

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

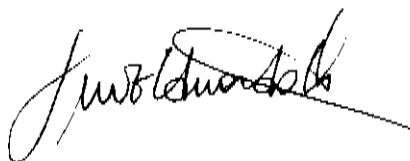
PROPRIEDADES DE IMPUREZAS RASAS EM
SEMICONDUCTORES E HETEROESTRUTURAS
SEMICONDUCTORAS

Gerald Weber

Orientador: Luiz E. Oliveira

*Este exemplar corresponde à redação final da tese
defendida pelo aluno Gerald Weber e aprovada
pela comissão julgadora.*

26/07/90



*Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da
Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título
de Doutor em Ciências - Julho de 1990*

A Aninha.

i

Agradecimentos

- ao Prof. Oliveira pela orientação excepcional e ao ‘Tio’ Oliveira pela amizade,
- ao Prof. Cylon e ao Prof. Ricardo pela oportunidade de prosseguir o meu doutoramento durante a minha estadia no LNLS,
- ao Peter pela colaboração em uma parte dos trabalhos aqui apresentados e, naturalmente, pela amizade,
- a Glória por tudo que me ensinou e pela amizade,
- ao Alfredo e Xaxinha pela amizade nestes anos todos (haja cerveja!),
- aos colegas e amigos Cristina, Sieghard, Silvana, Samuel e demais colegas do LNLS,
- ao Hipólito por me ajudar a redirecionar a minha vida,
- a minha mãe, meu pai e minha irmã pelo apoio que sempre me deram,
- a FAPESP pelo apoio financeiro durante parte deste projeto,
- ao LNLS e a Gerência de Informática do CNPq pelo uso das instalações computacionais,
- a todos os amigos e colegas que não puderam ser mencionados neste pequeno espaço,

meus agradecimentos.

Conteúdo

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Introdução | 1 |
| 2 | Estados D^- em germânio sob pressão uniaxial | 7 |
| 2.1 | Introdução | 7 |
| 2.2 | Teoria | 8 |
| 2.3 | Resultados e discussão | 10 |
| 2.4 | Conclusões | 19 |
| 3 | Impurezas rasas em poços quânticos sob a ação de campos elétricos | 21 |
| 3.1 | Introdução | 21 |
| 3.2 | Teoria | 22 |
| 3.3 | Resultados e discussão | 24 |
| 3.4 | Conclusões | 32 |
| 4 | Densidade de estados de impureza em fios de poços quânticos | 35 |
| 4.1 | Introdução | 35 |
| 4.2 | Teoria | 36 |
| 4.3 | Resultados e Discussão | 36 |
| 4.4 | Função dielétrica com dependência espacial | 40 |
| 4.5 | Conclusões | 43 |
| 5 | Absorção ótica em fios de poços quânticos | 45 |
| 5.1 | Introdução | 45 |
| 5.2 | Teoria | 45 |
| 5.3 | Resultados e discussão | 47 |
| 5.4 | Conclusões | 48 |
| 6 | Conclusões | 53 |
| A | Cálculo de energias de ligação de estados D^0 e D^- em Germânio | 55 |
| A.1 | Estado D^0 | 55 |
| A.2 | Estado D^- | 59 |
| B | Cálculo de energias de ligação em poços quânticos | 67 |
| B.1 | Nível fundamental $n=1$ para um campo elétrico F | 67 |
| B.2 | Nível de impureza | 71 |
| B.3 | Probabilidade de transição | 72 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| C | Cálculo de energias de ligação em fios de poços quânticos | 75 |
| C.1 | Níveis de impureza | 75 |
| C.2 | Função dielétrica com dependência espacial | 78 |
| C.3 | Densidade de estados | 78 |
| C.4 | Probabilidade de transição | 79 |
| D | Unidades atômicas efetivas | 81 |
| | Referências | 82 |

Figuras

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Perfil das bordas das bandas de um poço quântico de GaAs-(Ga,Al)As. . . | 3 |
| 2.1 | Energia de ligação do centro D^- em Ge dopado com Sb e P como função da pressão compressiva aplicada na direção [111] | 11 |
| 2.2 | Energia de ligação do centro D^- em Si:Sb e Si:P como função da pressão compressiva aplicada na direção [100]. | 13 |
| 2.3 | Intensidade de probabilidade do vale abaixado pela pressão nos orbitais eletrônicos interno e externo como função da pressão compressiva [111] em Ge dopado com Sb e P. | 14 |
| 2.4 | Componentes da energia do estado fundamental do centro D^- em Ge dopado com Sb como função da pressão na direção [111] | 15 |
| 2.5 | Componentes da energia do estado fundamental do centro D^- em Ge dopado com P como função da pressão na direção [111] | 16 |
| 2.6 | Valores otimizados dos parâmetros variacionais para os estados D^- e D^0 no caso de Ge:Sb. | 17 |
| 2.7 | Valores otimizados dos parâmetros variacionais para os estados D^- e D^0 no caso de Ge:P. | 18 |
| 3.1 | Energias de ligação para doadores em função da posição da impureza para um QW de largura $L = 100 \text{ \AA}$, para vários valores de campo elétrico. | 24 |
| 3.2 | Energias de ligação para aceitadores em função da posição da impureza para um QW de largura $L = 100 \text{ \AA}$, para vários valores de campo elétrico. | 25 |
| 3.3 | Densidade de estados de doadores para um QW de $L = 100 \text{ \AA}$ para vários valores de campo elétrico. | 26 |
| 3.4 | Densidade de estados de aceitadores para um QW de $L = 100 \text{ \AA}$ para vários valores de campo elétrico. | 26 |
| 3.5 | Energias de ligação para doadores em função da posição da impureza para um QW de largura $L = 200 \text{ \AA}$, para vários valores de campo elétrico. | 27 |
| 3.6 | Energias de ligação para doadores em função da posição da impureza para um QW de largura $L = 500 \text{ \AA}$, para vários valores de campo elétrico. | 28 |
| 3.7 | Densidade de estados de doadores para um QW de $L = 200 \text{ \AA}$ para vários valores de campo elétrico. | 29 |
| 3.8 | Probabilidade de transição total por unidade de tempo para transições da sub-banda de valência e banda de doadores para um QW de $L = 100 \text{ \AA}$, para vários valores de campo elétrico. | 30 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.9 | Probabilidade de transição total por unidade de tempo para transições da banda de aceitadores para a sub-banda de condução para um QW de $L = 100 \text{ \AA}$, para vários valores de campo elétrico. | 31 |
| 3.10 | Probabilidade de transição total por unidade de tempo para transições da sub-banda de valência para a banda de doadores para um QW de $L = 200 \text{ \AA}$, para vários valores de campo elétrico. | 33 |
| 3.11 | Probabilidade de transição total por unidade de tempo para transições da banda de aceitadores para a sub-banda de condução para um QW de $L = 200 \text{ \AA}$, para vários valores de campo elétrico. | 34 |
| 4.1 | Energias de ligação para impurezas em um QWW quadrado em função da largura L para impurezas no centro, no meio da interface e no vértice. . . . | 37 |
| 4.2 | Energias de ligação para impurezas em um QWW retangular como função de L_y com $L_x = 1 \text{ a.u.}^*$, calculado para impurezas no centro, no meio das interfaces e no vértice. | 38 |
| 4.3 | Densidade de estados de impureza como função da energia de ligação para um QWW quadrado e para várias larguras. | 39 |
| 4.4 | Densidade de estados de impureza como função da energia de ligação da impureza para um QWW retangular e para várias larguras. | 40 |
| 4.5 | Energias de ligação para aceitadores como função da posição da impureza em um poço quadrado com $L = 50 \text{ \AA}$ | 41 |
| 4.6 | Densidade de estados de doadores para um QWW quadrado com função dielétrica com dependência espacial. | 41 |
| 4.7 | Densidade de estados de aceitadores para um QWW quadrado com função dielétrica com dependência espacial. | 42 |
| 4.8 | Densidade de estados de aceitadores com função dielétrica com dependência espacial para um QWW retangular | 42 |
| 5.1 | Representação esquemática de algumas transições possíveis em um QWW de largura $L_x = 100 \text{ \AA}$ e $L_y = 200 \text{ \AA}$, com a banda de doadores | 46 |
| 5.2 | Probabilidade de transição por unidade de tempo para transições da sub-banda de valência para a banda de doadores para um QWW quadrado de $L = 100 \text{ \AA}$ | 48 |
| 5.3 | Probabilidade de transição por unidade de tempo para transições da sub-banda de valência para a banda de doadores para um QWW retangular de $L_x = 100 \text{ \AA}$ e $L_y = 200 \text{ \AA}$ | 49 |
| 5.4 | Probabilidade de transição por unidade de tempo para transições da sub-banda de valência para a banda de doadores para um QWW quadrado de $L = 88 \text{ \AA}$ | 50 |
| 5.5 | Probabilidade de transição por unidade de tempo para transições da sub-banda de valência para a banda de doadores para um QWW cilíndrico de raio $d = 50 \text{ \AA}$ | 51 |

Tabelas

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Energias de ligação para os estados A_1 e T_2 do doador neutro D^0 e dos estados A_1 do doador D^- | 11 |
| D.1 | Valores de R_0^* e a_0^* | 81 |

Resumo

Calculamos, utilizando um formalismo variacional, as energias de ligação de estados de impurezas rasas em semicondutores e heteroestruturas semicondutoras dentro da aproximação da massa efetiva. Em um primeiro caso estudamos os estados de doadores ionizados em Ge sob pressão uniaxial na direção [111]. Calculamos também, para poços quânticos, o efeito de um campo elétrico longitudinal sobre as densidades de estados de impureza e espectros de absorção ótica associado a impurezas. Para fios de poços quânticos estudamos as densidades de estados de impureza e analisamos o efeito de levarmos em consideração uma função dielétrica com dependência espacial. Apresentamos ainda, para fios de poços quânticos, espectros de absorção ótica associada a transições entre a sub-banda de valência e a banda de doadores.

Abstract

We calculate, using a variational formalism, the binding energies of shallow impurity states in semiconductors and semiconductor heterostructures in the effective mass approximation. In a first case we study ionized donor states in Ge under an uniaxial stress in the [111] direction. We calculate also, for quantum wells, the effect of a longitudinal electric field on the density of impurity states and optical absorption spectra associated to impurities. For quantum well wires we study the density of impurity states and analyze the effects when a dielectric function with spatial dependence is taken into account. We present also, for quantum well wires, optical absorption spectra associated to transitions between the valence subband and the donor band.

Capítulo 1

Introdução

Um cristal perfeito consiste em uma matriz tri-dimensional de átomos arranjados em uma rede periódica. A introdução de imperfeições em tal cristal rompe com a estrutura periódica e altera as propriedades do material de forma significativa. Impurezas rasas são um dos tipos de imperfeições que podem ser introduzidos e que leva a propriedades importantes dos semicondutores.

Neste trabalho vamos nos limitar à impurezas substitucionais, isto é, átomos de impurezas que ocupam o lugar que normalmente o átomo do material hospedeiro ocuparia. Impurezas substitucionais são usualmente classificadas de acordo com as suas posições na tabela periódica dos elementos relativos ao átomo do material hospedeiro. Seja Z o número atômico e $\Delta Z = Z_{imp} - Z_{hosp}$. Seja ainda z a valência química e $\Delta z = z_{imp} - z_{hosp}$. Átomos da mesma coluna da tabela periódica que o átomo hospedeiro ($\Delta z = 0$) são conhecidos como impurezas isovalentes, uma vez que têm o mesmo número de elétrons de valência que os átomos hospedeiros. Impurezas substitucionais à direita da coluna do átomo hospedeiro na tabela periódica ($\Delta z > 0$) são chamados de **doadores**, uma vez que têm mais elétrons de valência que os átomos hospedeiros. Por outro lado, impurezas substitucionais à esquerda da coluna do átomo hospedeiro na tabela periódica ($\Delta z < 0$) são conhecidos como **aceitadores**, já que têm que aceitar elétrons dos átomos hospedeiros para cumprir as necessidades locais de ligação química. Doadores e aceitadores podem ser simples, duplos, triplos etc. dependendo se $|\Delta z|$ é um, dois, três, etc., respectivamente.

A definição acima traz alguns problemas no caso de semicondutores compostos onde um mesmo átomo de impureza pode agir tanto como doador ou aceitador dependendo de qual átomo hospedeiro está substituindo. Uma definição mais adequada pode ser dada quando se observa que impurezas introduzem estados localizados antes inexistentes (num cristal puro). Uma consequência importante destes estados localizados no *gap* é que a impureza pode existir em vários estados de carga dependendo se estes estados localizados estão ocupados ou não. Desta forma podemos definir doadores e aceitadores da seguinte forma: *Estados de carga positiva de uma impureza são definidos como estados doadores, e estados de carga negativos são definidos como estados aceitadores*¹.

O papel que uma dada impureza tem em um semicondutor depende fortemente do tipo de níveis de energia localizado que introduz no *gap* de banda proibida, da concentração com a qual pode ser incorporada na amostra, e da natureza de outras impurezas presentes na amostra. Certamente o papel mais importante de doadores e aceitadores rasos é o de controlar a condutividade. À temperatura ambiente, quase todas as impurezas estão

ionizadas e contribuem para a condutividade uma vez que as suas energias de ionização são comparáveis com $k_B T$ (k_B é a constante de Boltzmann). A maioria dos doadores e aceitadores rasos podem ser incorporados em semicondutores em concentrações arbitrárias a partir de uma parte em mil (isto é, em torno de 10^{20} cm^{-3}). A faixa de valores da condutividade que pode ser obtida à temperatura ambiente gira em torno de doze ordens de grandeza, de $10^{-9} (\text{ohm cm})^{-1}$ a $10^3 (\text{ohm cm})^{-1}$. Isto deve ser comparado com metais que têm condutividades em torno de $10^6 (\text{ohm cm})^{-1}$, enquanto que para bons isolantes a condutividade pode chegar a valores tão baixos como $10^{-22} (\text{ohm cm})^{-1}$. Além disto a condutividade pode ser dominada por elétrons (tipo *n*) ou buracos (tipo *p*) na maioria dos semicondutores.

Mas o que torna as impurezas realmente úteis é o fato de que concentrações de doadores e aceitadores rasos podem ser feitas de maneira não-uniforme por uma série de técnicas precisas e controladas. Na escolha judiciosa de tais inhomogeneidades e controlando as densidades e correntes de elétrons e buracos, seja na presença ou na ausência de potenciais eletrostáticos aplicados, pode-se produzir uma variedade de efeitos que podem ser utilizados em dispositivos. O exemplo mais simples de um semicondutor não-homogêneo é a junção *p-n*, que consiste em uma região dopada com aceitadores (isto é, tipo *p*) adjacente a uma região dopada com doadores (tipo *n*). Este arranjo é tal que permite o fluxo de corrente somente em uma das duas direções perpendiculares à interface e o dispositivo age como um retificador de corrente alternada. Quando algumas outras condições também são satisfeitas, a junção *p-n* também poderá atuar como emissor de luz, seja como um laser ou como diodo emissor de luz (LED). O transistor que tem três regiões consecutivas, *p-n-p* ou *n-p-n*, pode atuar como amplificador de sinais. Outros dispositivos, tais como moduladores, detetores, fotocélulas, etc. são outras estruturas formadas a partir de regiões tipo *n* e *p* com diferentes concentrações de doadores e aceitadores.

