$ (Å)	5.431	5.445	5.454
m_{el}^*	0.260	0.251	0.246
m_{hh}^*	0.290	0.289	0.289
m_{lh}^*	0.200	0.191	0.184
m_{so}^*	0.240	0.240	0.240
Δ (eV)	0.044	0.058	0.068

geradas, devido à paridade da função de onda, para ambos os métodos. Como nos casos anteriores, as sub-bandas calculadas pelo método LK-RT apresentam maior interação entre si, e também possuem maior maior não-parabolicidade. O sistema assimétrico (figura 6.12b) possui sub-bandas bidegeneradas, e as mesmas apresentam as mesmas características dos sistemas anteriores quanto a interações e não-parabolicidade. Nos pontos mais distantes do ponto Γ , pode-se notar uma diferença considerável de energia entre os métodos, que pode chegar a 15 meV para algumas sub-bandas.

A partir do conjunto de resultados obtidos a partir da implementação dos modelos LK-RT e Kane-RT, observa-se que ao preservar a informação de *spin* presente nos orbitais na representação do hamiltoniano na base de momento angular, as sub-bandas de energia obtidas por tais métodos possuem alterações de parabolicidade e interações com sub-bandas vizinhas.

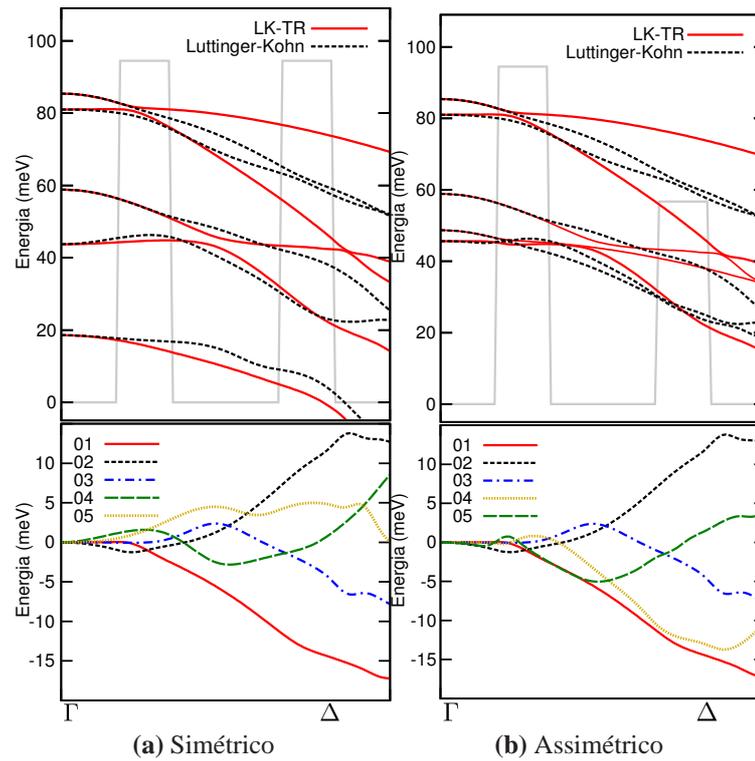


Figura 6.12 – Estrutura da banda de valência dos sistemas de Si/SiGe (a) simétrico e (b) assimétrico, mostrados na figura 6.11. No quadro superior, são mostradas as estruturas de bandas calculadas pelos modelos de Luttinger-Kohn, linhas pretas e tracejadas, e LK-TR, linhas vermelhas e contínuas. As linhas cinzas ilustram os poços quânticos, para identificação da posição das energias dentro dos mesmos. O quadro inferior mostra a diferença entre os métodos para cada uma das sub-bandas, onde a linha 01 mostra a diferença para a primeira sub-banda, e assim sucessivamente

Estas alterações podem trazer correções a algumas propriedades de semicondutores obtidas por meio dos hamiltonianos $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ tradicionais, como o tempo de relaxação de *spin-flip* causado por impurezas espalhadoras em heterointerfaces.

7 Resultados - Troca-correlação

Para avaliar o modelo de potencial de troca-correlação apresentado neste trabalho, foram realizadas simulações de sistemas onde a interação de muitos corpos é importante. Como o modelo considera todos os estados de buraco, incluindo o buraco *split-off*, foram escolhidos dois sistemas: uma estrutura δ -doped de Si e uma estrutura $\langle Mn \rangle$ - δ -doped de (Si,Mn). Ambas as simulações foram realizadas usando o hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ de Luttinger-Kohn (16), usando os parâmetros do Si presentes na tabela 6.3.

7.1 δ -doped de Si

A estrutura δ -doped de Si foi escolhida por dois motivos: a alta densidade superficial de portadores, ou seja, os portadores livres estão bastante próximos, implicando em correções energéticas de grande magnitude, e energia de *split-off* (Δ) pequena, da ordem de 44 meV. Dependendo da profundidade do potencial total do sistema, estados de buracos *split-off* podem ser ocupados, fazendo com que a correção XC entre tais seja necessária.

Foram realizadas quatro simulações para o mesmo sistema: densidade superficial de carga, N_s , de $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, 20 Å de largura a meia altura da distribuição de impurezas e 500 Å de largura da supercélula unitária na direção de crescimento. As diferentes simulações usaram as quatro parametrizações para a energia de troca-correlação citadas anteriormente: Hedin-Lundqvist (HL), Barth-Hedin (BH), Gunnarson-Lundqvist (GL) e Perdew-Wang (PW92). As parametrizações foram usadas para obter o perfil de potencial para os buracos ao longo da direção de crescimento, assim como os coeficientes da matriz XC, dada pela equação (7.1). Para avaliar as diferenças entre tais aproximações, foram comparados os perfis de potencial, as estruturas de bandas e o espectro de fotoluminescência por transições indiretas.

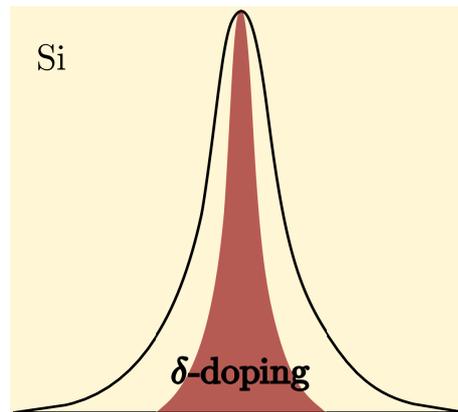


Figura 7.1 – Ilustração do sistema δ -doped simulado. A região vermelha representa a dopagem tipo δ , a qual possui um perfil gaussiano devido à difusão das impurezas dopantes. A linha preta ilustra o potencial final do sistema

Na figura 7.2 são mostrados os perfis de potencial dos três tipos de buracos, usando as quatro parametrizações XC implementadas na simulação. Os resultados obtidos são bastante semelhantes para todas as parametrizações. Os modelos BH e GL incluem correções de maior magnitude, já que os poços formados pelo potencial total possuem profundidade de cerca de 150 meV, enquanto os modelos HL e PW92 possuem profundidade entre 120 e 130 meV. Entretanto, o nível de Fermi não possui grandes alterações nas quatro simulações, ficando em torno de 115 meV, o que sugere que a ocupação dos estados também não deve diferir significativamente. Os potenciais de Coulomb encontrados para todas as simulações também alteram-se muito pouco, tendo profundidade em torno de 80 meV.

