# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

Anderson Henrique Siqueira

Efeitos do strain em nanofios politípicos

São Carlos

2022

# Anderson Henrique Siqueira

# Efeitos do strain em nanofios politípicos

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

Área de concentração: Física Teórica e Experimental

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Matos Sipahi

# Versão corrigida

(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa))

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.

> Siqueira, Anderson Henrique Efeitos do Strain nanofios politípicos / Anderson Henrique Siqueira; orientador Guilherme Sipahi - versão corrigida -- São Carlos, 2022. 144 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Bacharel em Física) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2022.

1. Nanofios. 2. Politipismo. 3. Strain. I. Sipahi, Guilherme , orient. II. Título.

#### AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi um desafio inédito em minha vida que me permitiu superar meus limites, minhas incertezas e minhas inseguranças. Mas essa jornada teria sido bem mais difícil sem as pessoas que estiveram presentes em minha vida durante toda a realização deste trabalho, ou em parte dele. Apesar da minha inabilidade com as palavras, gostaria de dedicar um breve agradecimento a todas elas:

Primeiro, gostaria de agradecer aos meus pais Sebastião e Conceição, em especial a minha mãe, que em sua simplicidade nunca deixou de acreditar em mim, me apoiando de todas as formas possíveis em todos os momentos dessa caminhada.

Ao professor Dr. Guilherme Matos Sipahi, pela orientação nesse projeto, pelo tempo dedicado às minhas dúvidas e pela paciência com minhas limitações.

Aos colegas e amigos de laboratório, Fábio, Caio, Adilson e outros, com o quais pude ter discussões sobre ciência e pela descontração que ajuda a tornar o ambiente acadêmico mais leve.

Aos professores e aso colegas de graduação, que fizeram parte da minha formação.

À minha família como um todo, em especial meus queridos primos Cícero e Cintia, e aos meus irmãos Ivan e Andreia, que sempre estiveram presentes em minha vida.

Ao meu amigo Marlon, com quem aprendi muito, fora do âmbito da física.

E por último, quero agradecer a minha querida amiga Nilma, pela amizade, pela paciência e pelos conselhos.

Agradeço também à CAPES, pelo apoio financeiro.

"A ciência é uma disposição de aceitar os fatos mesmo quando eles são opostos aos desejos." Burrhus Frederic Skinner

#### RESUMO

SIQUEIRA, A.H. Efeitos do strain em nanofios politípicos. 2022. 144p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

Nanofios semicondutores de compostos III-V apresentam grande variedade de aplicações em dispositivos tecnológicos. O avanço das técnicas de crescimento dessas nanoestruturas, permite obter nanofios na fase zincblend ou wurtzita puros, como também é possível produzir nanofios onde essas duas fases coexistem. Essa coexistência dessas duas fases é denominada de politipismo, e tem grandes efeitos sobre as estruturas de bandas, devido ao confinamento dos portadores de carga. A descrição realista das estruturas de bandas permite entender a influência do confinamento sobre os portadores de carga, e como isso afeta as propriedades ópticas e eletrônicas do sistema. Neste trabalho, o método  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ será usado para construir o Hamiltoniano  $8 \times 8$  para as estruturas cristalinas zincblend e wurtzita. Partindo da formulação das funções envelope, construiremos o Hamiltoniano matricial para uma heteroestrutura no espaço direto, e expandindo as funções envelope em ondas planas, construiremos o Hamiltoniano para uma heteroestrutura no espaço recíproco. O politipismo acarreta em constantes de redes diferentes para as duas fases cristalinas, que tendem a se ajustar na inteface politípica. O principal objetivo deste trabalho é cosntruir um modelo matemático que descreva como os parâmetros de rede das fases zincblend e wurtzita se ajustam na interface politípica. O strain, que resulta dessa interação dos átomos da fase zinchlend e wurtzita na interface politípica, será aplicado em um poço quântico para investigar quais seus efeitos sobre as estruturas de bandas de um sitema politípico wurtzita/zincblend.

Palavras-chave: Nanofios. Politipismo. Strain.

#### ABSTRACT

SIQUEIRA, A.H. Strain effects on polytypic nanowires. 2022. 144p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

Compound III-V semiconductor nanowires have a wide variety of applications in technological devices. The advancement of techniques for the growth of these nanostructures makes it possible to obtain nanowires in the pure zincblend or wurtzite phase, and it is also possible to produce nanowires where these two phases coexist. This coexistence of these two phases is called polytypism, and it has great effects on band structures, due to the confinement of charge carriers. The realistic description of band structures allows us to understand the influence of confinement on charge carriers, and how this affects the optical and electronic properties of the system. In this work, the k  $\cdot$  p method will be used to construct the  $8 \times 8$  Hamiltonian for the zincblend and wurtzite crystal structures. Starting from the formulation of envelope functions, we will build the matrix Hamiltonian for a heterostructure in direct space, and expanding the envelope functions into plane waves, we will build the Hamiltonian for a heterostructure in reciprocal space. Polytypism leads to different lattice constants for the two crystalline phases, which tend to fit into the polytypic interface. The main objective of this work is to build a mathematical model that describes how the lattice parameters of the zincblend and wurtzite phases fit at the polytypic interface. The strain, which results from the interaction of zincblend and wurtzite phase atoms at the polytypic interface, will be applied in a quantum well to investigate its effects on the band structures of a polytypic wurtzite/zincblend system.

Keywords: Nanowires. Polytypism. Strain

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 –	- (a) Célula unitária convencional do ZB nas direções [001] e [111]. (b) Célula unitária convencional da WZ na direção de crescimento [0001]	24
Figura 1.2 –	- Influência do diâmetro do nanofio de InAs na formação de politipismo WZ/ZB. Com o aumento do diâmetro do nanofio, a estrutura cristalina WZ pura (a) muda progressivamente para uma mistura WZ/ZB(c) até finalmente obter um nanofio ZB puro (d)	24
Figura 1.3 –	- Influência da temperatura na formação do nanofio com politipismo WZ/ZB	25
Figura 2.1 –	- Estrutura cristalina ZB. A figura a) representa a célula convencional, onde <i>a</i> é o parâmetro de rede, e a figura b) representa a FBZ com seus pontos de alta simetria.	28
Figura 2.2 –	- Estrutura cristalina WZ. A figura a) representa a célula convencional, onde $a, u \in c$ são parâmetros estruturais que definem a célula conven- cional da WZ, e a figura b) representa a FBZ com seus pontos de alta simetria	29
Figura 3.1 –	- Representação genérica da escolha dos estados que serão incluídos nas classes A e B. Em verde, temos os estados pertencentes à classe A, enquanto que em vermelho, temos os estados pertencentes à classe B.	38
Figura 3.2 –	- Arranjo tetraédrico dos átomos da célula convencional da estrutura WZ.	40
Figura 4.1 –	- Esquema em duas dimensões de uma rede cristalina onde (a) $\mathbf{r}$ é o vetor posição do átomo A na rede cristalina não deformada e (b) $\mathbf{r}'$ é o vetor posição do átomo A da rede cristalina deformada	48
Figura 4.2 –	- Componentes do tensor de <i>stress</i> que representam as orientações das forças aplicadas no em cada face do cubo infinitesimal.	50
Figura 6.1 –	-Semicondutores A e B que constituem a heteroestrutura ao longo da direção de crescimento z. Na interface entre os dois materiais, em $z = 0$ , surge um potencial $V(z)$ gerado de forma abrupta pela heteroestrutura.	68
Figura 6.2 –	- Band-offsets na interface de uma heteroestrutura categorizados em tipo I, tipo II e tipo III. As bandas de valência e condução do primeiro se- micondutor são representadas em azul, enquanto as bandas do segundo comicondutor são representadas em verdo.	71
Figura 6.3 –	- Diagrama que ilustra a separação de cargas do nitreto de gálio (GaN), na fase WZ, crescido na direção [0001]. A figura à esquerda representa a rede cristalina não submetida a stress e a figura à direita representa	74
	a rodo oristanna submonda a um stross.	14

Figura $6.4$ – Heteroestrutura multican	nada onde cada camada possui polarização $P_n$ ,	
constante dielétrica $\varepsilon_n$ e	espessura $l_n$ , com $n = 1, 2, 3, \dots \dots \dots$	79
Figura 6.5 – Perfil do poço quântico polarização piezoelétrica.	submetido a um campo elétrico gerado pela	81
Figura 7.1 – Influência do diâmetro de WZ/ZB. Com o aumento WZ pura (a) muda progr finalmente obter um nane	o nanofio de InAs na formação de politipismo do diâmetro do nanofio, a estrutura cristalina essivamente para uma mistura WZ/ZB(c) até ofio ZB puro (d)	84
Figura 7.2 – Influência da temperatu WZ/ZB. A figura mostr das fazes cristalinas WZ	ra na formação do nanofio com politipismo a a sequência de temperaturas na formação e ZB durante o crescimento do nanofio	84
Figura 7.3 – Sequência normal de em $ZB[111]$ e (b) $WZ[0001]$ .	pilhamento de bicamadas das estruturas (a)	85
Figura 7.4 – (a) Célula unitária conve direção de crescimento [1 representa a célula conve	encional do ZB nas direções [001] e [111]. A 11] passa pela diagonal principal do cubo que ncional do ZB. (b) Célula unitária convencio-	0.6
Figura 8.1 – Variação da constante de pico, ao longo da direção camada WZ.	crescimento [0001]	86 104
Figura 8.2 – Variação do <i>strain</i> na est da direção de crescimente	rutura ZB, em um nanofio politípico, ao longo o $z$ , para quatro valores $L^w$ de camada WZ.	104
Figura 8.3 – Perfis de potencial do po o Hamiltoniano foi diago elementos da diagonal do total de 600 Å onde cada	oço quântico WZ/ZB/WZ InP, onde em (a) onalizado e em (b) foi considerado apenas os hamiltoniano. O sistema possui comprimento a uma das fases possui comprimento de 200 Å	106
Figura 8.4 – Estados de energia das b	andas de valência do ZB[111]	108
Figura 8.5 – Estruturas de bandas do l na figura 8.3-(b). A banda de valência é dividida en (LH) e (d) split-off (SO).	ZB[111] para o poço quântico do perfil exibido a de condução, (CB), é dada em (a) e a banda m: (b) buraco pesado (HH), (c) buraco leve	108
Figura 8.6 – Perfis de potencial do p	oço quântico WZ/ZB/WZ InP, onde em (a)	
temos o poço quântico se sem efeito de <i>strain</i> . O	ob efeito de <i>strain</i> e em (b) o poço quântico sistema possui comprimento total de 600 Å	
onde cada uma das fases	possui comprimento de 200 Å	111
Figura 8.7 – Estados de energia das la $strain$ , onde os valores d	bandas de valência do ZB[111], sob efeito de de $strain$ são em (a) -0,65%, (b) -0,3% e (c)	
-0,16%	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	111

Figura 8.8 –	Perfis dos estados da banda de valência da fase ZB sem efeito de $strain$	
	(a) e sob efeito do strain de -0,65% (b). $\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	112
Figura 8.9 –	Estruturas de bandas, sob efeito de <i>strain</i> para o poço quântico do	
	perfil exibido na figura 8.4. O valor de $strain$ biaxial usado foi de -	
	0,65%	112
Figura 8.10	-Estruturas de bandas, sob efeito de <i>strain</i> , para o poço quântico do	
	perfil exibido na figura 8.4 . O valor de $strain$ biaxial usado foi de -	
	0,3%	113
Figura 8.11	-Estruturas de bandas, sob efeito de <i>strain</i> , para o poço quântico do	
	perfil exibido na figura 8.4. O valor de $strain$ biaxial usado foi de -	
	0,16%	113

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Funções de base do ZB
Tabela 2 –	Relação entre os parâmetros ${\bf k} \cdot {\bf p}$ do ZB na direção de crescimento [111]
	e da WZ na direção de crescimento [0001]. $\dots \dots 90$
Tabela 3 –	Relação entre os potenciais de deformação do ZB na direção de cresci-
	mento [111] e da WZ na direção de crescimento [0001] 93
Tabela 4 –	Constantes de rede da estrutura ZB nas direções de crescimento $\left[001\right]$
	e [111] e da WZ na direção [0001]. $\ldots$
Tabela 5 –	Parâmetros de rede, $a$ , dados em Å, e constantes elásticas, $C_{ij}$ , dadas
	em GPa, para o ZB[001] e a WZ[0001]. $\dots \dots \dots$
Tabela 6 –	Parâmetro de rede, $a'^{(z)}$ , dado em Å, e as constantes elásticas, $C'^{(z)}_{ij}$ ,
	dadas em GPa, para o ZB[111]. $\dots \dots \dots$
Tabela 7 –	Tabela com os valores da constante de rede e de $strain$ da fase ZB[111],
	para 21 pontos ao longo da direção de crescimento e para quatro valores
	$de L^{(w)}. \dots \dots$
Tabela 8 –	Parâmetros do Hamiltoniano $8\times 8$ para as fases ZB[111] e WZ[0001]
	do InP. Os parâmetros de Kane usados para calcular os parâmetros do
	ZB[111] foram retirados de. (1) $\ldots \ldots 107$
Tabela 9 –	Parâmetros de strain da fase ZB na direção de crescimento [111] 110

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ZB	Zincblend
WZ	Wurtzita
FBZ	<i>First Brillouin zone</i> - Primeira zona de Brilloin
FCC	Face-centered cubic - Cúbica de face centrada
HCP	$Hexagonal\ closed\ packed\ -\ Empacotamento\ hexagonal\ denso$
VLC	Vapor-liquid-crystal - Vapor-Líquido-Sólido
MBE	Molecular-beam epitaxy - Epitaxia por feixes moleculares

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO
2	ESTRUTURA CRISTALINA
2.1	Introdução
2.2	Rede de Bravais
2.3	Célula unitária convencional
2.4	Rede recíproca
2.5	Estrutura zincblend
2.6	Estrutura wurtzita
3	МÉТОDО k · p
3.1	Introdução
3.2	Hamiltoniano k $\cdot$ p $\ldots$
3.3	Método k.p perturbativo
3.4	Divisão dos estados entre as classes A e B.
3.5	Funções de base do zincblend
3.6	Funções de base da wurtzita
3.7	Hamiltoniano matricial zincblend
3.8	Hamiltoniano matricial wurtzita
4	STRAIN
4.1	Introdução
4.2	Strain em uma rede cristalina 47
4.3	Relação entre stress e strain
4.4	Tipos de strain e seus efeitos nas estruturas de bandas 52
4.5	Hamiltoniano de strain
5	ROTAÇÃO DOS HAMILTONIANOS k · p E DE STRAIN 63
5.1	Matrizes de rotação
6	HETEROESTRUTURAS67
6.1	Introdução
6.2	Funções envelope
6.3	Hamiltoniano matricial na aproximação da função envelope 69
6.4	Potencial de heteroestrutura
6.5	Expansão em ondas planas
6.6	O efeito piezoelétrico

6.7	Campos piezoelétricos induzidos em poços quânticos	. <b>78</b>
6.8	Efeito dos campos piezoelétricos em poços quânticos	. 80
7	NANOFIOS POLITÍPICOS	83
7.1	Introdução	. 83
7.2	Politipismo WZ/ZB	. 83
7.3	Hamiltoniano da fase ZB em um nanofio com politipismo WZ/ZB	86
7.4	Strain na interface WZ/ZB	. 92
7.5	Constante de rede em nanofios com politipismo WZ/ZB	. 95
7.6	Polarização piezoelétrica em nanofios com politipismo WZ/ZB	. 98
8	RESULTADOS	101
8.1	Introdução	. 101
8.2	Semicondutores de InP	. 101
8.3	Cálculo de $a_0$ e do strain ao longo de $z$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	. 101
8.4	Poço quântico	. 105
8.5	Efeitos de strain no poço quântico	. 109
9	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	117
9.1	Conclusões do trabalho	. 117
9.2	Perspectivas para trabalhos futuros	. 118
	REFERÊNCIAS	119
	APÊNDICES	123
	APÊNDICE A – TEORIA DE PERTURBAÇÃO INDEPENDENTE DO TEMPO DE LÖWDIN	. 125
	APÊNDICE B – DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DOS TERMOS DO HAMILTONIANO K.P	. 129
B.1	Termos dependentes e independetes de spin	. 129
B.2	Zincblend	. 129
В.3	Wurtzita	. 133
	APÊNDICE C – DESENVOLVIMENTO DO HAMILTONIANO MA TRICIAL NA APROXIMAÇÃO DA FUNÇÃO EN- VELOPE	. 137
	APÊNDICE D – EXPANSÃO DAS FUNÇÕES ENVELOPE EM ON- DAS PLANAS	. 139

### 1 INTRODUÇÃO

No final da década de 1950 e início da década 1960 as nanoestruturas eletrônicas eram apenas ideias, porém nos dias atuais devido aos grandes avanços tecnológicos na área, temos à nossa disposição, por exemplo, processadores e placas de vídeo com bilhões de transistores. Dentre essas nanoestruturas, os nanofios semicondutores de compostos III-V são uma das tecnologias onde houve um progresso considerável num passado recente com uma ampla gama de aplicações que vão dos dispositivos eletrônicos (2) aos biossensores .(3) Uma aplicação interessante de nanofios semicondutores é em células solares, que consiste em um dispositivo que transforma a radiação solar em energia elétrica através do efeito fotovoltaico. Um dos fatores que tornam essas nanoestruturas interessantes é o seu baixo custo de produção, pois exige uma pequena quantidade de material para a produção de dispositivos eletrônicos como LED's (2), por exemplo. Os nanofios são nanoestruturas semicondutoras que apresentam propriedades intrínsecas à sua baixa dimensionalidade (4), permitindo a miniaturização de dispositivos eletrônicos. Devido a essa baixa dimensionalidade, pequenas alterações em suas características geométricas, como seu raio, por exemplo, pode gerar variações consideráveis em suas propriedades eletrônicas. Portanto, espera-se que os materiais usados para produção dessas nanoestruturas, tenham propriedades eletrônicas resistentes a essas pequenas alterações na sua geometria. Através do controle de parâmetros como pressão e temperatura, é possível diversificar as propriedades dessas nanoestruturas semicondutoras visando diversas aplicações.

A primeira técnica de crescimento de nanofios foi desenvolvida por Wagner e Ellis (5), em 1964, chamada Vapor-Líquido-Sólido (VLC, do inglês vapor-liquid-solid). Neste trabalho, os autores cresceram um nanofio em um substrato de silício usando ouro como catalisador. Além do VLC, outras técnicas de crescimento são usadas para produção de nanofios, como a técnica de epitaxia por feixes moleculares molecular-beam epitaxy (MBE, do inglês molecular-beam epitaxy) (6), por exemplo.

Em condições de crescimento controladas (7,8) é possível produzir nanofios obtendo estruturas wurtzita (WZ) ou zincblend (ZB) puras (7), assim como também é possível produzir esses semicondutores onde as fases WZ e ZB coexistem. (9) Essa coexistência de duas fases cristalinas é denominada politipismo. Em nanofios com politipismo WZ/ZB a direção de crescimento da fase WZ é a direção [0001], enquanto que a direção de crescimento da fase ZB é a direção de crescimento [111], ambas paralelas ao eixo cartesiano z. Nessas direções de crescimento, tanto a fase WZ quanto a fase ZB são caracterizadas por sequências de empilhamento hexagonais, com a estrutura ZB possuindo uma bicamada a mais que a estrutura WZ, como mostra a figura (1.1). Falhas no empilhamento dessas bicamadas geram o politipismo em nanofios semicondutores.



Figura 1.1 – (a) Célula unitária convencional do ZB nas direções [001] e [111]. (b) Célula unitária convencional da WZ na direção de crescimento [0001].
Fonte: Adaptada de FARIA JUNIOR; SIPAHI. (10,11)

As falhas de empilhamento dessas bicamadas que geram o politipismo WZ/ZB em nanofios de compostos III-V, estão relacionadas a parâmetros como diâmetro do nanofio e a temperatura de crescimento dessa nanoestrutura. (7) Para nanofios com diâmetros pequenos, D = 24 nm, temos um nanofio WZ sem falhas de empilhamento, como mostrado na figura (1.2)-(a). Na figura (1.2)-(b), o diâmetro foi aumentado para 43 nm, levando ao aparecimento de falhas de empilhamento. Quando o diâmetro é aumentado para 84 nm, figura (1.2)-(c), temos um nanofio onde temos as fazes WZ e ZB se alternam ao longo do seu comprimento. Por último, na figura (1.2)-(d), o diâmetro do nanofio foi aumentado para 110 nm obtendo um nanofio ZB puro.



Figura 1.2 – Influência do diâmetro do nanofio de InAs na formação de politipismo WZ/ZB. Com o aumento do diâmetro do nanofio, a estrutura cristalina WZ pura (a) muda progressivamente para uma mistura WZ/ZB(c) até finalmente obter um nanofio ZB puro (d).

Fonte: CAROFF et al. (7)

O efeito da temperatura em nanofios com diâmetros variando de médios a grandes é mostrado na figura (1.3). Os nanofios (a), (c) e (e) foram crescidos a uma temperatura de 460°C, enquanto os nanofios (b), (d) e (f) foram crescidos a uma temperatura de 420°C. Em todos os diâmetros a diminuição da temperatura diminui o número de falhas de empilhamento, indicadas por setas, aumentando a proporção da fase WZ no nanofio. A ocorrência do politipismo nessas nanoestruturas, acarreta alterações nas estruturas de bandas das fases WZ e ZB, e consequentemente, levando a diferentes propriedades ópticas e eletrônicas para essas duas fases quando comparadas a suas formas *bulk*. Portanto, o estudo das estruturas de bandas em nanofios com politipismo fornece um entendimento mais amplo de fenômenos ópticos e eletrônicos nessas nanoestruturas.



Figura 1.3 – Influência da temperatura na formação do nanofio com politipismo WZ/ZB. Fonte: CAROFF *et al.* (7)

Na interface politípica WZ/ZB ocorre a interação dos átomos dessas duas fases, devido a diferença de parâmetros de rede dessas duas estruturas. O parâmetro de rede é dado pela distância entre os átomos da base das sequências hexagonais da figura (1.1), dessa forma, a interação entre os átomo das estruturas WZ e ZB na interface politípica, faz com que os parâmetros de rede das duas fases se ajustem, gerando um *strain* por descasamento de parâmetros. Dessa forma, para uma análise mais completa das estruturas de bandas de nanofios politípicos, será necessário considerar o *strain* produzido na interface politípica, através da interação entre os átomos das fases ZB e WZ, devido aos seus efeitos sobre as estruturas de bandas. Uma abordagem mais realista das propriedades ópticas e eletrônicas de nanofios politípicos, permitirá novas aplicações em dispositivos eletrônicos.

#### 2 ESTRUTURA CRISTALINA

#### 2.1 Introdução

Neste capítulo, serão apresentados brevemente alguns conceitos básicos de física do estado sólido que serão úteis no desenvolvimento deste trabalho. Os conceitos e definições aqui apresentados, podem ser conferidos na referência. (12)

#### 2.2 Rede de Bravais

A rede de Bravais é um conceito fundamental para descrição de qualquer sólido cristalino. A rede de Bravais especifica o arranjo periódico no qual os átomos são ordenados descrevendo a geometria da estrutura periódica. A rede de Bravais possui duas definições equivalentes:

(a) Uma rede de Bravais é um arranjo infinito de pontos dispostos e orientados de tal maneira que parece exatamente o mesmo, independente do ponto do qual a estrutura é observada.

(b) Uma rede de Bravais (tridimensional) é o conjunto de todos os pontos, cujas posições são definidas pelos vetores R, da forma

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

onde  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  são três vetores não coplanares denominados vetores primitivos e são responsáveis por gerar a rede, e  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são quaisquer números inteiros.

#### 2.3 Célula unitária convencional

A célula unitária convencional é uma célula unitária que preenche todo espaço sem se superpor, quando transladada por um subconjunto de vetores da rede de Bravais. Os números que especificam os tamanhos dos lados de uma célula unitária são chamados de constantes de redes.

#### 2.4 Rede recíproca

Um conceito muito importante para o estudo dos sólidos cristalinos é o conceito de rede recíproca. Considere o vetor de onda  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ , onde o vetor de onda genérico  $\mathbf{k}$  provavelmente não terá a mesma periodicidade da rede de Bravais. Mas para certas escolhas, o vetor de onda  $\mathbf{K}$  terá a periodicidade da rede de Bravais. O conjunto de todos os vetores de onda  $\mathbf{K}$  que produz ondas planas com a periodicidade de uma dada rede de Bravais é conhecido como rede recíproca.

Matematicamente, a definição de rede recíproca significa que  $\mathbf{K}$  pertence à rede recíproca de uma rede de Bravais se a relação:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{2.2}$$

for satisfeita para qualquer  $\mathbf{r}$ , e para todos o  $\mathbf{R}$  que pertencem a rede de Bravais. A rede de Bravais que define uma determinada rede recíproca é denominada rede direta em relação à sua rede recíproca. A célula unitária da rede recíproca é definida como primeira zona de Brillouin (FBZ).

#### 2.5 Estrutura zincblend

Nos materiais semicondutores de compostos III-V, a fase mais comum é a estrutura ZB, com exceção dos nitretos. A estrutura ZB possui simetria cúbica e sua célula convencional é descrita por duas redes cúbicas de face centrada (FCC) interpenetradas, onde cada FCC é composta por diferentes átomos. A figura (2.1) representa a célula convencional e a FZB da estrutura ZB.



Figura 2.1 – Estrutura cristalina ZB. A figura a) representa a célula convencional, onde a é o parâmetro de rede, e a figura b) representa a FBZ com seus pontos de alta simetria.

Fonte: BASTOS. (13)

Os pontos  $\Gamma$ , W, X, K, L e U na figura (2.1), são os pontos de alta simetria da FBZ da estrutura ZB com suas posições em coordenadas cartesianas dadas por:

$$\Gamma = \left(0, 0, 0\right) \qquad W = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 0\right)$$
$$X = \frac{2\pi}{a} \left(1, 0, 0\right) \qquad K = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{2}{4}, \frac{2}{4}, 0\right)$$
$$L = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \qquad U = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$$
(2.3)

#### 2.6 Estrutura wurtzita

A estrutura cristalina WZ é a fase mais estável dos nitretos do grupo III-V e possui simetria hexagonal. Sua célula convencional é descrita como duas estruturas de empacotamento hexagonal denso (HCP) que estão interpenetradas, onde cada HCP possui um tipo de átomo. Neste caso, em vez de empilharmos diretamente, como se faz no caso da rede hexagonal, a camada seguinte é empilhada a uma distância c/2 nos interstícios das redes triangulares. Há seis desses interstícios mas apenas três deles são utilizados. A camada seguinte será superposta diretamente com a primeira a uma distância c desta. como mostrado na figura

A célula convencional e a FBZ da estrutura WZ estão representadas na figura (2.2).



Figura 2.2 – Estrutura cristalina WZ. A figura a) representa a célula convencional, onde a, u e c são parâmetros estruturais que definem a célula convencional da WZ, e a figura b) representa a FBZ com seus pontos de alta simetria. Fonte: BASTOS. (13)

Os parâmetros a,  $u \in c$  são parâmetros estruturais necessários para descrever a célula convencional da fase WZ e são, respectivamente, parâmetro de rede da base, distância entre os átomos mais próximos na direção perpendicular à base e parâmetro de rede perpendicular à base.

Os pontos  $\Gamma$ , A, K, H, M e L são os pontos de alta simetria e suas posições, em coordenadas cartesianas, são dadas por:

$$\Gamma = \left(0, 0, 0\right) \qquad A = \frac{2\pi}{a} \left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$$
$$K = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{2}{3}, 0, 0\right) \qquad H = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{2}{3}, 0, \frac{a}{2c}\right) \qquad (2.4)$$
$$M = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2\sqrt{3}}, 0\right) \qquad L = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2\sqrt{3}}, \frac{1}{2c}\right)$$

Os conceitos e os parâmetros estruturais apresentados neste capítulo serão usados nos capítulos seguintes.

#### 3 MÉTODO k · p

#### 3.1 Introdução

O método  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  é uma das ferramenta mais adequadas para estudar as propriedades ópticas e eletrônicas de sólidos cristalinos, pela descrição simplificada que este método fornece do sistema. O problema de elétrons em um sólido cristalino deve ser abordado como um problema de muitos corpos de difícil solução matemática, devido às interações de elétrons entre si, entre elétrons e os núcleos e núcleos entre si. No entanto, usando a aproximação de Born-Oppenheimer o Hamiltoniano do sistema pode ser separado em uma parte eletrônica e uma parte nuclear, e usando a aproximação de partículas independentes, essas interações podem ser substituídas por um potencial médio. A periodicidade do sistema cristalino será considerada via teorema de *Bloch*. Dessa forma, resolvendo a parte eletrônica do Hamiltoniano do sistema, o método  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  simplifica o tratamento de elétrons em um sólido cristalino, desenvolvendo um Hamiltoniano para um único elétron submetido ao potencial médio.

Neste capítulo, levando em conta a interação  $spin - \acute{o}rbita$ , será desenvolvido o Hamiltoniano  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  para um elétron, que será tratado de forma perturbativa via teoria de perturbação de Löwdin, e aplicado nas estruturas cristalinas ZB e WZ.

#### 3.2 Hamiltoniano k · p

A matéria pode ser tratada como um problema de muitos corpos onde os seus átomos interagem de forma eletrostática, estando expostos ou não a um campo externo. Para um sistema composto por N elétrons e P núcleos, o Hamiltoniano independente do tempo será dado:

$$H = \sum_{i}^{N} \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{r}_{i}}^{2}}{2m} + \sum_{i}^{P} \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{R}_{i}}^{2}}{2M} + \sum_{i < j}^{N} \frac{e^{2}}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}|} - \sum_{i}^{N} \sum_{j}^{P} \frac{Z_{j}e}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{R}_{j}|} + \sum_{i < j}^{P} \frac{Z_{j}Z_{i}}{|\mathbf{R}_{i} - \mathbf{R}_{j}|},$$
(3.1)

onde:

- m é a massa do elétron.
- M é a massa do núcleo.
- $e \in a$  carga do elétron.
- Z é a carga do núcleo.
- $\mathbf{r}_i$  é o vetor que representa as posições dos elétrons.

•  $\mathbf{R}_j$  é o vetor que representa as posições dos núcleos.

Neste Hamiltoniano as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos são representadas, respectivamente, pelos dois primeiros termos enquanto os três últimos termos representam, respectivamente, as interações elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo.

Como já é bem conhecido que a massa do núcleo de um átomo é muito maior que a massa de um elétron (de  $10^3$  a  $10^5$  vezes maior), podemos usar a aproximação de Born-Oppenheimer (14), onde os termos de energia cinética dos núcleos podem ser desprezados. Dessa forma, os núcleos serão considerados fixos enquanto os elétrons se movem com o Hamiltoniano escrito como:

$$H = H_e + H_n \tag{3.2}$$

onde  $H_e$  é a parte eletrônica e  $H_n$  é a parte nuclear do Hamiltoniano, que são dados por:

$$H_{e} = \sum_{i}^{N} \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{r}_{i}}^{2}}{2m} + \sum_{i < j}^{N} \frac{e^{2}}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}|} - \sum_{i}^{N} \sum_{j}^{P} \frac{Z_{j}e}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{R}_{j}|}$$
(3.3)

$$H_n = \sum_{i
(3.4)$$

O problema de muitos elétrons em um sistema cristalino deve ser encarado como um problema de muitos corpos. A descrição matemática desses elétrons interagentes é um problema muito complexo, cuja solução direta se torna impossível devido ao alto número de partículas que constituem o cristal  $(10^{22} \text{ a } 10^{23} \text{ átomos}/cm^3 \text{ como citado em (15)})$ . Para resolver esse problema envolvendo muitos corpos (elétrons), será usada a aproximação de partículas independentes onde os potenciais devido às interações elétron-elétron e elétronnúcleo serão substituídos por um potencial efetivo (médio) . Esta abordagem aproxima um problema de muitos elétrons para o problema de um elétron sob efeito do potencial efetivo criado por todas as outras partículas do sistema. Precisamos resolver apenas a parte eletrônica do Hamiltoniano (3.2) que será dada por:

$$H_e = \sum_{i}^{N} \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{r}_i}^2}{2m} + V_{ef}, \qquad (3.5)$$

reescrevendo (3.5) para um único elétron, temos

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_{ef},\tag{3.6}$$

onde  $V_{ef}$  representa o potencial efetivo. Até aqui tratamos apenas o caso geral do Hamiltoniano eletrônico.

A partir de agora, vamos considerar o caso de sistemas cristalinos que possuem periodicidade.

Considere uma rede de *Bravais* onde as posições dos átomos são definidas por  $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ , onde  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  são vetores não coplanares chamados vetores primitivos que geram rede de *Bravais* (12), e  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  são números inteiros. Para um cristal cuja periodicidade é descrita por essa rede de *Bravais*, o potencial efetivo deve possuir a mesma periodicidade dessa rede, ou seja

$$V_{ef}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{ef}(\mathbf{r}). \tag{3.7}$$

A forma particular do potencial periódico não é relevante para este trabalho pois, as discussões que envolvem teoria de bandas dependem apenas da periodicidade do potencial. A partir daqui, o potencial efetivo periódico será escrito como  $V_{ef}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})$ .