Nos últimos anos uma das áreas de maior destaque na física de semicondutores tem sido o estudo de estruturas de camadas crescidas por técnicas tais como epitaxia por feixe molecular*, deposição por vapor químico de compostos organo-metálicos† e mais recentemente epitaxia por feixe químico‡. Tais estruturas consistem em camadas semicondutoras com geometria de interface, nível de dopagem e composição química definidos em escala atômica. Uma das interfaces mais estudadas é a de GaAs e $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, onde *x* varia tipicamente entre 0.1 e 0.4. Estes dois semicondutores têm parâmetros de rede muito próximos de modo que cristais de alta qualidade podem ser crescidos. A estrutura de banda destes materiais é de tal forma que o mínimo da banda de condução do $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ está em torno de $0.75 x$ eV acima do de GaAs, enquanto o máximo da banda de valência está em torno de $0.5 x$ eV abaixo do de GaAs. O nome *poço quântico*§ procede ao examinar o perfil das bordas das bandas (mínimo da banda de condução e máximo da banda de valência) para uma camada de GaAs entre duas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, como apresentamos esquematicamente na figura 1.1. A seguir vamos apresentar uma breve retrospectiva dos trabalhos relevantes em impurezas rasas em estruturas de poços quânticos.

Em 1981 Bastard² propôs um modelo para o cálculo de níveis de impurezas hidrogenóides em poços quânticos com barreiras infinitas. Foi um trabalho pioneiro e se

* *Molecular Beam Epitaxy - MBE*

† *Metal-Organic Chemical Vapour Deposition - MOCVD*

‡ *Chemical Beam Epitaxy - CBE*

§ *Quantum Well - QW*

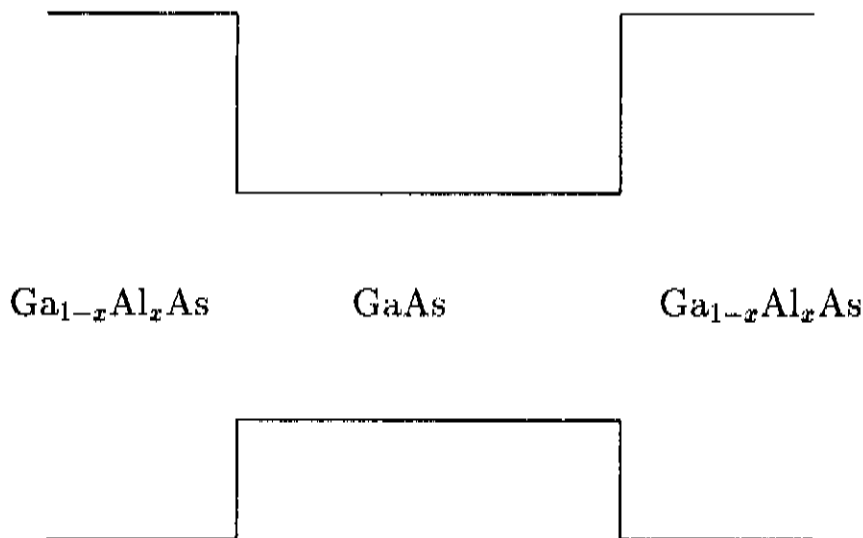


Figura 1.1: Perfil das bordas das bandas de um poço quântico de GaAs-(Ga,Al)As.

tornou citação obrigatória em todos os trabalhos subsequentes sobre impurezas em poços quânticos. Bastard não se limitou apenas a calcular os níveis de impurezas mas calculou também as densidades de estados e espectros de absorção e emissão devido à transições entre níveis de doadores (aceitadores) e banda de valência (condução). Incorreções na interpretação das densidades de estados e dos espectros óticos levaram à idéia equivocada de que somente as impurezas localizadas no centro do poço quântico teriam importância na comparação com a experiência, levando muitos autores a calcularem tão somente níveis de impurezas para impurezas localizadas no centro do poço.

Priester *et al.*³ mostram que o uso da aproximação da massa efetiva para impurezas rasas é adequado no caso de super-redes e poços quânticos. Mailhot *et al.*⁶ e Greene e Bajaj⁴ estenderam o trabalho de Bastard² para o caso de impurezas em poços quânticos de GaAs-(Ga,Al)As com barreiras finitas. Em ambos os trabalhos a ênfase é dada para a variação das energias de ligação com o tamanho do poço. Note-se que o efeito de carga imagem é incluído por Mailhot *et al.*⁶. Embora quase simultâneos estes dois trabalhos contêm algumas discrepâncias nos resultados como seria mais tarde observado por Oliveira^{7, 8}. Através de um cálculo variacional muito semelhante ao de Bastard², Chaudhuri⁹ obtém, em 1983, as energias de ligação para impurezas em poços quânticos múltiplos[¶] e analisa a dependência da energia de ligação com a altura da barreira. Chen e Zhou¹⁰ calcularam energias de ligação de impurezas rasas em poços quânticos duplos^{||} para uso no estudo de efeitos de tunelamento.

Brum *et al.*¹¹, em 1984, calculam a energia de ligação de uma impureza hidrogéide isolada localizada no centro de um poço quântico de GaAs-(Ga,Al)As, contendo portadores

[¶] Multiple Quantum Wells - MQW

^{||} Double Quantum Well - DQW

livres. Os autores mostram que a energia de ligação não se torna desprezível quando a concentração de portadores atinge o valor de saturação. Efeitos de descontinuidade da massa efetiva para poços quânticos com barreiras finitas são calculados por Mailhot *et al.*⁶ e Priester *et al.*¹². As diferenças encontradas pelos autores foram mínimas o que explica a ausência de outros trabalhos explorando os aspectos da descontinuidade da massa efetiva.

O efeito de campo magnético é incluído por Greene e Bajaj^{13, 14} para impurezas no centro do poço em 1985. É também neste ano que Brum *et al.*¹⁵ incluem o efeito de um campo elétrico longitudinal no cálculo de energias de ligação de doadores em poços quânticos com barreiras finitas. Masselink *et al.*¹⁶ calcularam, em um trabalho bastante completo, as energias de ligação para aceitadores incluindo os efeitos de campos elétrico, magnético e de pressão uniaxial. Neste trabalho são incluídos o acoplamento das bandas de valência dentro da aproximação da massa efetiva. Apesar do trabalho ser extenso e completo os autores apresentam resultados apenas para duas posições de impureza, no centro e na borda do poço quântico.

Oliveira e Falicov¹⁷ introduzem uma função dielétrica com dependência espacial e discutem a importância do cálculo das densidades de estado de impurezas. Mostram, através do conceito de centro de gravidade da banda de impurezas, que a distribuição de impurezas no poço deve ser levada em consideração ao se comparar resultados teóricos com medidas experimentais. Os autores reforçam o argumento pelo fato de que o centro de gravidade parece representar muito melhor os resultados experimentais do que meramente a energia de ligação para a impureza no centro do poço. O efeito da função dielétrica com dependência espacial é estendido mais tarde por Oliveira^{7, 8} para poços quânticos de GaAs-(Ga,Al)As com barreiras finitas. É interessante notar que neste trabalho Oliveira^{7, 8} aponta para algumas discrepâncias dos seus resultados quando comparados com os resultados de Mailhot *et al.*⁶, Bastard¹⁸, Shanabrook¹⁹ e Delalande²⁰.

De modo geral os trabalhos sobre impurezas em poços quânticos se referem a poços quadrados. No entanto, Luna-Acosta²¹ e mais tarde Leavitt²² calculam energias de ligação de impurezas hidrogênicas em poços quânticos parabólicos, em trabalhos que aparentemente não provocaram grande repercussão.

Chang^{23, 24}, utilizando um potencial modelo, descreve estados doadores e aceitadores além de incluir o efeito de pressão uniaxial para poços de largura intermediária (20-300 Å).

Recentemente, Oliveira e Pérez-Alvarez^{25, 26} voltaram a dar atenção à questão das propriedades de absorção devido a impurezas em poços quânticos, recalculando os resultados de Bastard² e apresentando os primeiros resultados para poços com barreiras finitas. Pouco depois, Oliveira e López-Gondar^{27, 28} estudam a fotoluminescência associada a impurezas no caso de poços quânticos de GaAs-(Ga,Al)As.

O cálculo de energias de ligação para impurezas rasas em fios de poços quânticos (ou fios quânticos) começa em 1984 com Bryant²⁹ para fios com seção transversal circular (fios cilíndricos) e no caso da impureza no centro do fio e Lee e Spector³⁰ para várias posições da impureza no fio. Neste trabalho de Lee e Spector³⁰ é proposto uma função de onda tentativa simplificada para a obtenção de resultados analíticos fechados. Em 1985 Brum³¹ realiza o cálculo para impurezas em um fio quântico com seção transversal retangular sem a simplificação da função de onda tentativa proposta por Lee e Spector³⁰, apresentando as soluções de forma aberta, isto é, com integrais por calcular numericamente. É interessante notar que Brown e Spector³², após o aparecimento do trabalho de Brum³¹, retomam

o trabalho de Lee e Spector³⁰ recalculando as energias de ligação para impurezas em fios quânticos cilíndricos sem a simplificação na função de onda tentativa e deixando os resultados analíticos de forma aberta, muito semelhante aos resultados de Brum³¹. Mais recentemente Osório *et al.*³³ calcularam as energias de ligação para impurezas em fios de poços quânticos de seção transversal retangular e de barreiras finitas.

Enquanto que a produção de poços quânticos e super-redes semicondutoras contam com uma série de técnicas bem estabelecidas, capazes de possibilitar a realização de heteroestruturas e dispositivos de boa qualidade, a elaboração no laboratório de fios de poços quânticos ainda representa um desafio tecnológico para os atuais métodos de crescimento de heteroestruturas de semicondutores. A primeira indicação de sucesso de fabricação de fios de poços quânticos é de Petroff *et al.*³¹ usando técnicas de epitaxia por feixe molecular de GaAs e $Ga_{1-x}Al_xAs$ combinado com técnicas de fotolitografia e desbaste químico^{**}. Os fios quânticos assim produzidos tiveram as suas dimensões estimadas em 200 Å por 200 Å. Mais recentemente, Tanaka e Sakaki³⁵ relatam a construção de super-redes planas, isto é, arranjos periódicos de fios de poços quânticos, utilizando uma técnica engenhosa de crescimento por epitaxia de feixe molecular em um substrato levemente desorientado [em torno de 2° do eixo (011) do GaAs], formando assim terraços e um subsequente conjunto de fios quânticos. Kapon *et al.*³⁶, ao construir um laser de poço quântico de estrutura enterrada, mostram que outra técnica para fabricar fios de poços quânticos isolados consiste em um crescimento de um poço quântico em uma "cova" de um substrato de GaAs, esta "cova" no caso obtida por um processo de desbaste químico seletivo. De fato Kojima *et al.*³⁷, recentemente, utilizam esta técnica para obter fios de poços quânticos de GaAs-(Ga,Al)As e mostram, através de uma caracterização por fotoluminescência, que o confinamento é de fato bidimensional. Embora todas estas técnicas pareçam bastante promissoras, muitos problemas técnicos na fabricação de fios de poços quânticos ainda persistem claramente tais como o controle preciso da forma da seção transversal, a qualidade das interfaces para citar apenas alguns problemas dos mais cruciais e que comprometem a qualidade destes dispositivos.

Experimentalmente, Miller *et al.*^{38, 39} relatam as primeiras observações de estruturas – no espectro de fotoluminescência em poços quânticos múltiplos de GaAs-(Ga,Al)As crescidos por epitaxia por feixe molecular – associadas a recominações entre a sub-banda de condução e a banda de aceitadores neutros. Meynadier *et al.*⁴⁰ também observaram efeitos associados a aceitadores em medidas de fotoluminescência de poços quânticos de GaAs-(Ga,Al)As nominalmente não dopado. Vários resultados experimentais das propriedades de doadores em poços quânticos de GaAs-(Ga,Al)As são relatados por Shanabrook *et al.*^{41, 42}. Recentemente, Chen *et al.*⁴³ mostram resultados de fotoluminescência associados a transições envolvendo a recominação de aceitadores em função da temperatura. Existem uma série de problemas na medição de espectros de fotoluminescência associados a transições entre níveis $n = 1$ das sub-bandas de valência ou condução e das bandas de aceitadores ou doadores, uma delas sendo o fato dos picos associados à estas transições serem muito próximos do pico de exciton e que, por sua vez, é várias ordens de grandeza mais intenso, tornando os picos associados a impurezas de difícil observação.

Apresentamos uma série de trabalhos envolvendo impurezas rasas utilizando a aproximação da massa efetiva. No capítulo 2 estudamos as energias de ligação de centros D⁻

^{**} chemical etching

para Ge dopado com Sb e P, sob efeito de uma pressão uniaxial na direção [111]^{44, 45}. No capítulo 3, calculamos as densidades de estados de impurezas e os espectros de absorção ótica associados a impurezas para poços quânticos de GaAs-(Ga,Al)As sob influência de um campo elétrico externo aplicado longitudinalmente^{46, 47}. Apresentamos, no capítulo 4, o cálculo de energias de ligação de impurezas rasas em fios de poços quânticos, bem como densidades de estados de impurezas⁴⁸. Mostramos também, ainda no capítulo 4, o efeito de levarmos em consideração uma função dielétrica com dependência espacial nas energias de ligação e densidades de estados de um fio de poço quântico⁴⁹. No capítulo 5 mostramos os espectros de absorção associado a impurezas rasas em fios de poços quânticos. Em todos estes trabalhos utilizamos técnicas variacionais e a aproximação de massa efetiva para obter as energias de ligação dos estados de impureza.

Nos apêndices A, B e C estão detalhados os cálculos analíticos referentes aos capítulos 2, 3 e 4-5, respectivamente. Reservamos ainda o apêndice D para discutir o conceito de unidades atômicas reduzidas que é utilizado ao longo de todo este trabalho.

Capítulo 2

Estados D^- em germânio sob pressão uniaxial*

2.1 Introdução

Em 1958 Lampert⁵⁰ sugeriu a existência de um análogo do íon de hidrogênio negativo para impurezas em semicondutores: o doador negativo D^- (ou aceitador positivo A^+). Como no íon de hidrogênio negativo, com dois elétrons, o doador negativo D^- captura dois elétrons (o aceitador positivo A^+ liga dois buracos). Desde que estes estados foram observados pela primeira vez por Dean *et al.*⁵¹ no espectro de recombinação radiativa de impurezas rasas em Si e Ge, vários trabalhos experimentais⁵²⁻⁵⁶ foram realizados para estados D^- e A^+ . Trabalhos experimentais importantes sobre efeitos de pressão em doadores neutros foram realizados por Tekippe *et al.*⁵⁷ e para excitons por Laude *et al.*⁵⁸, e ainda para estados D^- por Narita *et al.*⁵⁹ para Si e por Taniguchi e Narita⁶⁰ para Ge.

Larsen⁶¹ em 1981 apresentou um estudo teórico sobre energias de ligação e sua dependência com a pressão no caso de estados D^- . Larsen⁶¹ calculou a energia de ligação dos estados D^- como função da pressão uniaxial ao longo da direção [100] em Si, e os resultados concordam qualitativamente com o comportamento sob pressão observado experimentalmente⁵⁹. Recentemente, Oliveira e Falicov⁶² realizaram desenvolvimentos adicionais ao trabalho de Larsen levando em conta correções vale-órbita para os orbitais interno e externo associado ao estado fundamental dos centros D^- e obtiveram resultados muito próximos dos experimentais.