A estrutura da banda de valência de cada um dos perfis de potencial mostrados na figura 7.2 podem ser observadas na figura 7.3. É possível notar que as diferenças são pequenas entre as diferentes parametrizações. As posições e curvaturas das sub-bandas ocupadas são semelhantes, assim como a posição do nível de Fermi. Uma das diferenças ocorre com a posição do primeiro estado não ocupado, a qual está mais profunda para as parametrizações HL e PW92, porém a diferença entre uma parametrização e outra é da ordem de 5 meV. Outra diferença notável é a distância entre o primeiro e o segundo estados de buracos pesados, a qual é maior para as parametrizações BH e GL. Esta diferença torna-se bastante importante caso a profundidade do potencial Coulombiano somado à troca correlação seja o suficiente para ocupar o segundo estado de buraco pesado. A diferença entre tais distâncias ao usar as parametrizações HL e BH

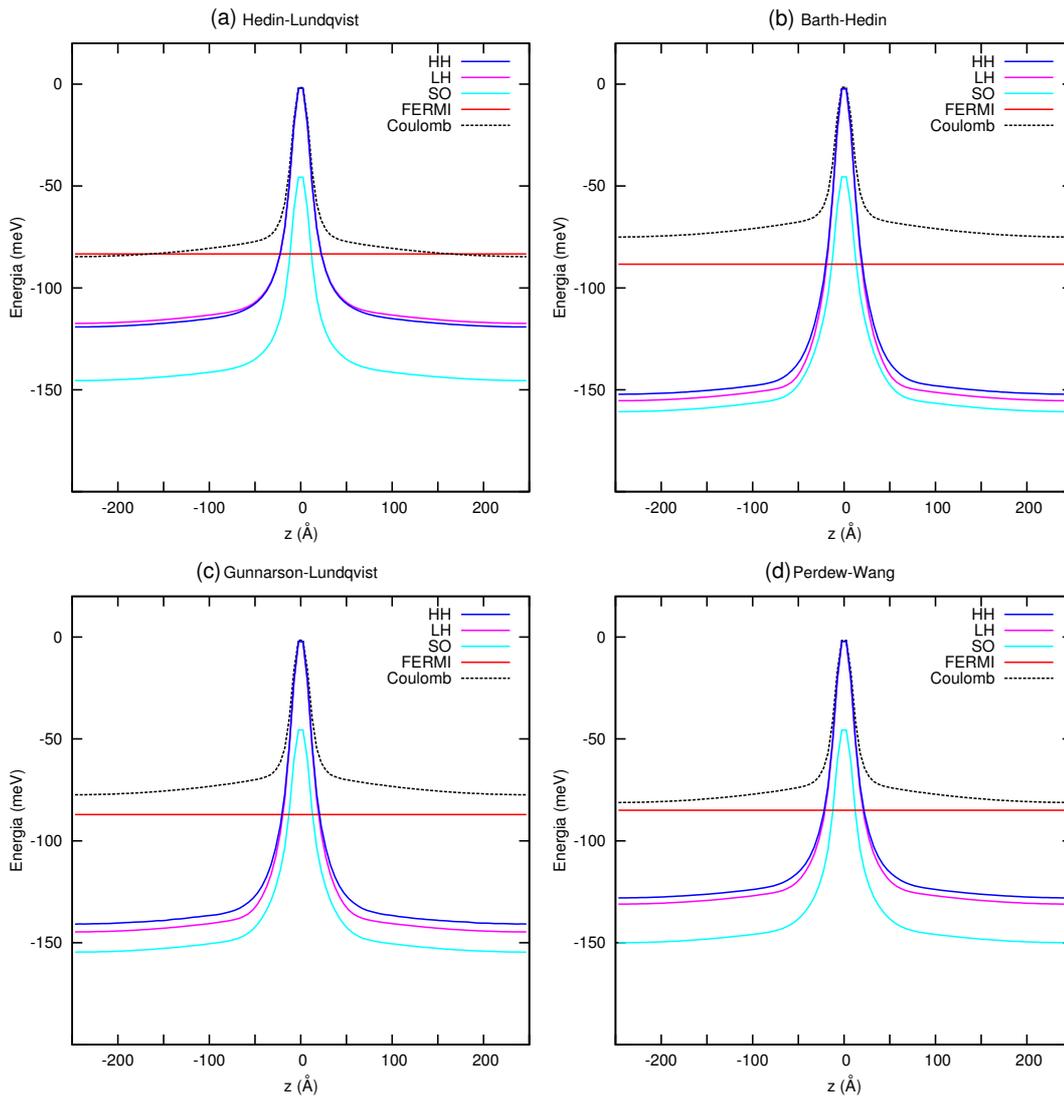


Figura 7.2 – Potencial total do sistema simulado, δ -doped de Si, para os buracos pesado (linha azul escuro), leve (linha roxa) e *split-off* (linha azul claro) para as quatro parametrizações XC incluídas na simulação: HL, BH, GL e PW92. A linha vermelha representa o nível de Fermi, e a linha preta e tracejada ilustra o potencial Coulombiano, sem a correção XC

é da ordem de 15 meV. Entretanto, as curvatura de tal sub-banda são semelhantes para todos os modelos XC. Em nenhuma das simulações o potencial foi profundo o suficiente para que estados de *split-off* fossem ocupados.

Para verificar outros efeitos das diversas parametrizações XC, foram simulados os espectros de fotoluminescência, por transições indiretas, dos sistemas mostrados na figura 7.2, usando três temperaturas diferentes: 4 K, 77 K e 300 K. Tal tipo de transição foi escolhida devido à estudos anteriores realizados para estruturas δ -doped de Si (46).

Na figura 7.4 são mostrados os espectros de fotoluminescência com polarização σ_+ , no