Em uma rede cristalina de um sólido, o movimento orbital do elétron cria um campo magnético interno, se acoplando ao spin do elétron através do momento magnético. Essa interação entre o momento de dipolo magnético do spin eletrônico e o campo magnético interno recebe o nome de interação spin-órbita, e seu termo no Hamiltoniano (16,17) é dado por

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma}.$$
(3.8)

A interação spin-órbita exerce fortes efeitos sobre as estruturas de bandas, como quebra de degenerescência, que pode ser visto na página 147 da referência. (12) Assim, podemos escrever o Hamiltoniano para um elétron como

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V + \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma}, \qquad (3.9)$$

onde  $\sigma$  é a matriz de spin de Pauli, onde seus componentes são dados por

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$
(3.10)

Para um sistema periódico, a função de onda que descreve os estados quânticos do elétron deve possuir a mesma periodicidade do sistema. Dessa forma, para um sólido com uma estrutura periódica, usaremos o teorema de *Bloch*. O teorema de *Bloch* estabelece que a função de onda do elétron é o produto de uma onda plana e uma função periódica em  $\mathbf{R}$  (18), de mesma periodicidade da rede de *Bravais*, denominada como função de *Bloch*. Assim, o teorema de *Bloch* pode ser escrito como (12):

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \qquad (3.11)$$

onde

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}),\tag{3.12}$$

para todo vetor de translação  $\mathbf{R}$  na rede de *Bravais*. Portanto, o teorema de *Bloch* descreve uma onda plana modulada por uma função periódica onde, o índice n designa a banda de energia e o vetor de onda  $\mathbf{k}$  pode ser sempre considerado na primeira zona de *Brillouin*. (12) Aplicando o Hamiltoniano (3.9) na função de onda do elétron, pode-se resolver a equação de Schrödinger independente do tempo

$$H\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}),\tag{3.13}$$

ou seja:

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m}(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})) + V(\mathbf{r})(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})) + \frac{\hbar}{4m^2c^2}(\nabla V \times \mathbf{p})\cdot\boldsymbol{\sigma}(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})) = Ee^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$
(3.14)

Desenvolvendo (3.14), usando a definição de operador momento  $\mathbf{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$ , obtemos o seguinte resultado

$$\frac{i\hbar\mathbf{p}}{2m}(i\mathbf{k}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\frac{i\mathbf{p}}{\hbar}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})) + V(\mathbf{r})(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})) -$$

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\frac{i\hbar^2}{4m_0^2c^2}[iu_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})(\nabla V \times \mathbf{k}) + (\nabla V \times \frac{i\mathbf{p}}{\hbar}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})]\cdot\boldsymbol{\sigma} = Ee^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$
(3.15)

Aplicando novamente o operador  $\mathbf{p}$ , temos

$$-\frac{\hbar^{2}}{2m}i\mathbf{k}[i\mathbf{k}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\frac{i\mathbf{p}}{\hbar}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}))] - \frac{\hbar^{2}}{2m}[i\mathbf{k}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\frac{i\mathbf{p}}{\hbar}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})) - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\frac{\mathbf{p}^{2}}{\hbar^{2}}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})] - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\frac{\mathbf{p}^{2}}{\hbar^{2}}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})] - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\frac{\mathbf{p}^{2}}{\hbar^{2}}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})] - (3.16)$$

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\frac{i\hbar^{2}}{4m_{0}^{2}c^{2}}[iu_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})(\nabla V \times \mathbf{k}) + (\nabla V \times \nabla u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})].\boldsymbol{\sigma} + V(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = Ee^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

eliminando  $e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}$  em (3.16) e reagrupando seus termos, obtemos o resultado

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}k^2 + \frac{\hbar}{m}\mathbf{k}\cdot\mathbf{p} + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})\right]u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \left[\frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\mathbf{k}\cdot(\boldsymbol{\sigma}\times\nabla V) + \frac{\hbar}{4m^2c^2}(\nabla V\times\mathbf{p})\cdot\boldsymbol{\sigma}\right]u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = Eu_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$
(3.17)

de onde identificamos o Hamiltoniano

$$H(\mathbf{k}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} (\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} + \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V) \quad (3.18)$$
Vamos reescrever o Hamiltoniano (3.18) como

$$H(\mathbf{k}) = H_0 + H_{k2}(\mathbf{k}) + H_{\mathbf{k},\mathbf{p}}(\mathbf{k}) + H_{SO} + H_{kSO}(\mathbf{k}), \qquad (3.19)$$

onde cada termo significa

- $H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r})$ , são os termos de energia cinética e o potencial periódico.
- $H_{k2}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , contribuição para a energia cinética devido ao momento cristalino  $\hbar k$ .
- $H_{\mathbf{k},\mathbf{p}}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ , é o termo  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  que fornece a interação entre as bandas.
- $H_{SO} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma}$ , é o termo de spin-órbita independente de **k**.
- $H_{kSO}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \mathbf{k}.(\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V)$ , é o termo de spin-órbita dependente de  $\mathbf{k}$ .

O termo  $H_{kSO}(\mathbf{k})$  muitas vezes é negligenciado na literatura, porém, neste trabalho, esse termo será considerado para uma abordagem mais realística da estrutura eletrônica. No entanto, na formulação do Hamiltoniano de *strain* os termos de interação de spinórbita não serão considerados.

## 3.3 Método k.p perturbativo

O Hamiltoniano (3.18) fornece soluções exatas para o problema da teoria de bandas. Mas, se incluirmos todas as bandas de energia o resultado será um Hamiltoniano matricial muito grande. No entanto, esse problema pode ser contornado utilizando a teoria de perturbação independente do tempo de Löwdin (19), para reduzir o tamanho da matriz total mas ainda considerando os efeitos de todas as bandas de energia. Portanto, a equação (3.18) será resolvida via teoria de perturbação independente do tempo utilizando o método de Löwdin. A abordagem de Löwdin consiste em dividir os estados em duas classes diferentes, denominadas A e B. A classe A refere-se às bandas de energia que serão descritas e também define o tamanho da matriz hamiltoniana. A classe B compreende as demais bandas de energia do sistema. Dessa forma, é necessário que as bandas de energias escolhidas para fazerem parte da classe A possuam energias próximas e interajam fortemente entre si, mas interajam fracamente com as bandas de energias pertencentes à classe B. A teoria de perturbação de Löwdin é desenvolvida no apêndice A.

Inicialmente, é necessário definir um ponto  $\mathbf{k}_0$  da rede recíproca e expandir a função de *Bloch* em torno desse ponto:

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{m} a_{m,n}(\mathbf{k}) u_{m,\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}), \qquad (3.20)$$

onde  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{k}'$ . O termo dependente de  $\mathbf{k}'$  deve ser considerado como uma perturbação, portanto, o ponto  $\mathbf{k}'$  deve ser próximo a  $\mathbf{k}_0$ . Reescrevendo (3.20):

$$u_{n,\mathbf{k}_0+\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \sum_m a_{m,n}(\mathbf{k}_0 + \mathbf{k}')u_{m,\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}).$$
(3.21)

Considerando o ponto  $\Gamma$ , ( $\mathbf{k}_0 = 0$ ), como o ponto de expansão, (3.21) assume a forma:

$$u_{n,\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \sum_{m} a_{m,n}(\mathbf{k}')u_{m,0}(\mathbf{r})$$
(3.22)

Utilizando  $\mathbf{k}$  no lugar de  $\mathbf{k}'$  e escrevendo (3.22) como a soma da somatória dos estados que pertencem à classe A com a somatória dos estados que pertencem à classe B, temos:

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha}^{A} a_{\alpha,n}(\mathbf{k}) u_{\alpha,0}(\mathbf{r}) + \sum_{\gamma}^{B} a_{\gamma,n}(\mathbf{k}) u_{\gamma,0}(\mathbf{r}).$$
(3.23)

onde  $\alpha$  são os índices que se referem aos estados que pertencem a classe A e  $\gamma$  são os índices representam os estados que pertencem a classe B.

Vamos reescrever o Hamiltoniano (3.18) na forma

$$H(\mathbf{k}) = H_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} (\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} + H'$$
(3.24)

onde

$$H' = \frac{\hbar}{m} \mathbf{k}.\mathbf{\Pi} \tag{3.25}$$

$$\mathbf{\Pi} = \mathbf{p} + \frac{\hbar}{2mc^2} \boldsymbol{\sigma} \times \nabla V \tag{3.26}$$

Negligenciando as interações entre os estados que pertencem à classe B, a teoria de perturbação de Löwdin será dada por:

$$U^{A}_{\alpha\beta} = H_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma}^{B} \frac{H'_{\alpha\gamma}H'_{\gamma\beta}}{E_0 - E_{\gamma}}$$
(3.27)

onde  $\alpha, \beta = 1, 2, ...$  indicam os estados da classe A e  $\gamma \neq \alpha, \beta$  indica os estados da classe B. Vamos considerar a perturbação em torno do ponto  $\Gamma$ . A justificativa para essa consideração é que a maioria dos condutores III-V são de *gap* direto, ou seja, o máximo da banda de valência e mínimo da banda de condução estão localizados no ponto  $\Gamma$ . O primeiro termo em (3.27) corresponde ao acoplamento entre os próprios estados da classe A, enquanto o segundo termo corresponde ao acoplamento entre os estados das classes A e B. Assim, temos

$$H_{\alpha\beta} = \langle u_{\alpha} | H | u_{\beta} \rangle = \left[ H_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \right] \delta_{\alpha\beta} + \langle u_{\alpha} | \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | u_{\beta} \rangle + \langle u_{\alpha} | \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \sigma | u_{\beta} \rangle + \langle u_{\alpha} | \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V) | u_{\beta} \rangle$$

$$(3.28)$$

$$\sum_{\gamma}^{B} \frac{H_{\alpha\gamma}' H_{\gamma\beta}'}{E_0 - E_{\gamma}} = \sum_{\gamma}^{B} \frac{\langle u_{\alpha} | \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} . \mathbf{p} | u_{\gamma} \rangle \langle u_{\gamma} | \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} . \mathbf{p} | u_{\beta} \rangle}{E_0 - E_{\gamma}}$$
(3.29)

Fazendo  $U^A_{\alpha\beta} = D_{\alpha\beta}$ , podemos reescrever (3.27) como

$$D_{\alpha\beta} = \left[H_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}\right] \delta_{\alpha\beta} + \frac{\hbar}{m} \langle u_\alpha | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | u_\beta \rangle + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \langle u_\alpha | (\nabla V \times \mathbf{p}) . \boldsymbol{\sigma} | u_\beta \rangle + \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \langle u_\alpha | \mathbf{k} . (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V) | u_\beta \rangle + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{\gamma}^{B} \frac{\langle u_\alpha | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | u_\gamma \rangle \langle u_\gamma | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | u_\beta \rangle}{E_0 - E_\gamma}$$
(3.30)

ou de forma simplificada

$$D_{\alpha\beta} = H_{0,\alpha\beta} + H_{SO,\alpha\beta} + H_{\mathbf{k},\mathbf{p},\alpha\beta} + H_{kSO,\alpha\beta} + H^{(1)}_{\mathbf{k},\mathbf{p},\alpha\beta}, \qquad (3.31)$$

Do ponto de vista de Löwdin a perturbação ocorre na função de onda. Assim, os termos de (3.31) tem os seguintes significados:

- $H_{0,\alpha\beta} = H_0 \delta_{\alpha\beta}$ , representa termos diagonais do Hamiltoniano.
- $H_{SO,\alpha\beta} = \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \langle u_{\alpha} | (\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} | u_{\beta} \rangle$ , representa o termo interação spin-órbita independente de **k**.
- $H_{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p},\alpha\beta} = \frac{\hbar}{m_0} \langle u_\alpha | \mathbf{k}\cdot\mathbf{p} | u_\beta \rangle$ , representa o termo  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  e descreve a interação entre os estados da classe A.
- $H_{kSO,\alpha\beta} = \frac{\hbar^2}{4m_0^2c^2} \langle u_{\alpha} | \mathbf{k}.(\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V) | u_{\beta} \rangle$ , representa o termo interação spin órbita dependente de  $\mathbf{k}$ .
- $H_{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p},\alpha\beta}^{(1)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \delta_{\alpha\beta} + \frac{\hbar^2}{m_0^2} \sum_{\gamma}^{B} \frac{\langle u_{\alpha} | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | u_{\gamma} \rangle \langle u_{\gamma} | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | u_{\beta} \rangle}{E_0 E_{\gamma}}$ , representa a perturbação de primeira ordem devido ao termo  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  que descreve a interação entre os estados da classe A com os estados da classe B, onde  $E_0$  é energia dos estados da classe A e  $E_{\gamma}$  é energia dos estados da classe B.

Na próxima seção, iremos definir quais estados das estruturas de bandas farão parte das classes A e quais farão parte da classe B, da teoria de perturbação de Löwdin.

### 3.4 Divisão dos estados entre as classes A e B.

Na seção anterior definimos por meio de (3.30) os elementos do Hamiltoniano matricial via teoria de perturbação de Löwdin. Agora é preciso escolher os estados a serem divididos entre as classes A e B. Os estados que definem o Hamiltoniano matricial, e portanto, que serão incluídos na classe A, são os três estados mais altos da banda de valência e o estado mais baixo da banda de condução. Os demais estados serão incluídos na classe B. A figura (3.1) mostra a divisão dos estados entre as classes A e B.



Figura 3.1 – Representação genérica da escolha dos estados que serão incluídos nas classes A e B. Em verde, temos os estados pertencentes à classe A, enquanto que em vermelho, temos os estados pertencentes à classe B.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Procurando obter uma descrição mais realista, serão consideradas as interações entre bandas de valência e condução e interações mistas das bandas de condução e valência com estados da classe B. As interações entre bandas de valência e condução serão introduzidas no Hamiltoniano  $8 \times 8$  através do termo  $H_{\mathbf{k},\mathbf{p},ij}$ , e a mistura de interações das bandas de valência e condução com os estados da classe B será introduzida por meio da perturbação de primeira ordem, representada pelo termo  $H_{\mathbf{k},\mathbf{p},ij}^{(1)}$ .

### 3.5 Funções de base do zincblend

As funções de base que vão descrever os estados que pertencem a calsse A, que foram definidos na seção anterior, são dadas pelas funções de *Bloch*. Para a estrutura ZB, as funções de *Bloch* são denotadas de acordo com o momento angular total j e sua projeção no eixo z positivo  $m_j$ ,  $|j, m_j\rangle$ , (20–22). Os possíveis valores de j são separados de uma unidade e limitados como segue:

$$|l - m_s| \le j \le |l + m_s| \tag{3.32}$$

onde l é o número quântico secundário e  $m_s$  é o número quântico de spin. A projeção no eixo  $z, m_j$ , é definido como:

$$m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j.$$
 (3.33)

As funções de onda dos elétrons da banda de valência são do tipo p, enquanto que as funções de onda dos elétrons da banda da condução são do tipo s. Para os estados p, correspondem o seguintes números quânticos l = 1 e  $m_s = 1/2$ , que resultam nos momentos angulares j = 3/2,  $m_j = -3/2$ , -1/2, 1/2, 3/2 e j = 1/2,  $m_j = -1/2$ , 1/2, enquanto os estados do tipo s correspondem os números quânticos l = 0 e  $m_s = 1/2$ , resultando nos momentos angulares j = 1/2,  $m_j = -1/2$ , 1/2. As funções de base serão apenas apresentadas nesta seção. Os cálculos necessários para determinar as funções de base do ZB são encontrados no capítulo 14 da referência (23). As funções de base do ZB são:

Tabela 1 – Funções de base do ZB

$ j,m_j\rangle$	Funções de base	
$ 3/2, 3/2\rangle$	$ (X+iY)\uparrow\rangle/\sqrt{2}$	$ HH \Uparrow\rangle$
$ 3/2, 1/2\rangle$	$\mathbf{i} (X+iY)\downarrow -2Z\uparrow\rangle/\sqrt{6}$	$ LH \Uparrow\rangle$
$ 3/2, -1/2\rangle$	$ (X-iY)\uparrow +2Z\downarrow\rangle/\sqrt{6}$	$ LH \Downarrow\rangle$
$ 3/2, -3/2\rangle$	$ \mathbf{i} (X-iY)\downarrow\rangle/\sqrt{2}$	$ HH\Downarrow\rangle$
$ 1/2, 1/2\rangle$	$ (X+iY)\downarrow +Z\uparrow\rangle/\sqrt{3}$	$ SO\Uparrow\rangle$
$ 1/2, -1/2\rangle$	$ \mathbf{i}  - (X - iY) \uparrow +Z \downarrow \rangle / \sqrt{3}$	$ SO\Downarrow\rangle$
$ 1/2, 1/2\rangle$	$ S\uparrow\rangle$	$ CB \Uparrow\rangle$
$ 1/2, -1/2\rangle$	$ S\downarrow\rangle$	$ CB \Downarrow\rangle$
	Fonte: Elaborada pelo autor.	

As funções de base do ZB serão chamadas de base  $\{|b_j\rangle\}$ , e dadas por:

$$|b_{1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |(X + iY) \uparrow\rangle \qquad |b_{2}\rangle = \frac{i}{\sqrt{6}} |(X + iY) \downarrow -2Z \uparrow\rangle |b_{3}\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} |(X - iY) \uparrow +2Z \downarrow\rangle \qquad |b_{4}\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} |(X - iY) \downarrow\rangle |b_{5}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |(X + iY) \downarrow +Z \uparrow\rangle \qquad |b_{6}\rangle = \frac{i}{\sqrt{3}} |-(X - iY) \uparrow +Z \downarrow\rangle |b_{7}\rangle = |S \uparrow\rangle \qquad |b_{8}\rangle = |S \downarrow\rangle$$
(3.34)

Essas funções de base são amplamente utilizadas na literatura (13, 15, 21, 22).

No caso de materiais na fase ZB, as bandas de energia que pertencem à classe A possuem um ordenamento fixo. Portanto, o ordenamento crescente de energia dos estados da classe A, para materiais na fase ZB, é dado por:

- bandas de energia split-off (SO) bidegeneradas;
- duas bandas de energia de buraco pesado (HH, *heavy-hole*) e duas bandas de energia de buraco leve (LH, *light-hole*), sendo as quatro bandas degeneradas;
- duas bandas de condução (CB) bidegeneradas.

### 3.6 Funções de base da wurtzita

A fase cristalina WZ possui simetria hexagonal que dá origem a um campo cristalino que produz a quebra de degenerescência das bandas de valência. A quebra de degenerescência ocorre devido a um campo elétrico estático produzido pela distribuição de cargas (ligantes) em torno do íon metálico. Portanto, o campo cristalino depende do arranjo geométrico dos ligantes ao redor do íon metálico. Nos arranjos tetraédricos da célula convencional da WZ, figura 3.2, onde quatro ligantes formam um tetraedro em torno do íon metálico, ocorre uma interação entre o íon e os elétrons livres dos ligantes. A interação sobre os elétrons dos orbitais não simétricos p, d, etc. será assimétrica, fazendo com que um conjunto de orbitais de energias degeneradas sejam separados em novos conjuntos de orbitais com energias diferentes. É esta separação de orbitais de um mesmo conjunto que da origem ao campo cristalino.



Figura 3.2 – Arranjo tetraédrico dos átomos da célula convencional da estrutura WZ. Fonte: FU et al. (24)

As funções de base da WZ são retiradas dos harmônicos esféricos, onde os estados da banda de valência são do tipo p e os estados da banda de condução são do tipo s. Essas funções de base, que serão chamadas de base  $\{|c_i\rangle\}$ , são dadas por:

$$|c_{1}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}|(X+iY)\uparrow\rangle \qquad |c_{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|(X-iY)\uparrow\rangle \\ |c_{3}\rangle = |Z\uparrow\rangle \qquad |c_{4}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|(X-iY)\downarrow\rangle \\ |c_{5}\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}|(X+iY)\downarrow\rangle \qquad |c_{6}\rangle = |Z\downarrow\rangle \\ |c_{7}\rangle = i|S\uparrow\rangle \qquad |c_{8}\rangle = i|S\downarrow\rangle$$

$$(3.35)$$

As funções de base (3.35) diagonalizam os termos de interação do campo cristalino.

# 3.7 Hamiltoniano matricial zincblend

Nesta seção serão apresentadas as matrizes  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p} \ 8 \times 8$  para a estrutura ZB. As bases definidas na seção 3.5 serão usadas para calcular os elementos do Hamiltoniano matricial  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  do ZB. Os elementos dos termos do Hamiltoniano  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p} \ 8 \times 8$  completos, da estrutura ZB, são calculados a partir de (3.30). Os parâmetros de cada termo do Hamiltoniano são definidos no apêndice B.

A representação matricial da soma dos termos  $H_0^{(z)}$  <br/>e $H_{{\bf SO}}^{(z)},$ é dada por:

onde  $E_g$  é o gap de energia e  $\Delta$  é o *splitting* de energia devido a interação *spin*-órbita, dados em eV. Aqui, vemos que as funções de base (3.34) diagonalizam o termo de interação de spin-órbita.

As representações matriciais dos termos  $H_{{\bf k}.{\bf p}}^{(z)}$  <br/>e $H_{kSO}^{(z)},$ são dadas por:

$$H_{\mathbf{k},\mathbf{p}}^{(z)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -iP_{-} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}}P_{z} & -\frac{1}{\sqrt{3}}P_{-}\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{i}{\sqrt{3}}P_{+} & -i\sqrt{\frac{2}{3}}P_{z}\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -P_{+}\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{i}{\sqrt{3}}P_{z} & -i\sqrt{\frac{2}{3}}P_{-}\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}}P_{+} & -\frac{1}{\sqrt{3}}P_{z}\\ iP_{+} & \sqrt{\frac{2}{3}}P_{z} & \frac{i}{\sqrt{3}}P_{-} & 0 & \frac{i}{\sqrt{3}}P_{z} & \sqrt{\frac{2}{3}}P_{-} & 0 & 0\\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}}P_{+} & i\sqrt{\frac{2}{3}}P_{z} & -P_{-} & i\sqrt{\frac{2}{3}}P_{+} & -\frac{1}{\sqrt{3}}P_{z} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(3.37)

$$H_{kSO}^{(z)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & ia_{-} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{\frac{2}{3}}a_{z} & -\frac{1}{\sqrt{3}}a_{-} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{i}{\sqrt{3}}a_{+} & -i\sqrt{\frac{2}{3}}a_{z} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a_{+} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{2i}{\sqrt{3}}a_{z} & -i\sqrt{\frac{2}{3}}a_{-} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\sqrt{\frac{2}{3}}a_{+} & -\frac{2}{\sqrt{3}}a_{z} \\ -ia_{-} & -\sqrt{\frac{2}{3}}a_{z} & -\frac{i}{\sqrt{3}}a_{-} & 0 & \frac{2i}{\sqrt{3}}a_{z} & 2\sqrt{\frac{2}{3}}a_{+} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{3}}a_{+} & i\sqrt{\frac{2}{3}}a_{z} & a_{-} & i2\sqrt{\frac{2}{3}}a_{+} & -\frac{2}{\sqrt{3}}a_{z} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(3.38)

onde

$$P_{+} = \frac{1}{\sqrt{2}} P(k_{x} + ik_{y}) \qquad a_{+} = \frac{1}{\sqrt{2}} a(k_{x} + ik_{y})$$

$$P_{-} = \frac{1}{\sqrt{2}} P(k_{x} - ik_{y}) \qquad a_{-} = \frac{1}{\sqrt{2}} a(k_{x} - ik_{y}) \qquad (3.39)$$

$$P_{z} = Pk_{z} \qquad a_{z} = ak_{z}$$

com P e *a* sendo, respectivamente, o parâmetro de interação entre a banda de valência e condução devido ao termo  $H_{\mathbf{k},\mathbf{p}}^{(z)}$  e o parâmetro linear de acoplamento entre as bandas de valência e condução devido a interação  $H_{kSO}^{(z)}$ , ambos dados em eV·Å.

A representação matricial do termo de perturbação de primeira ordem,  $H^{(1)(z)}_{{\bf k}.{\bf p}},$ é dada por:

$$H_{\mathbf{k},\mathbf{p}}^{(1)(z)} = \begin{pmatrix} Q & S & R & 0 & i\frac{S}{\sqrt{2}} & -i\sqrt{2}R & 0 & 0\\ S^{\dagger} & T & 0 & R & i\frac{(T-Q)}{\sqrt{2}} & i\sqrt{\frac{3}{2}}S & 0 & 0\\ R^{\dagger} & 0 & T & -S & -i\sqrt{\frac{3}{2}}S^{\dagger} & i\frac{(T-Q)}{\sqrt{2}} & 0 & 0\\ 0 & R^{\dagger} & -S^{\dagger} & Q & -i\sqrt{2}R^{\dagger} & -i\frac{S^{\dagger}}{\sqrt{2}} & 0 & 0\\ -i\frac{S}{\sqrt{2}}^{\dagger} & -i\frac{(T-Q)^{\dagger}}{\sqrt{2}} & i\sqrt{\frac{3}{2}}S & i\sqrt{2}R & \frac{Q+T}{2} & 0 & 0\\ i\sqrt{2}R^{\dagger} & -i\sqrt{\frac{3}{2}}S^{\dagger} & -i\frac{(T-Q)^{\dagger}}{\sqrt{2}} & i\frac{S}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{Q+T}{2} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & U & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & U \end{pmatrix}$$
(3.40)

onde seus elementos são dados por:

$$Q = -(\gamma_1 + \gamma_2)(k_x^2 + k_y^2) - (\gamma_1 - 2\gamma_2)k_z^2 \qquad T = (\gamma_1 - \gamma_2)(k_x^2 + k_y^2) - (\gamma_1 + 2\gamma_2)k_z^2$$

$$R = \sqrt{3}[(2i\gamma_3k_xk_y)] - \gamma_2(k_x^2 - k_y^2)] \qquad S = 2\sqrt{3}i\gamma_3k_z(k_x - ik_y)$$

$$U = A(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \qquad A = \frac{1}{m_e^*}$$
(3.41)

onde  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  e  $\gamma_3$  são os parâmetros de Luttinger e A é o inverso da massa efetiva, dados em unidades de  $\hbar^2/2m_0$ . O sobrescrito (z) em cada termo do Hamiltoniano  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  denota a estrutura ZB.

#### 3.8 Hamiltoniano matricial wurtzita

Nesta seção serão apresentadas as matrizes  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p} \ 8 \times 8$  para a estrutura WZ. As bases definidas na seção 3.6 serão usadas para calcular os elementos do Hamiltoniano matricial  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  da WZ. Os elementos do Hamiltoniano  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p} \ 8 \times 8$  completo, da estrutura WZ, são calculados a partir de (3.30). Os parâmetros de cada termo do Hamiltoniano são definidos no apêndice B.

A representação matricial da soma dos termos  $H_0^{(w)} \in H_{SO}^{(w)}$ , é dada por:

$$H_0^{(w)} + H_{SO}^{(w)} = \begin{pmatrix} \Delta_1 + \Delta_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_1 - \Delta_2 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\Delta_3 & 0 & i\sqrt{2}\Delta_4 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\Delta_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta_1 + \Delta_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2}\Delta_3 & 0 & \Delta_1 - \Delta_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}\Delta_3 & 0 & 0 & 0 & i\sqrt{2}\Delta_4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -i\sqrt{2}\Delta_4 & 0 & E_c & 0 \\ 0 & -i\sqrt{2}\Delta_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_c \end{pmatrix}$$

$$(3.42)$$

onde  $\Delta_1$  é o *splitting* de energia devido ao campo cristalino,  $E_c$  é o gap de energia,  $\Delta_2$  é o *splitting* de energia devido a interação spin-órbita para acoplamento de mesmos spins das bandas de valência,  $\Delta_3$  é o *splitting* de energia devido a interação spin-órbita para acoplamento de spins diferentes também das bandas de valência e  $\Delta_4$  é o *splitting* de energia devido a interação spin-órbita entre as bandas de valência e condução. (25) Todas essas energias são dadas em eV.

As representações matriciais dos termos,  $H_{\mathbf{k},\mathbf{p}}^{(w)}$  e  $H_{kSO}^{(w)}$ , são dadas por:

$$H_{\mathbf{k},\mathbf{p}}^{(w)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & iA_7k_- & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}}P_2k_- & 0\\ 0 & 0 & -iA_7k_+ & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}P_2k_+ & 0\\ -iA_7k_+ & iA_7k_- & 0 & 0 & 0 & 0 & P_1k_z & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -iA_7k_+ & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}P_2k_+\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & iA_7k_- & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}}P_2k_-\\ 0 & 0 & 0 & iA_7k_- & -iA_7k_+ & 0 & 0 & P_1k_z\\ -\frac{1}{\sqrt{2}}P_2k_+ & \frac{1}{\sqrt{2}}P_2k_- & P_1k_z & 0 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}P_2k_- & -\frac{1}{\sqrt{2}}P_2k_+ & P_1k_z & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(3.43)

$$H_{kSO}^{(w)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}}\alpha k_{-} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}\beta_{1}k_{-} & 0\\ 0 & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}}\alpha k_{+} & 0 & 0 & i\sqrt{2}\alpha k_{z} & \frac{1}{\sqrt{2}}\beta_{1}k_{+} & -\sqrt{2}\beta_{1}k_{z} \\ \frac{i}{\sqrt{2}}\alpha k_{+} & \frac{i}{\sqrt{2}}\alpha k_{-} & 0 & 0 & -i\sqrt{2}\alpha k_{z} & 0 & 0 & \beta_{2}k_{-} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}}\alpha k_{+} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}}\beta_{1}k_{+} \\ 0 & 0 & i\sqrt{2}\alpha k_{z} & 0 & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}}\alpha k_{-} & -\sqrt{2}\beta_{1}k_{z} & -\frac{1}{\sqrt{2}}\beta_{1}k_{-} \\ 0 & -i\sqrt{2}\alpha k_{z} & 0 & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}}\alpha k_{+} & 0 & -\beta_{2}k_{+} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\beta_{1}k_{+} & \frac{1}{\sqrt{2}}\beta_{1}k_{-} & 0 & 0 & -\sqrt{2}\beta_{1}k_{z} & -\beta_{2}k_{-} & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{2}\beta_{1}k_{z} & \beta_{2}k_{+} & -\frac{1}{\sqrt{2}}\beta_{1}k_{-} & -\frac{1}{\sqrt{2}}\beta_{1}k_{+} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(3.44)

com

$$k_{+} = k_{x} + ik_{y}$$

$$k_{-} = k_{x} - ik_{y}$$

$$(3.45)$$

No caso da WZ, as funções de base (3.35) diagonalizam os termos do campo cristalino. Aqui  $A_7$  é o parâmetro de interação entre as bandas de valência,  $P_1 \in P_2$  são parâmetros de interação entre as bandas de valência e condução devido a interação  $H_{\mathbf{k},\mathbf{p}}^{(w)}$ ,  $\alpha$  é o parâmetro linear de acoplamento entre as bandas de valência,  $\beta_1 \in \beta_2$  são parâmetros lineares de acoplamento entre bandas de valência e condução devido a interação  $H_{\mathbf{k},\mathbf{p}}^{(w)}$ , com esses parâmetros dados em eV·Å.

A representação matricial do termo de perturbação de primeira ordem,  $H^{(1)(w)}_{{\bf k}.{\bf p}},$ é dada por:

$$H_{\mathbf{k},\mathbf{p}}^{(1)(w)} = \begin{pmatrix} \lambda + \theta & -K^* & -H^* & 0 & 0 & 0 & T^* & 0 \\ -K & \lambda + \theta & H & 0 & 0 & 0 & T & 0 \\ -H & H^* & \lambda & 0 & 0 & 0 & U & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \lambda + \theta & -K & H & 0 & T \\ 0 & 0 & 0 & -K^* & \lambda + \theta & -H^* & 0 & T^* \\ 0 & 0 & 0 & H^* & -H & \lambda & 0 & U \\ T & T^* & U^* & 0 & 0 & 0 & V & 0 \\ 0 & 0 & 0 & T^* & T & U^* & 0 & V \end{pmatrix}$$
(3.46)

onde seus elementos são dados por:

$$\lambda = A_1 k_z^2 + A_2 (k_x^2 + k_y^2) \qquad \theta = A_3 k_z^2 + A_4 (k_x^2 + k_y^2) 
K = A_5 k_+^2 \qquad H = A_6 k_+ k_z 
T = i B_3 k_+ k_z \qquad U = i [B_1 k_z^2 + B_2 (k_x^2 + k_y^2)] 
V = e_1 k_z^2 + e_2 (k_x^2 + k_y^2) \qquad e_1 = \frac{1}{m_e^\perp} 
e_2 = \frac{1}{m_e^\parallel}$$
(3.47)

onde  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$ ,  $A_5$  e  $A_6$  são os parâmetros de Bir-Pikus (26,27), os parâmetros  $B_1$ ,  $B_2$  e  $B_3$  são parâmetros que resultam da mistura de interação das bandas de condução e valência com os estados da classe B e  $m_e^{\perp}$  e  $m_e^{\parallel}$  são as massas efetivas da banda de condução na direção perpendicular e paralela, respectivamente, ao eixo z da FBZ. Todos esses parâmetros são dados em unidades  $\hbar^2/2m_0$ . O sobrescrito (w) em cada termo do Hamiltoniano  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  denota a estrutura WZ.

No próximo capítulo, será apresentada a definição de *strain*, sua origem e serão calculados os Hamiltonianos de *strain* das estruturas ZB e WZ.

### **4 STRAIN**

### 4.1 Introdução

Quando um cristal é submetido a forças externas ou internas ao sistema, ele sofre uma deformação podendo ter sua forma e seu volume alterados devido aos deslocamentos dos átomos da rede cristalina. (28,29)

Essa deformação da rede cristalina é chamada de *strain* e quando o cristal é submetido a essas forças é dito que o cristal está sujeito a um estado de *stress*. Quando um sólido está em um estado de *stress*, as posições de todos os seus pontos são alteradas e neste caso os efeitos de *strain* modificam a forma como os átomos do cristal interagem entre si, influenciando em suas estruturas de bandas. (16, 26, 30-32)

Neste capítulo serão apresentados os tipos de *strain*, seus efeitos em uma rede cristalina (16) e será apresentada a formulação dos Hamiltonianos matriciais  $8 \times 8$  de *strain* para estruturas cristalinas ZB (16,33) e WZ. (26)

### 4.2 Strain em uma rede cristalina

A posição de cada átomo da rede cristalina é descrita pelo vetor  $\mathbf{r}$ , que em um sistema de coordenadas cartesianas, pode ser escrito como:

$$\mathbf{r} = r_x \hat{x} + r_y \hat{y} + r_z \hat{z} \tag{4.1}$$

onde  $\hat{x}$ ,  $\hat{y} \in \hat{z}$  são vetores unitários.

Quando uma força é aplicada a um cristal, seus átomos são deslocados, figura 4.1, e a nova posição de cada átomo na rede cristalina será dada pelo vetor de posição  $\mathbf{r}'$ , que é escrito como:

$$\mathbf{r}' = r_x \mathbf{x}' + r_y \mathbf{y}' + r_z \mathbf{z}' \tag{4.2}$$

Conhecendo as posições do átomo antes e depois da deformação da rede cristalina, o deslocamento relativo desse átomo pode ser escrito como:

$$\mathbf{u} = u_x \hat{x} + u_y \hat{y} + u_z \hat{z} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}.$$
(4.3)

A relação entre os vetores unitários do cristal não deformado e as coordenadas vetoriais do cristal deformado (16), é dada por:



Figura 4.1 – Esquema em duas dimensões de uma rede cristalina onde (a)  $\mathbf{r}$  é o vetor posição do átomo A na rede cristalina não deformada e (b)  $\mathbf{r}'$  é o vetor posição do átomo A da rede cristalina deformada.