Quando Ge é submetido a uma pressão uniaxial ao longo da direção [111], os quatro vales da banda de condução não permanecem mais degenerados: um diminuirá e os outros aumentarão em energia. Isto significa que a medida que a pressão aumenta, ambos os elétrons associados ao estado D^- são arrastados ao vale mais baixo.

Neste capítulo trabalharemos com uma hamiltoniana modelo para o Ge similar àquela usada por Oliveira e Falicov⁶² para Si, isto é, levando em conta a interação elétron-elétron, correções vale-órbita e efeitos de pressão uniaxial. Um procedimento variacional será usado com uma função de onda variacional tipo Chandrasekhar⁶³ que inclui correlação elétron-

*Publicado em G. Weber e L. E. Oliveira, 19th International Conference on the Physics of Semiconductors, editado por W. Zawadzki, Institute of Physics, Polônia, Polish Academy of Sciences, Vol.2, p.1301 (1988); G. Weber e L. E. Oliveira, Phys. Stat. Sol. (b) 151, 605 (1989).

elétron para o estado D^- de dois elétrons.

2.2 Teoria

Nesta seção analisaremos os aspectos teóricos do cálculo de energias de ligação em estados D^- em Ge. Detalhes do cálculo podem ser encontrados no apêndice A na página 55. É bem conhecido que Ge tem quatro mínimos na banda de condução ao longo das direções $[111]$ ⁶⁴. Para doadores substitucionais do grupo V como Sb e P, o multiplete do estado fundamental D^- possui simetrias correspondendo a um singlete $1s(A_1)$ e um tripleto $1s(T_2)$. Escrevemos a função de onda do estado fundamental como[†]

$$|\phi^0\rangle = NF(\mathbf{r}) \sum_{j=1}^4 \gamma_{T,j} |u_j\rangle, \quad (2.1)$$

onde $|u_j\rangle$ é a função de Bloch associada ao mínimo da banda de condução correspondendo ao j -ésimo vale, $F(\mathbf{r})$ é uma função envelope tipo $1s$, Γ_i corresponde às representações irredutíveis (A_1 e T_2) e os coeficientes $\gamma_{T,j}$ são⁶⁴

$$\gamma_{A_1,j} = \frac{1}{2} (1, 1, 1, 1) \quad (2.2)$$

e

$$\gamma_{T_2,j} = \begin{cases} \frac{1}{2} (1, 1, -1, -1), \\ \frac{1}{2} (1, -1, -1, 1), \\ \frac{1}{2} (1, -1, 1, -1). \end{cases} \quad (2.3)$$

A diferença 4Δ na energia entre o singlete $1s(A_1)$ e o tripleto excitado $1s(T_2)$ é chamado de correção vale-orbita ou desdobramento químico[‡] e difere para as várias impurezas do grupo V.

Para o estado D^- utilizamos um modelo para a Hamiltoniana de um elétron como se segue

$$\mathcal{H}^0 = \mathcal{H}_{EM}^0 + \mathcal{H}_S^0 + \mathcal{H}_{V-O}^0 \quad (2.4)$$

onde

$$\mathcal{H}_{EM}^0 = \sum_{k=1}^4 H_{EM}(\mathbf{r}) |u_k\rangle \langle u_k| \quad (2.5)$$

é a Hamiltoniana de massa efetiva,

$$\mathcal{H}_S^0 = \sum_{k=1}^4 H_S(k) |u_k\rangle \langle u_k| \quad (2.6)$$

é o termo dependente da pressão, e

$$\mathcal{H}_{V-O}^0 = \sum_{k,j=1}^4 H_{V-O}(\mathbf{r}) |u_k\rangle \langle u_j| \quad (2.7)$$

[†]ignorando o spin

[‡]Chemical splitting

é a interação vale-orbita. O operador de massa efetiva é dado por

$$H_{EM}(r) = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + \frac{e^2}{\epsilon r}, \quad (2.8)$$

onde $m^* = 0.17$ é a massa efetiva média da banda de condução e $\epsilon = 15.36$ é a constante dielétrica para o Ge; usando estas constantes, obtêm-se um Rydberg efetivo⁶⁵ $R_0^* = 9.81$ meV (ver apêndice D, página 81). O operador de pressão é

$$H_S(k) |u_k\rangle = \begin{cases} -3S/4 & (k = 1) \\ +S/4 & (k = 2, 3, 4) \end{cases} |u_k\rangle, \quad (2.9)$$

onde S é a medida de separação de energia entre o fundo da banda de condução do vale [111] e os outros três vales, e é dado por⁶⁰

$$S = \frac{4}{9} X S_{44} \Xi_u, \quad (2.10)$$

onde X é a magnitude do pressão uniaxial aplicada ao longo da direção [111], S_{44} a rigidez recíproca, e Ξ_u é o potencial de deformação de cisalhamento. Obtemos uma separação de energia de 1 meV entre os vales sob um pressão de 0.8×10^3 N/cm², usando os valores⁶⁰ dos parâmetros para Ge, $S_{44} = 1.454 \times 10^{-7}$ cm²/N e $\Xi_u = 19.3$ meV. O operador de pressão tal como descrito em (2.9) somente atua nas funções de Bloch $|u_k\rangle$.

Finalmente, o operador vale-órbita H_{V-O} em (2.7) é dado por

$$H_{V-O}(r) = \begin{cases} -V_\Delta & , r < R, \\ 0 & , r > R, \end{cases} \quad (2.11)$$

onde R define uma região de célula central esférica⁶² e V_Δ é escolhido de tal maneira que sob pressão zero a diferença entre os níveis A_1 e T_2 seja o mesmo do deslocamento vale-órbita experimental.

A função de onda normalizada do estado fundamental $1s(A_1)$ é dada por

$$|\phi^0\rangle = (1 + 3\gamma^2)^{-1/2} F(r) \sum_{j=1}^4 \gamma_j |u_j\rangle \quad (2.12)$$

com $\gamma_1 = 1$ e $\gamma_2 = \gamma_3 = \gamma_4 = \gamma$. A função envelope $F(r)$ é representada por uma função de onda tipo $1s$

$$F(r) = \left(\frac{\xi^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\xi r}. \quad (2.13)$$

A energia do estado fundamental D^0 é calculada por

$$E^0 = \langle \phi^0 | \mathcal{H}^0 | \phi^0 \rangle \quad (2.14)$$

como função da pressão compressiva aplicada e com ξ e γ como parâmetros variacionais. O resultado é

$$E^0 = \xi^2 - 2\xi - (3S/4) \left(\frac{1 - \gamma^2}{1 + 3\gamma^2} \right) - \Delta(\xi) \frac{(1 + 3\gamma)^2}{(1 + 3\gamma^2)}, \quad (2.15)$$

onde

$$\Delta(\xi) = V_{\Delta} \left[1 - e^{-2\xi r} (2\xi^2 R^2 + 2\xi R + 1) \right] . \quad (2.16)$$

Os comprimentos e as energias nas expressões acima são dados em unidades de raio de Bohr efetivo e Rydberg efetivo, respectivamente.

A Hamiltoniana associada ao estado D^- , de dois elétrons, inclui interação elétron-elétron e é dada por

$$\mathcal{H}^- = \mathcal{H}_{EM}^- + \mathcal{H}_S^- + \mathcal{H}_{V-O}^- , \quad (2.17)$$

onde

$$\mathcal{H}_{EM}^- = \sum_{i=1}^2 \sum_{k=1}^4 H_{EM}(r_i) |u_k^i\rangle \langle u_k^i| + \sum_{k,j=1}^4 \frac{e^2}{\epsilon r_{12}} |u_k^1\rangle \langle u_k^1| \otimes |u_j^2\rangle \langle u_j^2| , \quad (2.18)$$

$$\mathcal{H}_S^- = \sum_{i=1}^2 \sum_{k=1}^4 H_s(k) |u_k^i\rangle \langle u_k^i| , \quad (2.19)$$

e

$$\mathcal{H}_{V-O}^- = \sum_{i=1}^2 \sum_{k,j=1}^4 H_{V-O}(r_i) |u_k^i\rangle \langle u_j^i| . \quad (2.20)$$

A função de onda do estado fundamental D^- é escolhida ao usar uma função de onda tentativa tipo Chandrasekhar^{61, 62, 63}

$$|\psi^-\rangle = [|\phi_A(r_1)\phi_B(r_2)\rangle + |\phi_B(r_1)\phi_A(r_2)\rangle](1 + \lambda r_{12}) , \quad (2.21)$$

onde o termo contendo λ está associado à correlação elétron-elétron e $\phi_A(\phi_B)$ corresponde ao orbital interno (externo) do estado D^- ,

$$|\phi_A(r)\rangle = e^{-\xi_1 r} \sum_{j=1}^4 \alpha_j |u_j\rangle \quad (2.22)$$

com $\alpha_1=1$ e $\alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = \alpha$. Para ϕ_B utilizamos a mesma expressão, somente trocando ξ_1 por ξ_2 e α por β para o orbital externo.

Dentro de um esquema variacional a tarefa consiste em achar os valores ótimos de ξ_1 , ξ_2 , α , β e λ tal que a energia

$$E^- = \frac{\langle \psi^- | \mathcal{H}^- | \psi^- \rangle}{\langle \psi^- | \psi^- \rangle} \quad (2.23)$$

seja minimizada.

Como já dissemos anteriormente, detalhes do cálculo podem ser encontrados no apêndice A. Note que todas as integrais envolvidas podem ser calculadas analiticamente e somente a minimização é feita numericamente.

2.3 Resultados e discussão

Calculamos as energias de ligação para Ge dopado com Sb e com P sob pressão uniaxial ao longo da direção $[111]$. As energias de ligação para pressão zero para os estados D^0 e D^- são dadas na tabela 2.1. O potencial constante de célula central V_{Δ} em (2.11) é

Tabela 2.1: Energias de ligação (em meV) para os estados A_1 e T_2 do doador neutro D^0 e dos estados A_1 do doador D^- . Também são mostrados o desdobramento 4Δ de vale-órbita (em meV).

| | | $A_1(D^0)$ | $T_2(D^0)$ | 4Δ | $A_1(D^-)$ |
|-------|--------------------|------------|------------|-----------|--------------------|
| Ge:Sb | este trab. | 10.14 | 9.81 | 0.33 | 0.51 |
| | expt. ^a | 10.32 | 9.99 | 0.33 | 0.625 ^b |
| Ge:P | este trab. | 12.62 | 9.81 | 2.81 | 0.61 |
| | expt. ^b | 12.87 | 10.06 | 2.81 | --- |

^aRamdas e Rodriguez⁶⁴, ^bTaniguchi e Narita⁶⁰

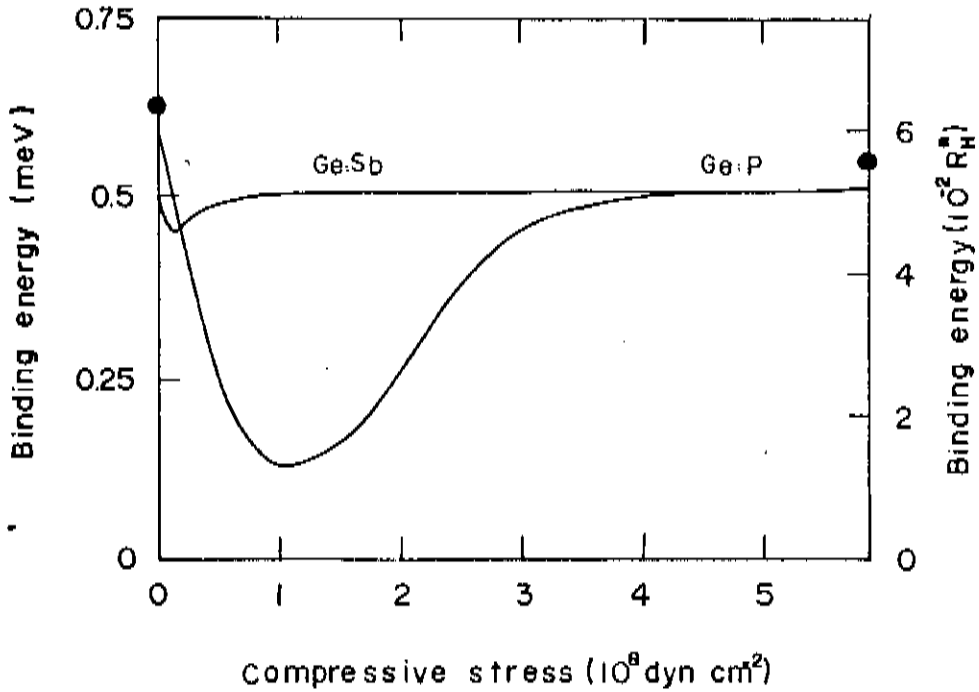


Figura 2.1: Energia de ligação do centro D^- em Ge dopado com Sb e P como função da pressão compressiva aplicada na direção $[111]$. • valores experimentais de Taniguchi e Narita⁶⁰ para Ge:Sb.

ajustado de modo a fornecer a separação de energia 4Δ entre os níveis A_1 e T_2 associados ao estado fundamental D^0 sob condição de pressão zero.

Na figura 2.1 mostramos as energias de ligação D^- obtidas para Ge:Sb e Ge:P. A diferença grande entre as curvas correspondentes à Ge:Sb e Ge:P na figura 2.1 é devida a diferenças nos valores 4Δ do desdobramento químico (0.33 meV para Sb e 2.81 meV para P, ver tabela 2.1). Para fins de comparação mostramos as energias de ligação para Si:Sb e Si:P na figura 2.2, calculada da mesma forma como em Oliveira e Falicov⁶². Para Si:Sb e Si:P a diferença no desdobramento químico 6Δ é pequena (11.63 meV para Sb e 11.70 meV para P) e portanto as curvas na figura 2.2 são bem semelhantes. Pode-se observar da figura 2.1 que a energia de ligação D^- teórica para Ge:Sb alcança o seu limite de pressão alta de 0.51 meV a um pressão em torno de 1.0×10^8 dyn/cm². Por outro lado, no caso de Ge:P um valor limite de pressão alta é alcançado em 5×10^8 dyn/cm², isto é, a uma pressão aproximadamente uma ordem de grandeza maior. Taniguchi e Narita⁶⁰ observaram que, para Ge:Sb, a energia de ligação do estado D^- (0.55 meV) ocorre a um limite de alta pressão de 1.8×10^8 dyn/cm², enquanto que para Ge:As este limite ocorre a 2.4×10^4 N/cm² com uma energia de ligação D^- de 0.57 meV. Portanto, embora resultados experimentais para Ge:P ainda não sejam disponíveis, isto sugere que a energia de ligação D^- para germânio dopado com P deve ter um limite de pressão alta entre 0.55 e 0.57 meV, que está em boa concordância com o nosso valor teórico. Não realizamos nenhum cálculo para Ge:As uma vez que o desdobramento químico⁶⁴ é $4\Delta = 4.24$ meV, que é muito maior que em germânio dopado com Sb e P. Para tais correções de célula central, nosso modelo de interação vale-órbita representado por um potencial de célula central constante é certamente muito simplificado.

A figura 2.3 mostra a probabilidade, para Ge:Sb e Ge:P, de encontrarmos o orbital eletrônico D^- interno e externo nos vales abaixados pelo pressão. Para pressão zero todos os mínimos são equivalentes e a probabilidade é 1/4. Ao aumentar a pressão compressiva na direção [111], os orbitais eletrônicos D^- tornam-se cada vez mais prováveis de serem encontrados no vale de energia abaixado pela pressão. Pode-se portanto tratar o Ge, sob alta pressão, como um semiconductor de um único vale de banda.