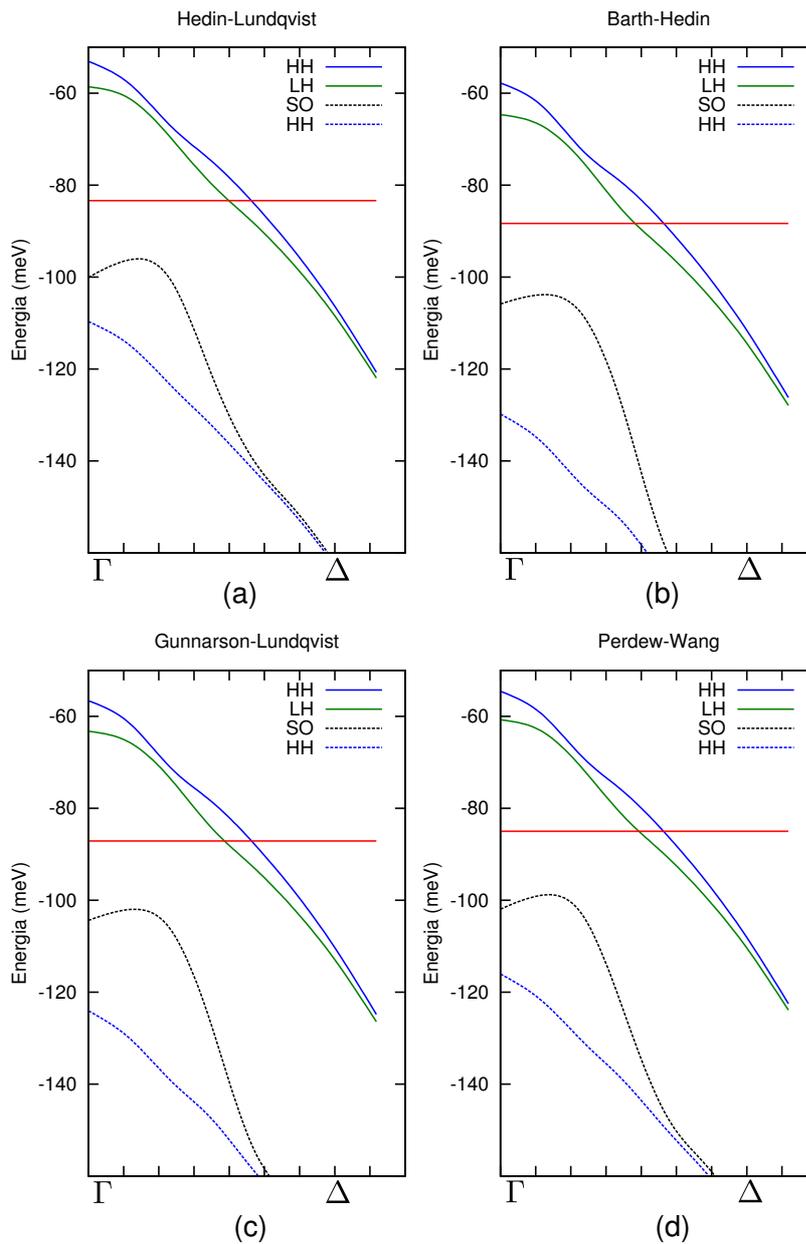


Figura 7.3 – Estrutura de bandas, na direção $\Gamma\Delta$, do sistema mostrado na figura 7.2, calculadas usando as quatro parametrizações XC apresentadas. As linhas contínuas mostram os estados ocupados do sistema, onde o primeiro estado refere-se à buracos pesados (linha azul) e o segundo estado refere-se à buracos leves (linha verde). As linhas tracejadas representam os dois primeiros estados não ocupados: buraco *split-off* (linha preta) e buraco pesado (linha azul). A linha vermelha ilustra o nível de Fermi

plano xy . De acordo com a figura, pode-se notar que as parametrizações causam duas alterações nos espectros: uma pequena alteração no pico das curvas, o que reflete a renormalização do *gap* devido ao potencial Coulombiano associado à troca-correlação, e uma diferença entre as amplitudes das curvas. Os espectros com maior amplitude mostram que a integral de superposição dos estados envolvidos nas transições possuem maior magnitude, entretanto, não

indicam explicitamente a intensidade do espectro. Observa-se também que a largura do espectro aumenta com temperaturas mais altas, como esperado, já que quanto maior a temperatura, mais elétrons são excitados, criando estados eletrônicos parcialmente ocupados.

As parametrizações HL e PW92 possuem maior integral de superposição na maioria dos casos. Em questão à correção dos picos dos espectros, o modelo HL apresenta o pico de menor energia, seguido de PW, GL e BH, respectivamente. Nos espectros a 300 K, pode-se ver que os diferentes modelos não apresentam apenas alteração nos picos, mas também há o surgimento de picos adjacentes, mais visíveis para os modelos BH e GL.

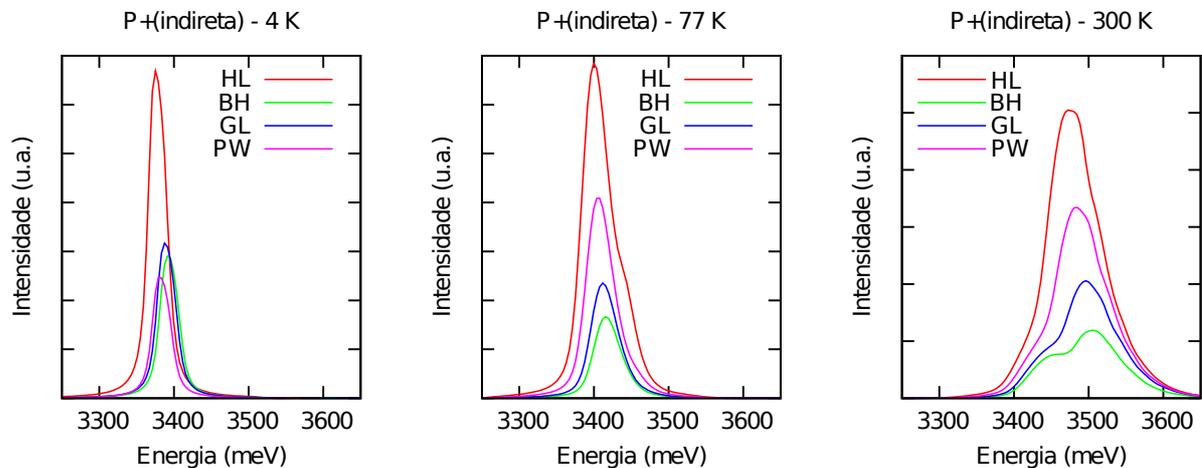


Figura 7.4 – Espectro de fotoluminescência, por transições indiretas, com polarização σ_+ , extraídas do sistema da figura 7.2, para três temperaturas diferentes: (a) 4 K, (b) 77 K e (c) 300 K

Nas figuras 7.5, 7.6 e 7.7 tem-se os espectros de fotoluminescência com as polarizações σ_- , σ_z e sem polarização no plano xy ($\sigma_+ + \sigma_-$), respectivamente. Em todas estas figuras, podemos ver um comportamento análogo ao da polarização σ_+ .