Fonte: Adaptada de CHUANG. (16)

$$\mathbf{x}' = (1 + \varepsilon_{xx})\hat{x} + \varepsilon_{xy}\hat{y} + \varepsilon_{yz}\hat{z}$$
  

$$\mathbf{y}' = \varepsilon_{yx}\hat{x} + (1 + \varepsilon_{yy})\hat{y} + \varepsilon_{yz}\hat{z}$$
  

$$\mathbf{z}' = \varepsilon_{zx}\hat{x} + \varepsilon_{zy}\hat{y} + (1 + \varepsilon_{zz})\hat{z}$$
(4.4)

onde  $\varepsilon_{ij}$ , com i, j = x, y, z, são os elementos de um tensor tridimensional de segunda ordem com 9 componentes chamado tensor de *strain* ou tensor de deformação. A componente do tensor *strain* é definida como (28):

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}) \tag{4.5}$$

onde os elementos do tensor de segunda ordem,  $e_{ij}$ , que são definidos pela variação do deslocamento relativo  $u_i$  em relação às coordenadas espaciais do sistema cartesiano de coordenadas  $r_j$  (28), é uma quantidade adimensional:

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial r_j}.\tag{4.6}$$

Neste trabalho, os elementos  $e_{ij}$  serão consideradas constantes, resultando em um strain homogêneo.

Os significados de cada elemento  $e_{ij}$  são dados por:

-  $e_{xx}$ ,  $e_{yy}$  e  $e_{zz}$  são deformações paralelas às direções dos eixo cartesianos  $x, y \in z$ , respectivamente.

• quando  $i \neq j$ ,  $e_{ij}$  é uma rotação em torno do eixo  $l \neq i, j$  de um elemento de reta paralelo ao eixo j em direção ao eixo i.

O tensor de *strain*,  $[\varepsilon_{ij}]$ , portanto, pode ser escrito como:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{xx} & \frac{1}{2}(e_{xy} + e_{yx}) & \frac{1}{2}(e_{xz} + e_{zx}) \\ \frac{1}{2}(e_{yx} + e_{xy}) & e_{yy} & \frac{1}{2}(e_{yz} + e_{zy}) \\ \frac{1}{2}(e_{zx} + e_{xz}) & \frac{1}{2}(e_{zy} + e_{yz}) & e_{zz} \end{pmatrix}$$
(4.7)

de onde é possível concluir que  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ , ou seja, o tensor de *strain* é um tensor simétrico. Portanto, o número de componentes independentes do tensor de *strain* será reduzido de 9 para 6. Dessa forma, podemos definir as 6 componentes independentes do tensor de *strain* da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{xx} &= \varepsilon_1, & \varepsilon_{yy} &= \varepsilon_2, & \varepsilon_{zz} &= \varepsilon_3 \\
\varepsilon_{xy} &= \varepsilon_4, & \varepsilon_{xz} &= \varepsilon_5, & \varepsilon_{yz} &= \varepsilon_6
\end{aligned} \tag{4.8}$$

Assim, o tensor de *strain* pode ser reescrito como:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_4 & \varepsilon_5 \\ \varepsilon_4 & \varepsilon_2 & \varepsilon_6 \\ \varepsilon_5 & \varepsilon_6 & \varepsilon_3 \end{pmatrix}$$
(4.9)

#### 4.3 Relação entre stress e strain

Como foi dito na seção anterior, quando um cristal sofre efeitos de *strain* ele está em um estado de *stress*. O *stress* é a força por unidade de área aplicada sobre a superfície do cristal. Para que o *strain* seja uniforme, o *stress* que o produz deve ser homogêneo, ou seja, a força aplicada sobre a superfície do cristal não deve depender da posição na superfície. (28) O *stress*, assim como o tensor de *strain*, é um tensor de segunda ordem que possui 9 componentes, sendo escrito como:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$
(4.10)

O stress que atua em um plano pode ser decomposto em 3 componentes  $\sigma_{ij}$  mutuamente ortogonais. Assim, temos uma componente normal ao plano (stress direto) e duas componentes tangenciais à superfície (stress de cisalhamento), como ilustra a figura 4.2.



Figura 4.2 – Componentes do tensor de stress que representam as orientações das forças aplicadas no em cada face do cubo infinitesimal.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Da figura 4.2 observa-se que, quando i = j, o stress é direto e que quando  $i \neq j$ , o stress é de cisalhamento. Assim, cada uma das seis faces do cubo infinitesimal que representa o estado de stress em um ponto do cristal, contêm três componentes de stress, sendo uma componente direta e duas tangenciais.

A notação subscrita para as nove componentes de stress tem o seguinte significado:

- i é a direção da componente de stress.
- j é a direção da superfície normal em que a componente de stress atua.

Supondo que todas as partes do cristal estão em equilíbrio estático, além da consideração de que o stress é homogêneo, essas duas situações impõem a condição de simetria ao tensor de stress (28), ou seja, temos que  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ . Dessa forma, o número de componentes independentes o tensor de stress é reduzido de 9 para 6.

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_4 & \sigma_5 \\ \sigma_4 & \sigma_2 & \sigma_6 \\ \sigma_5 & \sigma_6 & \sigma_3 \end{pmatrix}$$
(4.11)

Podemos relacionar o *stress* com o *strain* através da lei de Hooke, desde que o *strain* seja pequeno o suficiente a ponto de que as deformações sejam reversíveis quando o *stress* for retirado. Assim, usando a lei de Hooke, podemos escrever:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k=1}^{3} \sum_{l=1}^{3} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \tag{4.12}$$

onde o tensor de quarta ordem e 81 componentes,  $C_{ijkl}$ , são as constantes elásticas que são usadas na descrição das propriedades mecânicas dos sólidos.

Devido à simetria dos tensores de *stress* e *strain*, o tensor das constantes elásticas,  $C_{ijkl}$ , também será simétrico e haverá uma redução de 81 para 36 componentes independentes. Assim, será conveniente expressar as componentes do tensor  $[C_{ijkl}]$  usando a notação de Voigt (34), que converte os quatro subíndices ijlk, que variam de 1 a 3, em dois subíndices ab, que varia de 1 a 6:

$$11 \to 1, \quad 22 \to 2, \quad 33 \to 3, \quad 23, 32 \to 4, \quad 31, 13 \to 5, \quad 12, 21 \to 6$$
 (4.13)

Nessas condições, é possível reescrever a equação (4.12) na sua forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}$$
(4.14)

Usando as simetrias das estruturas cristalinas ZB e WZ o número de componentes independentes do tensor  $[C_{ijkl}]$  diminui.

Para o ZB, que possui simetria cúbica, o número de componentes independentes diminui de 36 para 3. Esse procedimento é feito usando teoria de grupos e é demonstrado na referência (23), seção 18.6. Dessa forma, para o ZB, a equação matricial (4.14) pode ser reescrita como:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}$$
(4.15)

Para a WZ, que possui simetria hexagonal, o número de componentes independentes diminui de 36 para 5. (11) A WZ é menos simétrica que o ZB, por esse motivo, ela possui um número maior de constantes elásticas. Portanto, podemos reescrever a equação matricial (4.14) para a WZ da seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}$$
(4.16)

### 4.4 Tipos de strain e seus efeitos nas estruturas de bandas

Até aqui discutimos apenas a definição de *strain* e suas causas. Nesta seção, iremos discutir os tipos de *strain* e seus efeitos sobre as estruturas de bandas. O *strain* pode ser decomposto em *strain* hidrostático e *strain* de cisalhamento. (20) O *strain* hidrostático provoca apenas o deslocamento rígido das bandas de energia, ou seja, não quebra a simetria do cristal, resultando apenas em uma alteração na energia de gap em cristais com simetria cúbica. (35) O *strain* que será estudado neste trabalho será o *strain* de cisalhamento que está relacionado com a mudança de comprimentos nos três eixos coordenados . Esse *strain* de cisalhamento quebra a simetria do cristal, levando a quebra de degenerescência das estruturas de bandas. Nesta seção serão apresentadas as três possíveis formas de ocorrências de *strain* ao longo dos eixos coordenados.

Vamos reescrever a equação matricial (4.12) em uma forma geral que pode ser adaptada tanto para o ZB quanto para a WZ:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}$$
(4.17)

A forma geral (4.17) será usada para descrever os tipos de *strain* de cisalhamento que serão listados nesta seção.

a) Quando uma heteroestrutura com parâmetros de rede diferentes é crescida, ocorre o descasamento desses parâmetros que tentam se igualar (*strain*). Como exemplo, podemos citar uma heteroestrutura que consiste em acomodar uma fina camada de um material de parâmetro de rede a sobre uma substrato espesso de parâmetro de rede  $a_0$ .

A constante de rede da camada epitaxial tende a se ajustar ao parâmetro de rede do substrato dando origem a uma força de tensionamento (*stress*), causando uma deformação (*strain*). Assim, o *stress* aplicado na camada epitaxial é biaxial, onde  $\sigma_1 = \sigma_2$ e  $\sigma_3 = \sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$ . Partindo de (4.17), as equações que descrevem o *strain* por descasamento de parâmetros de rede são:

$$\sigma_{1} = C_{11}\varepsilon_{1} + C_{12}\varepsilon_{2} + C_{12}\varepsilon_{3}$$

$$\sigma_{2} = C_{21}\varepsilon_{1} + C_{22}\varepsilon_{2} + C_{23}\varepsilon_{3}$$

$$0 = C_{31}\varepsilon_{1} + C_{32}\varepsilon_{2} + C_{33}\varepsilon_{3}$$

$$(4.18)$$

onde  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = (a_0 - a)/a = \varepsilon_{\parallel}, \ \varepsilon_3 = -(C_{31} + C_{32})\varepsilon_1/C_{33} = \varepsilon_{\perp}$  e  $\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = 0$ . Como resposta ao *strain* biaxial, a camada epitaxial sofre um relaxamento ao longo da direção paralela ao eixo cartesiano z. Fazendo as substituições na primeira equação, resulta:

$$\sigma_1 = \frac{[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - C_{12}(C_{31} + C_{32})]\varepsilon_1}{C_{33}}$$
(4.19)

**b**) Um cristal submetido a um *stress* biaxial externo no plano xy, com  $\sigma_1 = \sigma_2$ e  $\sigma_3 = \sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$ . As equações que descrevem o *strain* nesse caso são as mesmas do item **a**), sendo a única diferença a origem do *stress*, que aqui é externo ao sistema. c) Um cristal submetido a um *stress* externo uniaxial ao longo da direção paralela ao eixo cartesiano z, com  $\sigma_1 = \sigma_2 = 0$  e  $\sigma_3 \neq 0$ . Assim, as equações que descrevem o *strain* nesse caso, usando a forma matricial (4.17), são:

$$0 = C_{11}\varepsilon_1 + C_{12}\varepsilon_2 + C_{12}\varepsilon_3$$
  

$$0 = C_{21}\varepsilon_1 + C_{22}\varepsilon_2 + C_{23}\varepsilon_3$$
  

$$\sigma_3 = C_{31}\varepsilon_1 + C_{32}\varepsilon_2 + C_{33}\varepsilon_3$$
  
(4.20)

Considerando  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$  e usando a primeira equação de (4.18), temos  $\varepsilon_1 = -C_{12}\varepsilon_3/(C_{11} + C_{12}) = \varepsilon_{\perp}$  e  $\varepsilon_3 = (a_0 - a)/a = \varepsilon_{\parallel}$ , onde nesse caso  $a_0$  é o parâmetro de rede do cristal deformado e a é o parâmetro de rede do cristal não deformado e  $\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = 0$ . A resposta ao strain uniaxial será um relaxamento ao longo do plano xy. Fazendo as substituições na última equação de (4.20), o resultado será:

$$\sigma_3 = \frac{\left[-C_{12}(C_{31} + C_{32}) + C_{33}(C_{11} + C_{12})\right]\varepsilon_3}{(C_{11} + C_{12})} \tag{4.21}$$

O efeito de *strain* sobre as estruturas de bandas depende do valor de:

$$\frac{\delta a}{a} = \frac{a_0 - a}{a}.\tag{4.22}$$

Para  $\delta a/a < 0,1$ %, a estrutura de bandas não sofre nenhuma influência do *strain*, para 0,1%  $\leq \delta a/a \leq 2$ %, o *strain* começa afetar as estruturas de bandas e para  $\delta a/a > 2$ % a estrutura de bandas sofre fortes alterações devido ao *strain*. (36)

Para investigar qual a influência do strain nas estruturas de bandas, precisamos calcular o Hamiltoniano  $8 \times 8$  de strain. Portanto, a próxima seção será dedicada a desenvolver o método para o cálculo e apresentar os Hamiltonianos de strain do ZB e da WZ.

### 4.5 Hamiltoniano de strain

Para investigar qual a influência do *strain* nas estruturas de bandas, precisamos calcular o Hamiltoniano  $8 \times 8$  de *strain*. Portanto, esta seção será dedicada a desenvolver o método para o cálculo e apresentar os Hamiltonianos de *strain* do ZB e da WZ.

Quando um cristal sofre efeitos de strain, temos de (4.2) e (4.4) que as coordenadas de um átomo são dadas pela seguinte transformação:

$$r_i' = r_i + \sum_{j=1}^3 \varepsilon_{ij} r_i \tag{4.23}$$

onde i, j = 1, 2, 3 = x, y, z, respectivamente.

A posição de um átomo no cristal deformado, na forma vetorial, é dada por:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \varepsilon \cdot \mathbf{r} = (1 + \varepsilon) \cdot \mathbf{r} \tag{4.24}$$

As componentes do operador momento podem ser escritas como:

$$p_i' = p_i - \sum_{j=1}^3 \varepsilon_{ij} p_j \tag{4.25}$$

onde  $p_j = -i\hbar \frac{\partial}{\partial j}$ . Ou similarmente (16)

$$\mathbf{p}' = \mathbf{p} \cdot (1 - \varepsilon) \tag{4.26}$$

Elevando ao quadrado os dois lados de (4.26), temos:

$${p'}_i^2 = \left(p_i - \sum_{j=1}^3 \varepsilon_{ij} p_j\right)^2 \tag{4.27}$$

$${p'}_{i}^{2} = p_{i}^{2} - 2p_{i} \sum_{j=1}^{3} \varepsilon_{ij} p_{j} + \left(\sum_{j=1}^{3} \varepsilon_{ij} p_{j}\right)^{2}$$
(4.28)

Supondo que o strain seja fraco a ponto de apenas criar uma pequena deformação, podemos desprezar o último termo de (4.28). Assim, podemos reescrever (4.28) como:

$${p'}_{i}^{2} = p_{i}^{2} - 2p_{i} \sum_{j=1}^{3} \varepsilon_{ij} p_{j}$$
(4.29)

onde

$$p'_{1}^{2} = p_{1}^{2} - 2p_{1} \sum_{j=1}^{3} \varepsilon_{1j} p_{j}$$

$$p'_{2}^{2} = p_{2}^{2} - 2p_{2} \sum_{j=1}^{3} \varepsilon_{2j} p_{j}$$

$$p'_{3}^{2} = p_{3}^{2} - 2p_{3} \sum_{j=1}^{3} \varepsilon_{3j} p_{j}$$
(4.30)

que resulta (16):

$$p'^{2} = p'_{1}^{2} + p'_{2}^{2} + p'_{3}^{2} = p^{2} - 2\sum_{i,j=1}^{3} p_{i}\varepsilon_{ij}p_{j}$$
(4.31)

O *strain* altera a periodicidade da rede cristalina e, como consequência, altera também o potencial periódico. Para um cristal sob efeito de *strain*, o potencial periódico pode ser dado por:

$$V(\mathbf{r}') = V[(1+\varepsilon) \cdot \mathbf{r})] \tag{4.32}$$

Expandindo (4.32) em torno de  $\varepsilon \to 0$ , até a primeira ordem, temos:

$$V[(1+\varepsilon)\cdot\mathbf{r})] \approx V[(1+0)\cdot\mathbf{r}] + \varepsilon \frac{\partial V[(1+\varepsilon)\cdot\mathbf{r})]}{\partial\varepsilon}\bigg|_{\varepsilon\to 0}$$
(4.33)

onde

$$\varepsilon \frac{\partial V[(1+\varepsilon) \cdot \mathbf{r})]}{\partial \varepsilon} \bigg|_{\varepsilon \to 0} = \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} V_{ij}$$
(4.34)

com  $V_{ij} = \frac{\partial V}{\partial \varepsilon_{ij}}\Big|_{\varepsilon \to 0}$ .(16) Reescrevendo (4.33), o potencial periódico sob efeito de *strain* será dado por:

$$V(\mathbf{r}') = V[(1+\varepsilon) \cdot \mathbf{r})] \approx V(\mathbf{r}) + \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} V_{ij}$$
(4.35)

Como as interações de *strain* provenientes da interação spin-órbita são pequenas (33), podemos desprezá-las. Dessa forma, o Hamiltoniano  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  de um átomo em um cristal sob efeito de *strain* pode ser escrito como:

$$H' = \frac{{p'}^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}') + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p'} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$$
(4.36)

Substituindo (4.26), (4.31) e (4.35), em (4.36) podemos escrever:

$$H' = \frac{p^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} - \frac{\hbar}{m_0} \sum_{i,j} k_j \varepsilon_{ij} p_i + \sum_{i,j} \left( V_{ij} - \frac{p_i p_j}{m_0} \right) \varepsilon_{ij}$$
(4.37)

Simplificando a notação, podemos reescrever (4.37) como:

$$H' = H + H_{\varepsilon k} + H_{\varepsilon} \tag{4.38}$$

onde o significado de cada termo é dado por:

- H = <sup>p<sup>2</sup></sup>/<sub>2m<sub>0</sub></sub> + V(**r**) + <sup>ħ<sup>2</sup>k<sup>2</sup></sup>/<sub>2m<sub>0</sub></sub> + <sup>ħ</sup>/<sub>m<sub>0</sub></sub>**k** ⋅ **p**, é o Hamiloniano **k** ⋅ **p**.
  H = <sup>−</sup>/<sub>n</sub> ∑ k ∈ m, é o Hamiltoniano do strain dovido so term.
- $H_{\varepsilon k} = -\frac{\hbar}{m_0} \sum_{i,j} k_j \epsilon_{ij} p_i$ , é o Hamiltoniano de *strain* devido ao termo  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ .
- $H_{\varepsilon} = \sum_{i,j} \left( V_{ij} \frac{p_i p_j}{m_0} \right) \varepsilon_{ij} = \sum_{i,j} \hat{D}^{ij} \varepsilon_{ij}$ , é o Hamiltoniano linear de strain.

onde  $\hat{D}^{ij}$  é o operador potencial de deformação. (37)

O strain é tratado como uma perturbação e os elementos dos Hamiltonianos de strain do ZB e da WZ são calculados usando as respectivas funções de base. Porém, é possível obter os Hamiltonianos de strain do ZB e WZ evitando o procedimento trabalhoso de calcular cada termo desses Hamiltonianos.

Vamos reescrever o segundo termo e o quinto termo de (3.31) nas formas:

$$H_{\mathbf{k},\mathbf{p},\alpha\beta} = \frac{\hbar}{m_0} \langle u_\alpha | \mathbf{k},\mathbf{p} | u_\beta \rangle = \frac{\hbar}{m_0} \sum_i k_i p^i_{\alpha\beta}$$
(4.39)

$$H_{\mathbf{k},\mathbf{p},\alpha\beta}^{(1)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \delta_{\alpha\beta} + \frac{\hbar^2}{m_0^2} \sum_{\gamma}^{B} \frac{\langle u_{\alpha} | \mathbf{k},\mathbf{p} | u_{\gamma} \rangle \langle u_{\gamma} | \mathbf{k},\mathbf{p} | u_{\beta} \rangle}{E_0 - E_{\gamma}} = \sum_{i,j} D_{\alpha\beta}^{ij} k_i k_j$$
(4.40)

onde

$$D_{\alpha\beta}^{ij} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[ \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma}^{B} \frac{p_{\alpha\gamma}^i p_{\gamma\beta}^j}{m_0 (E_0 - E_\gamma)} \right]$$
(4.41)

dá os parâmetros dos termos quadráticos em  ${\bf k}$  no Hamiltoniano  ${\bf k}\cdot {\bf p}$ 

Os termos do Hamiltoniano de strain são calculados da seguinte forma:

$$H^{\alpha\beta}_{\varepsilon k} = -\frac{\hbar}{m_0} \sum_{i,j} k_j \varepsilon_{ij} p^i_{\alpha\beta}$$
(4.42)

$$H_{\varepsilon}^{\alpha\beta} = \sum_{i,j} \hat{D}_{\alpha\beta}^{ij} \varepsilon_{ij} \tag{4.43}$$

onde

$$\hat{D}^{ij}_{\alpha\beta} = \left( V_{ij} - \frac{p_i p_j}{m_0} \right)_{\alpha\beta} \tag{4.44}$$

é o operador potencial de deformação (37–39), com  $\alpha$  e  $\beta$  sendo estados da classe A.

Comparando (4.39) com (4.42) e (4.40) com (4.43) surgem as respectivas relações de equivalência, que podem ser encontradas na referência (33) e no Apêndice C da referência (16), respectivamente:

$$k_i \to -\sum_j k_j \varepsilon_{ij}.\tag{4.45}$$

$$k_i k_j \to \varepsilon_{ij}.$$
 (4.46)

Dessa forma, para os elementos do Hamiltoniano matricial  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  lineares em  $\mathbf{k}$ , basta fazer a substituição (4.45) para obter o Hamiltoniano de *strain*. Os parâmetros dos elementos lineares em  $\mathbf{k}$  do Hamiltoniano  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  não necessitam ser substituídos para obter o Hamiltoniano de *strain*, pois o operador que age nas bases, tanto em (4.39) quanto em (4.42), é o operador  $p_i$ . Para os elementos de matriz quadráticos em  $\mathbf{k}$  do Hamiltoniano matricial  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ , é necessário fazer a substituição (4.46), além de substituir os parâmetros desses elementos pelos potenciais de deformação (16), pois o operador que age nas bases é o operador potencial de deformação.

De posse das relações de equivalência (4.45) e (4.46) e fazendo as substituições necessárias, estamos em condições de escrever os Hamiltonianos matriciais de *strain* para o ZB e para a WZ.

Os elementos do Hamiltoniano de strain  $H_{\varepsilon k}^{(z)}$  do ZB, são obtidos fazendo as seguintes substituições:

$$P_{+} \rightarrow -\frac{1}{\sqrt{2}} P \sum_{j} (\varepsilon_{xj} + i\varepsilon_{yj}) k_{j} = P_{\varepsilon}^{+}$$

$$P_{-} \rightarrow -\frac{1}{\sqrt{2}} P \sum_{j} (\varepsilon_{xj} - i\varepsilon_{yj}) k_{j} = P_{\varepsilon}^{-}$$

$$P_{z} \rightarrow -P \sum_{j} \varepsilon_{zj} k_{j} = P_{\varepsilon}^{z}$$

$$(4.47)$$

onde P é parâmetro de interação entre as bandas de valência e de condução devido ao strain.

Assim, o Hamiltoniano matricial de strain  $H_{\varepsilon k}^{(z)}$  do ZB, é escrito como:

$$H_{\varepsilon k}^{(z)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -iP_{\varepsilon}^{-} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}}P_{\varepsilon}^{z} & -\frac{1}{\sqrt{3}}P_{\varepsilon}^{-} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{i}{\sqrt{3}}P_{\varepsilon}^{+} & -i\sqrt{\frac{2}{3}}P_{\varepsilon}^{z} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -P_{\varepsilon}^{+} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{i}{\sqrt{3}}P_{\varepsilon}^{z} & -i\sqrt{\frac{2}{3}}P_{\varepsilon}^{-} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}}P_{\varepsilon}^{+} & -\frac{1}{\sqrt{3}}P_{\varepsilon}^{z} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}}P_{\varepsilon}^{+} & -\frac{1}{\sqrt{3}}P_{\varepsilon}^{z} \\ 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}}P_{\varepsilon}^{+} & i\sqrt{\frac{2}{3}}P_{\varepsilon}^{z} & -P_{\varepsilon}^{-} & i\sqrt{\frac{2}{3}}P_{\varepsilon}^{-} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}}P_{\varepsilon}^{+} & i\sqrt{\frac{2}{3}}P_{\varepsilon}^{z} & -P_{\varepsilon}^{-} & i\sqrt{\frac{2}{3}}P_{\varepsilon}^{+} & -\frac{1}{\sqrt{3}}P_{\varepsilon}^{z} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(4.48)

O Hamiltoniano de  $strain~H_{\varepsilon}^{(z)}$  do ZB, é dado por:

$$H_{\varepsilon}^{(z)} = \begin{pmatrix} Q_{\varepsilon} & S_{\varepsilon} & R_{\varepsilon} & 0 & i\frac{S_{\varepsilon}}{\sqrt{2}} & -i\sqrt{2}R_{\varepsilon} & 0 & 0\\ S_{\varepsilon}^{\dagger} & T_{\varepsilon} & 0 & R_{\varepsilon} & i\frac{(T_{\varepsilon}-Q_{\varepsilon})}{\sqrt{2}} & i\sqrt{\frac{3}{2}}S_{\varepsilon} & 0 & 0\\ R_{\varepsilon}^{\dagger} & 0 & T_{\varepsilon} & -S_{\varepsilon} & i\sqrt{\frac{3}{2}}S_{\varepsilon}^{\dagger} & i\frac{(T_{\varepsilon}-Q_{\varepsilon})}{\sqrt{2}} & 0 & 0\\ 0 & R_{\varepsilon}^{\dagger} & -S_{\varepsilon}^{\dagger} & Q_{\varepsilon} & -i\sqrt{2}R_{\varepsilon}^{\dagger} & -i\frac{S_{\varepsilon}^{\dagger}}{\sqrt{2}} & 0 & 0\\ -i\frac{S_{\varepsilon}}{\sqrt{2}}^{\dagger} & -i\frac{(T_{\varepsilon}-Q_{\varepsilon})^{\dagger}}{\sqrt{2}} & i\sqrt{\frac{3}{2}}S_{\varepsilon} & i\sqrt{2}R_{\varepsilon} & \frac{Q_{\varepsilon}+T_{\varepsilon}}{2} & 0 & 0\\ i\sqrt{2}R_{\varepsilon}^{\dagger} & -i\sqrt{\frac{3}{2}}S_{\varepsilon}^{\dagger} & -i\frac{(T_{\varepsilon}-Q_{\varepsilon})^{\dagger}}{\sqrt{2}} & i\frac{S_{\varepsilon}}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{Q_{\varepsilon}+T_{\varepsilon}}{2} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & U_{\varepsilon} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & U_{\varepsilon} \end{pmatrix}$$
(4.49)

com seus elementos dados por:

$$Q_{\varepsilon} = -a_{v}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) - \frac{b}{2}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} - 2\varepsilon_{zz})$$

$$T_{\varepsilon} = -a_{v}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) + \frac{b}{2}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} - 2\varepsilon_{zz})$$

$$S_{\varepsilon} = d(\varepsilon_{yz} + i\varepsilon_{xz})$$

$$R_{\varepsilon} = -\frac{\sqrt{3b}}{2}(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) + id\varepsilon_{xy}$$

$$U_{\varepsilon} = a_{c}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})$$

$$(4.50)$$

onde  $a_v,\,b,\,d$ e $a_c$ são os potenciais de deformação do ZB, dados em eV.

Os elementos do Hamiltoniano de strain  $H_{\varepsilon k}^{(w)}$  da WZ, são obtidos fazendo as seguintes substituições:

$$iA_{7}k_{+} \rightarrow iA_{7}\sum_{j}(\varepsilon_{xj} + i\varepsilon_{yj})k_{j} = A_{\varepsilon}^{+}$$

$$iA_{7}k_{-} \rightarrow iA_{7}\sum_{j}(\varepsilon_{xj} - i\varepsilon_{yj})k_{j} = A_{\varepsilon}^{-}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}P_{2}k_{+} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}P_{2}\sum_{j}(\varepsilon_{xj} + i\varepsilon_{yj})k_{j} = P_{\varepsilon}^{+}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}P_{2}k_{-} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}P_{2}\sum_{j}(\varepsilon_{xj} - i\varepsilon_{yj})k_{j} = P_{\varepsilon}^{-}$$

$$P_{1}k_{z} \rightarrow P_{1}\sum_{j}\varepsilon_{zj}k_{j} = P_{\varepsilon}$$

$$(4.51)$$

Portanto, o Hamiltoniano de  $strain~H_{\varepsilon k}^{(w)}$ da WZ, é dado por:

$$H_{\varepsilon k}^{(w)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & A_{\varepsilon}^{-} & 0 & 0 & 0 & -P_{\varepsilon}^{-} & 0 \\ 0 & 0 & -A_{\varepsilon}^{+} & 0 & 0 & 0 & P_{\varepsilon}^{+} & 0 \\ -A_{\varepsilon}^{+} & A_{\varepsilon}^{-} & 0 & 0 & 0 & 0 & P_{\varepsilon} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -A_{\varepsilon}^{+} & 0 & P_{\varepsilon}^{+} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{\varepsilon}^{-} & 0 & -P_{\varepsilon}^{-} \\ 0 & 0 & 0 & A_{\varepsilon}^{-} & -A_{\varepsilon}^{+} & 0 & 0 & P_{\varepsilon} \\ -P_{\varepsilon}^{+} & P_{\varepsilon}^{-} & P_{\varepsilon} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & P_{\varepsilon}^{-} & -P_{\varepsilon}^{+} & P_{\varepsilon} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(4.52)

onde  $A_7$  é o parâmetro de interação entre as bandas de valência,  $P_1$  e  $P_2$  são os parâmetros de interação entre as bandas de valência e de condução devido ao *strain*.

O Hamiltoniano de  $strain~H_{\varepsilon}^{(w)}$  da WZ, é dado por:

$$H_{\varepsilon}^{(w)} = \begin{pmatrix} \lambda_{\varepsilon} + \theta_{\varepsilon} & -K_{\varepsilon}^{*} & -H_{\varepsilon}^{*} & 0 & 0 & 0 & T_{\varepsilon}^{*} & 0 \\ -K_{\varepsilon} & \lambda_{\varepsilon} + \theta_{\varepsilon} & H_{\varepsilon} & 0 & 0 & 0 & T_{\varepsilon} & 0 \\ -H_{\varepsilon} & H_{\varepsilon}^{*} & \lambda_{\varepsilon} & 0 & 0 & 0 & U_{\varepsilon} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \lambda_{\varepsilon} + \theta_{\varepsilon} & -K_{\varepsilon} & H_{\varepsilon} & 0 & T_{\varepsilon} \\ 0 & 0 & 0 & -K_{\varepsilon}^{*} & \lambda_{\varepsilon} + \theta_{\varepsilon} & -H_{\varepsilon}^{*} & 0 & T_{\varepsilon}^{*} \\ 0 & 0 & 0 & H_{\varepsilon}^{*} & -H_{\varepsilon} & \lambda_{\varepsilon} & 0 & U_{\varepsilon} \\ T_{\varepsilon} & T_{\varepsilon}^{*} & U_{\varepsilon}^{*} & 0 & 0 & 0 & V_{\varepsilon} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & T_{\varepsilon}^{*} & T_{\varepsilon} & U_{\varepsilon}^{*} & 0 & V_{\varepsilon} \end{pmatrix}$$
(4.53)

onde seus elementos são dados por:

$$\lambda_{\varepsilon} = D_{1}\varepsilon_{zz} + D_{2}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})$$
  

$$\theta_{\varepsilon} = D_{3}\varepsilon_{zz} + D_{4}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})$$
  

$$K_{\varepsilon} = D_{5}(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy} + 2i\varepsilon_{xy})$$
  

$$H_{\varepsilon} = D_{6}(\varepsilon_{xz} + i\varepsilon_{yz})$$
  

$$V_{\varepsilon} = A_{c1}\varepsilon_{zz} + A_{c2}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})$$
  

$$U_{\varepsilon} = i[A_{c_{3}}\varepsilon_{zz} + A_{c_{4}}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})]$$
  

$$T_{\varepsilon} = iA_{c_{5}}(\varepsilon_{xz} + i\varepsilon_{yz})$$
  
(4.54)

onde  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ ,  $D_4$ ,  $D_5$ ,  $D_6$ ,  $A_{c1}$ ,  $A_{c2}$ ,  $A_{c3} \in A_{c4}$  são os potenciais de deformação da WZ, dados em eV.

O Hamiltoniano total de strain, tanto da estrutura ZB quanto da estrutura WZ, será dado como a soma dos termos  $H_{\varepsilon k}$  e  $H_{\varepsilon}$ :

$$H_{\varepsilon total} = H_{\varepsilon} + H_{\varepsilon k} \tag{4.55}$$

Toda discussão realizada até aqui envolvendo os Hamiltonianos  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  e de *strain*, foi realizada considerando as direções [001] para o ZB e a direção [0001] para a WZ. Porém, os Hamiltonianos apresentados podem ser calculados para outras direções de crescimento. O procedimento matemático para essa transformação é apresentado no capítulo 5.

# 5 ROTAÇÃO DOS HAMILTONIANOS k · p E DE STRAIN

Toda discussão feita nos capítulos (3) e (4) tiveram como referência as direções de crescimento [001] para o ZB e [0001] para a WZ. No entanto, os Hamiltonianos apresentados nesses dois capítulos, podem ser calculados para outras direções de crescimento das estrutura ZB e WZ.

Este capítulo será dedicado a apresentar as matrizes de transformação e o processo de por meio do qual os Hamiltonianos expressos em um sistema de coordenadas (x, y, z), serão transformados em Hamiltonianos expressos em um sistema de coordenadas (x', y', z').

### 5.1 Matrizes de rotação

É necessário definir as matrizes de rotação que serão utilizadas para rotacionar o hamiltoniano  $\mathbf{k.p}$  8 × 8 da WZ. (37,40–42) Dessa forma, para uma orientação arbitrária, vamos começar definindo a matriz de rotação:

$$U = \begin{pmatrix} \cos\theta\cos\phi & \cos\theta\sin\phi & \sin\theta \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ \sin\theta\cos\phi & \sin\theta\sin\phi & \cos\theta \end{pmatrix}$$
(5.1)

onde  $\theta \in \phi$  são os ângulos de Euler.