As componentes de energia para o estado fundamental D^- para Ge dopado com Sb (cf. figura 2.4) e para Ge dopado com P (cf. figura 2.5) dão um quadro geral das diferentes contribuições para a energia de ligação. Note que na figura 2.4 não mostramos a energia de massa efetiva E_{EM}^- pois esta é essencialmente constante e vale 10.31 meV, isto é, não influencia o comportamento da energia de ligação D^- sob pressão para Ge dopado com Sb. A componente de energia E_S^- é parcialmente cancelada pelo termo $3S/4$ em (A.80) de forma que a energia de ligação D^- é basicamente governada pelo comportamento das energias de vale-órbita dos elétrons internos e externos, E_{V-O}^1 e E_{V-O}^2 .

Os valores otimizados dos parâmetros variacionais obtidos no cálculo são mostrados na figura 2.6 para Ge:Sb e na figura 2.7 para Ge:P. A variação importante com a pressão ocorre com os parâmetros α e β que medem a contribuição das funções de Bloch em diferentes vales de condução nos orbitais dos elétrons D^- . No regime de baixa pressão, os orbitais eletrônicos interno e externo têm uma distribuição desigual entre os quatro vales sob pressão crescente, que leva a uma mistura crescente da configuração anti-ligante de altas energias^{61, 62, 66} e, conseqüentemente, a um decréscimo da energia de ligação D^- . Com maior aumento da pressão, a distribuição nos vales dos orbitais eletrônicos externo e interno D^- tornam-se mais parecidos - com ambos os orbitais eletrônicos representados

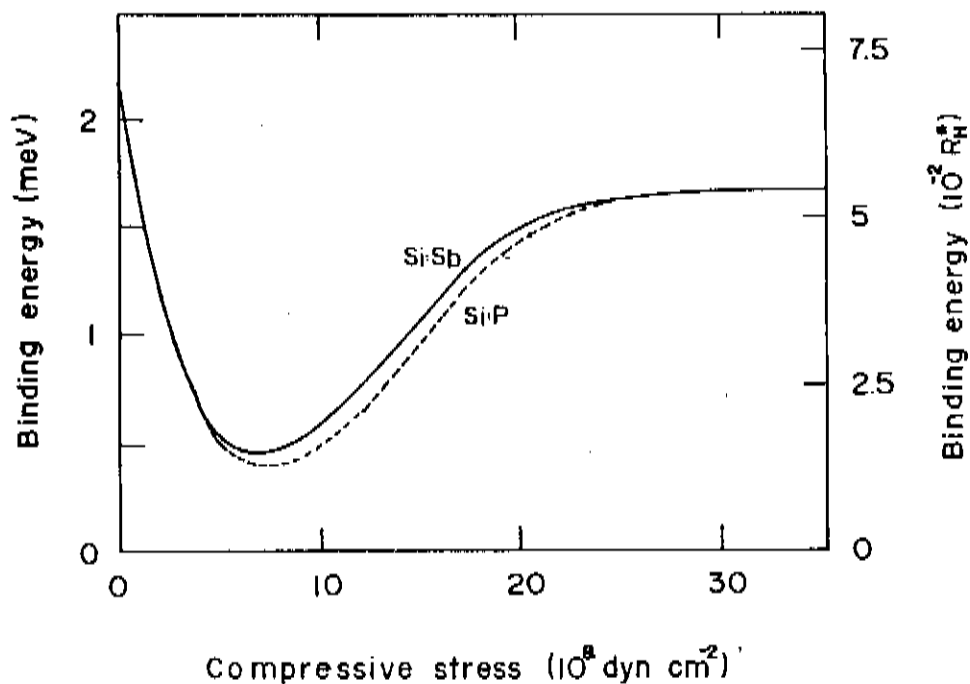


Figura 2.2: Energia de ligação do centro D^- em Si:Sb e Si:P como função da pressão compressiva aplicada na direção [100].

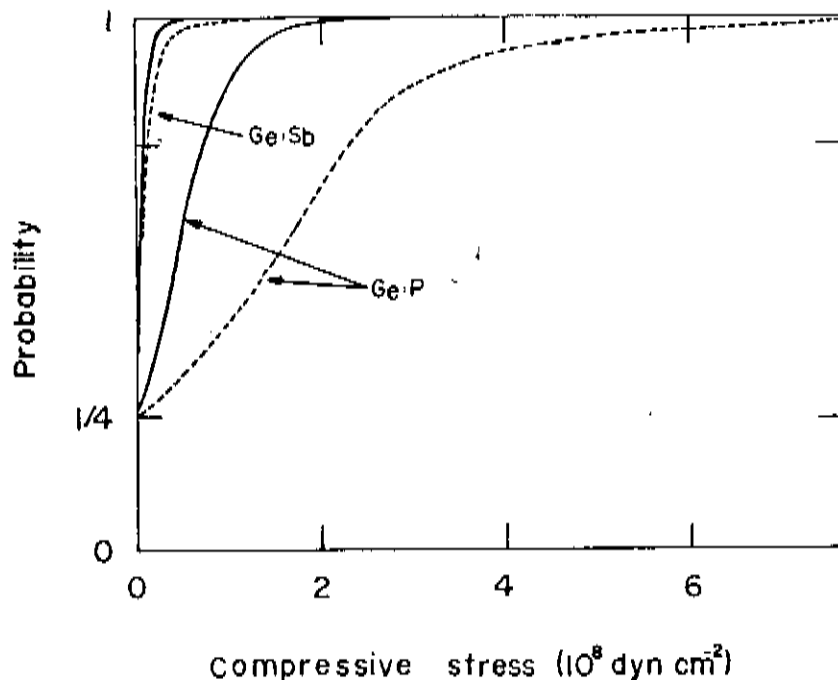


Figura 2.3: Intensidade de probabilidade do vale abaixado pela pressão nos orbitais eletrônicos interno (linhas tracejadas) e externo (linhas sólidas) como função da pressão compressiva [111] em Ge dopado com Sb e P.

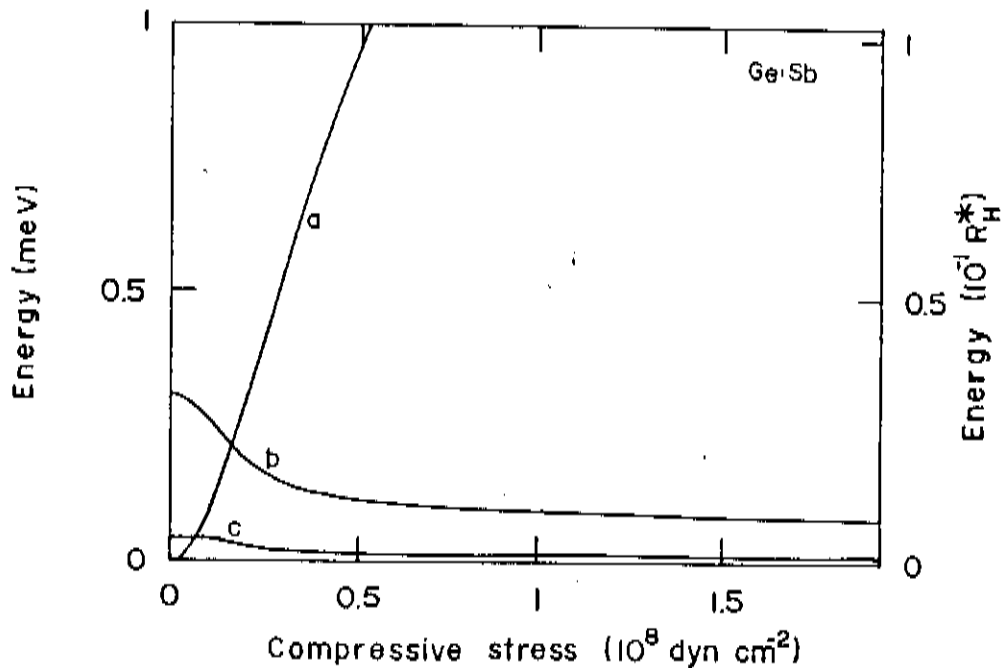


Figura 2.4: Componentes da energia do estado fundamental do centro D^- em Ge dopado com Sb como função da pressão na direção [111]. (a) Energia dependente da pressão, energia de vale-órbita do orbital (b) externo e (c) interno.

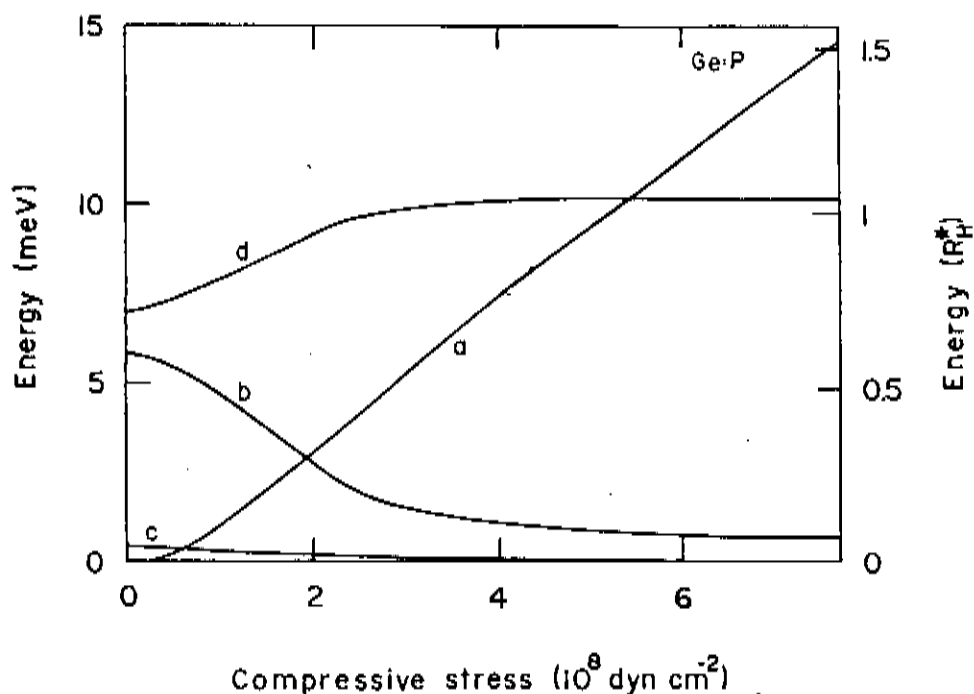


Figura 2.5: Componentes da energia do estado fundamental do centro D^- em Ge dopado com P como função da pressão na direção [111]. (a) Energia dependente da pressão, energia de vale-órbita do orbital (b) externo e (c) interno, e (d) energia de massa efetiva.

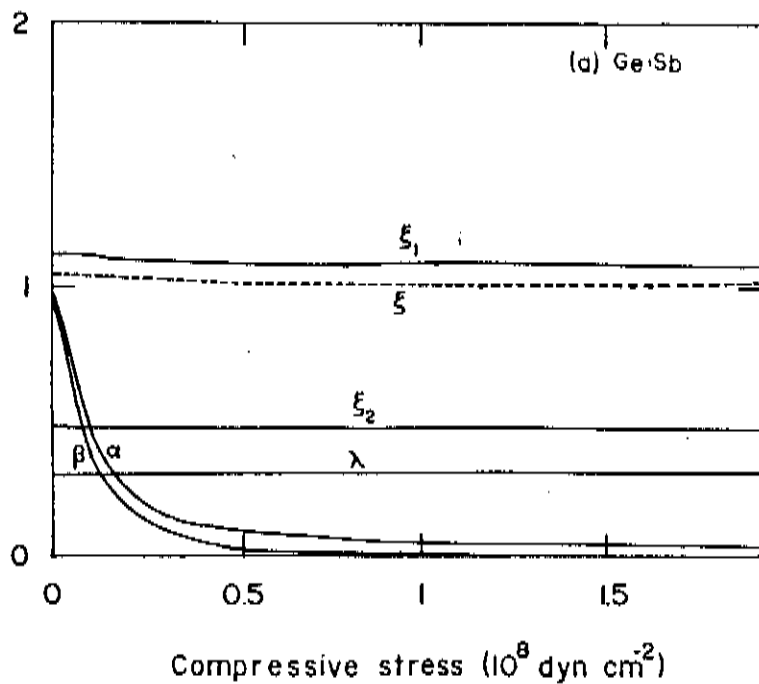


Figura 2.6: Valores otimizados dos parâmetros variacionais ξ_1 , ξ_2 , λ , α , e β para o estado D^- e ξ para o estado fundamental D^0 no caso de Ge:Sb.

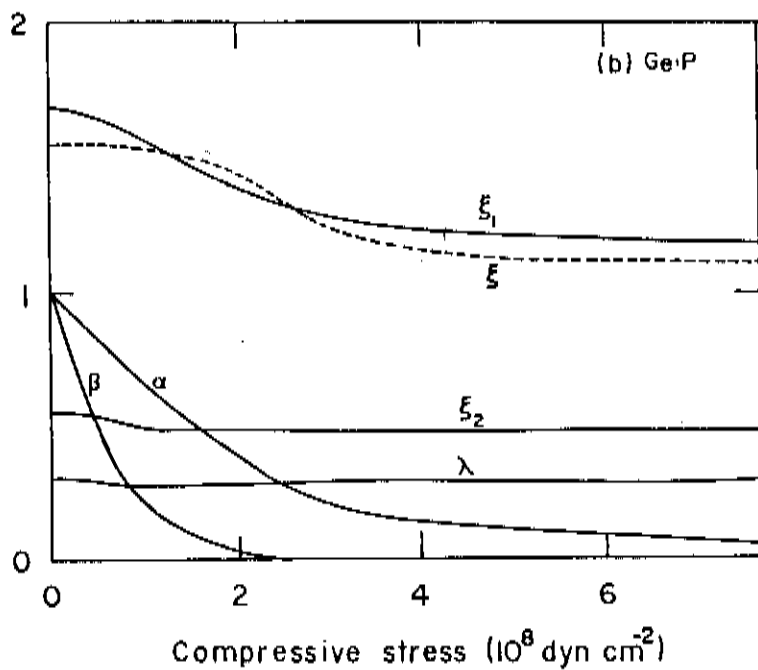


Figura 2.7: Valores otimizados dos parâmetros variacionais ξ_1 , ξ_2 , λ , α , e β para o estado D^- e ξ para o estado fundamental D^0 no caso de Ge:P.

essencialmente pelo menor vale abaixado pela pressão – com a consequente redução da contribuição da configuração anti-ligante de alta energia o que leva a um aumento da energia de ligação D^- com a pressão.

2.4 Conclusões

As energias de ligação do estado D^- para Ge dopado com Sb e P foram calculadas como função da pressão uniaxial na direção [111]. O hamiltoniano modelo que utilizamos leva em consideração a interação elétron-elétron, correções de vale-órbita e efeitos de pressão. A função de onda de dois elétrons é uma função de onda variacional tipo Chandrasekhar que inclui correlação elétron-elétron. Sob condições de alta pressão Ge comporta-se de forma muito parecida como um material de um único vale de condução.

Os resultados obtidos estão em acordo qualitativo com trabalhos teóricos anteriores e com medidas de fotocondutividade em infravermelho longínquo em silício dopado com P.⁵⁹ A teoria mostra que, quando a pressão ao longo da direção [111] é aplicada, o orbital externo D^- é empurrado ao vale abaixado pela pressão o que leva a um decréscimo na energia de ligação D^- . Com um maior aumento da pressão, o orbital eletrônico interno muda gradualmente de uma função distribuída quase que uniformemente entre os quatro vales de condução para uma função na qual o vale abaixado pela pressão é dominante, e assim a energia de ligação D^- aumenta.