7.2 $\langle Mn \rangle$ - δ -doped de Si

O sistemas $\langle Mn \rangle$ - δ -doped de Si foram simulados para comparar o comportamento das parametrizações LDA e LSDA na ocorrência de polarização de *spin*. O sistema simulado possui supercélulas com 500 Å de tamanho, densidade superficial de portadores de $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, largura média de 20 Å e concentração substitucional de Mn de 0,8%. Esta configuração foi escolhida de acordo com os resultados obtidos por Bolduc et al. (10), onde foi obtido

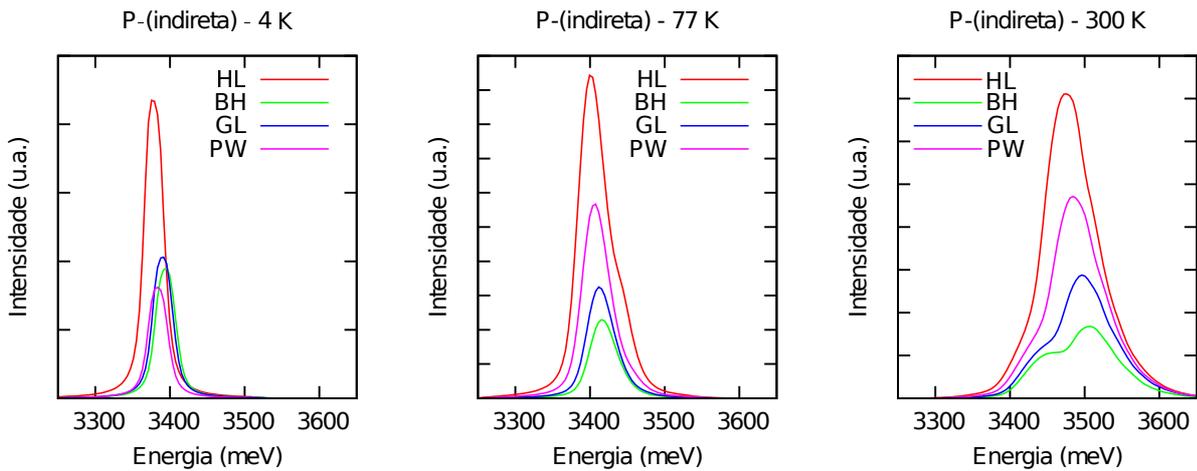


Figura 7.5 – Espectro de fotoluminescência, por transições indiretas, com polarização σ_- , extraídas do sistema da figura 7.2, para três temperaturas diferentes: (a) 4 K, (b) 77 K e (c) 300 K

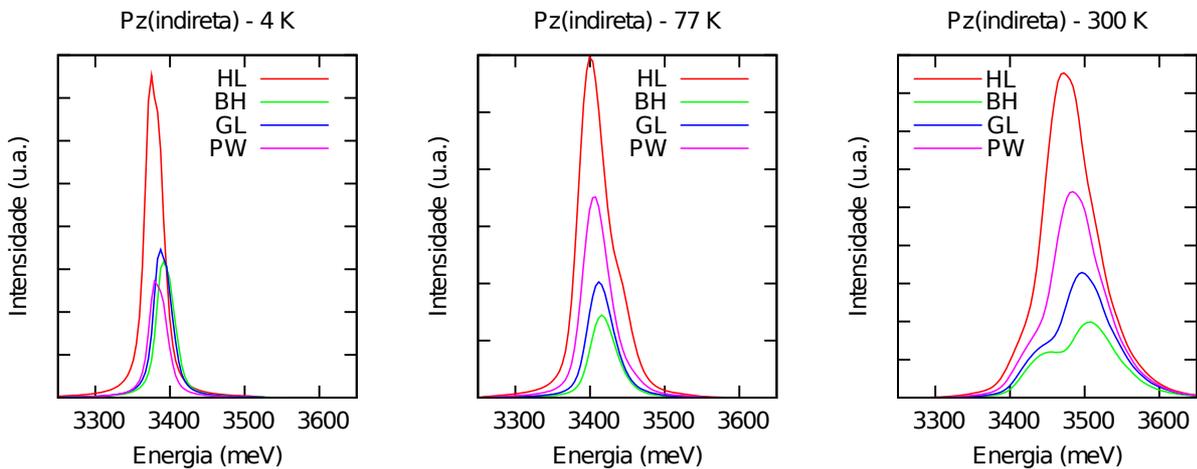


Figura 7.6 – Espectro de fotoluminescência, por transições indiretas, com polarização σ_z , extraídas do sistema da figura 7.2, para três temperaturas diferentes: (a) 4 K, (b) 77 K e (c) 300 K

temperatura de Curie acima da temperatura ambiente implantando íons de Mn (0,8 %) em Si dopado ($1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Como os resultados do item anterior mostraram que, em um caso onde não há polarização de *spin*, não há diferenças significativas entre as parametrizações, serão usadas apenas duas parametrizações: HL e PW92, para avaliar as diferenças entre as aproximações de densidade LDA e LSDA.

Na figura 7.9 pode-se ver o perfil de potencial total de buracos. Devido à presença de momento magnético local, há uma separação de energia entre os potenciais de buracos com *spin up* e *down*. No sistema simulado, a separação de energia entre os potenciais *up* e *down* é da ordem de 25 meV. Como os portadores com *spin down* estão sujeitos a um potencial

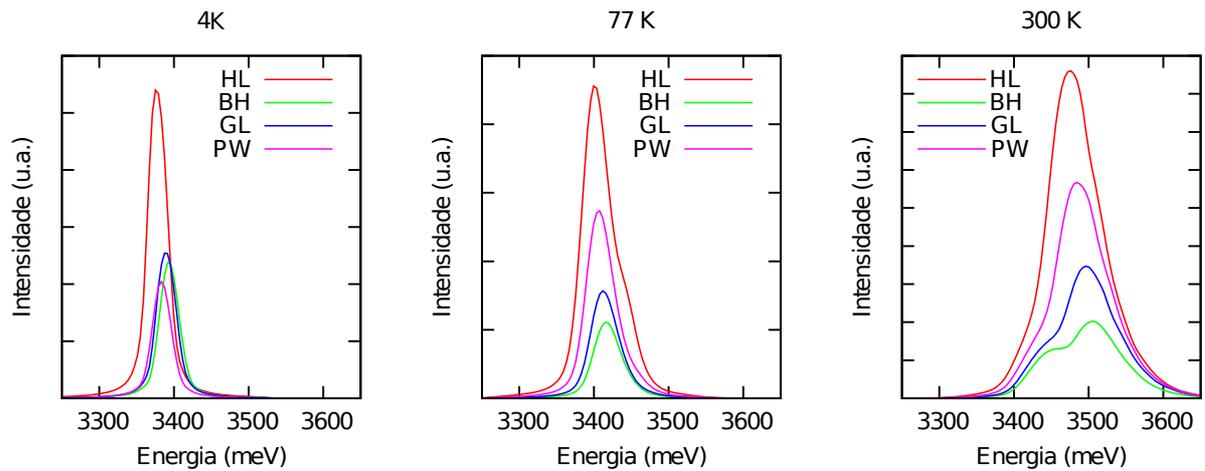


Figura 7.7 – Espectro de fotoluminescência, por transições indiretas, sem polarização no plano- xy , extraídas do sistema da figura 7.2, para três temperaturas diferentes: (a) 4 K, (b) 77 K e (c) 300 K