As quantidades físicas no sistema de coordenadas (x, y, z) podem ser relacionadas com as quantidades físicas no sistema (x', y', z') através das seguintes relações (40):

$$k_{i}' = \sum_{\alpha} U_{i\alpha} k_{\alpha}$$

$$\varepsilon_{ij}' = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} U_{i\alpha} U_{j\beta} \varepsilon_{\alpha\beta}$$

$$C_{ijkl}' = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \sum_{\delta} U_{i\alpha} U_{j\beta} U_{k\gamma} U_{l\delta} C_{\alpha\beta\gamma\delta}$$
(5.2)

A transformação inversa é dada por:

$$k_{\alpha} = \sum_{\alpha} U_{i\alpha} k'_{i}$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \sum_{i} \sum_{j} U_{i\alpha} U_{j\beta} \varepsilon'_{ij}$$

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{i} \sum_{j} \sum_{k} \sum_{l} U_{i\alpha} U_{j\beta} U_{k\gamma} U_{l\delta} C'_{ijkl}$$
(5.3)

onde  $i, j, k, l, \alpha, \beta, \gamma, \delta = x, y, z$ .

A rotação dos dois spins será obtida através da seguinte matriz:

$$M_s = \begin{pmatrix} e^{-i\phi/2}\cos\frac{\theta}{2} & e^{i\phi/2}\sin\frac{\theta}{2} \\ -e^{-i\phi/2}\sin\frac{\theta}{2} & e^{i\phi/2}\cos\frac{\theta}{2} \end{pmatrix}$$
(5.4)

Os spins rotacionados são relacionados aos spins não rotacionados através da relação:

$$\begin{pmatrix} \uparrow' \\ \downarrow' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\phi/2}\cos\frac{\theta}{2} & e^{i\phi/2}\sin\frac{\theta}{2} \\ -e^{-i\phi/2}\sin\frac{\theta}{2} & e^{i\phi/2}\cos\frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \uparrow \\ \downarrow \end{pmatrix}$$
(5.5)

Os estados da banda de condução são do tipo s, cuja simetria é esférica. Isso implica que a rotação para a função de base da banda de condução  $|S\rangle$  se limita apenas a rotação do spin. Assim, podemos definir a matriz de rotação para a base  $|X\rangle$ ,  $|Y\rangle$ ,  $|Z\rangle$ ,  $|S\rangle$  como:

$$V = \begin{pmatrix} \cos\theta\cos\phi & \cos\theta\sin\phi & \sin\theta & 0\\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 & 0\\ \sin\theta\cos\phi & \sin\theta\sin\phi & \cos\theta & 0\\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(5.6)

Quando combinadas as matrizes  $V \in M_s$  é possível determinar a matriz que relaciona  $(X \uparrow, Y \uparrow, Z \uparrow, S \uparrow, X \downarrow, Y \downarrow, Z \downarrow, S \downarrow)^T$  com  $(X' \uparrow', Y' \uparrow', Z' \uparrow', S' \uparrow', X' \downarrow', Y' \downarrow', Z' \downarrow', S' \downarrow')^T$ , onde o sobrescrito T significa transposto. A combinação das matrizes  $U \in M_s$  é obtida através do produto de *Kronecker*, que é dado por:

$$M_c = M_s \otimes V. \tag{5.7}$$

Fazendo as seguintes abreviações:

$$\cos \theta = c\theta, \qquad \cos \phi = c\phi$$
  

$$\sin \theta = s\theta, \qquad \sin \phi = s\phi$$
(5.8)

podemos escrever  $M_c$ :

A matriz  $M_c$  leva à seguinte relação entre as bases rotacionadas e não rotacionadas:

$$\begin{pmatrix}
X' \uparrow' \\
Y' \uparrow' \\
Z' \uparrow' \\
S' \uparrow' \\
X' \downarrow' \\
Y' \downarrow' \\
Z' \downarrow' \\
S' \downarrow'
\end{pmatrix} = M_c \begin{pmatrix}
X \uparrow \\
Y \uparrow \\
Z \uparrow \\
S \uparrow \\
X \downarrow \\
Y \downarrow \\
Z \downarrow \\
S \downarrow
\end{pmatrix}$$
(5.10)

Dessa forma, as funções de base do ZB e da WZ, para uma direção de crescimento arbitrária, são dadas, respectivamente, por:

$$\begin{aligned} |b_1'\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |(X'+iY')\uparrow'\rangle & |b_2'\rangle &= \frac{i}{\sqrt{6}} |(X'+iY')\downarrow'-2Z'\uparrow'\rangle \\ |b_3'\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} |(X'-iY')\uparrow'+2Z'\downarrow'\rangle & |b_4'\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}} |(X'-iY')\downarrow'\rangle \\ |b_5'\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} |(X'+iY')\downarrow'+Z'\uparrow'\rangle & |b_6'\rangle &= \frac{i}{\sqrt{3}} |-(X'-iY')\uparrow'+Z'\downarrow'\rangle \\ |b_7'\rangle &= |S'\uparrow'\rangle & |b_8'\rangle &= |S'\downarrow'\rangle \end{aligned}$$
(5.11)

$$|c_{1}'\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}|(X'+iY')\uparrow'\rangle \qquad |c_{2}'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|(X'-iY')\uparrow'\rangle \\ |c_{3}'\rangle = |Z'\uparrow'\rangle \qquad |c_{4}'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|(X'-iY')\downarrow'\rangle \\ |c_{5}'\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}|(X'+iY')\downarrow'\rangle \qquad |c_{6}'\rangle = |Z'\downarrow'\rangle \\ |c_{7}'\rangle = i|S'\uparrow'\rangle \qquad |c_{8}\rangle = i|S'\downarrow'\rangle$$
(5.12)

Portanto, usando (3.31) e as bases (5.11) e (5.12), podemos calcular os Hamiltonianos matriciais do ZB e da WZ para uma direção de crescimento arbitrária.

O Hamiltoniano de *strain* em uma direção arbitrária pode ser calculado usando o mesmo procedimento descrito na seção 4.5, usando as seguintes relações de equivalência:

$$k'_i \to -\sum_j k'_j \varepsilon'_{ij}.$$
 (5.13)

$$k_i'k_j' \to \varepsilon_{ij}'.$$
 (5.14)

Nos capítulos anteriores até o presente capítulo, abordamos estruturas cristalinas na sua forma *bulk*. A partir do próximo capítulo passaremos a tratar de heteroestruturas, suas características e efeitos inerentes a esses semicondutores compostos por materiais diferentes.

# **6 HETEROESTRUTURAS**

### 6.1 Introdução

Uma heteroestrutura é composta por diferentes camadas de materiais semicondutores. As dimensões dessas camadas são da ordem do comprimento de onda do elétron do semicondutor, resultando em uma estrutura quântica. A heteroestrutura mais simples possível é aquela formada por dois materiais semicondutores diferentes, que neste trabalho serão denominados como  $A \in B$ . Portanto, a estrutura quântica mais simples formada por uma heteroestrutura, será um poço quântico finito onde o elétron na região B é confinado por duas camadas do material A.

Na interface AB há uma diferença de energia de gap dos dois materiais. Essa diferença de gap dá origem ao potencial de confinamento, o que não ocorre nos semicondutores *bulk* individuais. Como a periodicidade desses potenciais de confinamento difere dos potenciais do semicondutor *bulk*, será necessário usar um formalismo mais adequado que o teorema de *Bloch* para tratar a periodicidade da heteroestrutura. Nesse contexto, o formalismo da função envelope será usado para abordar o problema da periodicidade de heteroestruturas.

Este capítulo, será voltado ao desenvolvimento de todo formalismo da aproximação da função envelope e sua expansão em ondas planas, além da forma do potencial periódico da heteroestrutura. Também será abordado o efeito de campos piezoelétricos em poços quânticos.

# 6.2 Funções envelope

Vamos considerar dois semicondutores  $A \in B$  que constituem uma heteroestrutura onde os materiais  $A \in B$  se alternam em camadas. A direção de crescimento será tomada como paralela ao eixo z. Cada um desses materiais possui a sua própria constante de rede e função de onda. Dentro de cada camada da heteroestrutura a função de onda é expandida nas partes periódicas das funções de *Bloch*:

$$\psi_A(\mathbf{r}) = \sum_n f_n^{(A)} u_{n,\mathbf{k}}^{(A)}(\mathbf{r})$$
(6.1)

$$\psi_B(\mathbf{r}) = \sum_n f_n^{(B)} u_{n,\mathbf{k}}^{(B)}(\mathbf{r})$$
(6.2)

onde  $f_n^{(A,B)}$  são as funções envelope (43–46),  $u_{n,\mathbf{k}}^{(A,B)}$  são as funções de *Bloch* e n é o índice das bandas de energia. As funções envelope variam lentamente em relação as funções de *Bloch*. Este fato e também a ortogonalidade da nova base são demonstrados em. (11) Agora, vamos considerar que a interface desses dois materiais se encontra em z = 0e que seus parâmetros de rede sejam semelhantes para que os efeitos de strain possam ser negligenciados. Assumindo um crescimento bidimensional perfeito, na interface da heterojunção surge um potencial de contato, descrito matematicamente pelo potencial degrau esquematizado na figura 6.1. Consideramos também que cada camada da heteroestrutura é formada por um cristal *bulk* perfeito. Neste trabalho, diferente do que foi feito



Figura 6.1 – Semicondutores A e B que constituem a heteroestrutura ao longo da direção de crescimento z. Na interface entre os dois materiais, em z = 0, surge um potencial V(z) gerado de forma abrupta pela heteroestrutura. Fonte: Adaptada de FARIA JUNIOR. (11)

nas referências (43–46), onde as funções de *Bloch* são consideradas idênticas em cada lado da interface, seguirei a consideração feita nas referências (11,47), onde as funções de *Bloch* são tomadas como sendo diferentes em casa lado da interface. A suposição de que as funções de *Bloch* são idênticas em cada lado da interface, implica em elementos da matriz  $\mathbf{k}$ . $\mathbf{p}$  e de *strain* iguais nas camadas A e B, portanto, como consequência de se considerar funções de *Bloch* diferentes em cada camada, temos diferentes termos dos Hamiltonianos matriciais  $\mathbf{k}$ . $\mathbf{p}$  e de *strain* ao longo da direção de crescimento z devido as diferentes características que os materiais de cada camada possam vir a ter. No entanto, a condição de continuidade das funções de *Bloch* de cada camada deve ser obedecida na interface z = 0, e também deve ser aplicada às funções envelope:

$$f_n^{(A)}(x,y,0) = f_n^{(B)}(x,y,0)$$
(6.3)

onde as funções envelope podem ser escritas, no espaço direto, como:

$$f_n^{(A)} = e^{i\mathbf{k}_\perp \cdot \mathbf{r}_\perp} g_n^{(A)}(z) \tag{6.4}$$

$$f_n^{(B)} = e^{i\mathbf{k}_\perp \cdot \mathbf{r}_\perp} g_n^{(B)}(z) \tag{6.5}$$

onde  $\mathbf{k}_{\perp} = \mathbf{k}_x + \mathbf{k}_y$  e  $\mathbf{r}_{\perp} = \mathbf{r}_x + \mathbf{r}_y$  são, respectivamente, vetores bidimensionais de onda e posição e  $g_n^{(A,B)}(z)$  é uma função que varia lentamente. Portanto, as funções de onda  $\psi(\mathbf{r})$  expressas em (6.1) e (6.2) são escritas como uma soma de produtos de funções que variam com a periodicidade do cristal,  $u_{n,\mathbf{k}}$ , por funções que variam lentamente na escala cristalina em relação às funções de *Bloch*, dadas pelas funções envelope  $f_n(\mathbf{r})$ .

# 6.3 Hamiltoniano matricial na aproximação da função envelope

Nesta seção, usaremos as funções envelope para determinar o Hamiltoniano matricial no espaço direto.

O Hamiltoniano da heteroestrutura pode ser escrito como

$$H = \frac{p^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} + V(z)$$
(6.6)

onde o primeiro termo é o termo de energia cinética, o segundo termo é o potencial periódico, o terceiro termo é a interação spin-órbita e o quarto termo é o potencial dependente da direção de crescimento da heteroestrutura. Usando a notação de Dirac para escrever as equações (6.1) e (6.2), temos:

$$|\psi\rangle = \sum_{n} |F_n(\mathbf{R})u_{n,\mathbf{k}}\rangle = \sum_{n} |F_n(\mathbf{R}), n\rangle.$$
 (6.7)

Aplicando o Hamiltoniano (6.6) na base (6.7), temos:

$$H|\psi\rangle = \sum_{n} H|F_{n}(\mathbf{R})u_{n,\mathbf{k}}\rangle$$
(6.8)

$$H|\psi\rangle = \sum_{n} \left[\frac{p^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} + V(z)\right] |F_n(\mathbf{R})u_{n,\mathbf{k}}\rangle.$$
(6.9)

multiplicando por  $\langle F_m(\mathbf{R}), m |$ , pela esquerda, a equação (6.9), resulta:

$$\langle F_m(\mathbf{R}), m | \sum_n H | F_n(\mathbf{R}), n \rangle = \sum_n \langle F_m(\mathbf{R}), m | \frac{p^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} + V(z) | F_n(\mathbf{R}), n \rangle$$
(6.10)

A equação (6.10) pode ser simplificada usando a relação  $H_0|n\rangle = E_n|n\rangle$ , onde  $H_0$ =  $\frac{p^2}{2m_0} + V(\mathbf{R})$ :

$$\langle F_m(\mathbf{R}), m | \sum_n H | F_n(\mathbf{R}), n \rangle = \langle F_m(\mathbf{R}) | \sum_n \left\{ \left[ E_n(z) + \frac{p^2}{2m_0} + V(z) \right] \delta_{m,n} + \mathbf{p}^{m,n}(z) \cdot \mathbf{p} + H_{SO}^{m,n}(z) \right\} | F_n(\mathbf{R}) \rangle$$

$$(6.11)$$

 $\operatorname{com}$ 

$$\mathbf{p}^{m,n}(z) = \langle m | \frac{\mathbf{p}}{m_0} | n \rangle \tag{6.12}$$

$$H_{SO}^{m,n}(z) = \langle m | \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} | n \rangle$$
(6.13)

sendo que a dependência em relação à coordenada z é uma consequência das funções de *Bloch* serem diferentes em cada camada da heteroestrutura. O desenvolvimento detalhado do Hamiltoniano matricial pode ser conferido no apêndice C.

Assim como acontece nos cristais *bulk*, podemos aplicar o método de Löwdin, considerando as mesmas bandas agrupadas nos estados  $A \in B$  definidas na seção 3.4. Dessa forma, as contribuições dos estados que pertencem a classe B para a estrutura de bandas da heteroestrutura são obtidas expandindo o termo  $\mathbf{p}^{m,n}(z) \cdot \mathbf{p}$  até a primeira ordem em Löwdin (43).

De (6.11), temos que:

$$\sum_{n} \left\{ \left[ E_n(z) + \frac{p^2}{2m_0} + V(z) \right] \delta_{m,n} + \mathbf{p}^{m,n}(z) \cdot \mathbf{p} + H_{SO}^{m,n}(z) \right\} |F_n(\mathbf{R})\rangle = (E) \sum_{n} |F_n(\mathbf{R})\rangle$$
(6.14)

aplicando a teoria de perturbação de Löwdin, temos:

$$\sum_{\alpha}^{A} \left\{ \left[ E_{\alpha}(z) + \frac{p^{2}}{2m_{0}} + V(z) \right] \delta_{\alpha,\alpha'} + \mathbf{p}^{\alpha,\alpha'}(z) \cdot \mathbf{p} + H_{SO}^{\alpha,\alpha'}(z) + \sum_{\beta}^{B} \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}^{\alpha',\beta} \mathbf{p}^{\beta,\alpha} \cdot \mathbf{p}}{E_{\alpha} - E_{\beta}} \right\} |F_{\alpha}(\mathbf{R})\rangle = E\sum_{\alpha}^{A} |F_{\alpha}(\mathbf{R})\rangle$$

$$E\sum_{\alpha}^{A} |F_{\alpha}(\mathbf{R})\rangle$$

$$(6.15)$$

onde  $\alpha$  são os estados que pertencem à classe A e  $\beta$  são os estados que pertencem à classe B. O termo de (6.15) que é multiplicado por  $\delta_{\alpha,\alpha'}$ , representa o potencial de heteroestrutura.

# 6.4 Potencial de heteroestrutura

Em heteroestruturas as diferenças entre as bandas de condução mais baixas,  $\Delta E_c$ , e entre as bandas de valência mais altas,  $\Delta E_v$ , na interface entre dois materiais distintos que compõem a heteroestrutura, são chamadas de descontinuidade das bandas de energia ou band-offsets. (17) Os band-offsets serão representados pelo potencial de heteroestrutura,  $V_{HET}$ , que gera um perfil de potencial quadrado cujo valor vai depender dos materiais que formam a heterojunção. Os band-offsets na interface de uma heteroestrutura são categorizados em três tipos, como demonstra a figura 6.2.

No band-offset do tipo I, a banda de condução do segundo semicondutor possui energia menor que a do primeiro semicondutor, enquanto a banda de valência do segundo


Figura 6.2 – Band-offsets na interface de uma heteroestrutura categorizados em tipo I, tipo II e tipo III. As bandas de valência e condução do primeiro semicondutor são representadas em azul, enquanto as bandas do segundo semicondutor são representadas em verde.

Fonte: Adaptada de FARIA JUNIOR. (11)

semicondutor possui energia maior que a do segundo. Assim, o gap do segundo semicondutor está totalmente contido no gap do primeiro semicondutor. Para o band-offset do tipo II, a banda de condução e a banda de valência do primeiro semicondutor possuem maiores energias que as correspondentes bandas do segundo semicondutor. Nesse caso, os gaps dos dois semicondutores se sobrepõem parcialmente, e dessa forma, o gap do segundo semicondutor não sofre da restrição de ser menor que o gap do primeiro. Já no band offset do tipo III há uma forte interação entre a banda de condução do segundo semicondutor e a banda de valência do primeiro semicondutor, que fica evidenciado pela intersecção entre essas duas bandas.

Como o potencial  $V_{HET}$  não promove transições entre estados, sua representação matricial 8 × 8 usando como funções de base as funções envelope, possui forma diagonal no espaço direto, onde seus elementos são dados por  $\langle \psi_{i'j'} | V_{HET} | \psi_{ij} \rangle$ , sendo  $| \psi_{ij} \rangle$  a função envelope na notação de Dirac. Logo, a representação matricial 8 × 8 de  $V_{HET}$ , será:

$$V_{HET} = \begin{pmatrix} \Delta E_v(z) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta E_v(z) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta E_v(z) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta E_v(z) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta E_v(z) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta E_v(z) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta E_c(z) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta E_c(z) \end{pmatrix}$$
(6.16)

onde  $\Delta E_v(z)$  e  $\Delta E_c(z)$  são os band-offsets, respectivamente, das bandas de valência e condução. Para a representação matricial de  $V_{HET}$  no espaço recíproco, basta usar a

expansão de Fourier em  $\Delta E_v(z)$  e  $\Delta E_c(z)$ :

$$\Delta E_v(z) = \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} \Delta E_{v,\mathbf{K}}$$
(6.17)

$$\Delta E_c(z) = \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} \Delta E_{c,\mathbf{K}}$$
(6.18)

# 6.5 Expansão em ondas planas

Nesta seção, vamos levar a discussão do espaço direto para o espaço recíproco, através da expansão em ondas planas das funções envelope. A equação (6.15) pode ser tratada usando o formalismo da expansão em ondas planas, também conhecida como expansão de Fourier. Para um sistema confinado em uma dimensão na direção z, as funções envelope podem ser escritas no espaço recíproco, usando a expansão em ondas planas. O desenvolvimento completo da expansão das funções envelope em ondas planas pode ser conferido no apêndice D. Para um parâmetro dependente de z, P(z), essa expansão é dada por:

$$P(z) = \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} P_{\mathbf{K}}$$
(6.19)

Dessa forma, expandindo as funções envelope em ondas planas, temos:

$$f_{\alpha}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k})$$
(6.20)

onde  ${\bf K}$  é o vetor de onda da rede recíproca.

Como o sistema em questão é composto por mais de um material será necessário introduzir o conceito de super-célula unitária. A super-célula unitária representa a periodicidade da heteroestrutura da mesma forma que a célula unitária representa a periodicidade de um cristal *bulk*. Portanto, as funções envelope serão periódicas na supercélula unitária assim como as funções de *Bloch* são periódicas na célula unitária, o que implica em condições de contorno periódicas na heteroestrutura.

A equação (6.15) pode ser reescrita expandindo todos os termos que variam na direção z em ondas planas:

$$\begin{split} \sum_{\alpha}^{A} \left\{ \left[ \frac{p^{2}}{2m} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}',\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{K}'+\mathbf{K})\cdot\mathbf{z}} \varepsilon_{\alpha,\mathbf{K}'}(z) g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right. \\ \left. + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}',\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{K}'+\mathbf{K})\cdot\mathbf{z}} H_{SO,\mathbf{K}'}^{\alpha,\alpha'}(z) g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{K}'} e^{i\mathbf{K}'\cdot\mathbf{z}} \mathbf{p}_{\mathbf{K}'}^{\alpha,\alpha'}(z) \cdot \mathbf{p} \left[ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right] \right. \\ \left. + \mathbf{p} \cdot \sum_{\beta}^{B} \sum_{\mathbf{K}',\mathbf{K}} \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{K}'}^{\alpha',\beta} \mathbf{p}_{\mathbf{K}'}^{\beta,\alpha}}{E_{\alpha} - E_{\beta}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} \cdot \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right\} \\ \left. = \varepsilon e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\alpha}^{A} \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right\}$$

$$(6.21)$$

Aplicando os operadores  $\mathbf{p} \in p^2$  em (6.21), temos:

$$\sum_{\alpha}^{A} \left\{ \left[ \frac{\hbar^{2}}{2m} \sum_{\mathbf{K}} [k_{x}^{2} + k_{y}^{2} + (k_{z} + K)^{2}] e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{K}',\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{K}'+\mathbf{K})\cdot\mathbf{z}} \varepsilon_{\alpha,\mathbf{K}'} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right. \\ \left. + \sum_{\mathbf{K}',\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{K}'+\mathbf{K})\cdot\mathbf{z}} V_{\mathbf{K}'}(z) g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right] \delta_{\alpha,\alpha'} + \sum_{\mathbf{K}',\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{K}'+\mathbf{K})\cdot\mathbf{z}} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{z}) \cdot \mathbf{p}_{\mathbf{K}'}^{\alpha,\alpha'} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \\ \left. - \varepsilon \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{K}',\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{K}'+\mathbf{K})\cdot\mathbf{z}} H_{SO,\mathbf{K}'}^{\alpha,\alpha'}(z) g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right. \\ \left. + \sum_{\beta}^{B} \sum_{K',K} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{z}' + \mathbf{K}_{z}) \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{z}) \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{K}'}^{\alpha',\beta} \mathbf{p}_{\mathbf{K}'}^{\beta,\alpha}}{E_{\alpha} - E_{\beta}} e^{i(\mathbf{K}'+\mathbf{K})\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right\} = 0$$

$$(6.22)$$

Agora, vamos definir um novo vetor da rede recíproca:

$$G = K' + K$$

$$K' = G - K$$
(6.23)

Substituindo (6.23) em (6.22), em seguida substituindo K por G e G por K nas somatórias  $\sum_{\mathbf{G},\mathbf{K}}$  e por último substituindo G por K' em (6.22), resulta:

$$\sum_{\alpha}^{A} \left\{ \left[ \frac{\hbar^{2}}{2m} [k_{x}^{2} + k_{y}^{2} + (k_{z} + K)^{2}] g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{K}'} \varepsilon_{\alpha,\mathbf{K}\cdot\mathbf{K}'} g_{\alpha,\mathbf{K}'}(\mathbf{k}) \right. \\ \left. + \sum_{\mathbf{K}'} V_{\mathbf{K}\cdot\mathbf{K}'}(z) g_{\alpha,\mathbf{K}'}(\mathbf{k}) \right] \delta_{\alpha,\alpha'} + \sum_{\mathbf{K}'} (\mathbf{k} + \mathbf{K}'_{z}) \cdot \mathbf{p}_{\mathbf{K}\cdot\mathbf{K}'}^{\alpha,\alpha'} g_{\alpha,\mathbf{K}'}(\mathbf{k}) \\ \left. - \varepsilon g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{K}'} H_{SO,\mathbf{K}\cdot\mathbf{K}'}^{\alpha,\alpha'}(z) g_{\alpha,\mathbf{K}'}(\mathbf{k}) \right. \\ \left. + \sum_{\beta}^{B} \sum_{\mathbf{K}'} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{z}) \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{K}'_{z}) \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{K}\cdot\mathbf{K}'}^{\alpha',\beta} \mathbf{p}_{\mathbf{K}\cdot\mathbf{K}'}^{\beta,\alpha}}{E_{\alpha} - E_{\beta}} g_{\alpha,\mathbf{K}'}(\mathbf{k}) \right\} = 0$$

$$(6.24)$$

Assim, a equação (6.24) é a expansão em ondas planas da equação (6.15) e expressa a forma matricial do conjunto de equações acopladas para as funções envelope. Dessa forma, os elementos do Hamiltoniano matricial  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p} \ 8 \times 8$  para funções envelope, no espaço recíproco, são obtidos fazendo a substituição  $k_z \rightarrow k_z + K$  nos termos do Hamiltoniano  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  dependentes de  $\mathbf{k}$  das seções 3.7 e 3.8, e expandindo em ondas planas os termos dependentes de z da representação matricial.

A representação no espaço recíproco dos elementos do Hamiltoniano matricial de *strain*, que possuem dependência em  $\mathbf{k}$ , segue o mesmo procedimento do Hamiltoniano  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ , enquanto que para os elementos do Hamiltoniano matricial de *strain* que não possuem dependência em  $\mathbf{k}$ , sua representação no espaço recíproco é obtida apenas expandindo os elementos dependentes de z em ondas planas.

Nas próximas seções, iremos discutir o efeitos dos *strain* sobre materiais heteroestruturados.

### 6.6 O efeito piezoelétrico

Nesta seção e nas próximas, iremos discutir os efeitos do *strain* sobre materiais heteroestruturados. Alguns cristais, quando submetidos a um *stress*, acumulam uma carga elétrica em suas superfícies que geram um momento elétrico. Esse efeito é chamado de efeito piezoelétrico (28, 29) e é consequência da polarização de de cargas no volume do cristal, devido ao seu tensionamento. O cristal sob *stress* tem suas cargas separadas devido a alterações em sua geometria, causadas pelo tensionamento. A figura 6.3 ilustra o efeito piezoelétrico para o GaN na fase WZ.



Figura 6.3 – Diagrama que ilustra a separação de cargas do nitreto de gálio (GaN), na fase WZ, crescido na direção [0001]. A figura à esquerda representa a rede cristalina não submetida a stress e a figura à direita representa a rede cristalina submetida a um stress.

Fonte: Adaptada de HARRISON; VALAVANIS. (29)

A polarização piezoelétrica induzida pelas cargas positivas e negativas, para um cristal

sob a ação de um *stress* arbitrário, pode ser escrito como:

$$P_i = \sum_{k=1}^6 d_{ik} \sigma_k \tag{6.25}$$

onde i = 1, 2, 3, k = 1,2,...,6 e  $d_{ik}$  são os elementos do módulo piezoelétrico, que é a polarização por unidade de stress aplicado no cristal, e  $\sigma_i$  são os elementos do tensor de stress. Ainda em relação aos elementos do módulo piezoelétrico,  $d_{ik}$ , o subscrito i indica a direção da polarização gerada pelo stress aplicado ao cristal, enquanto o subscrito k indica a direção do stress aplicado. Como a polarização piezoelétrica é um vetor ele é definido por três componentes. O módulo piezoelétrico forma uma matriz  $3 \times 6$ , enquanto que o tensor stress possui seis elementos independentes. Dessa forma, a equação (6.25) será reescrita como:

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix}.$$
(6.26)

onde os subscritos dos componentes do vetor polarização piezoelétrica representam as coordenadas cartesianas, 1 = x, 2 = y e 3 = z.

As propriedades piezoelétricas são descritas em cristais usando a abordagem de constantes piezoelétricas, definidas como (29):

$$e_{kl} = \sum_{j=1}^{6} d_{kj} C_{jl}.$$
 (6.27)

Multiplicando os dois lados de (6.27) pela componente do tensor de strain,  $\varepsilon_l$ , onde l = 1, 2,...,6, resulta:

$$e_{kl}\varepsilon_l = \sum_{j=1}^6 d_{kj}C_{jl}\varepsilon_l.$$
(6.28)

Somando em l os dois lados de (6.5), temos:

$$\sum_{l=1}^{6} e_{kl} \varepsilon_l = \sum_{l=1}^{6} \sum_{j=1}^{6} d_{kj} C_{jl} \varepsilon_l.$$
(6.29)

onde:

$$\sigma_j = \sum_{l=1}^6 C_{jl} \varepsilon_l. \tag{6.30}$$

Assim, a equação (6.25) pode ser reescrita em termos das constantes piezoelétricas,  $e_{ik}$ :

$$P_i = \sum_{k=1}^{6} e_{ik} \varepsilon_k \tag{6.31}$$

Essa abordagem é usada com mais frequência para descrever propriedades piezoelétricas. A constante piezoelétrica,  $e_{ik}$ , possui a mesma unidade de medida do momento dipolar elétrico, onde o subscrito *i* dá a direção da polarização e o subscrito *k* dá a direção do *strain* sofrido pelo cristal.

Assim como acontece com a matriz do módulo piezoelétrico, d, a constante piezoelétrica é representada por uma matriz  $3 \times 6$ , e, enquanto o tensor de *strain* possui seis elemento independentes. Portanto, como no caso da equação (6.25), podemos reescrever a equação (6.31) como:

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} & e_{14} & e_{15} & e_{16} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} & e_{24} & e_{25} & e_{26} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} & e_{34} & e_{35} & e_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}.$$
(6.32)

O número de elementos independentes das matrizes d e e, matrizes dos módulos e constantes piezoelétricos, respectivamente, podem ser reduzidos usando a simetria dos cristais ZB e WZ. (28) Para fase ZB, que possui simetria cúbica, o número de componentes independentes do módulo piezoelétrico e da constante piezoelétrica serão reduzidos de 18 para 1. Portanto, as matrizes d e e tornam-se:

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}d_{14} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}d_{14} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}d_{14} \end{pmatrix}$$
(6.33)

$$e = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} \end{pmatrix}$$
(6.34)

Substituindo (6.33) em (6.26) e (6.4) em (6.32), temos:

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}d_{14} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix}.$$
 (6.35)

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}.$$
 (6.36)

A fase cristalina WZ possui simetria hexagonal e o número de termos independentes do módulo piezoelétrico, d, e das constantes piezoelétricas, e, serão reduzidos de 18 para 3. Dessa forma, as matrizes para fase WZ serão escritas como:

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}d_{15} & 0\\ 0 & 0 & \frac{1}{2}d_{15} & 0 & 0\\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(6.37)

$$e = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(6.38)

Fazendo a substituição de (6.37) em (6.26) e (6.38) em (6.32), temos:

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix}.$$
 (6.39)

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}.$$
 (6.40)

### 6.7 Campos piezoelétricos induzidos em poços quânticos

Considere uma heteroestrutura semicondutora composta por regiões de materiais distintos. Os materiais que compõem a heterorestrutura possuem diferentes propriedades de *strain* e piezoelétricas o que resulta em polarizações diferentes. Dessa forma, surge uma carga induzida nas interfaces dos materiais, devido a um gradiente de polarização piezoelétrico, com densidade de carga dada por:

$$\rho_p = -\nabla \mathbf{P}.\tag{6.41}$$

esta carga acumulada nas interfaces induz um campo elétrico.

Vamos considerar o caso geral de uma heteroestrutura multicamadas, ilustrada na figura 6.4. As condições de contorno nas interfaces são aplicadas usando o vetor de deslocamento  $\mathbf{D}_i = \epsilon_i \mathbf{E}_i + \mathbf{P}_i$ , resultando em:

$$\mathbf{D}_i = \mathbf{D}_{i+1} \tag{6.42}$$

Apenas a componente do vetor piezoelétrico ao longo da direção z, direção de crescimento da heteroestrutura, será considerada, pois, apenas essa componente exerce influência sobre as propriedades eletrônicas da heteroestrutura. Considerando uma heteroestrutura composta por n camadas, teremos o seguinte sistema de n - 1 equações lineares:



Figura 6.4 – Heteroestrutura multicamada onde cada camada possui polarização  $P_n$ , constante dielétrica  $\varepsilon_n$  e espessura  $l_n$ , com n = 1, 2, 3, ...Fonte: Adaptada de HARRISON; VALAVANIS. (29)

$$\epsilon_{1}E_{1} + P_{1} = \epsilon_{2}E_{2} + P_{2}$$

$$\epsilon_{2}E_{2} + P_{2} = \epsilon_{3}E_{3} + P_{3}$$

$$\vdots$$

$$\epsilon_{i-1}E_{i-1} + P_{i-1} = \epsilon_{i}E_{i} + P_{i}$$
(6.43)

ondei = 2, 3, ..., n.