Infelizmente, os únicos resultados experimentais para germânio dopado são aqueles obtidos por Taniguchi e Narita⁶⁰, para Ge dopado com Sb e As para condições de pressão zero e alta pressão. Comparações do nosso trabalho teórico com dados experimentais torna-se assim uma tarefa difícil. Esperamos no entanto que este trabalho estimule futuros trabalhos experimentais relacionados com centros D^- em germânio sob pressão uniaxial.

Capítulo 3

Impurezas rasas em poços quânticos sob a ação de campos elétricos*

3.1 Introdução

O estudo dos efeitos de campos elétricos nas propriedades físicas de sistemas de baixa dimensionalidade constitui um assunto de considerável interesse do ponto de vista teórico e tecnológico devido à importância destes sistemas no desenvolvimento de novos dispositivos semicondutores. Em particular, a aplicação de um campo elétrico na direção de crescimento da heteroestrutura provoca uma polarização nas distribuições de portadores e um deslocamento dos estados quânticos. Tais efeitos podem introduzir alterações significativas nos espectros de energia dos portadores, que podem ser usados para controlar e modular as intensidades de emissão de dispositivos opto-eletrônicos.

Vários trabalhos, dedicado a este assunto, têm surgido na literatura nos últimos anos, especialmente no enfoque dos dispositivos quânticos (poços quânticos, super-redes, fios quânticos, etc.). O estudo de campos elétricos em poços quânticos duplos tem conexão direta com a ocorrência de efeitos de tunelamento ressonante e é um assunto extensamente estudado^{67, 68}. Numerosos trabalhos teóricos enfocam o efeito Stark nos níveis do QW e de super-redes⁶⁹⁻⁷³ que também tem atraído a atenção de muitos trabalhos experimentais⁷⁴⁻⁷⁹.

Calculamos o efeito de um campo elétrico longitudinal nas densidades de estados de impureza e o espectro de absorção ótico associado à impurezas hidrogenóides em QWs[†]. As energias de ligação das impurezas são calculadas dentro de um esquema variacional na aproximação da massa efetiva. Das energias de ligação obtemos densidades de estados de impureza e a probabilidade de transição por unidade de tempo entre a sub-banda $n=1$ de valência e a banda de impurezas doadoras e também entre a banda de impurezas aceitadoras e a sub-banda $n=1$ de condução. Neste trabalho somente consideramos um

*Publicado em G. Weber, Fourth Brazilian School on Semiconductor Physics, Belo Horizonte, 1989, Editores A. S. Chaves, A. G. Oliveira e C. E. T. Gonçalves da Silva, World Scientific, Singapore, 1990, p. 408; G. Weber, Phys. Rev. B 41, 10043 (1990).

[†]Poços quânticos - *Quantum Wells - QWs*

QW de GaAs-(Ga,Al)As de profundidade infinita.

3.2 Teoria

Detalhes dos cálculos analíticos apresentados nesta seção podem ser encontrados no apêndice B na página 67.

Consideramos um QW de GaAs-(Ga,Al)As de profundidade infinita e usamos um Hamiltoniano dentro da aproximação da massa efetiva para a impureza hidrogenóide

$$H = H_0 + H_I , \quad (3.1)$$

onde H_0 é

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z) + |e|Fz , \quad (3.2)$$

onde F é o campo elétrico aplicado longitudinalmente,

$$V(z) = \begin{cases} 0, & |z| < L/2 \\ \infty, & |z| > L/2 \end{cases} , \quad (3.3)$$

e

$$H_I = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla_{\perp}^2 + \frac{e^2}{\epsilon_0[x^2 + y^2 + (z - z_i)^2]^{1/2}} , \quad (3.4)$$

com z_i sendo a posição da impureza ao longo do eixo de crescimento e ϵ_0 a constante dielétrica.

A função de onda $\phi_0(z)$ associada ao estado fundamental é escolhida como sendo⁶⁹

$$\phi_0(z) = N_0(\beta) \cos\left(\frac{\pi z}{L}\right) \exp\left(-\frac{\beta z}{L}\right) . \quad (3.5)$$

Onde L é a largura do QW, β é um parâmetro variacional e $N_0(\beta)$ é a constante de normalização. A função de onda acima descreve a situação, a campos intensos, na qual a partícula é empurrada contra a interface e a distribuição de carga se concentra próximo da barreira de potencial. O parâmetro variacional β na equação (3.5) introduz o efeito do campo elétrico através da função exponencial. Detalhes do cálculo da energia de ligação são dados no apêndice B, página 67.

A função de onda tentativa da impureza é escolhida como sendo do tipo $1s^{15}$,

$$\psi(\mathbf{r}) = N \phi_0(z) \exp[-(x^2 + y^2)^{1/2}/\lambda] , \quad (3.6)$$

onde λ é um parâmetro variacional. Se o QW não for muito pequeno, a posição da impureza z_i pode ser tratada como uma variável aleatória e definimos uma densidade de estados de impureza² $g_L(E_i)$ como

$$g_L(E_i) = \frac{1}{L} \sum_{\{z_i\}} \left| \frac{\partial E_i}{\partial z_i} \right|^{-1} , \quad (3.7)$$

desde que não haja uma dopagem intencional, onde $\{z_i\}$ são todas as posições de impureza, com a mesma energia de ligação.

A probabilidade de transição por unidade de tempo para as transições entre a banda de valência e de doadores (associado a uma única impureza localizada em $z = z_i$) é proporcional ao quadrado do elemento de matriz da interação elétron-fóton H_{int} entre a função de onda dos estados inicial (valência) e final (doador), isto é,

$$\tau^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i | \langle f | H_{int} | i \rangle |^2 \delta(E_{final} - E_{inicial} - \hbar\omega) , \quad (3.8)$$

segundo uma *regra áurea* similar àquela usada por Bastard² e Oliveira e Pérez-Alvarez^{25, 26}.

O resultado final (vide seção B.3, página 72, para detalhes) da probabilidade de transição como função do comprimento do QW, da posição z_i da impureza e da energia do fóton $\hbar\omega$ é

$$\tau_L^{-1}(z_i, \omega) = \tau_0^{-1} \frac{1}{2} \left(\frac{a_0^*}{a_0} \right)^2 \left(\frac{m_v}{m_0} \right) \frac{a_0^{*3}}{L} \frac{|J|^2}{\lambda^2 a_0^{*3}} \Big|_{k_\perp} Y(\Delta) \quad (3.9)$$

onde a_0 é o raio de Bohr, a_0^* é o raio de Bohr efetivo (ver apêndice D na página 81) e $Y(\Delta)$ é a função degrau. Na expressão acima, J (cf. equação B.47) é essencialmente dado pelo superposição entre os estados inicial (valência) e final (doador).

Temos ainda as seguintes definições:

$$\Delta = \hbar\omega - \mathcal{E}_g + E_i(\lambda) , \quad (3.10)$$

$$k_\perp = (2m_v\Delta/\hbar^2)^{1/2} , \quad (3.11)$$

$$\mathcal{E}_g = E_g + E_{n=1}^c(F) + E_{n=1}^v(F) , \quad (3.12)$$

$$\tau_0^{-1} = \frac{4m_0}{\hbar^3} a_0^2 |c|^2 |e \cdot p|^2 , \quad (3.13)$$

onde E_g é o valor do *gap* de banda do GaAs e $E_{n=1}^c$ ($E_{n=1}^v$) é o nível do fundo (topo) da primeira sub-banda de condução (valência).

Para um QW infinito com as funções de onda dadas por (3.5) e (3.6) obtemos

$$J = \frac{2\pi}{\alpha^3 \lambda} \frac{N_0(\beta)}{N_0^2(\beta)} , \quad (3.14)$$

onde

$$\alpha = (k_\perp^2 + 1/\lambda^2)^{1/2} . \quad (3.15)$$

Assumindo uma distribuição homogênea de impurezas, a probabilidade total de transição por unidade de tempo é dada por

$$\tau_L^{-1}(\omega) = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} \tau_L^{-1}(z_i, \omega) dz_i . \quad (3.16)$$

A probabilidade de transição da banda de aceitadores para a primeira sub-banda de condução é obtida de maneira análoga, mudando apenas as massas m_v para m_c .

3.3 Resultados e discussão

Na figura 3.1 apresentamos as energias de ligação de doadores como função da posição da impureza z_i com intensidades de campo elétrico entre 100 e 300 kV/cm para um QW de largura $L = 100 \text{ \AA}$. Note a ausência de simetria em torno da posição da impureza no centro, $z_i = 0$, quando comparado com as energias de ligação na ausência de um campo elétrico (linha tracejada). Um efeito muito semelhante pode ser visto na figura 3.2, onde mostramos as energias de ligação de aceitadores para o mesmo QW da figura 3.1. Os campos elétricos externos das figuras 3.1 e 3.2 estão em sentidos opostos para uma melhor visualização na comparação destas figuras.

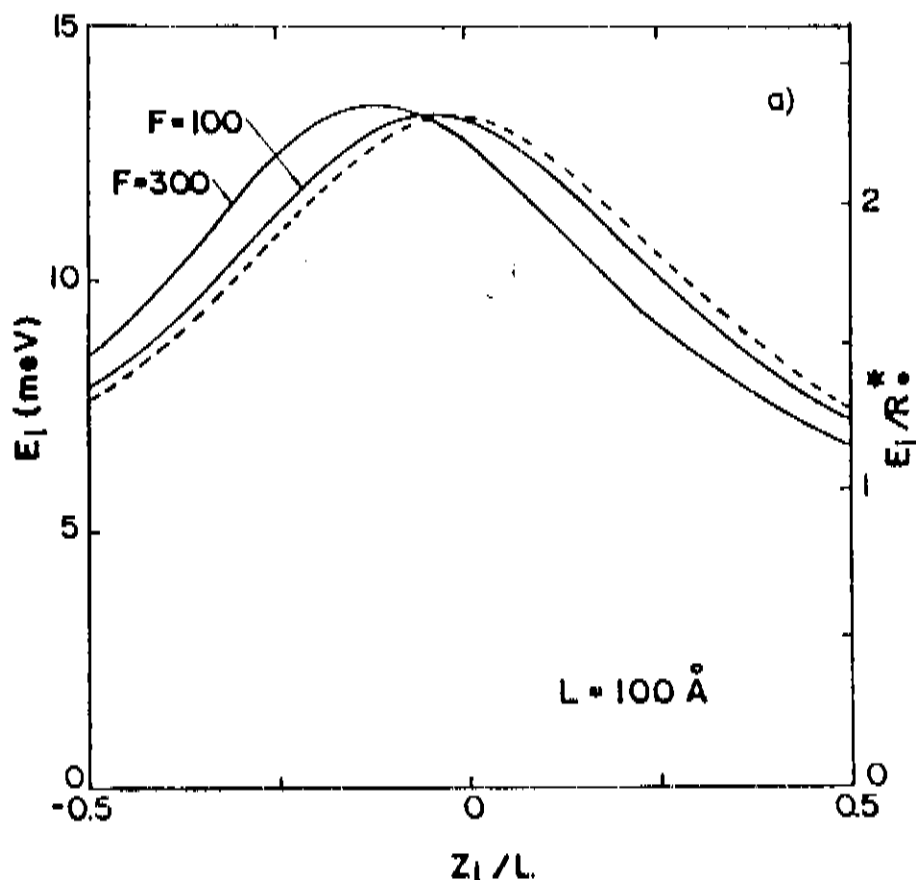


Figura 3.1: Energias de ligação para doadores em função da posição da impureza z_i , em um QW com $L = 100 \text{ \AA}$, para vários valores de intensidade do campo elétrico F (em kV/cm) e na ausência de um campo elétrico (linhas tracejadas).

A ausência de simetria em torno da posição da impureza no centro do poço, $z_i = 0$, na presença do campo elétrico é refletida no pico adicional da densidade de estados de impureza. Na figura 3.3 mostramos a densidade de estados de doadores e na figura 3.4 a densidade de estados de aceitadores para um QW de largura $L = 100 \text{ \AA}$ (o mesmo das figuras 3.1 e 3.2).

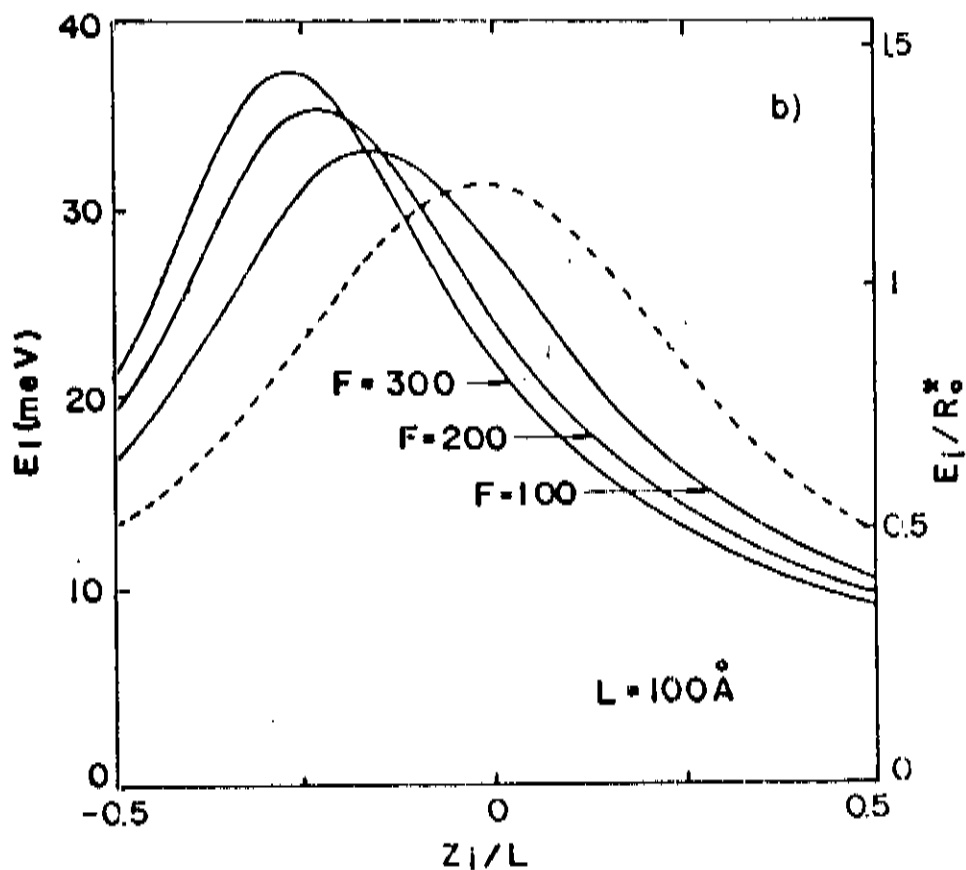


Figura 3.2: Energias de ligação para aceitadores em função da posição da impureza z_i , em um QW com $L = 100 \text{ \AA}$, para vários valores de intensidade do campo elétrico F (em kV/cm) e na ausência de um campo elétrico (linhas tracejadas).