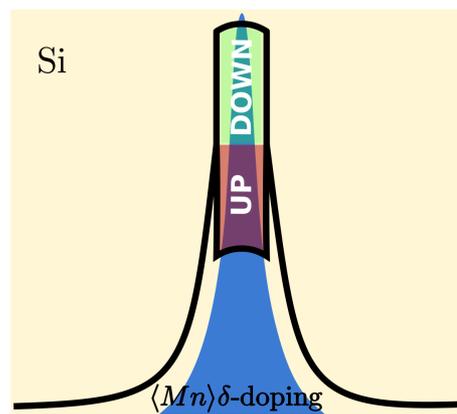


Figura 7.8 – Ilustração do sistema $\langle Mn \rangle\delta</math>-doped simulado. A região azul representa a dopagem tipo $\langle Mn \rangle\delta</math>, a qual possui um perfil gaussiano devido à difusão das impurezas dopantes. A linha preta ilustra o potencial final do sistema. Portadores com *spin down* estão sujeitos ao potencial delimitado pela região verde, enquanto os portadores com *spin up* estão associados ao potencial delimitado pela região vermelha$$

mais profundo, há maior ocupação dos respectivos estados, gerando polarização de portadores naquela região. Como a densidade de dopagem não é tão grande quanto a simulada na figura 7.2, o potencial não é profundo o suficiente para ocupar estados de *split-off*. Comparando as duas parametrizações XC, os resultados são semelhantes. A diferença mais visível é a diferença entre os potenciais de buracos pesado e leve. O modelo HL apresenta potenciais de buracos pesado e leve praticamente idênticos, enquanto o modelo PW92 apresenta maior diferença entre tais perfis (~ 3 meV). Porém, como ambos os níveis de Fermi estão praticamente na mesma posição, a ocupação de ambos os sistemas deve ser semelhante.

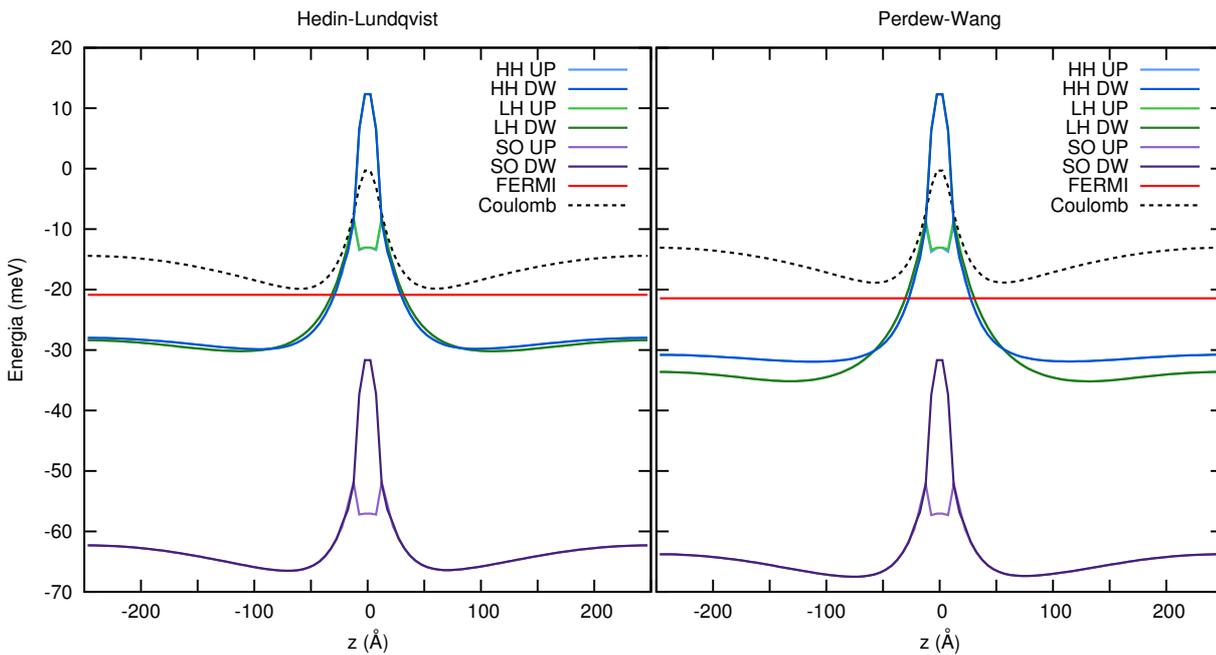


Figura 7.9 – Potencial total do sistema simulado, $\langle Mn \rangle$ - δ -doped de Si, para os buracos pesado (tons de azul), leve (tons de verde) e *split-off* (tons de violeta) para duas parametrizações XC: HL e PW92. A linha vermelha representa o nível de Fermi, e a linha preta e tracejada ilustra o potencial Coulombiano, sem a correção XC

A comparação da ocupação dos estados pode ser feita analisando as estruturas da banda de valência de ambos os sistemas $\langle Mn \rangle$ - δ simulados, presentes na figura 7.10. Pode-se observar que ambas as estruturas são semelhantes. As respectivas sub-bandas possuem as mesmas curvaturas e ordem de ocupação dos estados. Há uma pequena diferença quanto a distância entre alguns estados. O modelo usando PW92 apresenta maior separação entre o primeiro e segundo estados (da ordem de 1 meV) e entre o último estado ocupado e o primeiro estado não ocupado. O último fato não é tão significativo quanto nos sistemas δ -Si simulados na seção anterior, já que a diferença da distância em questão é da ordem de 2 meV no sistema $\langle Mn \rangle$ - δ simulado. Estas diferenças podem causar pequenos ajustes em fenômenos como fotoluminescência, porém não apresentam grande influência sobre a polarização de portadores, como mostrado na figura 7.11.

Na figura 7.11 é mostrada a polarização total de portadores ao longo da direção de crescimento. Pode-se notar que a diferença entre as curvas obtidas com ambas as parametrizações são mínimas, como esperado. O máximo de polarização chega a aproximadamente 30 %, e a diferença entre as duas curvas é da ordem de 1 % o que confirma as expectativas geradas a partir da estrutura de bandas mostrada na figura 7.10.

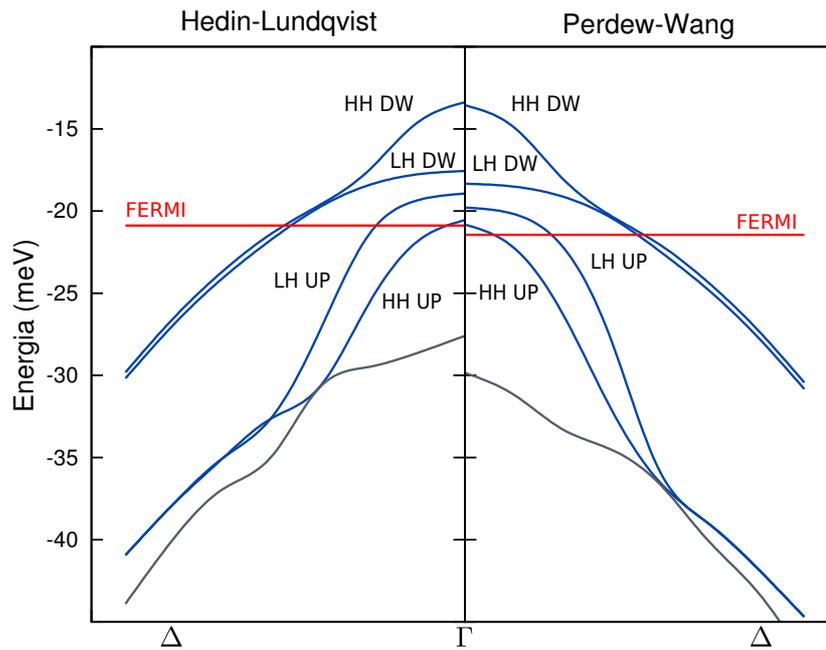


Figura 7.10 – Estrutura de bandas, na direção $\Gamma\Delta$, do sistema mostrado na figura 7.9, calculadas usando duas parametrizações XC: HL (lado esquerdo) e PW92 (lado direito). As linhas azul escuro mostram os estados ocupados do sistema (na sequência: HH DW, LH DW, LH UP e HH UP). A linha cinza representa o primeiro estado não ocupado (o qual mistura estados de buracos). A linha vermelha ilustra o nível de Fermi