Agora, vamos multiplicar os dois lados de (6.43) por  $l/\epsilon$ , onde a espessura l e a constante dielétrica  $\epsilon$  são sempre referentes à camada representada pelo lado direito de cada equação desse sistema de equações:

$$(\epsilon_{1}E_{1} + P_{1})\frac{l_{2}}{\epsilon_{2}} = (\epsilon_{2}E_{2} + P_{2})\frac{l_{2}}{\epsilon_{2}}$$

$$(\epsilon_{2}E_{2} + P_{2})\frac{l_{3}}{\epsilon_{3}} = (\epsilon_{3}E_{3} + P_{3})\frac{l_{3}}{\epsilon_{3}}$$

$$\vdots$$

$$(\epsilon_{i-1}E_{i-1} + P_{i-1})\frac{l_{i}}{\epsilon_{i}} = (\epsilon_{i}E_{i} + P_{i})\frac{l_{i}}{\epsilon_{i}}$$
(6.44)

Somando todas as equações dos dois lados de (6.44), resulta em:

$$\sum_{i} {}_{i-1}E_{i-1}\frac{l_i}{\epsilon_i} + \sum_{i} P_{i-1}\frac{l_i}{\epsilon_i} = \sum_{i} \epsilon_i E_i \frac{l_i}{\epsilon_i} + \sum_{i} P_i \frac{l_i}{\varepsilon_i}$$
(6.45)

Rearranjando os termos de (6.45), temos:

$$\sum_{i} \epsilon_{i-1} E_{i-1} \frac{l_i}{\epsilon_i} - \sum_{i} \epsilon_i E_i \frac{l_i}{\epsilon_i} = \sum_{i} P_i \frac{l_i}{\epsilon_i} - \sum_{i} P_{i-1} \frac{l_i}{\epsilon_i}$$
(6.46)

A ddp geral na heteroestrutura deve ser nula. (29) Dessa forma, ddp na heteroestrutura será escrita como:

$$\sum_{n} E_n l_n = 0 \tag{6.47}$$

Aplicando (6.47) em (6.46), obtemos:

$$\sum_{i} \epsilon_{i-1} E_{i-1} \frac{l_i}{\epsilon_i} = \sum_{i} P_i \frac{l_i}{\epsilon_i} - \sum_{i} P_{i-1} \frac{l_i}{\epsilon_i}$$
(6.48)

Agora, fazendo i = k e i - 1 = j e substituindo em (6.48), resulta:

$$\sum_{k} \epsilon_j E_j \frac{l_k}{\epsilon_k} = \sum_{k} (P_k - P_j) \frac{l_k}{\epsilon_k}$$
(6.49)

Retirando  $\varepsilon_j E_j$  da somatória do lado esquerdo de (6.49) e em seguida isolando  $E_j$ , temos como resultado final o campo elétrico em uma camada qualquer da heteroestrutura, gerado pelas diferentes polarizações ao longo da direção de crescimento:

$$E_j = \frac{\sum_k (P_k - P_j) \frac{l_k}{\epsilon_k}}{\epsilon_j \sum_k \frac{l_k}{\epsilon_k}}$$
(6.50)

onde  $P_k$  representa a polarização da k-ésima camada,  $\varepsilon_k \in l_k$  são a constante dielétrica e a espessura, respectivamente, da k-ésima camada e  $P_j$  representa a polarização da camada na qual o campo elétrico é calculado.

De acordo com (6.50), há campo elétrico atuando na camada j até mesmo quando a polarização piezoelétrica  $P_j$  for nula, consequência da carga induzida nas interfaces com camadas piezoelétricas adjacentes. Portanto, o efeito da polarização piezoelétrica se manifesta como um campo elétrico nas camadas da heteroestrutura.

# 6.8 Efeito dos campos piezoelétricos em poços quânticos

Para entender como o campo elétrico gerado pela polarização piezoelétrica altera a estrutura de bandas da heteroestrutura, será considerado um poço quântico simples, assumindo constantes dielétricas uniformes e barreiras idênticas. A magnitude dos campos piezoelétricos no poço quântico simples será calculada usando a equação (6.50). Assim temos:

$$E_j = \frac{\sum_k (P_k - P_j) l_k}{\epsilon \sum_k l_k}$$
(6.51)

$$E_b = \frac{(P_b - P_p)l_b}{\epsilon(l_p + l_b)} \tag{6.52}$$

$$E_p = \frac{(P_p - P_b)l_p}{\epsilon(l_p + l_b)} \tag{6.53}$$

onde  $P_b$ ,  $P_p$ ,  $l_b$ ,  $l_p$ ,  $E_b$  e  $E_p$  são os valores numéricos das polarizações piezoelétricas, as larguras e os campos elétricos das barreira e do poço, respectivamente.

Da fórmula (6.47), vemos que:

$$E_p l_p + E_b l_b = 0 \tag{6.54}$$

ou seja, é possível concluir que os campos elétricos no poço e na barreira tem sinais opostos. Analisando (6.54), é possível observar que quanto maior a largura da camada da heteroestrutura, menor será a intensidade do seu campo elétrico e vice-versa.

Portanto, o campo elétrico gerado pela polarização piezoelétrico altera o perfil do poço quântico, onde o potencial passa a variar linearmente tanto na barreira quanto no poço, figura 6.5. Logo, o perfil do poço quântico pode ser escrito como (29):

$$V(z) = \begin{cases} qE_b z + V_b, \ z < 0\\ qE_p z, \ 0 < z < l_p\\ qE_b z + qE_p l_p + V_b, \ z > l_p \end{cases}$$
(6.55)

onde q é a carga do elétron e  $V_b$  é a altura da barreira.



Figura 6.5 – Perfil do poço quântico submetido a um campo elétrico gerado pela polarização piezoelétrica.

Fonte: Adaptada de HARRISON; VALAVANIS. (29)

Essa alteração do perfil do poço quântico, devido ao campo piezoelétrico, tem forte influência nas energias de transições entre sub-bandas . Além disso, o campo piezoelétrica modifica as propriedades das funções de onda, podendo aumentar ou diminuir a interação entre o estado fundamental e outros estados excitados. Isso pode ser refletido no elemento de matriz de dipolo  $z_{ba} = \langle \Psi_b | z | \Psi_a \rangle$ , e consequentemente, nas propriedades ópticas intersubbandas de poços quânticos. (29)

Nos próximos capítulos vamos estudar os nanofios politípicos que é um caso particular de heteroestruturas.

# 7 NANOFIOS POLITÍPICOS

### 7.1 Introdução

Os nanofios são nanoestruturas semicondutoras, onde seus raios variam de algumas dezenas a algumas centenas de nanômetros, que apresentam propriedades intrínsecas a sua baixa dimensionalidade. Devido a alta qualidade das técnicas de crescimento dessas estruturas, relatadas na literatura (7,48–50), tornou-se possível sua produção em larga escala. Suas aplicações vão desde dispositivos eletrônicos como LED's (2) até biossensores. (3)

Em condições de crescimento controladas (7,8), é possível produzir nanofios obtendo estruturas ZB ou WZ puras (7), assim como também é possível produzir esses semicondutores onde as fases ZB e WZ coexistem (9), partindo de compostos III-V. Essa coexistência de duas ou mais fases cristalinas é denominada politipismo. Nanofios politípicos podem ser considerados como heteroestruturas, dessa forma, toda teoria apresentada no capítulo anterior se aplica a esses semicondutores.

Neste capítulo, será discutido as características de nanofios que apresentam politipismo WZ/ZB, através de um modelo teórico onde o Hamiltoniano matricial da fase cristalina ZB será calculado usando as funções de base da WZ, através do procedimento descrito em. (40)

# 7.2 Politipismo WZ/ZB

O politipismo das fases ZB e WZ em nanofios de compostos III-V está diretamente relacionado a parâmetros como o diâmetro, figura-7.1, e a temperatura de crescimento dessas nanoestruturas, figura-7.2. (7)

A ocorrência do politipismo em nanofios, acarreta diferentes propriedades ópticas e eletrônicas para as fases ZB e WZ. Como exemplo, podemos citar o campo cristalino gerado pela simetria hexagonal da estrutura WZ, e que não existe na estrutura ZB (11), que possui simetria cúbica. Assim como acontece em semicondutores heteroestruturados, a alternância das fases ZB e WZ em nanofios politípicos ao longo da direção de crescimento produz poços quânticos, ou seja, regiões de confinamento.

Os nanofios crescem camada por camada e uma mudança pequena na sequência de empilhamento ao longo da direção de crescimento, leva a mudanças entre as fases cristalinas WZ e ZB. Em nanofios politípicos a direção de crescimento para a fase WZ é a direção [0001], enquanto que para a fase ZB a direção de crescimento é a direção [111], ambas paralelas ao eixo cartesiano z. Tanto a fase WZ quanto a fase ZB são descritas por



Figura 7.1 – Influência do diâmetro do nanofio de InAs na formação de politipismo WZ/ZB. Com o aumento do diâmetro do nanofio, a estrutura cristalina WZ pura (a) muda progressivamente para uma mistura WZ/ZB(c) até finalmente obter um nanofio ZB puro (d).

Fonte: CAROFF et al. (7)



Figura 7.2 – Influência da temperatura na formação do nanofio com politipismo WZ/ZB. A figura mostra a sequência de temperaturas na formação das fazes cristalinas WZ e ZB durante o crescimento do nanofio.
Fonte: CAROFF et al. (7) meio de sequências de empilhamento de bicamadas de átomos, sendo três bicamadas para o ZB (7,9) e duas bicamadas para a WZ (7), formando estruturas hexagonais.

Para caracterizar a estrutura de um nanofio que apresenta politipismo WZ/ZB, primeiro é preciso definir as sequências de empilhamento das bicamadas para as estruturas ZB e WZ normais. Essa discussão é embasada na referência. (7) A sequência normal para a fase ZB, na direção de crescimento [111] é *ABCABC*, enquanto que para a WZ, na direção de crescimento [0001] é *ABABAB*, onde cada letra representa uma bicamada formada por dois tipos de átomos, como mostra a figura-7.3. Ao longo dessas direções de crescimento, as duas estruturas são descritas por sequências de empilhamento hexagonais, onde a estrutura cristalina ZB possui uma bicamada a mais que a estrutura WZ.



Figura 7.3 – Sequência normal de empilhamento de bicamadas das estruturas (a) ZB[111] e (b) WZ[0001]. Fonte: FARIA JUNIOR (11)

Devido a grande semelhança entre essas estruturas, uma falha de empilhamento de uma estrutura resulta em um segmento da outra. Uma falha de empilhamento de uma única bicamada na fase WZ, resultando na sequência  $AB\underline{AB}|\underline{CBCB}$ , onde a falha de empilhamento é representada pela | posicionada entre B e C. Essa falha de empilhamento da origem a um único segmento ZB (ABC). A falha de empilhamento na fase ZB de apenas uma bicamada, cria um plano gêmeo, que é definido como um plano refletor de dois segmentos ZB rotacionados de 60° um em relação ao outro. Dessa forma, podemos escrever a sequência de empilhamento como  $ABC\underline{A}CBA$ , sendo A o plano refletor. Portanto, um único plano gêmeo é insuficiente para produzir o politipismo WZ/ZB em um nanofio ZB. Assim, para produzir um nanofio que apresenta politipismo WZ/ZB a partir de um nanofio ZB, são necessários dois planos gêmeos sequenciais que vão produzir o padrão  $AB\underline{CA|C|A}$  originando o menor segmento WZ possível formado por 4 bicamadas CACA.

### 7.3 Hamiltoniano da fase ZB em um nanofio com politipismo WZ/ZB

Para um cristal na fase WZ na forma *bulk*, como mencionado na seção anterior, a direção de crescimento [0001] é paralela ao eixo cartesiano z. Quando alinhamos um cristal ZB na forma *bulk* a esta direção de crescimento, ela não coincide com nenhum eixo cartesiano [001], [010] ou [100]. Em nanofios politípicos a direção de crescimento mais comum da fase ZB é a direção [111], que também é paralela ao eixo de crescimento da WZ. Portanto, em nanofios que apresentam politipismo WZ/ZB é conveniente rotacionar o Hamiltoniano do ZB da direção [001] para a direção [111], de maneira que sua direção de crescimento seja a mesma da fase WZ.



Figura 7.4 – (a) Célula unitária convencional do ZB nas direções [001] e [111]. A direção de crescimento [111] passa pela diagonal principal do cubo que representa a célula convencional do ZB. (b) Célula unitária convencional da WZ na direção de crescimento [0001].

Fonte: FARIA JUNIOR; SIPAHI. (10)

Como a fase ZB deve ser descrita na mesma direção de crescimento que a fase WZ, um possível procedimento a ser seguido é recalcular os elementos do Hamiltoniano matricial  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p} \ 8 \times 8$  do ZB usando as funções de base da WZ, rotacionadas na direção [111]. Porém, para obter o Hamiltoniano do ZB[111], não iremos recalcular cada um dos seus elementos, dada a complexidade dessa tarefa. Para esse fim, vamos utilizar o método descrito em (40). Dessa forma, o sistema será analisado através de um único Hamiltoniano, que será usado para descrever tanto a estrutura ZB[111] quanto a estrutura WZ[0001]. O motivo para escolher as bases da WZ, é que a WZ é menos simétrica o que resulta em um número maior de parâmetros que o ZB, que é mais simétrico.

Primeiro, é preciso relacionar as funções de base do ZB, (3.34), e da WZ, (3.35), com as bases  $(X' \uparrow', Y' \uparrow', Z' \uparrow', S' \uparrow', X' \downarrow', Y' \downarrow', Z' \downarrow', S' \downarrow')^T$ . Essas relações são estabelecidas, respectivamente, através das seguintes matrizes:

$$M_{ZB} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2i}{\sqrt{6}} & \frac{i}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{i}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{i}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{i}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & \frac{i}{\sqrt{3}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(7.1)

$$M_{WZ} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & i \end{pmatrix}$$
(7.2)

O cálculo dessas matrizes é mostrado no Apêndice E.

O próximo passo será definir uma matriz total que será usada para calcular o Hamiltoniano matricial do ZB nas bases da WZ para uma orientação arbitrária. Essa matriz de transformação é obtida através da relação entre (5.9), (7.1) e (7.2):

$$M_{total} = M_{WZ} M_c M_{ZB}^{-1} \tag{7.3}$$

Dessa forma, o Hamiltoniano do ZB para uma direção de crescimento arbitrária, calculado nas bases da WZ, será dado por:

$$H^{[lmn]} = M^*_{total} H^{[001]}_{ZB} M^T_{total}$$
(7.4)

onde o sobrescrito [lmn] é a direção de crescimento na qual se deseja calcular o Hamiltoniano do ZB,  $M_{total}^*$  é a matriz  $M_{total}$  conjugada,  $M_{total}^T$  é a matriz  $M_{total}$  transposta e  $H_{ZB}^{[001]}$  é o Hamiltoniano matricial 8 × 8 do ZB na direção de crescimento [001].

Fazendo as seguintes substituições em (7.4):

$$cos\theta = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$sin\theta = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$cos\phi = sin\phi = \frac{1}{\sqrt{2}}$$
(7.5)

obtemos os termos do Hamiltoniano da fase ZB, no nanofio politípico, orientados na direção [111].

A soma da representação matricial dos termos  ${\cal H}_0^{[111]}$  <br/>e ${\cal H}_{SO}^{[111]},$ é dada por:

As representações matriciais dos termos interbanda de ordem zero,  $H_{\mathbf{k}.\mathbf{p}}^{[111]}$  e  $H_{kSO}^{[111]}$ , são dadas por:

$$H_{\mathbf{k},\mathbf{p}}^{[111]} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}}Pk'_{-} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}Pk'_{+} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & Pk'_{z} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}Pk'_{+} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}}Pk'_{-} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & Pk'_{z} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}Pk'_{+} & \frac{1}{\sqrt{2}}Pk'_{-} & Pk'_{z} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}Pk'_{-} & -\frac{1}{\sqrt{2}}Pk'_{+} & Pk'_{z} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(7.7)

$$H_{kSO}^{[111]} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}ak'_{-} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}ak'_{+} & -\sqrt{2}ak'_{z} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & ak'_{-} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}}ak'_{+} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{2}ak'_{z} & -\frac{1}{\sqrt{2}}ak'_{-} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -ak'_{+} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}ak'_{+} & \frac{1}{\sqrt{2}}ak'_{-} & 0 & 0 & -\sqrt{2}ak'_{z} & -ak'_{-} & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{2}ak'_{z} & ak'_{+} & -\frac{1}{\sqrt{2}}ak'_{-} & -\frac{1}{\sqrt{2}}ak'_{+} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(7.8)

com

$$k'_{+} = k'_{x} + ik'_{y}$$

$$k'_{-} = k'_{x} - ik'_{y}$$
(7.9)

A representação matricial do termo de perturbação de primeira ordem,  $H^{(1),[111]}_{{\bf k}.{\bf p}},$ é dada por:

$$H_{\mathbf{k},\mathbf{p}}^{(1),[111]} = \begin{pmatrix} \lambda' + \theta' & -K'^* & -H'^* & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -K' & \lambda' + \theta' & H' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -H' & H'^* & \lambda' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \lambda' + \theta' & -K' & H' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -K'^* & \lambda' + \theta' & -H'^* & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H'^* & -H' & \lambda' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V' \end{pmatrix}$$
(7.10)

onde seus elementos são dados por:

$$\lambda' = -(\gamma_1 + 4\gamma_3)k'_z{}^2 - (\gamma_1 - 2\gamma_3)(k'_x{}^2 + k'_y{}^2)$$
  

$$\theta' = 6\gamma_3k'_z{}^2 - 3\gamma_3(k'_x{}^2 + k'_y{}^2)$$
  

$$K' = -(\gamma_2 + 2\gamma_3)k'_+{}^2 + 2\sqrt{2}(\gamma_2 - \gamma_3)k'_-k'_z$$
  

$$H' = -\sqrt{2}(\gamma_2 + \gamma_3)k'_+k'_z + (\gamma_2 - \gamma_3)k'_-{}^2$$
  

$$V' = e_1k'_x{}^2 + e_2(k'_y{}^2 + k'_z{}^2)$$
  
(7.11)

Parâmetro	ZB[111]	WZ[0001]				
$\Delta_1$	0	$\Delta_1$				
$\Delta_2$	$\frac{\Delta}{3}$	$\Delta_2$				
$\Delta_3$	$\frac{\Delta}{3}$	$\Delta_3$				
$\Delta_4$	0	$\Delta_4$				
$\Delta_5$	$-\frac{\Delta}{3}$	0				
$A_1$	$-\gamma_1 - 4\gamma_3$	$A_1$				
$A_2$	$-\gamma_1 + 2\gamma_3$	$A_2$				
$A_3$	$6\gamma_3$	$A_3$				
$A_4$	$-3\gamma_3$	$A_4$				
$A_5$	$-\gamma_1 - 2\gamma_3$	$A_5$				
$A_6$	$\sqrt{2}(2\gamma_2 + \gamma_3)$	$A_6$				
A7	0	$A_7$				
$A_z$	$\gamma_2 - \gamma_3$	0				
0	1	1				
	$\overline{m_e^*}$	$m_e^{\perp}$				
$e_2$	1	1				
	$m_e^*$	$m_e^{\parallel}$				
$B_1$	0	$B_1$				
$B_2$	0	$B_2$				
$B_3$	0	$B_3$				
$P_1$	Р	$P_1$				
$P_2$	Р	$P_2$				
α	0	$\alpha$				
$\beta_1$	a	$\beta_1$				
$\beta_2$	a	$\beta_2$				
Fonte: Elaborada pelo autor						

Tabela 2 – Relação entre os parâmetros  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  do ZB na direção de crescimento [111] e da WZ na direção de crescimento [0001].

Da tabela 2, observa-se que além de  $\Delta_1 = 0$ , temos também que  $\Delta_4 = 0$ ,  $A_7 = 0$ ,  $B_1 = 0$ ,  $B_2 = 0$ ,  $B_3 = 0$  e  $\alpha = 0$  no Hamiltoniano do ZB[111]. Outra diferença importante que se nota é o surgimento do parâmetro  $A_z$  na representação do ZB[111] e que não tem equivalente na WZ[0001]. Também vale notar que, diferentemente da formulação  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ usual, onde as funções de base usadas para calcular o Hamiltoniano do ZB são as funções (3.34), quando calculamos o Hamiltoniano do ZB[111] através do processo descrito nesta seção, o termo de interação de *spin-órbita*  $H_{SO}^{[111]}$  não é diagonal, ou seja, essa interação será sentida em outros pontos além do ponto  $\Gamma$ .

Para calcular o Hamiltoniano de strain do ZB[111] basta repetir o mesmo procedimento, ou seja, calcular:

$$H_{\varepsilon total}^{[111]} = M_{total}^* H_{\varepsilon total}^{ZB[001]} M_{total}^T$$
(7.12)

onde

$$H_{\varepsilon total}^{ZB[001]} = H_{\varepsilon}^{ZB[001]} + H_{\varepsilon k}^{ZB[001]}$$
(7.13)

Dessa forma, Hamiltoniano de strain  $H_{\varepsilon k}^{ZB[111]}$ , será dado por:

$$H_{\varepsilon k}^{ZB[111]} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -P_{\varepsilon}^{'-} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & P_{\varepsilon}^{'+} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & P_{\varepsilon}^{'+} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & P_{\varepsilon}^{'+} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -P_{\varepsilon}^{'-} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & P_{\varepsilon}^{'-} \\ -P_{\varepsilon}^{'+} & P_{\varepsilon}^{'-} & P_{\varepsilon}^{'} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & P_{\varepsilon}^{'-} & -P_{\varepsilon}^{'+} & P_{\varepsilon}^{'-} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(7.14)

com seus elementos dados por:

$$P_{\varepsilon}' = \frac{1}{\sqrt{2}} P \sum_{j} (\varepsilon_{xj}' + i\varepsilon_{yj}') k_{j}'$$

$$P_{\varepsilon}' = \frac{1}{\sqrt{2}} P \sum_{j} (\varepsilon_{xj}' - i\varepsilon_{yj}') k_{j}'$$

$$P_{\varepsilon}' = P \sum_{j} \varepsilon_{zj}' k_{j}'$$
(7.15)

onde j = x, y, z.

O Hamiltoniano de  $strain~H^{ZB[111]}_{\varepsilon},$ será dado por:

$$H_{\varepsilon}^{ZB[111]} = \begin{pmatrix} \lambda_{\varepsilon}' + \theta_{\varepsilon}' & -K_{\varepsilon}^{'*} & -H_{\varepsilon}^{'*} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -K_{\varepsilon}' & \lambda_{\varepsilon}' + \theta_{\varepsilon}' & H_{\varepsilon}' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -H_{\varepsilon}' & H_{\varepsilon}^{'*} & \lambda_{\varepsilon}' & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \lambda_{\varepsilon}' + \theta_{\varepsilon}' & -K_{\varepsilon}' & H_{\varepsilon}' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -K_{\varepsilon}^{'*} & \lambda_{\varepsilon}' + \theta_{\varepsilon}' & -H_{\varepsilon}^{'*} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{\varepsilon}^{'*} & -H_{\varepsilon}' & \lambda_{\varepsilon}' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{\varepsilon}' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & V_{\varepsilon}' \end{pmatrix}$$
(7.16)

onde seus elementos são dados por:

$$\lambda_{\varepsilon}' = \left(a_v + \frac{2d}{\sqrt{3}}\right)\varepsilon_{zz}' + \left(a_v - \frac{d}{\sqrt{3}}\right)(\varepsilon_{xx}' + \varepsilon_{yy}')$$
  

$$\theta_{\varepsilon}' = -\sqrt{3}d\varepsilon_{zz}' + \frac{\sqrt{3}d}{2}(\varepsilon_{xx}' + \varepsilon_{yy}')$$
  

$$K_{\varepsilon}' = \left(-\frac{b}{2} - \frac{d}{\sqrt{3}}\right)(\varepsilon_{xx}' - \varepsilon_{yy}')$$
  

$$H_{\varepsilon}' = \left(-\frac{b}{2} + \frac{d}{2\sqrt{3}}\right)(\varepsilon_{xx}' - \varepsilon_{yy}')$$
  

$$V_{\varepsilon}' = a_c(\varepsilon_{xx}' + \varepsilon_{yy}' + \varepsilon_{zz}')$$
  
(7.17)

A relação entre os potenciais de deformação do Hamiltoniano de strain do ZB[111] e do Hamiltoniano de strain da WZ[0001] (11), é apresentada na tabela 3:

Assim como acontece com o parâmetro  $A_z$  na formulação do Hamiltoniano  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  do ZB[111], notamos que o potencial de deformação  $D_z$  aparece no Hamiltoniano de *strain* do ZB[111] enquanto que na WZ ele é nulo. Porém, temos os parâmetros  $A_7 = 0$  e P = 0e o potenciais de deformação  $D_6 = 0$ ,  $A_{c3} = 0$ ,  $A_{c4} = 0$  e  $A_{c5} = 0$ , para o ZB[111].

Neste trabalho, o nanofio com politipismo WZ/ZB é tratado como uma heteroestrutura com funções de Bloch diferentes para cada fase cristalina, na formulação da função envelope, como descrito na seção 6.2 do capítulo 6. Essa consideração é fundamental devido as diferentes simetrias envolvidas tornando alguns elementos do Hamiltoniano matricial nulos em uma fase cristalina, ao longo da direção de crescimento, e não nulos em outra.

# 7.4 Strain na interface WZ/ZB

Nesta seção, vamos analisar os efeitos do politipismo WZ/ZB na interface entre essas duas estruturas em um nanofio politípico, seguindo a mesma linha da seção anterior, considerando o nanofio com politipismo WZ/ZB uma heteroestrutura, com cada fase cristalina possuindo constantes de redes diferentes. Nesse caso, as constantes de rede tendem a se ajustar dando origem a um *stress* na interface politípica WZ/ZB, ou seja, o *stress* é aplicado na direção perpendicular a direção de crescimento. Como efeito do *stress* aplicado surge um *strain* biaxial na interface WZ/ZB.

Na direção de crescimento [111] do ZB os elementos do tensor de *strain* são obtidos através da fórmula de rotação:

$$\varepsilon_{ij}^{\prime(z)} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} U_{i\alpha} U_{j\beta} \varepsilon_{\alpha\beta}^{(z)}$$
(7.18)

	ZB [111]	$WZ \ [0001]$
$D_1$	$a_v + \frac{2d}{\sqrt{3}}$	$D_1$
$D_2$	$a_v - \frac{d}{\sqrt{3}}$	$D_2$
$D_3$	$-\sqrt{3}d$	$D_3$
$D_4$	$\frac{\sqrt{3}d}{2}$	$D_4$
$D_5$	$-\frac{b}{2} - \frac{d}{\sqrt{3}}$	$D_5$
$D_6$	0	$D_6$
$D_z$	$-\frac{b}{2} + \frac{d}{2\sqrt{3}}$	0
$A_{c1}$	$a_c$	$A_{c1}$
$A_{c2}$	$a_c$	$A_{c2}$
$A_{c3}$	0	$A_{c3}$
$A_{c4}$	0	$A_{c4}$
$A_{c5}$	0	$A_{c5}$
$A_7$	0	$A_7$
$P_1$	Р	$P_1$
$P_2$	Р	$P_2$

Tabela 3 – Relação entre os potenciais de deformação do ZB na direção de crescimento [111] e da WZ na direção de crescimento [0001].

Fonte: Elaborada pelo autor

onde o sobrescrito zse refere a estrutura ZB.

Assim, substituindo (7.5) em (7.18), os elementos do tensor de strain são dados por (40):

$$\varepsilon_{xx}^{\prime(z)} = \varepsilon_{yy}^{\prime(z)} = \frac{a_0^{(w)} - a^{\prime(z)}}{a^{\prime(z)}}$$
(7.19)

$$\varepsilon_{zz}^{\prime(z)} = -\frac{1}{\sigma^{[111]}} \varepsilon_{xx}^{\prime(z)} \tag{7.20}$$

$$\sigma^{[111]} = \frac{C_{11}^{\prime(z)}}{2C_{12}^{\prime(z)}} \tag{7.21}$$

$$\varepsilon_{zy}^{\prime(z)} = \varepsilon_{zx}^{\prime(z)} = \varepsilon_{xy}^{\prime(z)} = 0 \tag{7.22}$$

onde  $a_0^{(w)}$  é o parâmetro de rede da estrutura WZ, que nesse esse caso é considerada o substrato, e  $a^{(z)}$  é o parâmetro de rede do ZB.

As constantes elásticas na direção [111] que aparecem em (7.20) são obtidas por meio da fórmula:

$$C_{ijkl}^{\prime(z)} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \sum_{\delta} U_{i\alpha} U_{j\beta} U_{k\gamma} U_{l\delta} C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(z)}$$
(7.23)

Substituindo (7.5) em (7.23), resulta em:

$$\sigma^{[111]} = \frac{C_{11}^{(z)} + 2C_{12}^{(z)} + 4C_{44}^{(z)}}{2C_{11}^{(z)} + 4C_{12}^{(z)} - 4C_{44}^{(z)}}$$
(7.24)

Se considerarmos o sistema de coordenadas antes da rotação, ou seja, o sistema de coordenadas sem linha, os elementos do tensor de *strain* são obtidos por meio da transformação:

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} U_{i\alpha} U_{j\beta} \varepsilon'_{ij} \tag{7.25}$$

Novamente, substituindo (7.5) em (7.25), os elementos do tensor de *strain* no sistema de coordenadas sem linha são dados por (37, 40):

$$\varepsilon_{xx}^{(z)} = \varepsilon_{yy}^{(z)} = \varepsilon_{zz}^{(z)} = \frac{1}{3} \left( 2 - \frac{1}{\sigma^{[111]}} \right) \varepsilon_{xx}^{\prime(z)}$$
(7.26)

$$\varepsilon_{zy}^{(z)} = \varepsilon_{zx}^{(z)} = \varepsilon_{xy}^{(z)} = -\frac{1}{3} \left( 1 + \frac{1}{\sigma^{[111]}} \right) \varepsilon_{xx}^{\prime(z)}$$
(7.27)

Os elementos do tensor de *strain* no sistema de coordenadas sem linha são usados na descrição do potencial de polarização piezoelétrica da estrutura ZB[111].

O sistema de coordenadas com linha do ZB corresponde a direção de crescimento [0001] da WZ. Portanto, podemos representar os elementos do tensor de *strain* da WZ no sistema de coordenadas com linha. Logo, os elementos do tensor *strain* da WZ são dados por:

$$\varepsilon_{xx}^{\prime(w)} = \varepsilon_{yy}^{\prime(w)} = \frac{a_0^{(z)} - a^{(w)}}{a^{(w)}}$$
(7.28)

$$\varepsilon_{zz}^{\prime(w)} = -\frac{2C_{13}^{(w)}}{C_{33}^{(w)}}\varepsilon_{xx}^{\prime(w)}$$
(7.29)

$$\varepsilon_{zy}^{\prime(w)} = \varepsilon_{zx}^{\prime(w)} = \varepsilon_{xy}^{\prime(w)} = 0$$
 (7.30)

onde o sobrescrito w denota a estrutura WZ,  $a_0^{(z)}$  é o parâmetro de rede da estrutura ZB, que para esse caso é considerada o substrato e  $a^{(w)}$  é o parâmetro de rede da WZ.

Tabela 4 – Constantes de rede da estrutura ZB nas direções de crescimento [001] e [111] e da WZ na direção [0001].

	$\operatorname{ZB}[001]$	ZB[111]	WZ[0001]		
a	$a^{(z)}$	$\frac{a^{(z)}}{\sqrt{2}}$	$a^{(w)}$		
с	0	$\sqrt{3}a^{(z)}$	$c^{(w)}$		
Fonto: Flaborada pala autor					

Fonte: Elaborada pelo autor

As componentes de *strain* que foram definidos nessa seção para a WZ[0001] e para o ZB[111] e , serão usados nos Hamiltonianos de *strain*, calculados nas seções 4.5 e 7.3, respectivamente.

# 7.5 Constante de rede em nanofios com politipismo WZ/ZB

O próximo passo, será analisar como os parâmetros de rede das fases WZ[0001] e ZB[111], em um nanofio politípico, se ajustam na interface politípica. Como mencionado na seção anterior, em nanofios politípicos, na interface entre as fases WZ e ZB, pode ocorrer strain biaxial por descasamento de parâmetros quando a diferença entre os parâmetros de rede das duas fases for significativa. As constantes de rede das fases WZ e ZB na interface politípica tendem a se ajustar até atingir o equilíbrio. Dessa forma, usando as relações (4.18) entre stress e strain, além das relações entre as componentes de strain nas direções  $x, y \in z$ , para as estruturas WZ[0001] e ZB[111], definidas na seção anterior, é possível desenvolver expressões analíticas para a energia de deformação em nanofios politípicos que permitirão calcular a constante de rede de equilíbrio que minimiza a energia de strain no nanofio.

Para a estrutura WZ, as equações (4.18) podem ser escritas como:

$$\begin{aligned}
\sigma_{xx}^{(w)} &= C_{11}^{(w)} \varepsilon_{xx}^{\prime(w)} + C_{12}^{(w)} \varepsilon_{yy}^{\prime(w)} + C_{13}^{(w)} \varepsilon_{zz}^{\prime(w)} \\
\sigma_{yy}^{(w)} &= C_{12}^{(w)} \varepsilon_{xx}^{\prime(w)} + C_{11}^{(w)} \varepsilon_{yy}^{\prime(w)} + C_{13}^{(w)} \varepsilon_{zz}^{\prime(w)} \\
0 &= C_{13}^{(w)} \varepsilon_{xx}^{\prime(w)} + C_{13}^{(w)} \varepsilon_{yy}^{\prime(w)} + C_{33}^{(w)} \varepsilon_{zz}^{\prime(w)}
\end{aligned} \tag{7.31}$$

onde  $\sigma_{xx}^{(w)} = \sigma_{yy}^{(w)}$ .

Substituindo (7.28) e (7.29) na primeira equação de (7.31), resulta em:

$$\sigma_{xx}^{(w)} = \frac{\left[C_{33}^{(w)}(C_{11}^{(w)} + C_{12}^{(w)}) - 2(C_{13}^{(w)})^2\right]\varepsilon_{xx}^{\prime(w)}}{C_{33}^{(w)}}$$
(7.32)

Para a estrutura ZB na direção [111], as equações (4.18) são escritas como:

$$\sigma_{xx}^{(z)} = C_{11}^{\prime(z)} \varepsilon_{xx}^{\prime(z)} + C_{12}^{\prime(z)} \varepsilon_{yy}^{\prime(z)} + C_{12}^{\prime(z)} \varepsilon_{zz}^{\prime(z)}$$

$$\sigma_{yy}^{(z)} = C_{11}^{\prime(z)} \varepsilon_{xx}^{\prime(z)} + C_{12}^{\prime(z)} \varepsilon_{yy}^{\prime(z)} + C_{12}^{\prime(z)} \varepsilon_{zz}^{\prime(z)}$$

$$0 = C_{12}^{\prime(z)} \varepsilon_{xx}^{\prime(z)} + C_{12}^{\prime(z)} \varepsilon_{yy}^{\prime(z)} + C_{11}^{\prime(z)} \varepsilon_{zz}^{\prime(z)}$$
(7.33)

onde  $\sigma_{xx}^{(z)} = \sigma_{yy}^{(z)}$ .