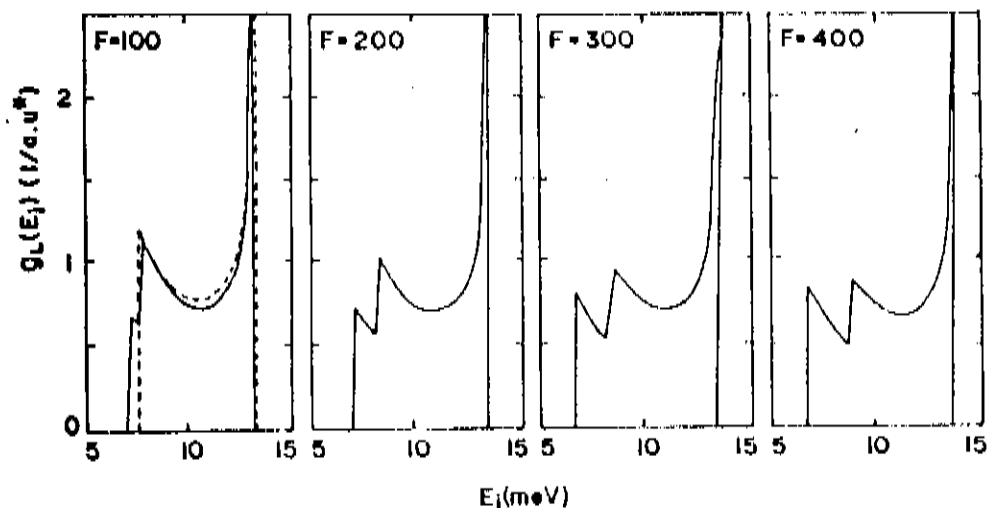


Figura 3.3: Densidade de estados de doadores (em unidades atômicas reduzidas) como função da energia de ligação da impureza, para um QW de $L = 100 \text{ \AA}$ para vários valores de intensidade do campo elétrico F (em kV/cm) e na ausência de um campo elétrico (linhas tracejadas).

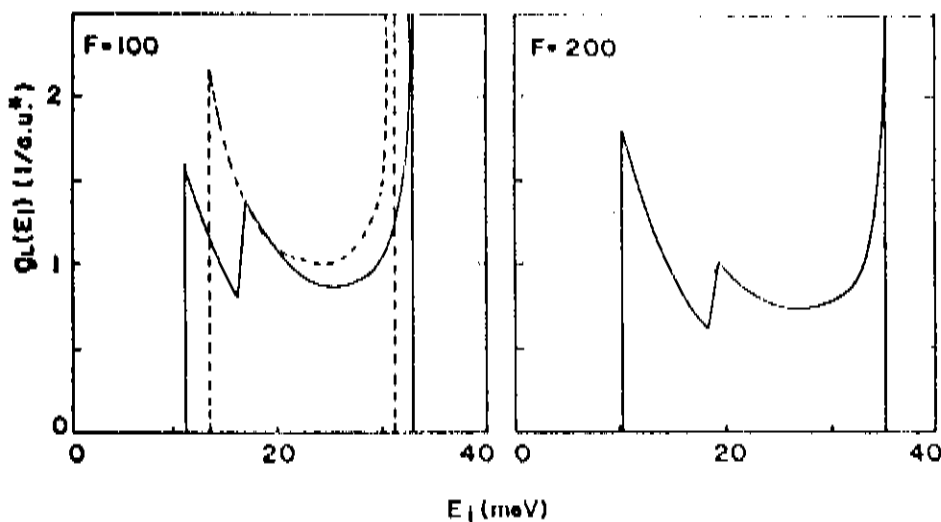


Figura 3.4: Densidade de estados de aceitadores (em unidades atômicas reduzidas) como função da energia de ligação da impureza, para um QW de $L = 100 \text{ \AA}$ para vários valores de intensidade do campo elétrico F (em kV/cm) e na ausência de um campo elétrico (linhas tracejadas).

Quando o QW se torna maior, as energias de ligação são mais sensíveis ao campo elétrico. Isto está ilustrado na figura 3.5 onde mostramos as energias de ligação das impurezas para um QW de largura $L = 200 \text{ \AA}$ e na figura 3.6 para $L = 500 \text{ \AA}$.

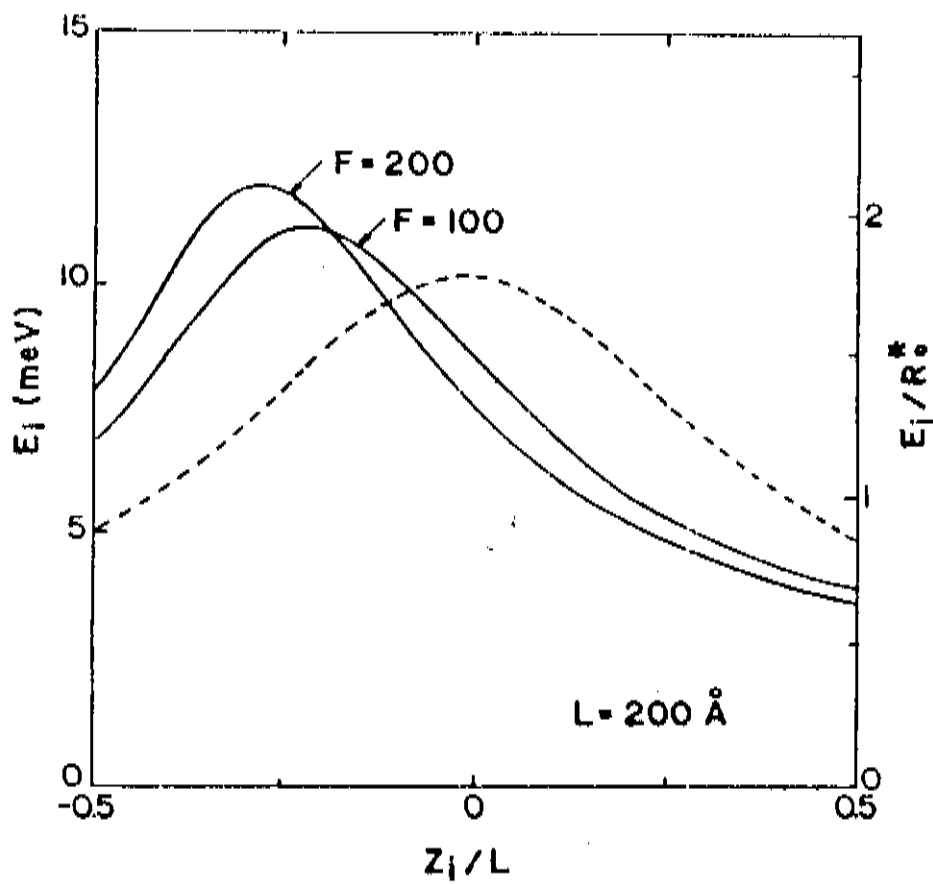


Figura 3.5: Energias de ligação para doadores em função da posição da impureza z_i , em um QW com $L = 200 \text{ \AA}$, para vários valores de intensidade do campo elétrico F (em kV/cm) e na ausência de um campo elétrico (linhas tracejadas).

A forma geral da densidade de estados de impureza não se altera substancialmente quando a largura do QW aumenta como mostramos na figura 3.7, onde apresentamos a densidade de estados de doadores para um QW com $L = 200 \text{ \AA}$.

A probabilidade de transição total por unidade de tempo para um QW de $L = 100 \text{ \AA}$, é apresentada na figura 3.8, para transições entre a sub-banda de valência e a banda de doadores como função de $(\hbar\omega - \mathcal{E}_g)^\dagger$. Para uma comparação direta com espectros de absorção experimentais, devem ser levados em consideração o *gap* de energia e os níveis $n = 1$ das bandas de valência e de condução (vide equação (3.12)). Pode ser visto da figura

[†]As curvas das probabilidades de transição das figuras 3.8, 3.9, 3.10 e 3.11 estão em função de $(\hbar\omega - \mathcal{E}_g)$ propositalmente, para auxiliar a visualização do comportamento das diversas estruturas que aparecem nestas figuras e permitir que as curvas para diferentes intensidades de campo elétrico sejam postas no mesmo gráfico.

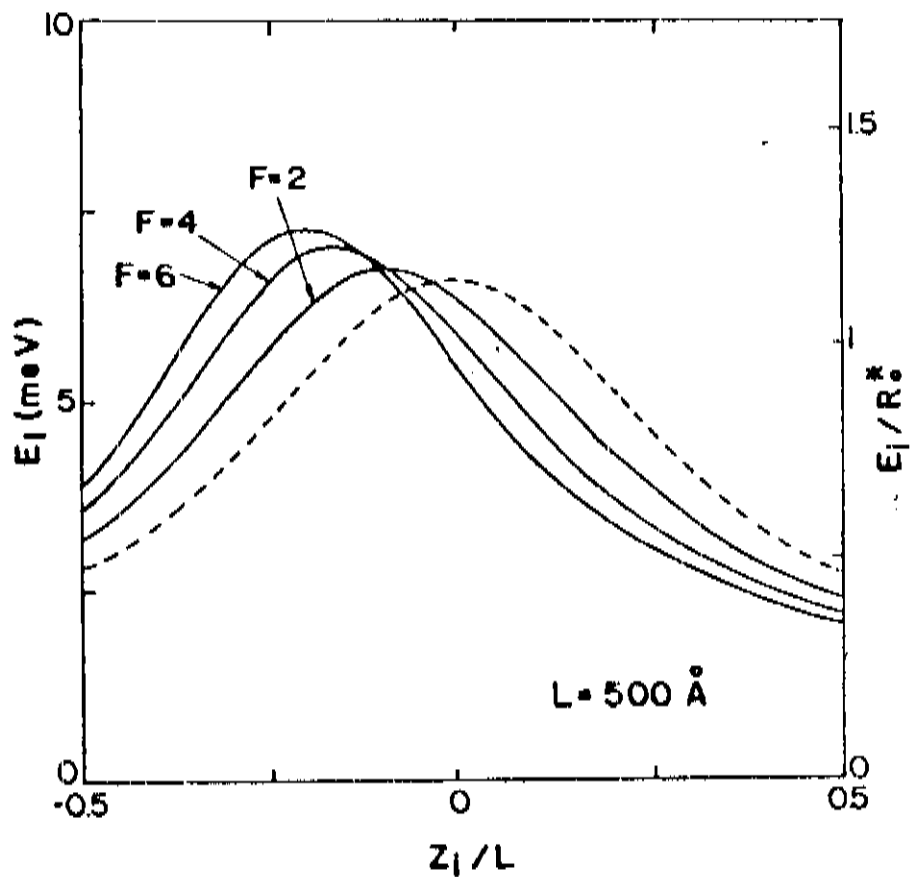


Figura 3.6: Energias de ligação para doadores em função da posição da impureza z_i , em um QW com $L = 500 \text{ \AA}$, para vários valores de intensidade do campo elétrico F (em kV/cm) e na ausência de um campo elétrico (linhas tracejadas).

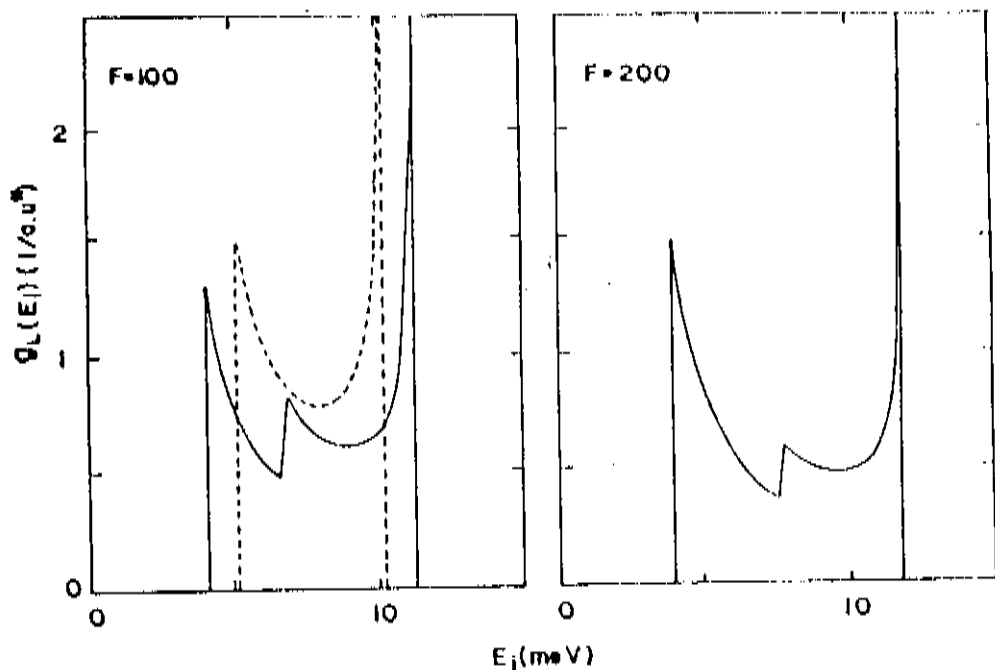


Figura 3.7: Densidade de estados de doadores (em unidades atômicas reduzidas) como função da energia de ligação da impureza, para um QW de $L = 200$ Å para vários valores de intensidade do campo elétrico F (em kV/cm) e na ausência de um campo elétrico (linhas tracejadas).

3.8 que, quando o campo elétrico aumenta em intensidade, o principal pico (devido às impurezas nas interfaces) se “parte” em dois picos menores. A estrutura (ou ombro) de baixa energia decresce continuamente sem alterar sua forma. A cisão do pico de alta energia corresponde à cisão do pico nas densidade de estados de impureza da figura 3.3.

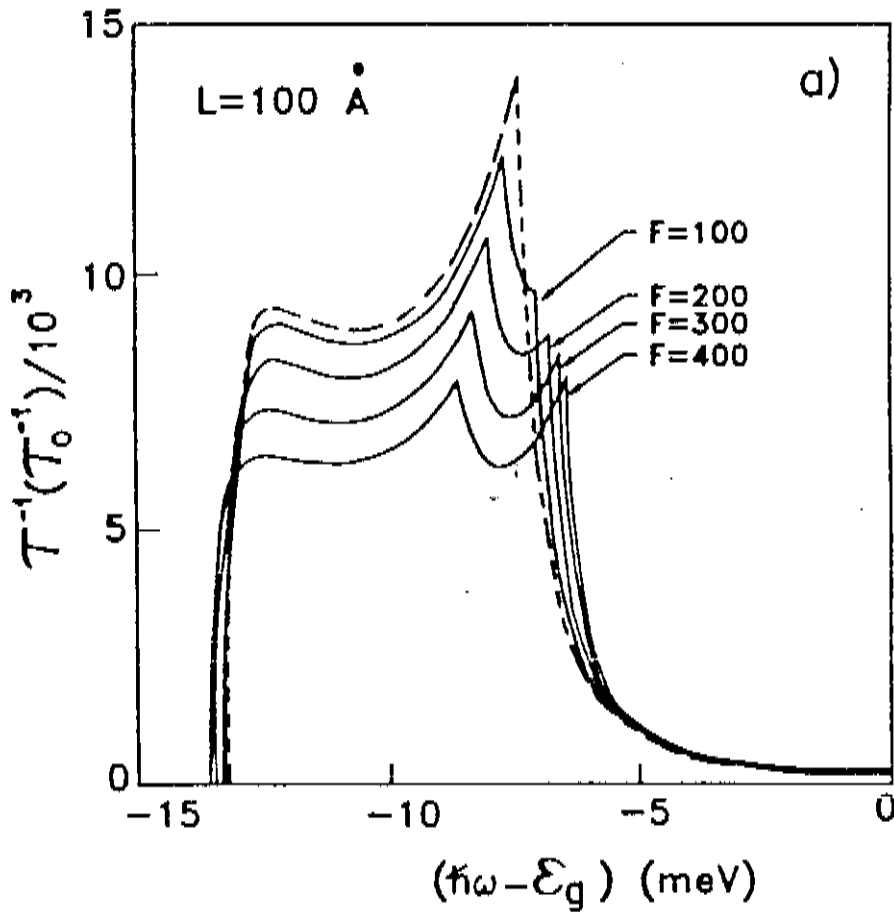


Figura 3.8: Probabilidade de transição total por unidade de tempo (em unidades de τ_0^{-1}) para transições entre a sub-banda de valência e a banda de doadores para um QW de $L = 100 \text{ \AA}$, para vários valores de intensidade de campo elétrico F (em kV/cm) e na ausência de um campo elétrico (linha tracejada).