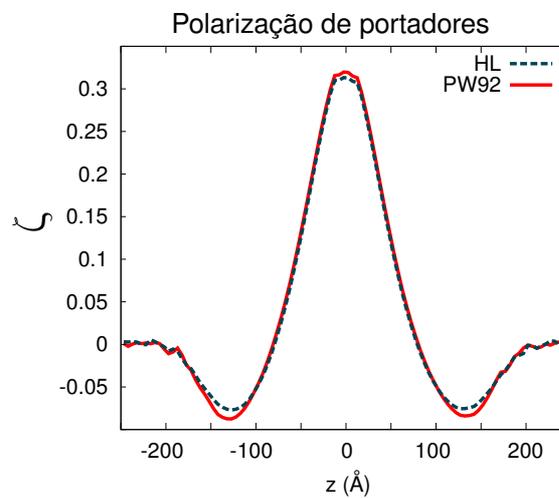


Figura 7.11 – Polarização de portadores do sistema da figura 7.9 ao longo do sistema. A linha azul e pontilhada representa a polarização obtida usando a parametrização de Hedin & Lundqvist. A linha vermelha e contínua ilustra a polarização obtida usando Perdew & Wang

Foram calculados os espectros de fotoluminescência do sistema da figura 7.9, para transições indiretas, usando as parametrizações HL e PW92. Nas figuras 7.12, 7.13 e 7.14 são mostrados os espectros de fotoluminescência, por transições indiretas, com polarização σ_+ , σ_- e σ_z , respectivamente. Pode-se notar o mesmo comportamento para as três polarizações. Os

picos das curvas possuem uma alteração muito pequena para as diferentes parametrizações. Para a temperatura de 4 K, a integral de superposição entre os estados envolvidos na transição eletrônica é muito maior quando o modelo PW92 é usado. Para 77 K, a parametrização HL apresenta superposição um pouco maior. À 300 K, as polarizações σ_+ , σ_- e σ_z apresentam curvas semelhantes para ambas as parametrizações, a menos da figura 7.14, onde σ_z mostra superposição consideravelmente maior quando usado o modelo HL. Ao contrário do resultado obtido na figura 7.6, não é possível observar o surgimento de picos adjacentes na figuras 7.12, 7.13 e 7.14.

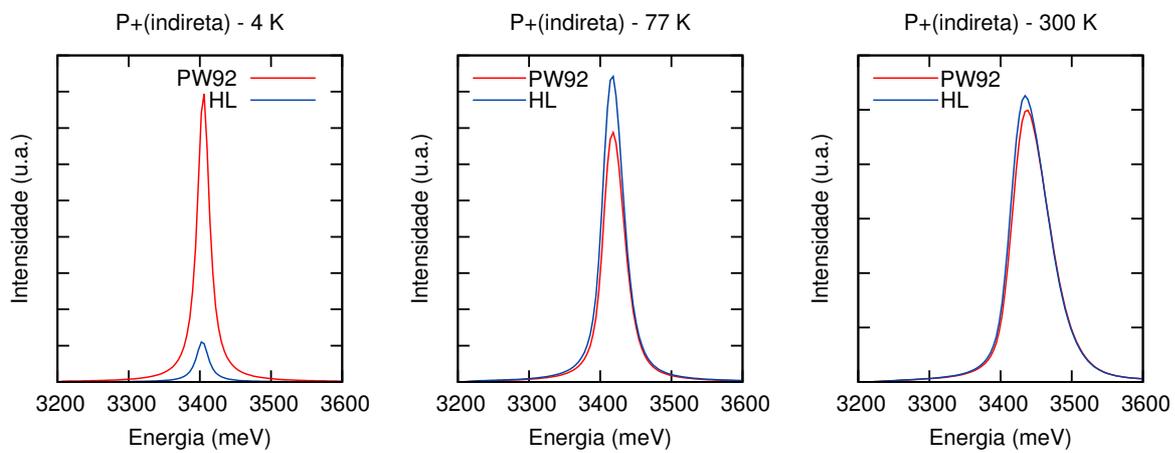


Figura 7.12 – Espectro de fotoluminescência, por transições indiretas, com polarização σ_+ , extraídas do sistema da figura 7.9, para três temperaturas diferentes: (a) 4 K, (b) 77 K e (c) 300 K. Os cálculos foram realizados usando as parametrizações HL e PW92

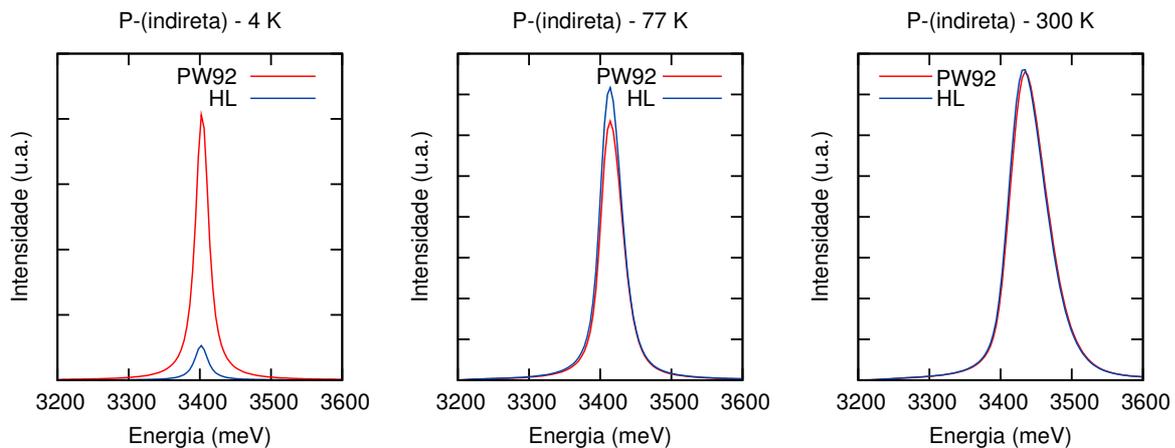


Figura 7.13 – Espectro de fotoluminescência, por transições indiretas, com polarização σ_- , extraídas do sistema da figura 7.9, para três temperaturas diferentes: (a) 4 K, (b) 77 K e (c) 300 K. Os cálculos foram realizados usando as parametrizações HL e PW92