Substituindo (7.19) e (7.20) na primeira equação de (7.33), temos:

$$\sigma_{xx}^{(z)} = \frac{\left[C_{11}^{\prime(z)}(C_{11}^{\prime(z)} + C_{12}^{\prime(z)}) - 2(C_{12}^{\prime(z)})^2\right]\varepsilon_{xx}^{\prime(z)}}{C_{11}^{\prime(z)}}$$
(7.34)

Para calcular a energia de strain do nanofio politípico, será usada a densidade de energia em um ponto de cada camada da interface WZ/ZB:

$$u = \frac{\sigma_{ij}\varepsilon_{ij}}{2} \tag{7.35}$$

Substituindo (7.32) e (7.34) em (7.35) e integrando sobre o volume de cada fase cristalina as equações que resultam dessas duas substituições, considerando o nanofio com formato cilíndrico, encontramos as energias de *strain*, (51,52), das estruturas WZ e ZB:

$$U^{w} = 2 \int_{0}^{L^{(w)}} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{R} u^{w} r dr d\theta dz$$
 (7.36)

$$U^{z} = 2 \int_{0}^{L^{(z)}} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{R} u^{z} r dr d\theta dz$$
(7.37)

onde  $L^{(w)}$  e  $L^{(z)}$  são os comprimentos das estrutura WZ e ZB, respectivamente, R é o raio do nanofio e o fator 2 na frente das integrais é porquê estamos lidando com *strain* biaxial.

Resolvendo as integrais (7.36) e (7.37), temos a energia de strain em cada fase cristalina:

$$U^{(w)} = \frac{2[C_{33}^{(w)}(C_{11}^{(w)} + C_{12}^{(w)}) - 2(C_{13}^{(w)})^2](\varepsilon_{xx}^{\prime(w)})^2}{C_{33}^{(w)}}L^{(w)}\pi R^2$$
(7.38)

$$U^{(z)} = \frac{2[C_{11}^{\prime(z)}(C_{11}^{\prime(z)} + C_{12}^{\prime(z)}) - 2(C_{12}^{\prime(z)})^2](\varepsilon_{xx}^{\prime(z)})^2}{C_{11}^{\prime(z)}}L^{(z)}\pi R^2$$
(7.39)

A energia total de *strain* será dada por:

$$U_{strain} = U^{(w)} + U^{(z)} \tag{7.40}$$

Em nanofios politípicos, as constantes de rede  $a_0^{\prime(z)}$  e  $a_0^{(w)}$  assumirão valores que minimizam a energia de *strain*. Assim, as equações (7.39) e (7.40) podem ser reescritas como:

$$U^{(w)} = \frac{2[C_{33}^{(w)}(C_{11}^{(w)} + C_{12}^{(w)}) - 2(C_{13}^{(w)})^2]}{C_{33}^{(w)}} \frac{(a_0^{(w)} - a^{(w)})^2}{(a^{(w)})^2} L^{(w)} \pi R^2$$
(7.41)

$$U^{(z)} = \frac{2[C_{11}^{\prime(z)}(C_{11}^{\prime(z)} + C_{12}^{\prime(z)}) - 2(C_{12}^{\prime(z)})^2]}{C_{11}^{\prime(z)}} \frac{(a_0^{\prime(z)} - a^{\prime(z)})^2}{(a^{\prime(z)})^2} L^{(z)} \pi R^2$$
(7.42)

Agora, é necessário analisar (7.41) e (7.42) a fim de determinar em quais situações é possível encontrar valores para  $a_0^{(w)} e a_0'^{(z)}$  que minimizam a energia. Como primeiro caso, temos  $a_0^{(w)} = a^{(w)} e a_0'^{(z)} = a'^{(z)}$ , que é a solução trivial. Essa solução não interessa a este trabalho, pois nessa situação, não há *strain* atuando sobre o sistema. No segundo caso, temos  $a_0^{(w)} \neq a_0'^{(z)}$ . Nesse caso, temos duas incógnitas para uma equação, portanto, sua solução é impossível. No terceiro caso, temos  $a_0^{(w)} = a_0'^{(z)} = a \neq 0$ , em (7.41) e (7.42), onde para cada valor de z temos um valor de  $a_0$  que satisfaz (7.41) e (7.42). Esse último caso é o que interessa a este trabalho.

O valor do parâmetro a que minimiza a energia será calculado derivando  $U_{strain}$ em relação a a e igualando a zero:

$$\left. \frac{dU_{strain}}{da} \right|_{a=a_0} = 0 \tag{7.43}$$

$$0 = \frac{4n_w [C_{33}^{(w)} (C_{11}^{(w)} + C_{12}^{(w)}) - 2(C_{13}^{(w)})^2]}{C_{33}^{(w)}} \frac{(a_0 - a^{(w)})}{(a^{(w)})^2} L^{(w)} \pi R^2 + \frac{4n_z [C_{11}^{\prime(z)} (C_{11}^{\prime(z)} + C_{12}^{\prime(z)}) - 2(C_{12}^{\prime(z)})^2]}{C_{11}^{\prime(z)}} \frac{(a_0 - a^{\prime(z)})}{(a^{\prime(z)})^2} L^{(z)} \pi R^2$$
(7.44)

Reagrupando os termos em (7.44) e isolando  $a_0$ , temos:

$$a_0 = \frac{x}{y} \tag{7.45}$$

onde

$$x = a^{(w)}a^{(z)} \{ a^{(z)}C_{11}^{\prime(z)}L^{(w)}[C_{11}^{(w)}(C_{11}^{(w)} + C_{12}^{(w)}) - 2(C_{12}^{(w)})^2] + a^w C_{33}^{(w)}L^{(z)}[C_{11}^{(z)}(C_{11}^{\prime(z)} + C_{12}^{\prime(z)}) - 2(C_{12}^{\prime(z)})^2] \}$$
(7.46)

$$y = (a^{(z)})^2 C_{11}^{\prime(z)} L^{(w)} [C_{11}^{(w)} (C_{11}^{(w)} + C_{12}^{(w)}) - 2(C_{12}^{(w)})^2] + (a^w)^2 C_{33}^{(w)} L^{(z)} [C_{11}^{(z)\prime} (C_{11}^{\prime(z)} + C_{12}^{\prime(z)}) - 2(C_{12}^{\prime(z)})^2]$$
(7.47)

onde a constante de rede de equilíbrio,  $a_0$ , também é um resultado deste trabalho.

No próximo capítulo, iremos estudar os efeitos de *strain* produzidos pelo ajuste das constates de rede da WZ e do ZB, na interface politípica, nessas duas fases do nanofio politípico.

### 7.6 Polarização piezoelétrica em nanofios com politipismo WZ/ZB

As componentes da polarização piezoelétrica do ZB são dadas por 6.36. Assim, para o sistema de coordenadas sem linha, elas podem ser escritas como (11):

$$P_x^{(z)} = 2e_{14}\varepsilon_{yz}^{(z)}$$

$$P_y^{(z)} = 2e_{14}\varepsilon_{xz}^{(z)}$$

$$P_z^{(z)} = 2e_{14}\varepsilon_{xy}^{(z)}$$
(7.48)

onde o fator 2 se deve ao fato de estarmos lidando com *strain* biaxial. De (7.27), temos que  $P_x^{(z)} = P_y^{(z)} = P_z^{(z)} = P^{(z)}_z$ .

No entanto, para obter as componentes da polarização piezoelétrica do ZB[111], é necessário aplicar a rotação para suas componentes, através da equação:

$$\begin{pmatrix} P_x^{\prime(z)} \\ P_y^{\prime(z)} \\ P_z^{\prime(z)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta\cos\phi & \cos\theta\sin\phi & \sin\theta \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ \sin\theta\cos\phi & \sin\theta\sin\phi & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_x^{(z)} \\ P_y^{(z)} \\ P_z^{(z)} \end{pmatrix}$$
(7.49)

Substituindo (7.5) em (7.49), as componentes da polarização piezoelétrica no sistema de coordenadas com linha do ZB são dadas por (11):

$$P_x^{\prime(z)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (P_x^{(z)} + P_y^{(z)} - 2P_z^{(z)}) = 0$$

$$P_y^{\prime(z)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (P_y^{(z)} - P_x^{(z)}) = 0$$

$$P_z^{\prime(z)} = \frac{1}{\sqrt{3}} (P_x^{(z)} + P_y^{(z)} + P_z^{(z)}) = \sqrt{3}P^{(z)}$$
(7.50)

que resulta em;

$$P_{z}^{\prime(z)} = -\frac{2}{\sqrt{3}}e_{14}\left(1 + \frac{1}{\sigma^{[111]}}\right)\varepsilon_{xx}^{\prime(z)}$$
(7.51)

Portanto, apenas a componente da polarização ao longo da direção z está presente no nanofio politípico.

As componentes da polarização piezoelétrica para a WZ são obtidas para o sistema linha, através da equação (6.40). Portanto, considerando *strain* biaxial, temos:

$$P_x^{\prime(w)} = 0$$

$$P_y^{\prime(w)} = 0$$

$$P_z^{\prime(w)} = \left(2e_{31} - \frac{2C_{13}^{(w)}}{C_{33}^{(w)}}e_{33}\right)\varepsilon_{xx}^{\prime(w)}$$
(7.52)

Assim como na estrutura ZB, a única componente da polarização piezoelétrica que não é nula é a componente ao longo da direção de crescimento. O campo elétrico na j-ésima camada, gerado pelas polarizações elétricas ao longo da direção de crescimento, é dado por (6.50).

# 8 RESULTADOS

### 8.1 Introdução

Neste capítulo, iremos aplicar o modelo desenvolvido no capítulo anterior para calcular o parâmetro de rede e o *strain* ao longo da direção de crescimento z da fase ZB de um nanofio politípico WZ/ZB de InP. Além disso, vamos estudar o efeitos do *strain* variável em um poço quântico WZ/ZB/WZ e também em suas estruturas de bandas. O software utilizado para os cálculos é o Mathematica.

#### 8.2 Semicondutores de InP

O InP (fosfeto de índio) é um semicondutor III-V binário que pode ser sintetizado nas formas cristalinas WZ e ZB, sendo o ZB a fase mais estável na forma *bulk*. O InP possui *gap* de energia direto, sendo de 1.49 eV (25) para a WZ e 1.42 eV (11) para o ZB, portanto é muito usado em dispositivos optoeletrônicos como laser de diodo. Devido às altas velocidades de seus elétrons, os semicondutores de InP são muito usados em dispositivos eletrônicos de alta potência e alta frequência. (53)

Em condições de crescimento adequadas, é possível obter um nanofio de InP com politipismo WZ/ZB. A seguir iremos apresentar um nanofio politípico de InP e averiguar, usando o modelo desenvolvido neste trabalho, na seção 7.5, como essa alternância entre as fases cristalinas WZ e ZB afeta as constantes de rede de ambas as fases na interface politípica e também o *strain* que resulta desse politipismo.

#### 8.3 Cálculo de $a_0$ e do strain ao longo de z

Vamos considerar um nanofio de InP onde as fases WZ e ZB se alternam ao longo do seu comprimento. Como essas duas fases cristalinas possuem diferentes parâmetros de rede, os átomos do ZB e da WZ interagem na interface politípica, fazendo com que os parâmetros de rede se ajustem. Porém, na fase WZ o *strain* ocorre ao longo da direção de crescimento, com a constante de rede u sofrendo uma intensa variação que possibilita o relaxamento na direção perpendicular à direção de crescimento (plano xy). A região de ação do *strain* na fase WZ é uma região muito pequena, com seu comprimento variando de uma a duas células unitárias. Dessa forma, é o parâmetro de rede da fase ZB que irá se ajustar ao parâmetro de rede da fase WZ na interface politípica.

Portanto, o modelo matemático desenvolvido na seção 7.5 será usado para averiguar como a constante de rede da estrutura ZB irá se comportar em cada ponto ao longo da direção de crescimento do nanofio, e para isso, vamos substituir o comprimento  $L^{(z)}$ em (7.46) e (7.47) pela coordenada z. A constante de rede da fase ZB, em cada ponto ao longo de z, irá se ajustar de uma forma que minimize a energia de deformação, sendo calculada usando (7.45). Os valores dos parâmetros do ZB[001], que serão usados para obter os parâmetros do ZB[111], e os parâmetros da WZ [0001] são exibidos na tabela (5).

		$\operatorname{ZB}[001]$	WZ[0001]
	a	$5.946^{a}$	$4.1505^{b}$
	$C_{11}^{(z)}$	$101^{c}$	
	$C_{12}^{(z)}$	$56^c$	
	$C_{44}^{(z)}$	$46^c$	
	$C_{11}^{(w)}$		$131.1^{d}$
	$C_{12}^{(w)}$		$51.3^{d}$
	$C_{13}^{(w)}$		$38.6^{d}$
	$C_{33}^{(w)}$		$143.8^{d}$
<sup>a</sup> Ref	$(54)^{b}$	Ref (55) $^{c}$ l	$\operatorname{Ref}(1) {}^{d}\operatorname{Ref}$
	Fonte:	Elaborada	pelo autor

Tabela 5 – Parâmetros de rede, a, dados em Å, e constantes elásticas,  $C_{ij}$ , dadas em GPa, para o ZB[001] e a WZ[0001].

Fazendo  $a'^{(z)} = 5.946/\sqrt{2}$  e substituindo os valores da constantes elásticas do ZB[001] em (7.24), temos os parâmetros do ZB[111], que são listados na tabela (6).

Tabela 6 – Parâmetro de rede,  $a'^{(z)}$ , dado em Å, e as constantes elásticas,  $C'^{(z)}_{ij}$ , dadas em GPa, para o ZB[111].

	ZB[111]
$a'^{(z)}$	4.2045
$C_{11}^{\prime(z)}$	115.6
$C_{12}^{\prime(z)}$	31.8

Fonte: Elaborada pelo autor

Usando os parâmetros da WZ[0001] e do ZB[111] apresentados, respectivamente, nas tabelas (5) e (6) em (7.45), e fazendo z variar de 0 a 100 Å, em intervalos de 5 Å, para quatro valores diferentes de  $L^{(w)}$ , que correspondem a comprimentos que vão de meia célula unitária a duas células unitárias da estrutura WZ, obtemos os seguintes valores de  $a_0$  na tabela (7). Substituindo  $a_0^{(w)}$  em (7.19) pelos valores do parâmetro  $a_0$  da tabela (7), obtemos os valores de *strain* para a fase ZB nos pontos especificados ao longo da direção z. Aqui vale lembrar que o *strain* na interface politípica é biaxial, ou seja,  $\varepsilon'_{xx} = \varepsilon'_{yy}$ .

	$L^{(w)} =$	= 13.6 Å	$L^{(w)} =$	= 10.2 Å	$L^{(w)} =$	= 6.8 Å	$L^{(w)} =$	= 3.4 Å
z (Å)	$a_0$ (Å)	$\varepsilon_{xx}^{\prime(z)}(\%)$						
0	4.1505	-1.2840	4.1505	-1.2840	4.1505	-1.2840	4.1505	-1.2840
5	4.1638	-0.9670	4.1670	-0.8934	4.1719	-0.7754	4.1811	-0.5554
10	4.1719	-0.7754	4.1757	-0.6850	4.1811	-0.5554	4.1896	-0.3543
15	4.1773	-0.6472	4.1811	-0.5554	4.1863	-0.4326	4.1936	-0.2601
20	4.1811	-0.5554	4.1849	-0.4670	4.1896	-0.3543	4.1959	-0.2055
25	4.1841	-0.4864	4.1876	-0.4029	4.1990	-0.3	4.1974	-0.1698
30	4.1863	-0.4326	4.1896	-0.3543	4.1934	-0.2601	4.1984	-0.1447
35	4.1881	-0.3896	4.1912	-0.3161	4.1948	-0.2296	4.1992	-0.1261
40	4.1896	-0.3543	4.1925	-0.2854	4.1959	-0.2055	4.1998	-0.1117
45	4.1910	-0.3249	4.1936	-0.2601	4.1967	-0.1860	4.2003	-0.1002
50	4.1920	-0.3	4.1945	-0.2389	4.1974	-0.1698	4.2007	-0.0910
55	4.1928	-0.2786	4.1952	-0.2210	4.1980	-0.1562	4.2010	-0.0832
60	4.1936	-0.2601	4.1959	-0.2055	4.1984	-0.1447	4.2013	-0.0767
65	4.1942	-0.2440	4.1964	-0.1920	4.1990	-0.1347	4.2015	-0.0711
70	4.1948	-0.2296	4.1970	-0.1802	4.1992	-0.1261	4.2017	-0.0663
75	4.1954	-0.2169	4.1974	-0.1698	4.1995	-0.1184	4.2019	-0.0621
80	4.1959	-0.2055	4.1977	-0.1605	4.1998	-0.1117	4.2020	-0.0584
85	4.1963	-0.1952	4.1981	-0.1522	4.200	-0.1056	4.2022	-0.0551
90	4.1967	-0.1860	4.1984	-0.1447	4.2003	-0.1002	4.2023	-0.0522
95	4.1970	-0.1775	4.1987	-0.1380	4.2005	-0.0954	4.2024	-0.0495
100	4.1974	-0.1700	4.1990	-0.1317	4.2007	-0.0909	4.2025	-0.0471
Fonte: Elaborada pelo autor								

Tabela 7 – Tabela com os valores da constante de rede e de strain da fase ZB[111], para 21 pontos ao longo da direção de crescimento e para quatro valores de  $L^{(w)}$ .

Além da tabela (7), os gráficos da constante de rede e do *strain*, da fase ZB[111], em função de z são exibidos nas figuras (8.1) e (8.2), respetivamente.



Figura 8.1 – Variação da constante de rede da estrutura ZB, em um nanofio politípico, ao longo da direção de crescimento z, para quatro valores  $L^w$  de camada WZ. Fonte: Elaborada pelo autor



Figura 8.2 – Variação do strain na estrutura ZB, em um nanofio politípico, ao longo da direção de crescimento z, para quatro valores  $L^w$  de camada WZ. Fonte: Elaborada pelo autor

Como é possível observar da tabela (7) e do gráfico da figura (8.1), a constante de rede da estrutura ZB[111] assume seu valor mínimo na interface politípica, (z = 0), e tende a um valor máximo, dado pela linha tracejada que representa a constante de rede da fase ZB[111] sem os efeito de strain, ao longo da direção de crescimento z. Dessa forma, o strain tem seu valor máximo na interface politípica e tende a um valor mínimo, como pode ser observado no gráfico da figura (8.2), à medida que z aumenta. Admitindo que a fase ZB, no nanofio politípico, não seja grande suficiente a ponto da constante de rede dessa fase assumir seu valor máximo e o strain ser nulo, podemos assumir a hipótese que os comportamentos da constante de rede e do strain, descritos pelos perfis (8.1) e (8.2), respectivamente, se mantém até a metade da fase ZB, onde a partir desse ponto, o processo se inverte e a constante de rede volta a diminuir e o strain a aumentar seus valores em cada ponto ao longo da direção z da segunda metade da fase ZB, até que finalmente, à medida que z varia até chegar na próxima interface WZ/ZB, a constante de rede do ZB retorna ao seu valor mínimo, totalmente ajustada a constante de rede da fase WZ, enquanto o strain da fase ZB atingi seu valor máximo. Portanto, considerando esse comportamento espelhado, o *strain* na fase ZB pode ser descrito da seguinte forma:

$$\varepsilon_{xx}^{\prime(z)} = \begin{cases} \frac{a_0(d+z) - a^{\prime(z)}}{a^{\prime(z)}}, -d \le z \le 0\\ \frac{a_0(d-z) - a^{\prime(z)}}{a^{\prime(z)}}, 0 \le z \le d \end{cases}$$
(8.1)

onde d é a distância da interface politípica até a metade da estrutura ZB.

Os efeitos do *strain* (8.1) serão estudados de forma mais detalhada quando for aplicado no poço quântico e nas estruturas de bandas, seções que serão apresentadas mais adiante neste trabalho.

## 8.4 Poço quântico

Estabelecida a condição de validade, na seção anterior, do modelo que descreve o strain da fase ZB em um nanofio politípico, nesta seção será apresentado o poço quântico WZ/ZB/WZ para o InP, onde este sistema tem comprimento total de 600 Å, com as fases WZ e ZB tendo comprimentos de 200 Å cada. As dimensões deste sistema permitirão observar os efeitos de strain, quando o modelo matemático descrito em (8.1) for aplicado no poço quântico e em suas estruturas de bandas. Os Hamiltonianos da WZ[0001] e do ZB[111] serão analisados em  $\mathbf{k} = 0$  para duas situações distintas, sendo a primeira os Hamiltonianos diagonalizados, e a segunda em que serão considerados apenas os termos da diagonal dos Hamiltonianos. Os parâmetros para essa análise são apresentados na tabela (8).

Na figura (8.3)-(a) está representado o perfil do poço quântico com os Hamiltoni-

anos diagonalizados, onde podemos notar que o band-offset na interface desse perfil é do tipo II. Embora a representação dos perfis da WZ e do ZB estejam na forma apropriada para a análise do poço quântico, o Hamiltoniano matricial não foi construído nessa base. Como visto na seção 6.4, o potencial de heteroestrutura não promove transições entre estados, e como  $\Delta_3$  acaba participando da composição do poço, a base que diagonaliza os Hamiltonianos da WZ e do ZB não é a mais adequada para estudar esse sistema. Na figura (8.3)-(b) está representado o perfil do poço quântico onde foi considerado apenas os termos diagonais dos Hamiltonianos. Esta representação do perfil do poço quântico não é a mais adequada para estudar a estrutura ZB devido a disposição dos estados das bandas de valência. Entretanto, como nenhum termo fora da diagonal participa da composição dos estados, os termos das diagonais dos Hamiltonianos são mais apropriados para descrever o sistema como um todo. Portanto, daqui em diante o poço quântico analisado será representado apenas pelo perfil da figura (8.3)-(b). Tanto o perfil da figura (8.3)-(a) quanto o da figura (8.3)-(b), o band-offset é do tipo II.



Figura 8.3 – Perfis de potencial do poço quântico WZ/ZB/WZ InP, onde em (a) o Hamiltoniano foi diagonalizado e em (b) foi considerado apenas os elementos da diagonal do hamiltoniano. O sistema possui comprimento total de 600 Å onde cada uma das fases possui comprimento de 200 Å

Fonte: Elaborada pelo autor

As legendas CB (bandas de condução), HH (buraco leve), CH (buraco cristalino) e LH (buraco leve) são referentes as bandas da fase WZ, representadas pelas regiões de retas horizontais fora do poço, enquanto que as bandas da fase ZB são representas pelas regiões de poço, e as legendas CB (bandas de condução), HH (buraco leve), LH (buraco leve) e SO (split-off) são as nomenclaturas dadas as bandas da fase ZB dos perfis (8.3)-(a) e (8.3)-(b).
Tabela 8 – Parâmetros do Hamiltoniano  $8 \times 8$  para as fases ZB[111] e WZ[0001] do InP. Os parâmetros de Kane usados para calcular os parâmetros do ZB[111] foram retirados de. (1)

Parâmetro	ZB[111]	WZ[0001] (25)
Energias de splittings (eV)		
$\Delta_1$	0	0.0945
$\Delta_2$	$0.036^{a}$	0.0279
$\Delta_3$	$0.036^{a}$	0.0314
$\Delta_4$	0	0
$\Delta_5$	-0.036 <sup>a</sup>	0
Parâmetros dos termos lineares em $k~(\mathrm{eV}\text{\cdot}\mathrm{\AA})$		
$A_7$	0	-0.1539
$P_1$	$18.3^{b}$	7.6349
$P_2$	$18.3^{b}$	5.5651
α	0	0.2466
$\beta_1$	0	-0.0481
$\beta_2$	0	-0.1386
Parâmetros dos termos quadráticos em $k \ (\hbar^2/2m_0)$		
A1	-1.79	-1.0419
A2	-0.95	-0.9645
$A_3$	0.84	-0.0694
$A_4$	-0.42	-1.2760
$A_5$	0.26	-1.1024
$A_6$	1.329	-0.5677
$A_z$	-0.68	0
$e_1$	-1.18	-0.5732
$e_2$	-1.18	2.4084
	0	-7.7892
B_2	0	4.3981
$B_3$	0	9.1120

 $^{a}\operatorname{Ref}(11) ^{b}\operatorname{Ref}(1)$ 

Fonte: Elaborada pelo autor

As estruturas de bandas para a fase ZB do poço quântico, cujo perfil é apresentado na figura (8.3)-(b), são exibidas na figura (8.4), onde estão representados apenas os estados que pertencem as bandas de valência da fase ZB , e na figura (8.5) temos as bandas



Figura 8.4 – Estados de energia das bandas de valência do ZB[111]. Fonte: Elaborada pelo autor



Figura 8.5 – Estruturas de bandas do ZB[111] para o poço quântico do perfil exibido na figura 8.3-(b). A banda de condução, (CB), é dada em (a) e a banda de valência é dividida em: (b) buraco pesado (HH), (c) buraco leve (LH) e (d) split-off (SO).

Fonte: Elaborada pelo autor

individualizadas com seus estados de energia, onde (a) apresenta as bandas de condução (CB) e as bandas de valência são apresentadas em (b), (c) e (d), que são, respectivamente, a bandas de buraco pesado (HH), buraco leve (LH) e split-off (SO). Os cálculos foram realizados na direção  $\Gamma$ -A, que equivale à  $k_z$ , e na direção  $\Gamma$ -T, que equivale a direção  $k_x$ . Ao todo são exibidos 84 estados de energia, sendo 12 estados na banda de condução e 72 etados na banda de valência, divididos em 22 estados na banda de buraco pesado, 44 estados na banda de buraco leve e 6 estados na banda de split-off. Para fazer uma estimativa de quais estados de energia estão confinados na banda de buraco leve e quais estão confinados na banda split-off, observei os saltos de energia no ponto  $\Gamma$ , nas proximidades do limite entre essas duas bandas, e nas proximidades do ponto de intersecção entre elas. Dessa forma, analisando o perfil (8.3)-(b), e as energias calculadas no ponto  $\Gamma$ , os estados de energia que pertencem a banda de buraco leve vão de -73.6 eV a -137,4 eV e de -179 eV a -229 eV, enquanto que os estados de energia que estão confinados pela banda split-off vão de -153,4 eV a -168,4 eV. O sistema não possui barreiras assimétricas, no entanto, os parâmetros  $A_7, P_1, P_2, \alpha, \beta_1, \beta_2, B_1, B_2 \in B_3$  para a WZ e  $P_1, P_2$  para o ZB são diferentes de zero, o que resulta na quebra de degenerescência das bandas de condução e valência ao longo da direção  $\Gamma$ -T, enquanto que ao longo da direção  $\Gamma$ -A, tanto as bandas de condução como as de valência continuam degeneradas. Dessa forma, na direção  $\Gamma$ -A são visíveis 6 estados na banda de condução e 36 estados na banda de valência, enquanto que na direção  $\Gamma$ -T, são visíveis 12 estados na banda de condução e 72 estados na banda de valência. Além do efeito de quebra de degenerescência, os parâmetros  $A_7$ ,  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $\alpha$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  e  $B_3$ , para a WZ, e  $P_1$ ,  $P_2$ , para o ZB, produzem outros efeitos sobre as estruturas de bandas da figura (8.5), como alterações dos níveis de energia dos estados das estruturas de bandas e também na forma como as bandas de energia interagem umas com as outras.

#### 8.5 Efeitos de strain no poço quântico

Nesta seção, irei investigar os efeitos do *strain* biaxial descrito por (8.1) na estrutura ZB do poço quântico e em sua estrutura de bandas, descritos na seção anterior. Como a região de atuação do *strain* na fase WZ é muito pequena, o caso analisado será para  $L^{(w)} = 6.8$  Å, que corresponde ao comprimento de uma única célula unitária da WZ, e os parâmetros de *strain* utilizados são exibidos na tabela (9).

Os cálculos feitos para a obtenção dos perfis das figuras (8.3)-(b), (8.4) e (8.5) foram refeitos adicionando o *strain* (8.1). Como resultado, temos o perfil de poço quântico parabólico exibido na figura (8.6)-(a) com profundidades que variam ao longo da direção z. Em todos os pontos ao longo de z, o *strain* diminui a profundidade das bandas CB, HH e LH, assim, diminuindo o confinamento dos portadores de carga. Para a banda SO, a adição de *strain* aumenta a profundidade do poço, aumentando também o confinamento dos portadores cargas nessa região, em todos os pontos ao longo de z. Quando compara-

Parâmetros	ZB [111]
Potenciais de deformação (GPa) (11)	
D1	-6.3735
$D_2$	2.2868
D_3	8.6603
$D_4$	-4.3301
D5	3.8868
$D_6$	0
$D_z$	-0.4434
	-6.0
	-6.0
	0
	0
	0
A7	0
Parâmetros dos termos lineares em $k$ (eV·Å) (1)	
P_1	18.3
$P_2$	18.3
Fonte: Elaborada pelo autor	

Tabela 9 – Parâmetros de strain da fase ZB na direção de crescimento [111].

mos os perfis (8.6)-(a) e (8.6)-(b), notamos uma separação mais nítida dos estados que pertencem as bandas de buraco leve (LH) e split-off (SO). As figuras (8.7), (8.9), (8.10) e (8.11) mostra os perfis das estruturas de bandas sob efeito de *strain*. Foram aplicados três valores diferentes de *strain*, que também foram aplicados ao poço, para análise das estruturas de bandas.



Figura 8.6 – Perfis de potencial do poço quântico WZ/ZB/WZ InP, onde em (a) temos o poço quântico sob efeito de strain e em (b) o poço quântico sem efeito de strain. O sistema possui comprimento total de 600 Å onde cada uma das fases possui comprimento de 200 Å.

Fonte: Elaborada pelo autor



Figura 8.7 – Estados de energia das bandas de valência do ZB[111], sob efeito de strain, onde os valores de strain são em (a) -0,65%, (b) -0,3% e (c) -0,16%.
Fonte: Elaborada pelo autor



Figura 8.8 – Perfis dos estados da banda de valência da fase ZB sem efeito de strain (a) e sob efeito do strain de -0,65% (b).
Fonte: Elaborada pelo autor



Figura 8.9 – Estruturas de bandas, sob efeito de strainpara o poço quântico do perfil exibido na figura 8.4. O valor de strain biaxial usado foi de -0,65%Fonte: Elaborada pelo autor



Figura 8.10 – Estruturas de bandas, sob efeito de strain, para o poço quântico do perfil exibido na figura 8.4 . O valor de strain biaxial usado foi de - 0,3%.
Fonte: Elaborada pelo autor



Figura 8.11 – Estruturas de bandas, sob efeito de strain, para o poço quântico do perfil exibido na figura 8.4. O valor de strain biaxial usado foi de - 0,16% Fonte: Elaborada pelo autor

As figuras (8.7), (8.9), (8.10) e (8.11) apresentam os perfis das estruturas de bandas sob efeito de strain. Nos perfis da figura (8.7) foram aplicados strain nos valores de -0,65%, -0,3% e -0,16% nas figuras (8.7)-(a), (8.7)-(b) e (8.7)-(c), respectivamente. Quando comparamos esses três perfis, a diferença perceptível pode ser notada nos níveis de energia dos estados de cada um deles, que varia a depender do valor de *strain* aplicado. Quando comparamos o perfil dos estados das estruturas de bandas do ZB[111] sob efeito de strain com o perfil sem efeito de strain, figura (8.8), além das diferenças dos níveis de energia dos estados, fica claro que há uma divisão mais nítida das faixas de energia dos estados que vão pertencer a cada uma das bandas de valência. Essa divisão é mais perceptível principalmente entre as bandas de buraco leve (LH) e split-off (SO). Nos perfis das figuras (8.9), (8.10) e (8.11) vemos as bandas individualizadas com seus estados de energia. No perfil da figura (8.9) o strain usado foi de -0,65%, para o perfil da figura (8.10) o strain usado foi de -0.3% e para o perfil da figura (8.11) o strain usado foi de -0.16%. Esses valores de strain correspondem a valores que foram aplicados ao longo da direção z no poço quântico. Analisando as figuras (8.9), (8.10) e (8.11) observa-se que as energias dos estados das bandas de condução, buraco pesado e buraco leve aumentam, ou seja, o confinamento desses estados diminuem, enquanto as energias dos estados da banda splitoff diminuem, aumentando o confinamento, como previsto na analise do poço quântico sob efeito de strain. A adição do strain não altera o número estados visíveis nas duas direções, sendo ao todo são 42 estados de energia bidegenerados visíveis ao longo da direção  $\Gamma$ -A, que é a direção do confinamento quântico, sendo 6 estados na banda de condução e 36 estados nas bandas de valência, e 84 estados de energia visíveis ao longo da direção  $\Gamma$ -T, que corresponde a direção perpendicular a direção de confinamento, sendo 12 estados na banda de condução e 72 estados na banda de valência, onde são estimados que 22 estados estão na banda de buraco pesado, 30 estados na banda de buraco leve e 20 estados na banda split-off. Essa estimativa é feita observando os gaps de energias que separam as faixas dos estados que pertencem à banda de valência, nos perfis da figura (8.7), e comparando com as regiões de confinamento dos buracos no perfil do poço quântico sob efeito de strain. Comparado ao perfil das estruturas de bandas sem os efeitos de strain, figura (8.5), a banda de buraco leve tem 14 estados de energia a menos, enquanto a banda split-off tem 14 bandas de energia a mais, como previsto na análise do poço quântico. As energias das bandas variam dependendo do strain aplicado, ou seja, dependendo do ponto ao longo da direção z dentro do poço. Da figura (8.9) para a figura (8.11), o valor do strain aplicado diminui, aumentado o confinamento dos portadores de carga nessa sequência. Portanto, o confinamento dos portadores de carga em um poço quântico WZ/ZB/WZ, é variável e depende do ponto z analisado dentro do poço.

Vale ressaltar a importância desse resultado, pois uma vez que o *strain* biaxial aplicado é o *strain* por descasamento de parâmetros, ou seja, um *strain* natural ao próprio sistema, o modelo matemático desenvolvido neste trabalho, e os resultados apresentados

nesta seção, tendem a representar o comportamento mais próximo da realidade de um nanofio politípico $\rm WZ/ZB.$ 

### 9 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

#### 9.1 Conclusões do trabalho

Neste trabalho, o método  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  foi usado para desenvolver o Hamiltoniano matricial  $8 \times 8$  mais realístico para as estruturas WZ e ZB, além de desenvolver o Hamiltoniano matricial  $8 \times 8$  de *strain*, para essas duas estruturas. Através da aproximação das funções envelope e de sua expansão em ondas planas, foi calculado os Hamiltonianos matriciais  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  e de *strain*, no espaço recíproco, que descreve um nanofio com politipismo WZ/ZB, a fim de estudar o *strain* por descasamento de parâmetros que ocorre na interface politípica desses semicondutores.