Na figura 3.9 mostramos a probabilidade total de transição por unidade de tempo para um QW de $L = 100 \text{ \AA}$ (como na figura 3.8), mas agora para transições entre a banda de aceitadores e a sub-banda de condução. Assim como na figura 3.8 ocorre a cisão do pico de alta energia, a diferença sendo neste caso que o pico adicional é quase imperceptível. Este é um efeito que não poderia ser previsto ao inspecionar a densidade de estados de aceitadores da figura 3.4.

Mostramos na figura 3.10 a probabilidade de transição total por unidade de tempo para um QW de $L = 200 \text{ \AA}$ para transições entre a sub-banda de valência e banda de doadores novamente em função de $(\hbar\omega - E_g)$, e na figura 3.11 para o mesmo QW para

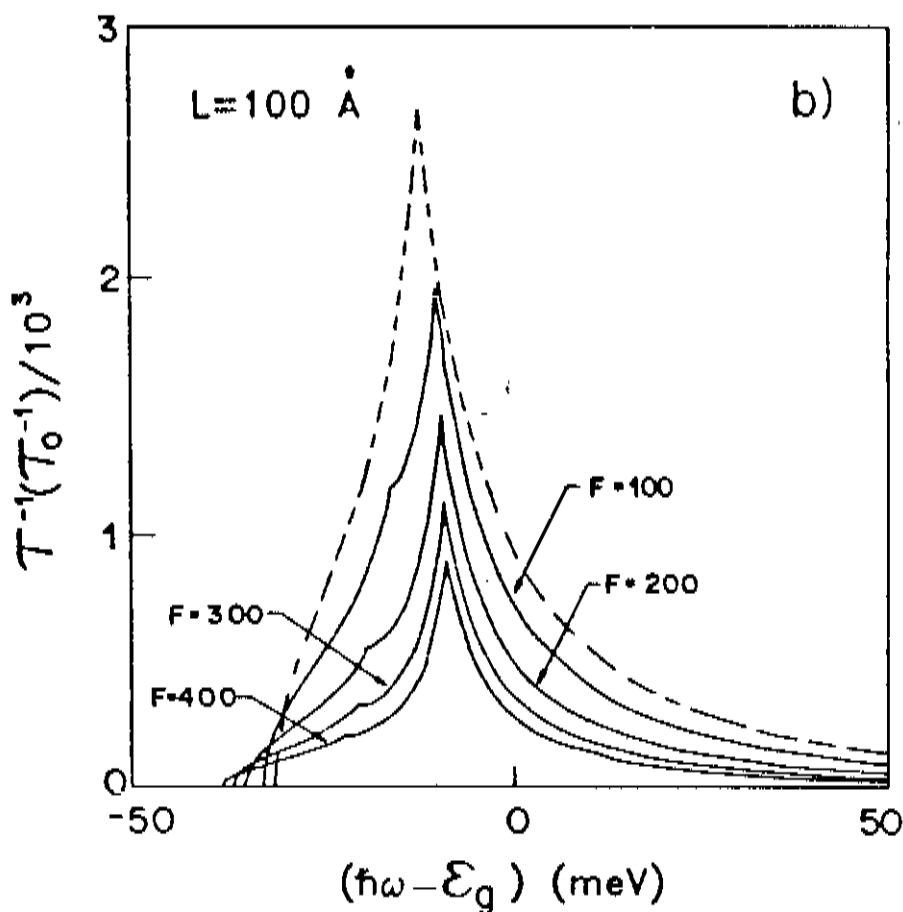


Figura 3.9: Probabilidade de transição total por unidade de tempo (em unidades de τ_0^{-1}) para transições entre a banda de aceitadores e a sub-banda de condução para um QW de $L = 100 \text{ \AA}$, para vários valores de intensidade de campo elétrico F (em kV/cm) e na ausência de um campo elétrico (linha tracejada).

transições entre a banda de aceitadores e a sub-banda de condução. Como já afirmamos antes, quanto maior a largura do QW mais sensível suas funções de onda de impureza se tornam ao campo elétrico. Isto pode ser novamente verificado na figura 3.10. Para transições entre as sub-bandas de valência e doador (figura 3.10) vemos outra vez a cisão do pico de alta energia (devido às impurezas na interface do poço), mas também notamos que, para altas intensidades do campo elétrico (400 kV/cm), o desaparecimento do pico devido às impurezas na interface e com altas energias de ligação, como já tínhamos visto para aceitadores na figura 3.9. A figura 3.11 chega a ser praticamente uma mera repetição da figura 3.9, para um poço de $L = 200 \text{ \AA}$. O efeito da supressão do pico devido às impurezas na interface (com altas energias de ligação) para altas intensidades de campo elétrico pode ser explicada ao comparar o raio de Bohr efetivo da impureza hidrogenóide com a largura do poço. Quando o raio de Bohr é comparável com a largura do poço, como na figura 3.8, onde $a_0^* \simeq 100 \text{ \AA}$ e $L = 100 \text{ \AA}$, o pico devido às impurezas próximas à interface permanece intenso mesmo para altos valores do campo elétrico. Quando o raio de Bohr é muito menor que a largura do poço, como na figura 3.9, com $a_0^* \simeq 22 \text{ \AA}$ e $L = 100 \text{ \AA}$, este pico desaparece completamente. As figuras 3.10 e 3.11 confirmam este comportamento quando aumentamos o tamanho do poço por um fator de dois.

3.4 Conclusões

Calculamos as energias de ligação de impurezas rasas, densidades de estados de impurezas e espectros de absorção ótica associados a impurezas para poços quânticos de barreira infinita e sujeitos a um campo elétrico aplicado longitudinalmente. Os nossos resultados de transições totais por unidade de tempo estão em concordância com resultados anteriores para poços quânticos sem campo elétrico^{25, 26}, enquanto que as nossas energias de ligação estão próximas dos valores obtidos por Brum *et al.*¹⁵. Mostramos ainda que, pelo fato de calcularmos os níveis $n = 1$ de condução e de valência variacionalmente e usando uma maneira mais simplificada da função de onda de impureza (sem a dependência explícita com a posição da impureza no centro do poço), obtemos uma expressão bastante simples para a integral das superposições de funções de onda e que produz resultados perfeitamente comparáveis com outros modelos mais complexos de cálculo de probabilidades de transição por unidade de tempo associadas a impurezas.

Extensões interessantes a este trabalho seriam a inclusão de barreiras finitas e o cálculo exato dos níveis $n = 1$ de condução e de valência, além de introduzir a dependência com a posição da impureza na função de onda tentativa.

Não há, por enquanto, resultados experimentais sobre absorção devido a impurezas em QW sob um campo elétrico longitudinal. Esperamos, todavia, que este trabalho possa ajudar a motivar futuras experiências deste tipo.

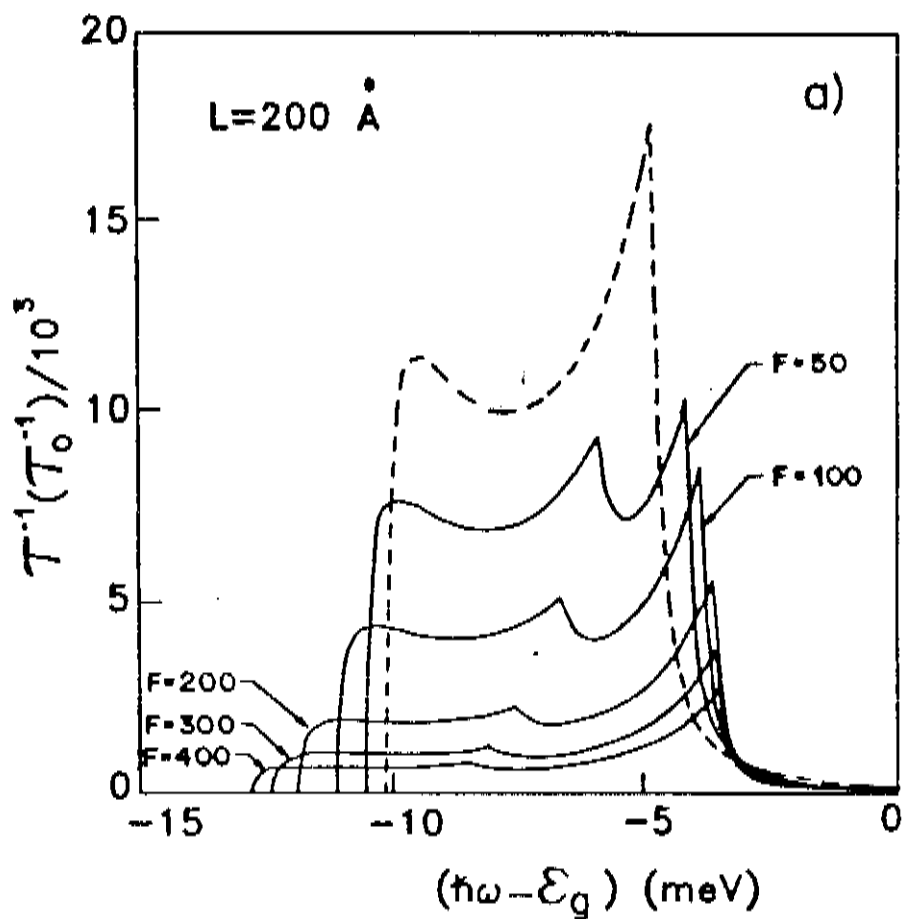


Figura 3.10: Probabilidade de transição total por unidade de tempo (em unidades de τ_0^{-1}) para transições entre a sub-banda de valência para a banda de doadores para um QW de $L = 200 \text{ \AA}$, para vários valores de intensidade de campo elétrico F (em kV/cm) e na ausência de um campo elétrico (linha tracejada).

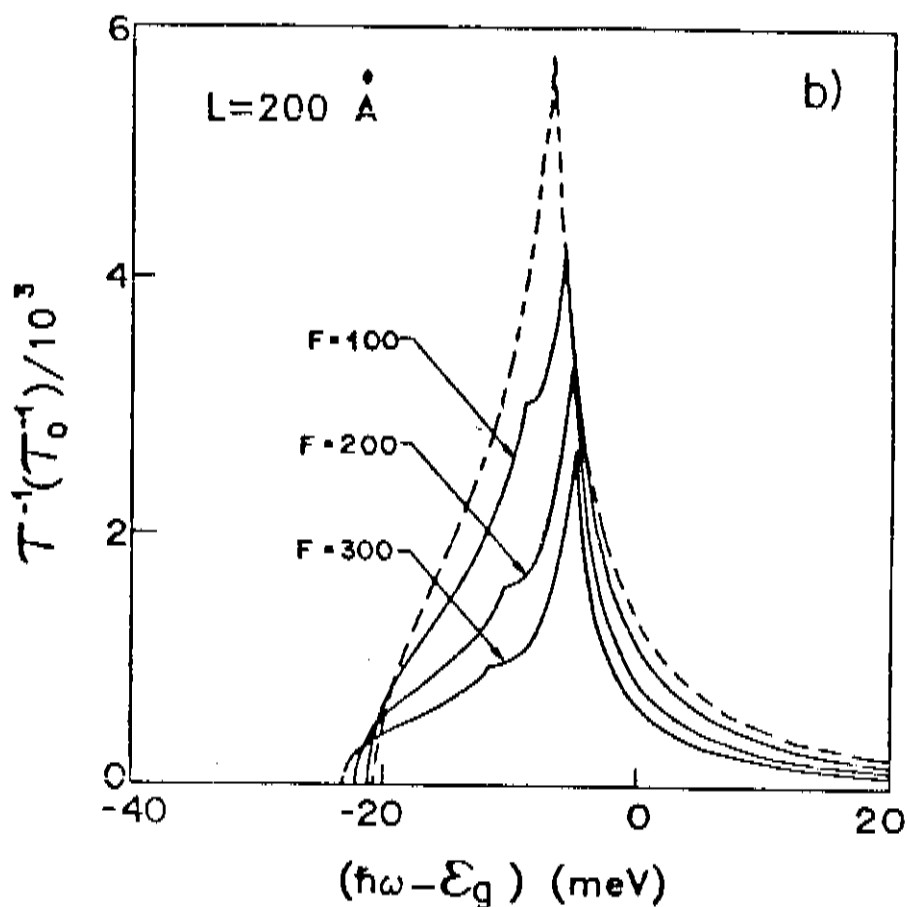


Figura 3.11: Probabilidade de transição total por unidade de tempo (em unidades de τ_0^{-1}) para transições entre a banda de aceitadores e a sub-banda de condução para um QW de $L = 200 \text{ \AA}$, para vários valores de intensidade de campo elétrico F (em kV/cm) e na ausência de um campo elétrico (linha tracejada).

Capítulo 4

Densidade de estados de impureza em fios de poços quânticos*

4.1 Introdução

A motivação física por trás do estudo de confinamento lateral em heteroestruturas – que levam aos fios de poços quânticos (QWWs[†]) – é intimamente relacionada com a promessa de alterações dramáticas nas propriedades eletrônicas, óticas e de transporte de estruturas de poços quânticos crescidas epitaxialmente. Por vários anos, desde a sugestão de Sakaki⁸⁰ de um aumento da mobilidade de portadores em QWWs, poucas tentativas foram realizadas no crescimento de tais estruturas. Petroff *et al.*⁸¹ usaram decapagem e recrescimento epitaxial em um trabalho pioneiro de QWWs enquanto que vários grupos estudaram o transporte quase-unidimensional em camadas de inversão com confinamento lateral⁸². No entanto, a técnica experimental de crescimento de QWWs está muito longe de ser um conjunto de procedimentos padrão, isto devido ao fato do controle fino das dimensões laterais ser mais difícil que o controle da espessura das camadas (caso dos QWs).

Apesar das dificuldades experimentais, vários estudos teóricos em estrutura eletrônica⁸³, níveis excitônicos⁸⁸, propriedades de transporte⁸⁴, impurezas^{15, 29, 30, 32, 85}, assim como fenômenos de transporte envolvendo espalhamento por impurezas ionizadas^{32, 86} e por fônons acústicos⁸⁷ foram realizados para QWWs. Recentemente, medidas de fotoluminescência (PL) usadas para estudar propriedades óticas de QWWs – baseado em poços quânticos crescidos epitaxialmente “patterned” por litografia de feixe eletrônico^{89, 90} com procedimentos de *lift-off* – foram relatadas e litografia por feixe de íons focalizado⁹¹ aparece como sendo a alternativa mais promissora. Em tal contexto, o entendimento da natureza dos estados de impurezas associados a QWWs é um assunto com relevância científica renovada. Seguindo o trabalho de Brum¹⁵ em estados de impurezas confinados em QWWs com seção transversal retangular e barreiras de potencial infinitas, estudamos a *banda de impurezas* de QWWs e calculamos o seu centro de gravidade e a densidade de estados de impurezas. Nossos resultados mostram que a densidade de estados de impurezas pode ser uma grandeza importante na interpretação de dados experimentais relacionados com

*Publicado em G. Weber, P. A. Schulz e L. E. Oliveira, Phys. Rev. B **38**, 2179 (1988); G. Weber, P. A. Schulz e L. E. Oliveira, Materials Science Forum, **38-41**, 1415 (1989).