Com este estudo sobre a correção de troca-correlação, foi possível notar que o modelo

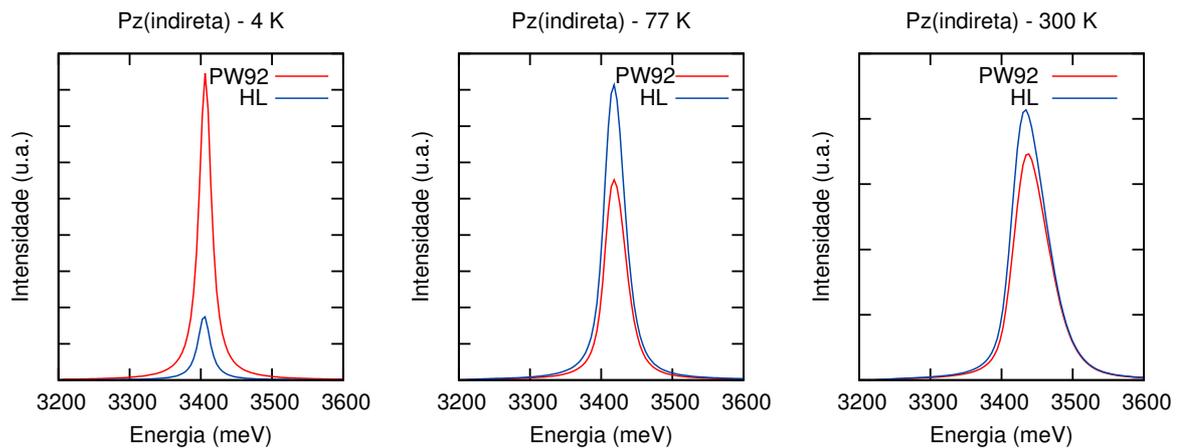


Figura 7.14 – Espectro de fotoluminescência, por transições indiretas, com polarização σ_z , extraídas do sistema da figura 7.9, para três temperaturas diferentes: (a) 4 K, (b) 77 K e (c) 300 K. Os cálculos foram realizados usando as parametrizações HL e PW92

proposto possui resultados coerentes com os presentes em estudos anteriores. Entretanto, a possibilidade de extensão desse modelo para outros tipo de cálculos, como para wurtizita e modelos com mais de 8 sub-bandas, torna-o interessante. As comparações de diversas parametrizações XC mostraram que as diferenças mais significativas surgem nas sub-bandas não ocupadas e nos espectros de fotoluminescência a temperaturas mais elevadas. Pode-se concluir que a análise da correção XC deve ser bastante cuidadosa em aplicações que exigem bastante precisão em suas propriedades.

8 Conclusões

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a importância da informação dos orbitais atômicos da rede cristalina em estruturas semicondutoras de baixa dimensionalidade. Na primeira etapa deste trabalho, foi analisada a simetria de reversão temporal no hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ de Luttinger-Kohn (16) e Kane (23), buscando uma descrição mais completa de algumas propriedades de estruturas semicondutoras. Os resultados obtidos com a análise da simetria de reversão temporal no hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ foram significativos. Com esta análise foi possível inserir a informação de *spin* presente nos orbitais atômicos da rede cristalina, a qual é bem definida, explicitamente nos elementos do hamiltoniano total escrito na base de momento angular expandida. As estruturas de bandas calculadas com os métodos LK-RT e Kane-RT apresentam maior não-parabolicidade das sub-bandas e também maior interação entre os dois estados mais próximos ao fundo da banda de valência (HH1 e LH1). Ao obter a média da projeção do momento angular, m_j , ao longo da FBZ, foi possível notar mais claramente os efeitos causados pelo tratamento mais cuidadoso da informação de *spin*. Os estados LH1 e HH1 trocam de características após o ponto de espalhamento das sub-bandas, já que HH1 começa com $\langle m_j \rangle = 3/2$ e assume $\langle m_j \rangle = 1/2$ e LH1 segue o caminho contrário, o que não é visto quando o cálculo é realizado pelo método tradicional. Como o tempo de relaxação de *spin-flip*, τ_s , é inversamente proporcional à magnitude da interação entre os estados, os resultados obtidos neste trabalho dão indícios que o decaimento de τ_s ao longo da FBZ, é mais acentuado do que o mostrado no trabalho de Ferreira e Bastard (48).

A segunda etapa foi composta por um estudo do potencial de troca-correlação em semicondutores, propondo uma nova maneira de descrever o potencial, de forma que tal descrição fosse geral e extensível a outros cálculos, e estudando a influência das diversas parametrizações XC existentes nos cálculos de propriedades de semicondutores, observando quais propriedades

são significativamente sensíveis aos diversos modelos utilizados. Não foi possível simular uma estrutura onde o primeiro estado de buraco *split-off* fosse ocupado, devido à dopagem altíssima necessária para tal. Entretanto, o modelo apresentou resultados semelhantes aos já calculados anteriormente (46). Com o teste das diversas parametrizações foi possível avaliar quais as propriedades mais afetadas por esta correção energética. Os perfis de potencial calculados mostraram variação quanto à profundidade dos perfis específicos de cada tipo de portador, porém a posição do nível de Fermi em relação ao fundo do poço foi pouco afetada. As parametrizações BH e GL apresentam maior renormalização do *gap*, com diferença da ordem de 20 meV em relação às parametrizações HL e PW92. Ao analisar as estruturas de bandas, a diferença mais notável foi a distância entre os dois primeiros estados de buraco pesado, o que causaria significativas diferenças na ocupação da faixa de energia do segundo estado. Porém, para os sistemas calculados as ocupações foram semelhantes, fato também devido à polarização de portadores do sistema $\langle Mn \rangle$ - δ -doped. Na análise dos espectros de luminescência foram observadas pequenas alterações quanto à posição do pico das curvas, devido à renormalização do *gap* de energia. As parametrizações com poços menos profundos apresentaram maior superposição entre os estados envolvidos na transição eletrônica. No sistema δ -doped, os espectros à 300 K mostraram o surgimento de um pico adjacente, mais visíveis com as parametrizações BH e GL.

Com estes dados, é possível concluir que a informação presente nos orbitais atômicos da rede cristalina deve ser preservada ao máximo quando a representação de um sistema é realizada em uma base diferente, como a base de momento angular, pois tais informações permitem uma descrição completa do formalismo usando no cálculo de propriedades optoeletrônicas de estruturas semicondutoras.