Para analisar o *strain* por descasamento de parâmetros que ocorre na interface politípica WZ/ZB, foi desenvolvido um modelo matemático que descreve o *strain* ao longo da fase ZB. Esse modelo foi apresentado na seção (7.5) do capítulo (7) e os resultados apresentados na seção (8.3) do capítulo (8), mostram que o *strain* da fase ZB em cada ponto ao longo da direção de crescimento z assume valores que minimizam a energia de deformação, ou seja, o valor do *strain* diminui ao longo de z até atingir um valor mínimo. Quando esse modelo foi aplicado a um nanofio com politipismo WZ/ZB, por hipótese, foi possível supor que esse comportamento do *strain* é um comportamento espelhado, ou seja, a partir da metade da fase ZB o processo se inverte e o *strain* volta a crescer. O que diferencia este trabalho de outros, que também estudam o *strain* em nanofios com politipismo WZ/ZB, é o fato de concluir que o *strain* varia ao longo da direção de crescimento da fase ZB. Diante desse resultado, fica claro que o *strain* pode exercer efeitos de intensidade variável sobre as propriedades ópticas e eletrônicas ao longo da direção de crescimento da fase ZB do nanofio politípico.

Dessa forma, quando aplicamos esse modelo matemático para o strain em um poço quântico WZ/ZB/WZ para observar seus efeitos, observamos um perfil de poço quântico parabólico, diferente do simples deslocamento de bandas do poço, observados em outros trabalhos onde também são estudados o efeitos de strain em nanofios com politipismo WZ/ZB. Essa parabolicidade das bandas do poço é devido ao strain variável ao longo da direção z, da fase ZB. Devido à profundidade variável das bandas do poço, os portadores de carga tem confinamento variável ao longo de z, na estrutura ZB. Esse efeito é observado aplicando o modelo que descreve o strain nas estruturas de bandas do poço quântico. Usando três valores de strain aplicados em três pontos diferentes ao longo de z no poço, notamos que as energias das estruturas de bandas sob efeito de strain são alteradas. Na direção  $\Gamma$ -A, que corresponde a direção onde ocorre o confinamento quântico, o ponto de menor confinamento dos portadores de carga é em z = 0, ou seja, na interface politípica, ponto de strain máximo, e a partir desse ponto, o confinamento aumenta até atingir seu valor máximo no ponto z = d, ponto de *strain* mínimo, que corresponde ao ponto médio da fase ZB. Lembrando o *strain* dentro da fase ZB tem um comportamento espelhado, ou seja, a partir de z = d, o *strain* vai do seu valor mínimo até seu valor máximo, quando a posição z corresponde interface politípica WZ/ZB seguinte.

Visto que o modelo matemático desenvolvido neste trabalho descreve um comportamento inerente a sistemas politípicos, os resultados apresentados descrevem esses sistemas com um nível maior de realidade. Dessa forma, novos dispositivos de dimensões nanométricas podem ser desenvolvidos através de engenharia de estrutura de bandas, explorando as características de nanofios politípicos.

#### 9.2 Perspectivas para trabalhos futuros

Apesar de diversos trabalhos na literatura sobre nanofios com politipismo WZ/ZB, de técnicas avançadas de crescimento desses semicondutores, algumas características observáveis dessas estruturas semicondutoras ainda não possuem uma explicação clara.

Uma dessas características é o efeito de zigue-zague que surge em estruturas ZB em nanofios crescidos na direção [111]. Esse efeito aparece tanto em nanofios ZB puros quanto em nanofios com politipismo WZ/ZB. É preciso um estudo mais profundo para verificar se existe uma componente de cisalhamento do tensor *strain* que cause esse efeito.

Como já sabemos que o *strain* tem efeitos sobre as estruturas de bandas, e portanto, sobre propriedades ópticas, conhecer todas as componentes do tensor de *strain* que atuam no nanofio ZB[111] puro ou no nanofio politípico WZ/ZB, ajuda a fornecer uma estrutura de bandas mais realista, possibilitando uma descrição mais precisa das propriedades ópticas.

## REFERÊNCIAS

1 BASTOS, C. M. *et al.* A comprehensive study of g-factors, elastic, structural and electronic properties of iii-v semiconductors using hybrid-density functional theory. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing LLC, v. 123, n. 6, p. 065702, 2018.

2 BJÖRK, M. *et al.* One-dimensional heterostructures in semiconductor nanowhiskers. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 80, n. 6, p. 1058–1060, 2002.

3 PATOLSKY, F. *et al.* Electrical detection of single viruses. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Acad Sciences, v. 101, n. 39, p. 14017–14022, 2004.

4 YANG, P.; YAN, R.; FARDY, M. Semiconductor nanowire: what's next? Nano Letters, ACS Publications, v. 10, n. 5, p. 1529–1536, 2010.

5 WAGNER, A. R.; ELLIS, s. W. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 4, n. 5, p. 89–90, 1964.

6 CHO, A. Y. Film deposition by molecular-beam techniques. Journal of Vacuum Science and Technology, American Vacuum Society, v. 8, n. 5, p. S31–S38, 1971.

7 CAROFF, P. *et al.* Controlled polytypic and twin-plane superlattices in iii–v nanowires. **Nature Nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 4, n. 1, p. 50–55, 2009.

8 KROGSTRUP, P. *et al.* Structural phase control in self-catalyzed growth of gaas nanowires on silicon (111). **Nano Letters**, ACS Publications, v. 10, n. 11, p. 4475–4482, 2010.

9 PANSE, C.; KRIEGNER, D.; BECHSTEDT, F. Polytypism of gaas, inp, inas, and insb: an ab initio study. **Physical Review B**, APS, v. 84, n. 7, p. 075217, 2011.

10 FARIA JUNIOR, P.; SIPAHI, G. Band structure calculations of inp wurtzite/zincblende quantum wells. Journal of Applied Physics, American Institute of Physics, v. 112, n. 10, p. 103716, 2012.

11 FARIA JUNIOR, P. E. **Nanowhiskers Politípicos**: uma abordagem teórica baseada em teoria de grupos e no método k.p. 2012. 138 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

12 ASHCROFT, N. W. *et al.* Solid state physics. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976.

13 BASTOS, C. M. O. Determinação de parâmetros para Hamiltonianos kp a partir de estruturas de bandas pré-existentes. 2015. 97 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

14 CEDERBAUM, L. S. Born–oppenheimer approximation and beyond for timedependent electronic processes. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 128, n. 12, p. 124101, 2008.

15 FARIA JUNIOR, P. E. Development and application of the kp method to investigate spin and optical properties of semiconductor nanostructures. 2016. 140 p. Tese (Doutorado em Ciências) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

16 CHUANG, S. L. **Physics of photonic devices**. 2nd ed. Hoboken: John Wiley, 2012.

17 ENDERLEIN, R.; HORING, N. J. Fundamentals of semiconductor physics and devices. Singapura: World Scientific, 1997.

18 KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. Introduction to solid state physics. New York: Wiley, 1996.

19 LÖWDIN, P.-O. A note on the quantum-mechanical perturbation theory. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 19, n. 11, p. 1396–1401, 1951.

20 PETER, Y.; CARDONA, M. Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties. New York: Springer Science Business Media, 2010.

21 ŽUTIĆ, I.; FABIAN, J.; SARMA, S. D. Spintronics: fundamentals and applications. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 76, n. 2, p. 323, 2004.

22 PEARSALL, T. P. Semiconductors and semimetals. Cambridge: Academic Press, 1990.

23 DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A. Group theory: application to the physics of condensed matter. New York: Springer Science & Business Media, 2007.

24 FU, Y. Q. *et al.* Advances in piezoelectric thin films for acoustic biosensors, acoustofluidics and lab-on-chip applications. **Progress in Materials Science**, Elsevier, v. 89, p. 31–91, 2017. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.04.006.

25 FARIA JUNIOR, P. E. *et al.* Realistic multiband  $k \cdot p$  approach from ab initio and spin-orbit coupling effects of inas and inp in wurtzite phase. **Physical Review B**, APS, v. 93, n. 23, p. 235204, 2016.

26 CHUANG, S.; CHANG, C. k p method for strained wurtzite semiconductors. **Physical Review B**, APS, v. 54, n. 4, p. 2491, 1996.

27 KIM, K. *et al.* Effective masses and valence-band splittings in gan and aln. **Physical Review B**, APS, v. 56, n. 12, p. 7363, 1997.

28 NYE, J. F. *et al.* **Physical properties of crystals**: their representation by tensors and matrices. Oxford: Oxford University Press, 1985.

29 HARRISON, P.; VALAVANIS, A. **Quantum wells, wires and dots**: theoretical and computational physics of semiconductor nanostructures. New York: John Wiley & Sons, 2016.

30 CHUANG, S.; CHANG, C. A band-structure model of strained quantum-well wurtzite semiconductors. **Semiconductor Science and Technology**, IOP Publishing, v. 12, n. 3, p. 252, 1997.

31 CHAO, C. Y.-P.; CHUANG, S. L. Spin-orbit-coupling effects on the valence-band structure of strained semiconductor quantum wells. **Physical Review B**, APS, v. 46, n. 7, p. 4110, 1992.

32 YAN, Q. *et al.* Effects of strain on the band structure of group-iii nitrides. **Physical Review B**, APS, v. 90, n. 12, p. 125118, 2014.

33 BAHDER, T. B. Eight-band k p model of strained zinc-blende crystals. **Physical Review B**, APS, v. 41, n. 17, p. 11992, 1990.

34 VOIGT, W. Lehrbuch der kristallphysik: (mit ausschluss der kristalloptik). Leipzig: BG Teubner, 1910.

35 SUN, Y.; THOMPSON, S.; NISHIDA, T. Physics of strain effects in semiconductors and metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 101, n. 10, p. 104503, 2007.

36 RODRIGUES, S. C. P. Estrutura de bandas de heteroestruturas semicondutoras dopadas tipo-p. 2001. Tese (Doutorado) — Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

37 HINCKLEY, J.; SINGH, J. Influence of substrate composition and crystallographic orientation on the band structure of pseudomorphic si-ge alloy films. **Physical Review B**, APS, v. 42, n. 6, p. 3546, 1990.

38 BARDEEN, J.; SHOCKLEY, W. Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals. **Physical Review**, APS, v. 80, n. 1, p. 72, 1950.

39 HERRING, C.; VOGT, E. Transport and deformation-potential theory for many-valley semiconductors with anisotropic scattering. **Physical Review**, APS, v. 101, n. 3, p. 944, 1956.

40 PARK, S.-H.; CHUANG, S.-L. Comparison of zinc-blende and wurtzite gan semiconductors with spontaneous polarization and piezoelectric field effects. Journal of Applied Physics, American Institute of Physics, v. 87, n. 1, p. 353–364, 2000.

41 KAMMERMEIER, M. *et al.* Weak (anti) localization in tubular semiconductor nanowires with spin-orbit coupling. **Physical Review B**, APS, v. 93, n. 20, p. 205306, 2016.

42 MIRELES, F.; ULLOA, S. E. Strain and crystallographic orientation effects on the valence subbands of wurtzite quantum wells. **Physical Review B**, APS, v. 62, n. 4, p. 2562, 2000.

43 BASTARD, G. *et al.* Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures. New York: Wiley, 1988.

44 BASTARD, G. Superlattice band structure in the envelope-function approximation. **Physical Review B**, APS, v. 24, n. 10, p. 5693, 1981. 45 BASTARD, G. Theoretical investigations of superlattice band structure in the envelope-function approximation. **Physical Review B**, APS, v. 25, n. 12, p. 7584, 1982.

46 BASTARD, G.; BRUM, J. Electronic states in semiconductor heterostructures. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, IEEE, v. 22, n. 9, p. 1625–1644, 1986.

47 CAMPOS, T. **Nanowires de InP**: cálculo do espectro de absorção via método kp. 2013. Tese (Doutorado) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

48 KITAUCHI, Y. *et al.* Structural transition in indium phosphide nanowires. **Nano** Letters, ACS Publications, v. 10, n. 5, p. 1699–1703, 2010.

49 IHN, S.-G. *et al.* Growth of gaas nanowires on si substrates using a molecular beam epitaxy. **IEEE Transactions on Nanotechnology**, IEEE, v. 6, n. 3, p. 384–389, 2007.

50 BAO, J. *et al.* Nanowire-induced wurtzite inas thin film on zinc-blende inas substrate. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 21, n. 36, p. 3654–3658, 2009.

51 ERTEKIN, E. *et al.* Equilibrium limits of coherency in strained nanowire heterostructures. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 97, n. 11, p. 114325, 2005.

52 RAYCHAUDHURI, S.; YU, E. Critical dimensions in coherently strained coaxial nanowire heterostructures. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 99, n. 11, p. 114308, 2006.

53 ZAFAR, F.; IQBAL, A. Indium phosphide nanowires and their applications in optoelectronic devices: mathematical, physical and rngineering sciences. **Proceedings** of the Royal Society A, The Royal Society Publishing, v. 472, n. 2187, p. 20150804, 2016.

54 DACAL, L. C.; CANTARERO, A. Ab initio electronic band structure calculation of inp in the wurtzite phase. Solid State Communications, Elsevier, v. 151, n. 10, p. 781–784, 2011.

55 VURGAFTMAN, I.; MEYER, J. á.; RAM-MOHAN, L. á. Band parameters for iii–v compound semiconductors and their alloys. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 89, n. 11, p. 5815–5875, 2001.

56 WANG, S.; YE, H. First-principles study on elastic properties and phase stability of iii–v compounds. **Physica Status Solidi (b)**, Wiley Online Library, v. 240, n. 1, p. 45–54, 2003.

APÊNDICES

## APÊNDICE A – TEORIA DE PERTURBAÇÃO INDEPENDENTE DO TEMPO DE LÖWDIN

Vamos considerar o Hamiltoniano perturbado dado por

$$H = H_0 + H' \tag{A.1}$$

onde  $H_0$  é o Hamiltoniano não perturbado, com autoenergias e autoestados dados por  $E_n^0 e \psi_n^0$ , respectivamente, enquanto H' é o termo perturbativo. Precisamos determinar os autovalores e autovetores de H. Uma técnica interessante de perturbação que consiste em dividir os estados quânticos de um sistema em duas classes, denominadas A e B, é a teoria de perturbação independente do tempo de Löwdin. O objetivo dessa teoria é focar nos estados da classe A enquanto a influência dos estados da classe B será tratada como uma perturbação. Os cálculos apresentados aqui para a obtenção dessa técnica são baseados em (16, 19). Aplicando o Hamiltoniano H ao autoestado  $\psi$ , podemos escrever:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \tag{A.2}$$

Reescrevendo o autoestado de (A.2) como uma superposição de estados, temos:

$$|\psi\rangle = |\sum_{n} c_{n} \psi_{n}^{0}\rangle \tag{A.3}$$

Agora, vamos substituir (A.3) em (A.2):

$$H|\sum_{n} c_{n}\psi_{n}^{0}\rangle = E|\sum_{n} c_{n}\psi_{n}^{0}\rangle$$
(A.4)

Dado que os estados  $\psi_n^0$  são ortonormalizados, podemos calcular a produto interno de (A.4):

$$\langle \psi_m^0 | H | \sum_n c_n \psi_n^0 \rangle = \langle \psi_m^0 | E | \sum_n c_n \psi_n^0 \rangle \tag{A.5}$$

Vamos reescrever (A.5) simplificando a notação:

$$\sum_{n} c_n H_{mn} - \sum_{n} c_n E_{mn} = 0 \tag{A.6}$$

onde

$$H_{mn} = \langle \psi_m^0 | H | \psi_n^0 \rangle, \qquad E_{mn} = \langle \psi_m^0 | E | \psi_n^0 \rangle \tag{A.7}$$

Para a situação em que n = m, os termos serão retirados das somatórias, resultando em:

$$(H_{mm} - E)c_m + \sum_{n \neq m} c_n H_{mn} = 0$$
 (A.8)

Reescrevendo o segundo termo do lado esquerdo de (A.8):

$$\langle \psi_m^0 | H | \sum_{n \neq m} c_n \psi_n^0 \rangle \tag{A.9}$$

o ket de (A.9) pode ser escrito como a soma de duas classes de estados denominados  $A \in B$ :

$$\sum_{n \neq m} c_n \psi_n^0 \rangle = |\sum_{n \neq m}^A c_n \psi_n^0 \rangle + |\sum_{n \neq m}^B c_n \psi_n^0 \rangle.$$
(A.10)

Substituindo (A.10) em (A.9):

$$\langle \psi_m^0 | H | \sum_{n \neq m}^A c_n \psi_n^0 \rangle + | \sum_{n \neq m}^B c_n \psi_n^0 \rangle \tag{A.11}$$

por fim, substituindo (A.11) em (A.8) e em seguida isolando o coeficiente  $c_m$ , temos, respectivamente:

$$(H_{mm} - E)c_m + \sum_{n \neq m}^{A} c_n H_{mn} + \sum_{n \neq m}^{B} c_n H_{mn} = 0$$
 (A.12)

$$c_{m} = \sum_{n \neq m}^{A} \frac{c_{n} H_{mn}}{E - H_{mm}} + \sum_{n \neq m}^{B} \frac{c_{n} H_{mn}}{E - H_{mm}}$$
(A.13)

Como a classe que nos interessa é a classe A, precisamos tratar os estados da classe B como uma perturbação através de um processo de iteração onde o coeficiente c da segunda somatória, sobre os estados que pertencem a classe B, será expresso em termos da fórmula (A.13). Primeiro, vamos trocar o índice n por  $\alpha$ , na somatória sobre os estados B, em (A.13):

$$c_m = \sum_{n \neq m}^{A} \frac{c_n H_{mn}}{E - H_{mm}} + \sum_{\alpha \neq m}^{B} \frac{c_\alpha H_{m\alpha}}{E - H_{mm}}.$$
(A.14)

Em seguida, vamos substituir os coeficientes m por  $\alpha$ , nas duas somatórias, e o coeficiente  $\alpha$  por  $\beta$  na somatória sobre os estados B em (A.14):

$$c_{\alpha} = \sum_{n \neq \alpha}^{A} \frac{c_n H_{\alpha n}}{E - H_{\alpha \alpha}} + \sum_{\beta \neq \alpha}^{B} \frac{c_{\beta} H_{\alpha \beta}}{E - H_{\alpha \alpha}}$$
(A.15)

substituindo (A.15) em (A.14), resulta:

$$c_m = \sum_{n \neq m}^{A} \frac{c_n H_{mn}}{E - H_{mm}} + \sum_{\alpha \neq m}^{B} \frac{H_{m\alpha}}{E - H_{mm}} \left( \sum_{n \neq \alpha}^{A} \frac{c_n H_{\alpha n}}{E - H_{\alpha \alpha}} + \sum_{\beta \neq \alpha}^{B} \frac{c_\beta H_{\alpha \beta}}{E - H_{\alpha \alpha}} \right),$$
(A.16)

$$c_m = \sum_{n \neq m}^{A} \frac{c_n H_{mn}}{E - H_{mm}} + \frac{1}{E - H_{mm}} \left( \sum_{n \neq \alpha}^{A} \sum_{\alpha \neq m}^{B} \frac{c_n H_{m\alpha} H_{\alpha n}}{E - H_{\alpha \alpha}} + \sum_{\alpha \neq m}^{B} \sum_{\beta \neq \alpha}^{B} \frac{c_\beta H_{m\alpha} H_{\alpha \beta}}{E - H_{\alpha \alpha}} \right), \quad (A.17)$$

agora, em (A.15), vamos substituir  $\beta$  por  $\gamma$ , na somatória sobre os estados B,  $\alpha$  por  $\beta$ , nas somatórias sobre os estados A e B:

$$c_{\beta} = \sum_{n \neq \beta}^{A} \frac{c_n H_{\beta n}}{E - H_{\beta \beta}} + \sum_{\gamma \neq \beta}^{B} \frac{c_{\gamma} H_{\beta \gamma}}{E - H_{\beta \beta}},$$
(A.18)

fazendo a substituição de (A.18) em (A.17), temos

$$c_{m} = \sum_{n \neq m}^{A} \frac{c_{n}H_{mn}}{E - H_{mm}} + \frac{1}{E - H_{mm}} \sum_{n \neq \alpha}^{A} \sum_{\alpha \neq m}^{B} \frac{c_{n}H_{m\alpha}H_{\alpha n}}{E - H_{\alpha \alpha}} + \frac{1}{E - H_{mm}} \left[ \sum_{n \neq \beta}^{A} \sum_{\alpha \neq m}^{B} \sum_{\beta \neq \alpha}^{B} \frac{c_{n}H_{m\alpha}H_{\alpha\beta}H_{\beta n}}{(E - H_{\alpha \alpha})(E - H_{\beta \beta})} + \sum_{\beta \neq \alpha}^{B} \sum_{\gamma \neq \beta}^{B} \sum_{\alpha \neq m}^{B} \frac{c_{\gamma}H_{m\alpha}H_{\alpha\beta}H_{\beta \gamma}}{(E - H_{\alpha \alpha})(E - H_{\beta \beta})} + \dots \right].$$
(A.19)

Passando o denomidor  $E - H_{mm}$  para lado esquerdo de (A.19), multiplicando  $c_m$ , o resultado será

$$\sum_{n=2}^{A} c_n (E - H_{mn}) \delta_{mn} = \sum_{n \neq m}^{A} c_n H_{mn} + \sum_{n \neq \alpha}^{A} \sum_{\alpha \neq m}^{B} \frac{c_n H_{m\alpha} H_{\alpha n}}{E - H_{\alpha \alpha}} +$$

$$\sum_{n \neq \beta}^{A} \sum_{\alpha \neq m}^{B} \sum_{\beta \neq \alpha}^{B} \frac{c_n H_{m\alpha} H_{\alpha \beta} H_{\beta n}}{(E - H_{\alpha \alpha})(E - H_{\beta \beta})} + \sum_{\beta \neq \alpha}^{B} \sum_{\gamma \neq \beta}^{B} \sum_{\alpha \neq m}^{B} \frac{c_{\gamma} H_{m\alpha} H_{\alpha \beta} H_{\beta \gamma}}{(E - H_{\alpha \alpha})(E - H_{\beta \beta})} + \dots,$$
(A.20)

Considerando o caso n = m na primeira somatória sobre os estados A, do lado direito de (A.20), podemos reescrever (A.20) como:

$$\sum_{n}^{A} c_{n} E \delta_{mn} = \sum_{n}^{A} c_{n} H_{mn} + \sum_{n}^{A} \sum_{\alpha}^{B} \frac{c_{n} H'_{m\alpha} H'_{\alpha n}}{E - H_{\alpha \alpha}} +$$

$$\sum_{n}^{A} \sum_{\alpha}^{B} \sum_{\beta}^{B} \frac{c_{n} H'_{m\alpha} H'_{\alpha \beta} H'_{\beta n}}{(E - H_{\alpha \alpha})(E - H_{\beta \beta})} + \sum_{\beta}^{B} \sum_{\gamma}^{B} \sum_{\alpha}^{B} \frac{c_{\gamma} H'_{m\alpha} H'_{\alpha \beta} H'_{\beta \gamma}}{(E - H_{\alpha \alpha})(E - H_{\beta \beta})} + \dots,$$
(A.21)

onde  $H'_{ij} = H_{ij}(1 - \delta_{ij})$ , *n* são os índices que se referem aos estados que pertencem à classe *A* e  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são os índices que se referem aos estados que pertencem à classe *B*.

Dando continuidade a esse processo de substituição do coeficiente c das somatórias sobre os estados que pertencem a classe B, obteremos perturbações de ordens superiores envolvendo essa classe de estados. Dessa forma, podemos eliminar o termo que contém apenas as somatórias sobre os estados da classe B, pois essas somatórias contém apenas interações entre os estados da classe B, e estamos interessados nas interações entre os estados que pertencem à classe A e nas interações dos estados da classe A com os estados da classe B, resultando em:

$$\sum_{n}^{A} c_n E \delta_{mn} = \sum_{n}^{A} c_n \left[ H_{mn} + \sum_{\alpha}^{B} \frac{H'_{m\alpha} H'_{\alpha n}}{E - H_{\alpha \alpha}} + \sum_{\alpha}^{B} \sum_{\beta}^{B} \frac{H'_{m\alpha} H'_{\alpha \beta} H'_{\beta n}}{(E - H_{\alpha \alpha})(E - H_{\beta \beta})} + \dots \right].$$
(A.22)

Introduzindo a notação:

$$U_{mn}^{A} = H_{mn} + \sum_{\alpha}^{B} \frac{H'_{m\alpha}H'_{\alpha n}}{E - H_{\alpha \alpha}} + \sum_{\alpha}^{B} \sum_{\beta}^{B} \frac{H'_{m\alpha}H'_{\alpha\beta}H'_{\beta n}}{(E - H_{\alpha \alpha})(E - H_{\beta \beta})} + \dots$$
(A.23)

e substituindo (A.23) em (A.22), temos:

$$\sum_{n}^{A} c_n E \delta_{mn} = \sum_{n}^{A} c_n U_{mn}^A \tag{A.24}$$

$$\sum_{n}^{A} c_n (U_{mn}^A - E\delta_{mn}) = 0 \tag{A.25}$$

Portanto, um problema de autoestodos e autovalores que envolvem um sistema que pode ser dividido em duas classes de estados,  $A \in B$ , pode ser reduzido a um problema onde os estados que nos interessam são os estados que pertencem à classe A, e a influência dos estados que pertencem à classe B são tratados como uma perturbação que está incluída nos elementos de matriz  $U_{mn}^A$ , dos estados que pertencem à classe A.

## APÊNDICE B – DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DOS TERMOS DO HAMILTONIANO K.P

### B.1 Termos dependentes e independetes de spin

Este apêndice é dedicado a apresentar as definições dos parâmetros de todos os termos dos Hamiltonianos  $\mathbf{k.p}$  do ZB e da WZ (25). Para isso, vamos usar a base:

$$|X\uparrow\rangle, |Y\uparrow\rangle, |Z\uparrow\rangle, |X\downarrow\rangle, |Y\downarrow\rangle, |Z\downarrow\rangle, |S\uparrow\rangle, |S\downarrow\rangle$$
(B.1)

Para os termos dependentes de spin, temos as seguintes relações:

$$\sigma_{x} | \uparrow \rangle = | \downarrow \rangle$$

$$\sigma_{x} | \downarrow \rangle = | \uparrow \rangle$$

$$\sigma_{y} | \uparrow \rangle = i | \downarrow \rangle$$

$$\sigma_{y} | \downarrow \rangle = -i | \uparrow \rangle$$

$$\sigma_{z} | \uparrow \rangle = | \downarrow \rangle$$

$$\sigma_{z} | \downarrow \rangle = -| \uparrow \rangle$$
(B.2)

Para os termos do Hamiltoniano **k.p** que não dependem de spin, os elementos de matriz de spins opostos devem ser nulos. Portando, para os termos do Hamiltoniano (3.31) que possuem dependência de spin, usarei a notação  $|X\rangle, |Y\rangle, |Z\rangle, |S\rangle$  para estados da base de mesmo spin.

### B.2 Zincblend

O termo  $H_{\mathbf{k},\mathbf{p}}$  é dado por

$$H_{\mathbf{k},\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{m} \mathbf{k},\mathbf{p} = \frac{\hbar}{m} (k_x p_x + k_y p_y + k_z p_z)$$
(B.4)

 $\operatorname{com}$ 

$$p_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial i} \tag{B.5}$$

onde i = x, y, z

Os parâmetros do termo  $H_{{\bf k}.{\bf p}}$ são:

$$P = i\frac{\hbar}{m_0} \langle X|p_x|S \rangle = i\frac{\hbar}{m_0} \langle Y|p_y|S \rangle = i\frac{\hbar}{m_0} \langle Z|p_z|S \rangle$$
(B.6)

O termo  ${\cal H}_{SO}^{(1)}$ é dado por:

$$H_{SO}^{(1)} = \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \langle u_i | (\nabla V \times \mathbf{p}) . \boldsymbol{\sigma} | u_j \rangle$$
  
$$= \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \Big[ \Big( \frac{\partial V}{\partial y} p_z - \frac{\partial V}{\partial z} p_y \Big) \sigma_x + \Big( \frac{\partial V}{\partial z} p_x - \frac{\partial V}{\partial x} p_z \Big) \sigma_y + \Big( \frac{\partial V}{\partial x} p_y - \frac{\partial V}{\partial y} p_x \Big) \sigma_z \Big]$$
(B.7)

Reescrevendo (B.24) de forma simplificada:

$$H_{SO}^{(1)} = H_{SOx}\sigma_x + H_{SOy}\sigma_y + H_{SOz}\sigma_z \tag{B.8}$$

Parâmetros do termo  $H_{SO}^{(1)}$ :

$$-i\Delta = \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \left\langle Y \downarrow \left| \left( \frac{\partial V}{\partial y} p_z - \frac{\partial V}{\partial z} p_y \right) \sigma_x \right| Z \uparrow \right\rangle = \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \left\langle Z \downarrow \left| \left( \frac{\partial V}{\partial z} p_x - \frac{\partial V}{\partial x} p_z \right) \sigma_y \right| X \uparrow \right\rangle$$

$$= \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \left\langle Y \uparrow \left| \left( \frac{\partial V}{\partial y} p_z - \frac{\partial V}{\partial z} p_y \right) \sigma_x \right| Z \downarrow \right\rangle = -\frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \left\langle Z \uparrow \left| \left( \frac{\partial V}{\partial z} p_x - \frac{\partial V}{\partial x} p_z \right) \sigma_y \right| X \downarrow \right\rangle$$

$$= -\frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \left\langle X \uparrow \left| \left( \frac{\partial V}{\partial x} p_y - \frac{\partial V}{\partial y} p_x \right) \sigma_z \right| Y \downarrow \right\rangle = \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \left\langle X \downarrow \left| \left( \frac{\partial V}{\partial x} p_y - \frac{\partial V}{\partial y} p_x \right) \sigma_z \right| Y \uparrow \right\rangle$$

$$i\Delta = \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \left\langle Z \downarrow \left| \left( \frac{\partial V}{\partial y} p_z - \frac{\partial V}{\partial z} p_y \right) \sigma_x \right| Y \uparrow \right\rangle = \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \left\langle X \downarrow \left| \left( \frac{\partial V}{\partial z} p_x - \frac{\partial V}{\partial x} p_z \right) \sigma_y \right| Z \uparrow \right\rangle$$

$$= \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \left\langle Z \uparrow \left| \left( \frac{\partial V}{\partial y} p_z - \frac{\partial V}{\partial z} p_y \right) \sigma_x \right| Y \downarrow \right\rangle = -\frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \left\langle X \uparrow \left| \left( \frac{\partial V}{\partial z} p_x - \frac{\partial V}{\partial x} p_z \right) \sigma_y \right| Z \downarrow \right\rangle$$

$$= -\frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \left\langle Y \uparrow \left| \left( \frac{\partial V}{\partial x} p_y - \frac{\partial V}{\partial y} p_x \right) \sigma_z \right| X \downarrow \right\rangle = \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \left\langle Y \downarrow \left| \left( \frac{\partial V}{\partial x} p_y - \frac{\partial V}{\partial y} p_x \right) \sigma_z \right| X \downarrow \right\rangle$$
(B.9)

O termo  $H_{kSO}$  é dado por:

$$H_{kSO} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma}$$
$$= \frac{\hbar}{4m^2c^2} \Big[ \Big( k_z \frac{\partial V}{\partial y} - k_y \frac{\partial V}{\partial z} \Big) \sigma_x + \Big( k_x \frac{\partial V}{\partial z} - k_z \frac{\partial V}{\partial x} \Big) \sigma_y + \Big( k_y \frac{\partial V}{\partial x} - k_x \frac{\partial V}{\partial y} \Big) \sigma_z \Big]$$
(B.10)

Os parâmetros de  $H_{kSO}$  são definidos como:

$$a = -\frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\langle X \uparrow \left| \frac{\partial V}{\partial x} \sigma_z \right| S \downarrow \right\rangle = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\langle X \downarrow \left| \frac{\partial V}{\partial x} \sigma_z \right| S \uparrow \right\rangle$$

$$= -\frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\langle Y \uparrow \left| \frac{\partial V}{\partial y} \sigma_z \right| S \downarrow \right\rangle = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\langle Y \downarrow \left| \frac{\partial V}{\partial y} \sigma_z \right| S \uparrow \right\rangle$$

$$= \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\langle Z \uparrow \left| \frac{\partial V}{\partial z} \sigma_x \right| S \downarrow \right\rangle = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\langle Z \downarrow \left| \frac{\partial V}{\partial z} \sigma_x \right| S \uparrow \right\rangle$$

$$= -\frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\langle S \uparrow \left| \frac{\partial V}{\partial x} \sigma_z \right| X \downarrow \right\rangle = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\langle S \downarrow \left| \frac{\partial V}{\partial x} \sigma_z \right| X \uparrow \right\rangle$$

$$= -\frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\langle S \uparrow \left| \frac{\partial V}{\partial y} \sigma_z \right| Y \downarrow \right\rangle = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\langle S \downarrow \left| \frac{\partial V}{\partial y} \sigma_z \right| Y \uparrow \right\rangle$$

$$= \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\langle S \uparrow \left| \frac{\partial V}{\partial z} \sigma_x \right| Z \downarrow \right\rangle = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\langle S \downarrow \left| \frac{\partial V}{\partial z} \sigma_x \right| Z \uparrow \right\rangle$$

O termo  $H^{(2)}_{{\bf k}.{\bf p}}$ é dado por:

$$H_{\mathbf{k},\mathbf{p},ij}^{(2)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \delta_{ij} + \frac{\hbar^2}{m_0^2} \sum_{\gamma}^{B} \frac{\langle u_i | \mathbf{k},\mathbf{p} | u_{\gamma} \rangle \langle u_{\gamma} | \mathbf{k},\mathbf{p} | u_j \rangle}{E_0 - E_{\gamma}}$$
(B.12)

Como todos os parâmetros desse termo são dados em unidades de  $\hbar^2/2m_0$ , a definição desses parâmetros será dada por:

$$P_{ij} = \delta_{ij} + \frac{2}{m_0} \sum_{\gamma}^{B} \frac{\langle u_i | p_i | u_\gamma \rangle \langle u_\gamma | p_j | u_j \rangle}{E_0 - E_\gamma}$$
(B.13)

Portanto, os parâmetros de  $H^{(2)}_{{\bf k}.{\bf p}}$ são definidos como:

$$L = 1 + \frac{2}{m_0} \sum_{\gamma}^{B} \frac{\langle X | p_y | \gamma \rangle \langle \gamma | p_x | X \rangle}{E_X - E_{\gamma}}$$

$$M = 1 + \frac{2}{m_0} \sum_{\gamma}^{B} \frac{\langle X | p_y | \gamma \rangle \langle \gamma | p_x | X \rangle}{E_X - E_{\gamma}}$$

$$N = \frac{1}{m_0} \left( \sum_{\gamma}^{B} \frac{\langle X | p_x | \gamma \rangle \langle \gamma | p_y | Y \rangle}{E_{XY} - E_{\gamma}} + \sum_{\gamma}^{B} \frac{\langle X | p_y | \gamma \rangle \langle \gamma | p_x | Y \rangle}{E_{XY} - E_{\gamma}} \right)$$

$$A = 1 + \frac{2}{m_0} \sum_{\gamma}^{B} \frac{\langle S | p_x | \gamma \rangle \langle \gamma | p_x | S \rangle}{E_S - E_{\gamma}}$$

$$W = \frac{2}{m_0} \left( \sum_{\gamma}^{B} \frac{\langle S | p_y | \gamma \rangle \langle \gamma | p_x | X \rangle}{E_{SX} - E_{\gamma}} \right) = \frac{2}{m_0} \left( \sum_{\gamma}^{B} \frac{\langle S | p_x | \gamma \rangle \langle \gamma | p_z | Y \rangle}{E_{SY} - E_{\gamma}} \right)$$

$$= \frac{2}{m_0} \left( \sum_{\gamma}^{B} \frac{\langle S | p_x | \gamma \rangle \langle \gamma | p_y | Z \rangle}{E_{SZ} - E_{\gamma}} \right)$$

onde  $L, M \in B$  são os parâmetros de Kane (33). Assim, os parâmetros de Luttinger(16) são dados por:

$$\gamma_1 = -\frac{1}{3}(L+2M)$$

$$\gamma_2 = -\frac{1}{6}(L-M)$$

$$\gamma_3 = \frac{1}{6}N$$
(B.15)

Usando os termos de (3.31) e a base (3.34), os elementos de cada termo da representação matricial **k.p**, para a estrutura ZB, são dados por:

$$H_{0,\alpha\beta} = \langle b_{\alpha} | H_0 | b_{\beta} \rangle \tag{B.16}$$

$$H_{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p},\alpha\beta}^{(1)} = \langle b_{\alpha}|H_{\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}^{(1)}|b_{\beta}\rangle \tag{B.17}$$

$$H_{SO,\alpha\beta} = \langle b_{\alpha} | H_{SO} | b_{\beta} \rangle \tag{B.18}$$

$$H_{kSO,\alpha\beta} = \langle b_{\alpha} | H_{kSO} | b_{\beta} \rangle \tag{B.19}$$

$$H_{\mathbf{k},\mathbf{p},\alpha\beta}^{(2)} = \langle b_{\alpha} | H_{\mathbf{k},\mathbf{p}}^{(2)} | b_{\beta} \rangle \tag{B.20}$$

onde  $\alpha, \beta = 1, 2, ..., 8.$ 

### B.3 Wurtzita

O termo  $H_{{\bf k}.{\bf p}}$ é dado por

$$H_{\mathbf{k},\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{m} \mathbf{k},\mathbf{p} = \frac{\hbar}{m} (k_x p_x + k_y p_y + k_z p_z)$$
(B.21)

 $\operatorname{com}$ 

$$p_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial i} \tag{B.22}$$

onde i = x, y, z

Os parâmetros do termo  $H_{{\bf k}.{\bf p}}$ são:

$$A_{7} = i\frac{\hbar}{\sqrt{2}m_{0}} \langle X|p_{x}|Z \rangle = i\frac{\hbar}{\sqrt{2}m_{0}} \langle Y|p_{y}|Z \rangle$$

$$P_{1} = i\frac{\hbar}{m_{0}} \langle Z|p_{z}|S \rangle$$

$$P_{2} = i\frac{\hbar}{m_{0}} \langle X|p_{x}|S \rangle = i\frac{\hbar}{m_{0}} \langle Y|p_{y}|S \rangle$$
(B.23)

O termo  ${\cal H}_{SO}^{(1)}$ é dado por:

$$H_{SO}^{(1)} = \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \langle u_i | (\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} | u_j \rangle$$
  
$$= \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} \Big[ \Big( \frac{\partial V}{\partial y} p_z - \frac{\partial V}{\partial z} p_y \Big) \sigma_x + \Big( \frac{\partial V}{\partial z} p_x - \frac{\partial V}{\partial x} p_z \Big) \sigma_y + \Big( \frac{\partial V}{\partial x} p_y - \frac{\partial V}{\partial y} p_x \Big) \sigma_z \Big]$$
(B.24)

Reescrevendo (B.24) de forma simplificada:

$$H_{SO}^{(1)} = H_{SOx}\sigma_x + H_{SOy}\sigma_y + H_{SOz}\sigma_z \tag{B.25}$$

Parâmetros do termo 
$$H_{SO}^{(1)}$$
:  

$$\Delta_{2} = \frac{i\hbar}{4m_{0}^{2}c^{2}} \left\langle X \downarrow \left| \left( \frac{\partial V}{\partial x} p_{y} - \frac{\partial V}{\partial y} p_{x} \right) \sigma_{z} \right| Y \uparrow \right\rangle = -\frac{i\hbar}{4m_{0}^{2}c^{2}} \left\langle X \uparrow \left| \left( \frac{\partial V}{\partial x} p_{y} - \frac{\partial V}{\partial y} p_{x} \right) \sigma_{z} \right| Y \downarrow \right\rangle$$

$$\Delta_{3} = \frac{i\hbar}{4m_{0}^{2}c^{2}} \left\langle Y \downarrow \left| \left( \frac{\partial V}{\partial y} p_{z} - \frac{\partial V}{\partial z} p_{y} \right) \sigma_{x} \right| Z \uparrow \right\rangle = \frac{\hbar}{4m_{0}^{2}c^{2}} \left\langle Z \downarrow \left| \left( \frac{\partial V}{\partial z} p_{x} - \frac{\partial V}{\partial x} p_{z} \right) \sigma_{y} \right| X \uparrow \right\rangle$$

$$= \frac{i\hbar}{4m_{0}^{2}c^{2}} \left\langle Y \uparrow \left| \left( \frac{\partial V}{\partial y} p_{z} - \frac{\partial V}{\partial z} p_{y} \right) \sigma_{x} \right| Z \downarrow \right\rangle = -\frac{\hbar}{4m_{0}^{2}c^{2}} \left\langle Z \uparrow \left| \left( \frac{\partial V}{\partial z} p_{x} - \frac{\partial V}{\partial x} p_{z} \right) \sigma_{y} \right| X \downarrow \right\rangle$$

$$\Delta_{4} = \frac{i\hbar}{4m_{0}^{2}c^{2}} \left\langle Y \downarrow \left| \left( \frac{\partial V}{\partial y} p_{z} - \frac{\partial V}{\partial z} p_{y} \right) \sigma_{x} \right| S \uparrow \right\rangle = \frac{\hbar}{4m_{0}^{2}c^{2}} \left\langle S \downarrow \left| \left( \frac{\partial V}{\partial z} p_{x} - \frac{\partial V}{\partial x} p_{z} \right) \sigma_{y} \right| X \uparrow \right\rangle$$

$$= -\frac{i\hbar}{4m_{0}^{2}c^{2}} \left\langle Y \uparrow \left| \left( \frac{\partial V}{\partial y} p_{z} - \frac{\partial V}{\partial z} p_{y} \right) \sigma_{x} \right| S \downarrow \right\rangle = \frac{\hbar}{4m_{0}^{2}c^{2}} \left\langle S \uparrow \left| \left( \frac{\partial V}{\partial z} p_{x} - \frac{\partial V}{\partial x} p_{z} \right) \sigma_{y} \right| X \downarrow \right\rangle$$
(B.26)

O termo  $H_{kSO}$  é dado por:

$$H_{kSO} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma}$$
$$= \frac{\hbar}{4m^2c^2} \Big[ \Big( k_z \frac{\partial V}{\partial y} - k_y \frac{\partial V}{\partial z} \Big) \sigma_x + \Big( k_x \frac{\partial V}{\partial z} - k_z \frac{\partial V}{\partial x} \Big) \sigma_y + \Big( k_y \frac{\partial V}{\partial x} - k_x \frac{\partial V}{\partial y} \Big) \sigma_z \Big]$$
(B.27)

Os parâmetros de  ${\cal H}_{kSO}$ são definidos como:

$$\begin{aligned} \alpha &= -\frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\langle X \uparrow \left| \frac{\partial V}{\partial x} \sigma_z \right| Z \downarrow \right\rangle = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\langle X \downarrow \left| \frac{\partial V}{\partial x} \sigma_z \right| Z \uparrow \right\rangle \\ &= \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\langle Y \uparrow \left| \frac{\partial V}{\partial y} \sigma_x \right| Z \downarrow \right\rangle = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\langle Y \downarrow \left| \frac{\partial V}{\partial y} \sigma_x \right| Z \uparrow \right\rangle \\ \beta_1 &= -\frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\langle X \uparrow \left| \frac{\partial V}{\partial x} \sigma_z \right| S \downarrow \right\rangle = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\langle X \downarrow \left| \frac{\partial V}{\partial x} \sigma_z \right| S \uparrow \right\rangle \end{aligned} \tag{B.28}$$
$$&= -\frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\langle Y \uparrow \left| \frac{\partial V}{\partial y} \sigma_z \right| S \downarrow \right\rangle = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\langle Y \downarrow \left| \frac{\partial V}{\partial y} \sigma_z \right| S \uparrow \right\rangle \\ \beta_2 &= \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\langle Z \uparrow \left| \frac{\partial V}{\partial z} \sigma_x \right| S \downarrow \right\rangle = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left\langle Z \downarrow \left| \frac{\partial V}{\partial z} \sigma_x \right| S \uparrow \right\rangle \\ \text{O termo } H^{(2)}_{\mathbf{k},\mathbf{p}} \text{ é dado por:} \end{aligned}$$

134

$$H_{\mathbf{k},\mathbf{p},ij}^{(2)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \delta_{ij} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{\gamma}^{B} \frac{\langle u_i | \mathbf{k},\mathbf{p} | u_{\gamma} \rangle \langle u_{\gamma} | \mathbf{k},\mathbf{p} | u_j \rangle}{E_0 - E_{\gamma}}$$
(B.29)

Como todos os parâmetros desse termo são dados em unidades de  $\hbar^2/2m_0$ , a definição desses parâmetros será dada por:

$$P_{ij} = \delta_{ij} + \frac{2}{m_0} \sum_{\gamma}^{B} \frac{\langle u_i | p_i | u_\gamma \rangle \langle u_\gamma | p_j | u_j \rangle}{E_0 - E_\gamma}$$
(B.30)

Portanto, os parâmetros de  $H^{(2)}_{{\bf k}.{\bf p}}$ são definidos como:

$$e_{1} = 1 + \frac{2}{m_{0}} \sum_{\gamma}^{B} \frac{|\langle S|p_{z}|\gamma\rangle|^{2}}{E_{S} - E_{\gamma}}$$

$$e_{2} = 1 + \frac{2}{m_{0}} \sum_{\gamma}^{B} \frac{|\langle S|p_{x}|\gamma\rangle|^{2}}{E_{S} - E_{\gamma}}$$

$$= 1 + \frac{2}{m_{0}} \sum_{\gamma}^{B} \frac{|\langle S|p_{y}|\gamma\rangle|^{2}}{E_{S} - E_{\gamma}}$$

$$B_{1} = \frac{2}{m_{0}} \sum_{\gamma}^{B} \frac{\langle Z|p_{z}|\gamma\rangle\langle\gamma|p_{z}|S\rangle}{E_{ZS} - E_{\gamma}}$$

$$B_{2} = \frac{2}{m_{0}} \sum_{\gamma}^{B} \frac{\langle Z|p_{x}|\gamma\rangle\langle\gamma|p_{x}|S\rangle}{E_{ZS} - E_{\gamma}}$$

$$B_{3} = \frac{\sqrt{2}}{m_{0}} \left(\sum_{\gamma}^{B} \frac{\langle X|p_{x}|\gamma\rangle\langle\gamma|p_{x}|S\rangle}{E_{XS} - E_{\gamma}} + \sum_{\gamma}^{B} \frac{\langle X|p_{z}|\gamma\rangle\langle\gamma|p_{z}|S\rangle}{E_{XS} - E_{\gamma}}\right)$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{m_{0}} \left(\sum_{\gamma}^{B} \frac{\langle Y|p_{y}|\gamma\rangle\langle\gamma|p_{x}|S\rangle}{E_{XS} - E_{\gamma}} + \sum_{\gamma}^{B} \frac{\langle X|p_{z}|\gamma\rangle\langle\gamma|p_{z}|S\rangle}{E_{XS} - E_{\gamma}}\right)$$

Usando os termos de (3.31) e as bases (3.35), os elementos de cada termo da representação matricial **k.p**, para a estrutura WZ, são dados por:

$$H_{0,\alpha\beta} = \langle c_{\alpha} | H_0 | c_{\beta} \rangle \tag{B.32}$$

$$H_{\mathbf{k},\mathbf{p},\alpha\beta}^{(1)} = \langle c_{\alpha} | H_{\mathbf{k},\mathbf{p}}^{(1)} | c_{\beta} \rangle \tag{B.33}$$

$$H_{SO,\alpha\beta} = \langle c_{\alpha} | H_{SO} | c_j \rangle \tag{B.34}$$

$$H_{kSO,\alpha\beta} = \langle c_{\alpha} | H_{kSO} | c_{\beta} \rangle \tag{B.35}$$

$$H_{\mathbf{k},\mathbf{p},\alpha\beta}^{(2)} = \langle c_{\alpha} | H_{\mathbf{k},\mathbf{p}}^{(2)} | c_{\beta} \rangle \tag{B.36}$$

# APÊNDICE C – DESENVOLVIMENTO DO HAMILTONIANO MATRICIAL NA APROXIMAÇÃO DA FUNÇÃO ENVELOPE.

Aplicando o operador  $p^2$  à base (6.7) e multiplicando por  $\langle F_m(\mathbf{R})u_{m,\mathbf{k}}|$  pela esquerda, resulta em:

$$\langle F_{m}(\mathbf{R})u_{m,\mathbf{k}}|p^{2}|F_{n}(\mathbf{R})u_{n,\mathbf{k}}\rangle = \int F_{m}^{*}(\mathbf{R})u_{m,\mathbf{k}}^{*}p^{2}F_{n}(\mathbf{R})u_{n,\mathbf{k}}d\mathbf{R}$$

$$= \int F_{m}^{*}(\mathbf{R})u_{m,\mathbf{k}}^{*}[p^{2}F_{n}(\mathbf{R})u_{n,\mathbf{k}} + 2\mathbf{p}F_{n}(\mathbf{R})\mathbf{p}u_{n,\mathbf{k}} + F_{n}(\mathbf{R})p^{2}u_{n,\mathbf{k}}]d\mathbf{R}$$

$$= \int F_{m}^{*}(\mathbf{R})p^{2}F_{n}(\mathbf{R})u_{m,\mathbf{k}}^{*}u_{n,\mathbf{k}}d\mathbf{R} + \int 2F_{m}^{*}(\mathbf{R})\mathbf{p}F_{n}(\mathbf{R})u_{m,\mathbf{k}}^{*}\mathbf{p}u_{n,\mathbf{k}}d\mathbf{R}$$

$$+ \int F_{m}^{*}(\mathbf{R})F_{n}(\mathbf{R})u_{m,\mathbf{k}}^{*}p^{2}u_{n,\mathbf{k}}d\mathbf{R}$$

$$= \langle F_{m}(\mathbf{R})|p^{2}|F_{n}(\mathbf{R})\rangle\langle u_{m,\mathbf{k}}|u_{n,\mathbf{k}}\rangle + 2\langle F_{m}(\mathbf{R})|\mathbf{p}|F_{n}(\mathbf{R})\rangle \cdot \langle u_{m,\mathbf{k}}|\mathbf{p}|u_{n,\mathbf{k}}\rangle$$

$$+ \langle F_{m}(\mathbf{R})|F_{n}(\mathbf{R})\rangle\langle u_{m,\mathbf{k}}|p^{2}|u_{n,\mathbf{k}}\rangle$$

Aplicando o Hamiltoniano (6.6) na base (6.7), temos:

$$H|\psi\rangle = \sum_{n} H|F_{n}(\mathbf{R})u_{n,\mathbf{k}}\rangle$$
 (C.2)

$$H|\psi\rangle = \sum_{n} \left[\frac{p^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} + V(z)\right] |F_n(\mathbf{R}) u_{n,\mathbf{k}}\rangle.$$
(C.3)

multiplicando o lado direito de (C.3) por  $\langle F_m(\mathbf{R}), m |$  pela esquerda, resulta:

$$\langle F_m(\mathbf{R}), m | \sum_n H | F_n(\mathbf{R}), n \rangle = \sum_n \langle F_m(\mathbf{R}), m | \frac{p^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} + V(z) | F_n(\mathbf{R}), n \rangle$$
(C.4)

Usando (C.1) para calcular os elementos de matriz:

$$\langle F_m(\mathbf{R}), m | \sum_n H | F_n(\mathbf{R}), n \rangle = \sum_n \left\{ \langle F_m(\mathbf{R}), m | \frac{p^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) | F_n(\mathbf{R}), n \rangle + \langle F_m(\mathbf{R}), m | \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}) . \boldsymbol{\sigma} | F_n(\mathbf{R}), n \rangle + \langle F_m(\mathbf{R}), m | V(z) | F_n(\mathbf{R}), n \rangle \right\}$$
(C.5)

$$\langle F_{m}(\mathbf{R}), m | \sum_{n} H | F_{n}(\mathbf{R}), n \rangle = \sum_{n} \left\{ \langle F_{m}(\mathbf{R}) | F_{n}(\mathbf{R}) \rangle \langle m | \frac{p^{2}}{2m_{0}} + V(\mathbf{r}) | n \rangle + \langle F_{m}(\mathbf{R}) | \frac{p^{2}}{2m_{0}} + V(z) | F_{n}(\mathbf{R}) \rangle \langle m | n \rangle + \langle F_{m}(\mathbf{R}) | \mathbf{p} | F_{n}(\mathbf{R}) \rangle \cdot \langle m | \frac{\mathbf{p}}{m_{0}} | n \rangle + \langle F_{m}(\mathbf{R}) | F_{n}(\mathbf{R}) \rangle \langle m | \frac{\hbar}{4m_{0}^{2}c^{2}} (\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} | n \rangle \right\}$$
(C.6)

Utilizando a simplificação  $H_0|n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle$ , onde  $H_0 = \frac{p^2}{2m_0} + V(\mathbf{R})$  em (C.6), resulta:

$$\langle F_m(\mathbf{R}), m | \sum_n H | F_n(\mathbf{R}), n \rangle = \langle F_m(\mathbf{R}) | \sum_n \left\{ \left[ \varepsilon_n(z) + \frac{p^2}{2m_0} + V(z) \right] \delta_{m,n} + \mathbf{p}^{m,n}(z) \cdot \mathbf{p} + H_{SO}^{m,n}(z) \right\} | F_n(\mathbf{R}) \rangle$$
(C.7)

 $\operatorname{com}$ 

$$\mathbf{p}^{m,n}(z) = \langle m | \frac{\mathbf{p}}{m_0} | n \rangle \tag{C.8}$$

$$H_{SO}^{m,n}(z) = \langle m | \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} | n \rangle$$
(C.9)

onde os elementos do Hamiltoniano matricial são dados por (C.7).

# APÊNDICE D – EXPANSÃO DAS FUNÇÕES ENVELOPE EM ONDAS PLANAS

Expandindo as funções envelope dadas por (6.4) e (6.5) em ondas planas, temos:

$$f_{\alpha}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k})$$
(D.1)

onde  ${\bf K}$  é o vetor de onda da rede recíproca.

Expandindo os termos de (6.15) dependentes de z em ondas planas, o resultado será:

$$\sum_{\alpha}^{A} \left\{ \left[ \frac{p^{2}}{2m} + \sum_{\mathbf{K}'} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} \varepsilon_{\alpha,\mathbf{K}'} + \sum_{\mathbf{K}'} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} V_{\mathbf{K}'}(z) \right] \delta_{\alpha,\alpha'} + \sum_{\mathbf{K}'} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} H_{SO,\mathbf{K}'}^{\alpha,\alpha'} + \sum_{\mathbf{K}'} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} \mathbf{p}_{\mathbf{K}'}^{\alpha,\alpha'} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \sum_{\beta}^{B} \sum_{\mathbf{K}'} \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{K}'}^{\alpha',\beta} \mathbf{p}_{\mathbf{K}'}^{\beta,\alpha}}{E_{\alpha} - E_{\beta}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} \cdot \mathbf{p} \right\} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k})$$

$$= \varepsilon \sum_{\alpha}^{A} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k})$$
(D.2)

Reanranjando os termos de (D.2):

$$\begin{split} \sum_{\alpha}^{A} \left\{ \left[ \frac{p^{2}}{2m} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}',\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{K}'+\mathbf{K})\cdot\mathbf{z}} \varepsilon_{\alpha,\mathbf{K}'}(z) g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right. \\ \left. + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}',\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{K}'+\mathbf{K})\cdot\mathbf{z}} H_{SO,\mathbf{K}'}^{\alpha,\alpha'}(z) g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{K}'} e^{i\mathbf{K}'\cdot\mathbf{z}} \mathbf{p}_{\mathbf{K}'}^{\alpha,\alpha'}(z) \cdot \mathbf{p} \left[ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right] \right. \\ \left. + \mathbf{p} \cdot \sum_{\beta}^{B} \sum_{\mathbf{K}',\mathbf{K}} \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{K}'}^{\alpha',\beta} \mathbf{p}_{\mathbf{K}'}^{\beta,\alpha}}{E_{\alpha} - E_{\beta}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} \cdot \mathbf{p} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right\} \\ \left. = \varepsilon e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\alpha}^{A} \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right. \end{split}$$
(D.3)

Aplicando os operadores  $\mathbf{p} \in p^2$  na função envelope, temos:

$$\mathbf{p} f_{\alpha}(\mathbf{r}) = -i\hbar \nabla \left[ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right]$$
  
=  $\hbar e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_z) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k})$  (D.4)

$$p^{2} f_{\alpha}(\mathbf{r}) = -\hbar \nabla^{2} \left[ e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}.\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right]$$
  
$$= \hbar^{2} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} \sum_{K} [k_{x}^{2} + k_{y}^{2} + (k_{z} + K)^{2}] e^{i\mathbf{K}.\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k})$$
(D.5)

Substituindo (D.4) e (D.5) em (D.3) e eliminando o termo  $e^{i{\bf k}.{\bf r}},$  comum aos dois lados, temos:

$$\sum_{\alpha}^{A} \left\{ \left[ \frac{\hbar^{2}}{2m} \sum_{\mathbf{K}} [k_{x}^{2} + k_{y}^{2} + (k_{z} + K)^{2}] e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{K}',\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{K}'+\mathbf{K})\cdot\mathbf{z}} \varepsilon_{\alpha,\mathbf{K}'} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right. \\ \left. + \sum_{\mathbf{K}',\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{K}'+\mathbf{K})\cdot\mathbf{z}} V_{\mathbf{K}'}(z) g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right] \delta_{\alpha,\alpha'} + \left[ \sum_{\mathbf{K}'} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} \mathbf{p}_{\mathbf{K}'}^{\alpha,\alpha'} \right] \cdot \left[ \sum_{\mathbf{K}} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{z}) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right] \\ \left. + \sum_{\mathbf{K}',\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{K}'+\mathbf{K})\cdot\mathbf{z}} H_{SO,\mathbf{K}'}^{\alpha,\alpha'}(z) g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right. \\ \left. + \sum_{\beta}^{B} \sum_{\mathbf{K}',\mathbf{K}} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{z}' + \mathbf{K}_{z}) \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{z}) \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{K}'}^{\alpha',\beta} \mathbf{p}_{\mathbf{K}'}^{\beta,\alpha}}{E_{\alpha} - E_{\beta}} e^{i(\mathbf{K}'+\mathbf{K})\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) = \varepsilon \sum_{\alpha}^{A} \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k})$$

$$(D.6)$$

Rearranjando os termos de (D.6):

$$\sum_{\alpha}^{A} \left\{ \left[ \frac{\hbar^{2}}{2m} \sum_{\mathbf{K}} [k_{x}^{2} + k_{y}^{2} + (k_{z} + K)^{2}] e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{K}',\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{K}'+\mathbf{K})\cdot\mathbf{z}} \varepsilon_{\alpha,\mathbf{K}'} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right. \\ \left. + \sum_{\mathbf{K}',\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{K}'+\mathbf{K})\cdot\mathbf{z}} V_{\mathbf{K}'}(z) g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right] \delta_{\alpha,\alpha'} + \sum_{\mathbf{K}',\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{K}'+\mathbf{K})\cdot\mathbf{z}} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{z}) \cdot \mathbf{p}_{\mathbf{K}'}^{\alpha,\alpha'} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \\ \left. - \varepsilon \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{K}',\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{K}'+\mathbf{K})\cdot\mathbf{z}} H_{SO,\mathbf{K}'}^{\alpha,\alpha'}(z) g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right. \\ \left. + \sum_{\beta}^{B} \sum_{K',K} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{z}' + \mathbf{K}_{z}) \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{z}) \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{K}'}^{\alpha',\beta} \mathbf{p}_{\mathbf{K}'}^{\beta,\alpha}}{E_{\alpha} - E_{\beta}} e^{i(\mathbf{K}'+\mathbf{K})\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right\} = 0$$
(D.7)

Agora, vamos definir um novo vetor da rede recíproca:

$$G = K' + K$$

$$K' = G - K$$
(D.8)

Substituindo (D.8) em (D.7), resulta:

$$\sum_{\alpha}^{A} \left\{ \left[ \frac{\hbar^{2}}{2m} \sum_{\mathbf{K}} [k_{x}^{2} + k_{y}^{2} + (k_{z} + K)^{2}] e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{G},\mathbf{K}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{z}} \varepsilon_{\alpha,\mathbf{G}\cdot\mathbf{K}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right. \\ \left. + \sum_{\mathbf{G},\mathbf{K}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{z}} V_{\mathbf{G}\cdot\mathbf{K}}(z) g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right] \delta_{\alpha,\alpha'} + \sum_{\mathbf{G},\mathbf{K}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{z}} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{z}) \cdot \mathbf{p}_{\mathbf{G}\cdot\mathbf{K}}^{\alpha,\alpha'} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \\ \left. - \varepsilon \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{G},\mathbf{K}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{z}} H_{SO,\mathbf{G}\cdot\mathbf{K}}^{\alpha,\alpha'}(z) g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right. \\ \left. + \sum_{\beta}^{B} \sum_{\mathbf{G},\mathbf{K}} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_{z}) \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{z}) \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{G}\cdot\mathbf{K}}^{\alpha,\beta} \mathbf{p}_{\mathbf{G}\cdot\mathbf{K}}^{\beta,\alpha}}{E_{\alpha} - E_{\beta}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \right\} = 0$$

$$\left. \left( D.9 \right) \right\}$$

Agora, substituindo  ${\bf K}$  por  ${\bf G}$  e  ${\bf G}$  por  ${\bf K}$  nas somatórias  $\sum_{{\bf G},{\bf K}}:$ 

$$\sum_{\alpha}^{A} \left\{ \left[ \frac{\hbar^{2}}{2m} \sum_{\mathbf{K}} [k_{x}^{2} + k_{y}^{2} + (k_{z} + K)^{2}] e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{G},\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} \varepsilon_{\alpha,\mathbf{K}-\mathbf{G}} g_{\alpha,\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \right. \\ \left. + \sum_{\mathbf{G},\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} V_{\mathbf{K}-\mathbf{G}}(z) g_{\alpha,\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \right] \delta_{\alpha,\alpha'} + \sum_{\mathbf{G},\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_{z}) \cdot \mathbf{p}_{\mathbf{K}-\mathbf{G}}^{\alpha,\alpha'} g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) \\ \left. - \varepsilon \sum_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{G}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{G},\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} H_{SO,\mathbf{K}-\mathbf{G}}^{\alpha,\alpha'}(z) g_{\alpha,\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \right. \\ \left. + \sum_{\beta}^{B} \sum_{\mathbf{G},\mathbf{K}} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{z}) \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{G}_{z}) \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{K}-\mathbf{G}}^{\alpha',\beta} \mathbf{p}_{\mathbf{K}-\mathbf{G}}^{\beta,\alpha}}{E_{\alpha} - E_{\beta}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{z}} g_{\alpha,\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \right\} = 0$$

$$(D.10)$$

Como a somatória em K e a exponencial  $e^{i\mathbf{K}.\mathbf{z}}$  são comuns a todos os termos de (D.10), podemos eliminá-las:

$$\sum_{\alpha}^{A} \left\{ \left[ \frac{\hbar^{2}}{2m} [k_{x}^{2} + k_{y}^{2} + (k_{z} + K)^{2}] g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{G}} \varepsilon_{\alpha,\mathbf{K}-\mathbf{G}} g_{\alpha,\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \right. \right. \\ \left. + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{K}-\mathbf{G}}(z) g_{\alpha,\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \right] \delta_{\alpha,\alpha'} + \sum_{\mathbf{G}} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_{z}) \cdot \mathbf{p}_{\mathbf{K}-\mathbf{G}}^{\alpha,\alpha'} g_{\alpha,\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \\ \left. - \varepsilon g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{G}} H_{SO,\mathbf{K}-\mathbf{G}}^{\alpha,\alpha'}(z) g_{\alpha,\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \right.$$

$$\left. + \sum_{\beta}^{B} \sum_{\mathbf{G}} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{z}) \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{G}_{z}) \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{K}-\mathbf{G}}^{\alpha',\beta} \mathbf{p}_{\mathbf{K}-\mathbf{G}}^{\beta,\alpha}}{E_{\alpha} - E_{\beta}} g_{\alpha,\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \right\} = 0$$

$$\left. \left. \right\}$$

Por último, substituindo  ${\bf G}$  por  ${\bf K}'$  em (D.11), temos:

$$\sum_{\alpha}^{A} \left\{ \left[ \frac{\hbar^{2}}{2m} [k_{x}^{2} + k_{y}^{2} + (k_{z} + K)^{2}] g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{K}'} \varepsilon_{\alpha,\mathbf{K}\cdot\mathbf{K}'} g_{\alpha,\mathbf{K}'}(\mathbf{k}) \right. \\ \left. + \sum_{\mathbf{K}'} V_{\mathbf{K}\cdot\mathbf{K}'}(z) g_{\alpha,\mathbf{K}'}(\mathbf{k}) \right] \delta_{\alpha,\alpha'} + \sum_{\mathbf{K}'} (\mathbf{k} + \mathbf{K}'_{z}) \cdot \mathbf{p}_{\mathbf{K}\cdot\mathbf{K}'}^{\alpha,\alpha'} g_{\alpha,\mathbf{K}'}(\mathbf{k}) \\ \left. - \varepsilon g_{\alpha,\mathbf{K}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{K}'} H_{SO,\mathbf{K}\cdot\mathbf{K}'}^{\alpha,\alpha'}(z) g_{\alpha,\mathbf{K}'}(\mathbf{k}) \right. \\ \left. + \sum_{\beta}^{B} \sum_{\mathbf{K}'} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_{z}) \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{K}'_{z}) \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{K}\cdot\mathbf{K}'}^{\alpha',\beta} \mathbf{p}_{\mathbf{K}\cdot\mathbf{K}'}^{\beta,\alpha}}{E_{\alpha} - E_{\beta}} g_{\alpha,\mathbf{K}'}(\mathbf{k}) \right\} = 0$$

$$\left. \left. \right\}$$

onde a equação (D.12) é a expansão em ondas planas da equação (6.15).
## **APÊNDICE E – CÁLCULO DAS MATRIZES** $M_{Zb}$ E $M_{Wz}$

Vamos escrever as matrizes 8  $\times$  1, dadas por:

$$b = \begin{pmatrix} |(X+iY)\uparrow\rangle/\sqrt{2} \\ i|(X+iY)\downarrow -2Z\uparrow\rangle/\sqrt{6} \\ |(X-iY)\uparrow +2Z\downarrow\rangle/\sqrt{6} \\ |S\uparrow\rangle \\ i|(X-iY)\downarrow\rangle/\sqrt{2} \\ |(X+iY)\downarrow +Z\uparrow\rangle/\sqrt{3} \\ i|-(X-iY)\uparrow +Z\downarrow\rangle/\sqrt{3} \\ |S\downarrow\rangle \end{pmatrix}$$
(E.1)

$$d = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} | (X + iY) \uparrow \rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} | (X - iY) \uparrow \rangle \\ |Z \uparrow \rangle \\ i | S \uparrow \rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} | (X - iY) \downarrow \rangle \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} | (X + iY) \downarrow \rangle \\ |Z \downarrow \rangle \\ i | S \downarrow \rangle \end{pmatrix}$$
(E.2)

onde as matrizes (E.1) e (E.2) representam, respectivamente, as funções de base do ZB e WZ.

As matrizes que relacionam as bases (E.1) e (E.2) com a base:

$$d = \begin{pmatrix} X \uparrow \\ Y \uparrow \\ Z \uparrow \\ S \uparrow \\ X \downarrow \\ Y \downarrow \\ Z \downarrow \\ S \downarrow \end{pmatrix}$$
(E.3)

são dadas por:

$$M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} & M_{15} & M_{16} & M_{17} & M_{18} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} & M_{25} & M_{26} & M_{27} & M_{28} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} & M_{35} & M_{36} & M_{37} & M_{38} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} & M_{45} & M_{46} & M_{47} & M_{48} \\ M_{51} & M_{52} & M_{53} & M_{54} & M_{55} & M_{56} & M_{57} & M_{58} \\ M_{61} & M_{62} & M_{63} & M_{64} & M_{65} & M_{66} & M_{67} & M_{68} \\ M_{71} & M_{72} & M_{73} & M_{74} & M_{75} & M_{76} & M_{77} & M_{78} \\ M_{81} & M_{82} & M_{83} & M_{84} & M_{85} & M_{86} & M_{87} & M_{88} \end{pmatrix}$$

$$(E.4)$$

Assim, as matrizes (2) e (7.12) são obtidas da seguinte forma:

$$b = M_{Zb}d\tag{E.5}$$

$$c = M_{Wz}d\tag{E.6}$$