Referências

- 1 WOLF, S. A. et al. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. *Science*, v. 294, p. 1488, 2001. DOI:10.1126/science.1065389.
- 2 AWSCHALOM, D. D.; FLATTÉ, M. E. Challenges for semiconductor spintronics. *Nature Physics*, v. 3, p. 153, 2007.
- 3 BAIBICH, M. N. et al. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters*, v. 61, n. 21, p. 2472, 1988.
- 4 FERT, A. Nobel lecture: Origin, development, and future of spintronics. *Review of Modern Physics*, v. 4, n. 4, p. 1517, 2008.
- 5 METHFESSEL, S.; MATTIS, D. C. *Handbuch der physik*. Berlin: Springer, 1968. 389 p.
- 6 OHNO, H. et al. (Ga,Mn)As: a new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Applied Physics Letters*, v. 69, n. 3, p. 363, 1996.
- 7 DIETL, T. et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, v. 287, p. 1019, 2000. DOI:10.1126/science.287.5455.1019.
- 8 MATSUMOTO, Y. et al. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. *Science*, v. 291, p. 854, 2001. DOI:10.1126/science.1056186.
- 9 CHEN, X. et al. Above-room-temperature ferromagnetism in GaSb/Mn digital alloys. *Applied Physics Letters*, v. 81, p. 511, 2002. DOI:10.1063/1.1481184.
- 10 BOLDUC, M. et al. Above room temperature ferromagnetism in Mn-ion implanted Si. *Physical Review B*, v. 71, p. 033302, 2005. DOI:10.1103/PhysRevB.71.033302.
- 11 CHO, S. et al. Ferromagnetism in Mn-doped Ge. *Physical Review B*, v. 66, p. 033303, 2002. DOI:10.1103/PhysRevB.66.033303
- 12 NAKAYAMA, H.; OHTA, H.; KULATOV, E. Growth and properties of super-doped Si:Mn for spin-photonics. *Physica B*, v. 302-303, p. 419, 2001.
- 13 WENG, H.; DONG, J. First-principles investigation of transition-metal-doped group-IV semiconductors: R_xY_{1-x} ($R = \text{Cr, Mn, Fe}$; $Y = \text{Si, Ge}$). *Physical Review B*, v. 71, p. 035201, 2005. DOI:10.1103/PhysRevB.71.035201.
- 14 CHOI, S. et al. Ferromagnetism in Cr-doped Ge. *Applied Physics Letters*, v. 81, p. 3606, 2002. DOI:10.1063/1.1516613.
- 15 WOODBURY, H. H.; LUDWIG, G. W. Spin resonance of transition metals in silicon. *Physical Review*, v. 117, n. 1, p. 102, 1960.

- 16 LUTTINGER, J. M.; KOHN, W. Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields. *Physical Review*, v. 97, n. 4, p. 869, 1955.
- 17 KANE, E. O. Energy band structure in p-type germanium and silicon. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 1, n. 1-2, p. 82, 1956.
- 18 SIPAHI, G. M. et al. Band structure of holes in p-type δ -doping quantum wells and superlattices. *Physical Review B*, v. 53, n. 15, p. 9930, 1996.
- 19 ENDERLEIN, R.; HORING, N. J. M. *Fundamentals of semiconductors physics and devices*. Singapore: World Scientific, 1997.
- 20 WINKLER, R. *Spin-orbit coupling effects in two-dimensional electron and hole systems*. Berlin: Springer, 2003.
- 21 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. United States: Harcourt College Publishers, 1976.
- 22 DRESSELHAUS, G.; KIP, A. F.; KITTEL, C. Cyclotron resonance of electrons and holes in silicon and germanium crystals. *Physical Review*, v. 98, n. 2, p. 368, 1955.
- 23 KANE, E. O. *Physics of III-V compounds*. New York: Academic Press, 1966. v. 1.
- 24 LÖWDIN, P. A note on the quantum-mechanical perturbation theory. *Journal of Chemical Physics*, v. 19, n. 11, p. 1396, 1951.
- 25 FOREMAN, B. A. Effective-mass hamiltonian and boundary conditions for the valence bands of semiconductor microstructures. *Physical Review B*, v. 48, n. 7, p. 4964, 1993.
- 26 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Cambridge Philosophical Society*, v. 23, p. 542, 1927.
- 27 FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für physik*, v. 48, p. 73, 1928.
- 28 SLATER, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical Review*, v. 81, n. 3, p. 385, 1951.
- 29 HARTREE, D. R.; HARTREE, W. Self-consistent field, with exchange, for beryllium. *Proceedings of the Royal Society A*, v. 150, p. 9, 1935.
- 30 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- 31 VON BARTH, U.; HEDIN, L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 5, p. 1629, 1972.
- 32 GUNNARSON, O.; JONSON, M.; LUNDQVIST, B. I. Description of exchange and correlation effects in inhomogeneous electron system. *Physical Review B*, v. 20, n. 8, p. 3136, 1979.
- 33 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, v. 45, n. 23, p. 13244, 1992.

- 34 ATTACCALITE, C. et al. Correlation energy and spin polarization in the 2d electron gas. *Physical Review Letters*, v. 88, n. 25, p. 256601, 2002.
- 35 BOBBERT, P. A. et al. Exchange-correlation energy of a hole gas including valence band coupling. *Physical Review B*, v. 56, n. 7, p. 3664, 1997.
- 36 ENDERLEIN, R. et al. Density functional theory for holes in semiconductors. *Physical Review Letters*, v. 79, n. 19, p. 3712, 1997.
- 37 KÄRKÄINEN, K. et al. Exchange-correlation energy of a multicomponent two-dimensional electron gas. *Physical Review B*, v. 68, n. 20, p. 205322, 2003.
- 38 WINKLER, R. Spin density matrix of spin- $\frac{3}{2}$ hole systems. *Physical Review B*, v. 70, p. 125301, 2004. DOI:10.1103/PhysRevB.70.125301.
- 39 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.
- 40 RADHIA, S. B. et al. Band structures of GaAs, InAs, and Ge: a 24-k·p model. *Journal of Applied Physics*, v. 94, n. 9, p. 5726, 2003.
- 41 FREIRE, H. J. P. *Magnetotransporte e ferromagnetismo Hall em heteroestruturas semicondutoras magnéticas*. 2004. 190 f. Tese (Doutorado) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, 2004.
- 42 HEDIN, L.; LUNDQVIST, B. I. Explicit local exchange-correlation potentials. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 4, p. 2064, 1971.
- 43 COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOË, F. *Quantum mechanics*. Paris: Hermann and John Wiley & Sons, 1977.
- 44 RODRIGUES, S. C. P. et al. Charge and spin distribution in Ga_{1-x}Mn_xAs/GaAs ferromagnetic multilayers. *Physical Review B*, v. 70, n. 16, p. 165308, 2004.
- 45 SIPAHI, G. M. *Teoria do confinamento de buracos em heteroestruturas semicondutoras do tipo δ -doping*. 1997. 127 f. Tese (Doutorado) — Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 1997.
- 46 ROSA, A. L. et al. *p*-type δ -doping quantum wells and superlattices in si: self-consistent hole potentials and band structures. *Physical Review B*, v. 58, n. 23, p. 15675, 1998.
- 47 RODRIGUES, S. C. P.; SCOLFARO, L. M. R.; LEITE, J. R. Valence band structure of cubic AlGa_N/Ga_N superlattices. *Applied Physics Letters*, v. 76, p. 1015, 2000. DOI:10.1063/1.125924.
- 48 FERREIRA, R.; BASTARD, G. 'spin'-flip scattering of holes in semiconductor quantum wells. *Physical Review B*, v. 43, n. 12, p. 9687, 1991.