[†]Fios de poço quânticos – *Quantum Well Wires* – QWWs

impurezas rasas em QWWs.

4.2 Teoria

Consideramos um QWW de seção transversal retangular de dimensões L_x e L_y e infinito na direção z . A origem é localizada no centro da seção transversal do fio. Para uma impureza hidrogenóide, o Hamiltoniano na aproximação da massa efetiva e em unidades reduzidas (a.u.*) é dado por

$$H = -\nabla^2 - \frac{2}{[(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2 + z^2]^{1/2}} + V(x, y). \quad (4.1)$$

A posição da impureza é indicada por x_i e y_i , enquanto z é a coordenada relativa do portador com respeito à impureza ao longo do eixo do fio. O potencial da barreira $V(x, y)$ é tomado como zero dentro do QWW, isto é, para $|x| < L_x/2$ e $|y| < L_y/2$, e infinito fora. Como função de onda tentativa para o estado fundamental da impureza usamos¹⁵

$$\psi(r) = N\phi_{11}(x, y) \exp \left\{ - \left[(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2 + z^2 \right]^{1/2} / \lambda \right\}, \quad (4.2)$$

onde λ é um parâmetro variacional e $\phi_{11}(x, y)$ é a função de onda para um QWW não perturbado. A energia do estado fundamental $\langle \psi | H | \psi \rangle$ deve ser minimizada em relação a λ . A energia de ligação da impureza $E_i \equiv E(L_x, L_y, x_i, y_i)$ é calculada com respeito ao fundo (topo) da banda de condução (valência) do QWW.

Se a seção transversal não for muito pequena, pode-se tratar a posição da impureza como uma variável aleatória contínua e definir uma densidade de estados de impureza^{2, 17} por unidade de energia de ligação, $g_{L_x L_y}(E_i)$, desde que não haja dopagem intencional, com $E_i = E(L_x, L_y, r_i)$,

$$g_{L_x L_y}(E) = \frac{1}{L_x L_y} \int_{L(E)} \frac{1}{\nabla_i(E)} dl, \quad (4.3)$$

onde $L(E)$ é a porção da linha $E_i = E$ que está dentro da seção transversal retangular e ∇_i é o gradiente com respeito à posição de impureza. A densidade de estados de impureza $g_{L_x L_y}(E_i)$ é então obtida por um método de histograma⁹² para uma rede de pontos uniformemente distribuída na parte irredutível (por operações de simetria) da seção transversal retangular do QWW. O número de pontos que é usado depende das dimensões da seção transversal e é aumentado sistematicamente até desaparecerem as flutuações na densidade de estados.

Detalhes dos cálculos desta seção podem ser encontrados no apêndice C na página 75.

4.3 Resultados e Discussão

Os resultados são aqui apresentados em unidades reduzidas (ver apêndice D) e são portanto válidos tanto para doadores como para aceitadores em QWWs.

Na figura 4.1 mostramos as energias de ligação para impurezas localizadas em certos pontos de simetria de um QWW de seção transversal quadrada como função da largura L

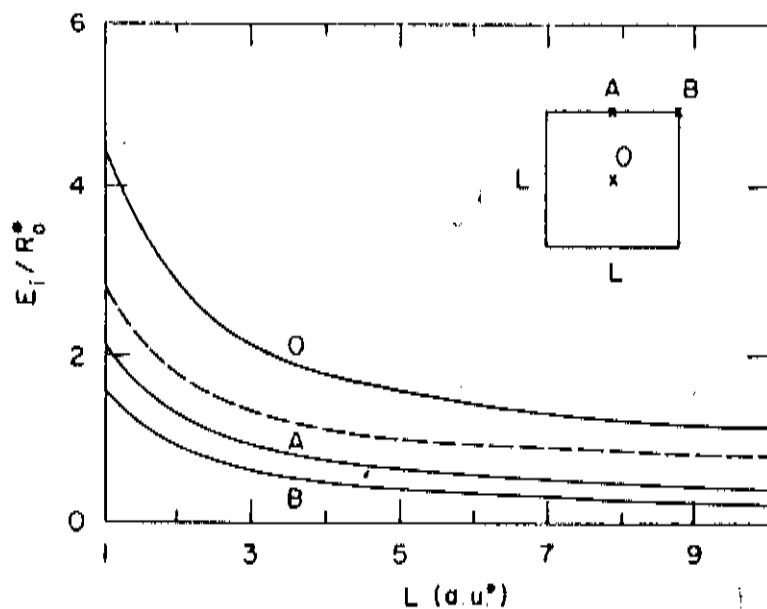


Figura 4.1: Energias de ligação para impurezas em um QWW quadrado em função da largura L para impurezas no centro (O), no meio da interface (A), e no vértice (B). A linha tracejada representa o centro de gravidade para a banda de impureza.

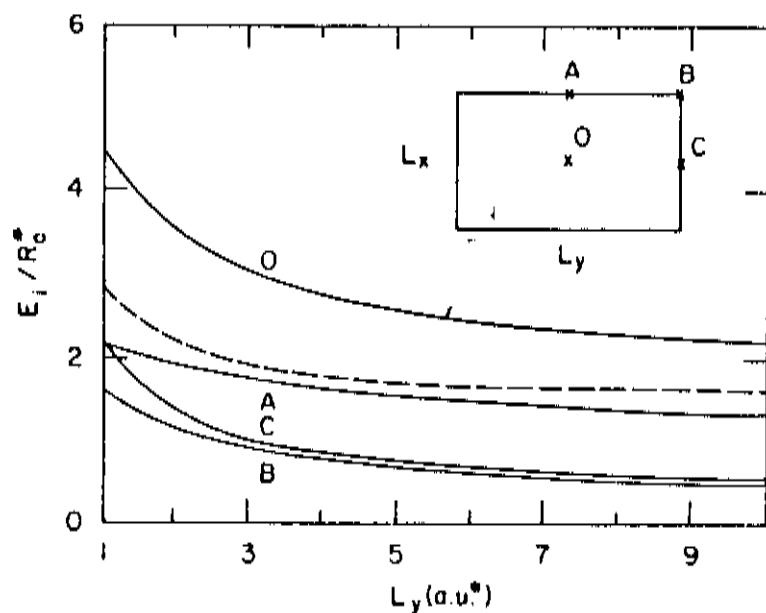


Figura 4.2: Energias de ligação para impurezas em um QWW retangular como função de L_y com $L_x = 1$ a.u.*, calculado para impurezas no centro (O), no meio da interface L_y (A), no meio da interface L_x (C), e no vértice (B). A linha tracejada indica o centro de gravidade para a banda de impurezas.

($L_x = L_y = L$). A linha tracejada indica o centro de gravidade,

$$\bar{E}_i(L_x, L_y) = \int_{E_i^{\min}}^{E_i^{\max}} E(L_x, L_y, x_i, y_i) g_{L_x, L_y}(E_i) dE_i \quad (4.4)$$

da banda de impurezas.^{2, 17} A energia de ligação para a impureza no centro (O) atinge o valor limite para o volume[†], $1R_0^*$, quando L se torna muito grande, enquanto que a energia de ligação para a impureza na interface (A) alcança $R_0^*/4$ que é característico para QWs largos.² Uma comparação da figura 4.1 com as figuras 2 e 5 do trabalho de Oliveira e Falicov¹⁷ indica claramente que as energias de ligação são maiores para impurezas confinadas em um QWW unidimensional do que para impurezas em um QW. A figura 4.1 também mostra claramente, em contraste com a situação de um material homogêneo, que os efeitos de confinamento de QWWs levam a um desdobramento grande dos níveis de impureza - que depende fortemente da posição desta impureza. Portanto o cálculo dos centros de gravidade para estas bandas de impurezas pode ser muito importante¹⁷ quando da interpretação dos dados experimentais relacionados com impurezas rasas em QWWs.

A figura 4.2 apresenta os nossos resultados para as energias de ligação de impurezas em um QWW retangular com $L_x/a_0^* = 1$ e um L_y variável. O valor limite² de $2.25 R_0^*$ no caso de uma impureza no centro de um QW com $L/a_0^* = 1$ é obtido quando L_y é muito grande. Para valores cada vez maiores de L_y , a energia de ligação da impureza no meio da interface L_x (C) tende rapidamente para o valor da posição no vértice (B), como é esperado. A linha tracejada na figura 4.2 representa o centro de gravidade da banda de impurezas. Vale a pena mencionar que os resultados mostrados nas figuras 4.1 e 4.2 comparam bem com os resultados de Brum³¹ e Bryant⁸⁵ e são bastante correlacionados com resultados para impurezas em fios cilíndricos^{29, 30, 32} com áreas de seção transversal comparáveis.

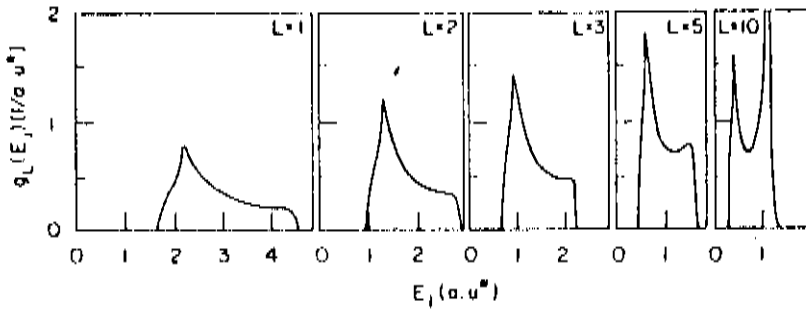


Figura 4.3: Densidade de estados de impureza $g_L(E_i)$ em unidades reduzidas como função da energia de ligação das impurezas, E_i , para um QWW quadrado, para vários L (dados em unidades de raio de Bohr efetivo.)

É bastante evidente das figuras 4.1 e 4.2 que os valores experimentais das energias de ligação para impurezas em QWW não podem ser comparados com os valores para impurezas no centro, como indica o nosso cálculo para o centro de gravidade das bandas de

[†]bulk

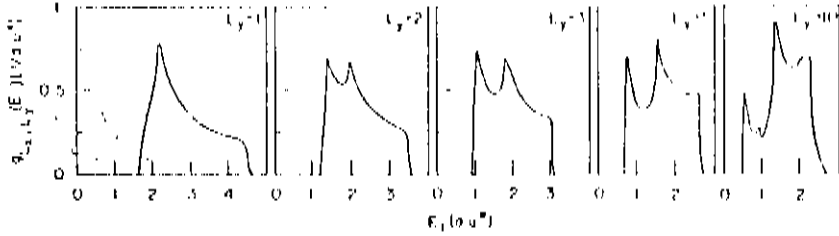


Figura 4.4: Densidade de estados de impureza $g_{L_x L_y}(E_i)$ em unidades reduzidas como função da energia de ligação da impureza, E_i , para um QWW retangular, para vários L_y com $L_x = 1$ a.u.*.

impureza. Nós enfatizamos este aspecto pois alguns trabalhos teóricos anteriores^{4, 93, 11, 13} de impurezas em QWs parecem ter ignorado este aspecto ao comparar os resultados calculados com os dados experimentais. De fato, acreditamos que um conhecimento detalhado da forma da densidade de estados de impureza (veja figuras 4.3 e 4.4) em QWWs deve ser de relevância no entendimento quantitativo de futuros dados experimentais para impurezas rasas em QWWs.

4.4 Função dielétrica com dependência espacial

Nesta seção consideramos a influência de uma função dielétrica com dependência espacial^{94, 95, 96} nas energias de ligação de impurezas em QWWs,

$$\frac{1}{\epsilon(r)} = \frac{1}{\epsilon_0} + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0}\right) e^{-r/a}, \quad (4.5)$$

onde ϵ_0 é a constante dielétrica estática e a é um parâmetro de blindagem. Para o caso de GaAs usamos $\epsilon = 12.58$ e $a = 1.1$ a.u. como valor característico no volume para o parâmetro de blindagem.^{95, 96} Note que a função dielétrica da equação (4.5) é independente da posição da impureza e da forma da seção transversal do QWW. Esta função possui simetria esférica e não inclui efeitos de campo local. Estes efeitos desprezados podem ter alguma importância para impurezas perto da borda do QWW e para todas as posições da impureza em QWWs muito finos.

A extensão da teoria neste caso é relativamente simples e detalhes podem ser encontrados na seção C.2 na página 78. A única precaução que deve ser tomada é que resultados dados em unidades atômicas reduzidas não são mais aplicáveis à ambos os casos, doadores e aceitadores, pois o valor do parâmetro de blindagem dados em raio de Bohr efetivo muda de um caso para o outro.

Na figura 4.5 apresentamos o efeito da blindagem com dependência espacial nas energias de ligação para o estado fundamental de um aceitador neutro em um QWW quadrado de lado $L = 50$ Å como função da posição da impureza ao longo de duas direções de simetria. Fica claro desta figura que o efeito da blindagem espacialmente dependente torna-se menos pronunciado quando a impureza se aproxima das bordas do QWW. Como a função

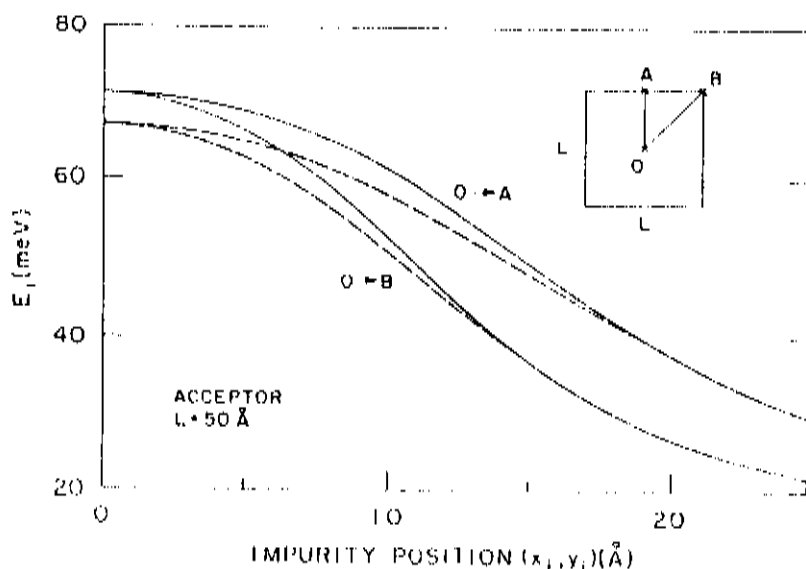


Figura 4.5: Energias de ligação para aceitadores como função da posição da impureza em um poço quadrado de $L=50 \text{ \AA}$. O eixo horizontal indica y_i ($O \rightarrow A$) e $x_i = y_i$ ($O \rightarrow B$). As curvas tracejadas são para uma função dielétrica constante $\epsilon = \epsilon_0$ e as curvas cheias para uma função dielétrica com dependência espacial $\epsilon = \epsilon(r)$.

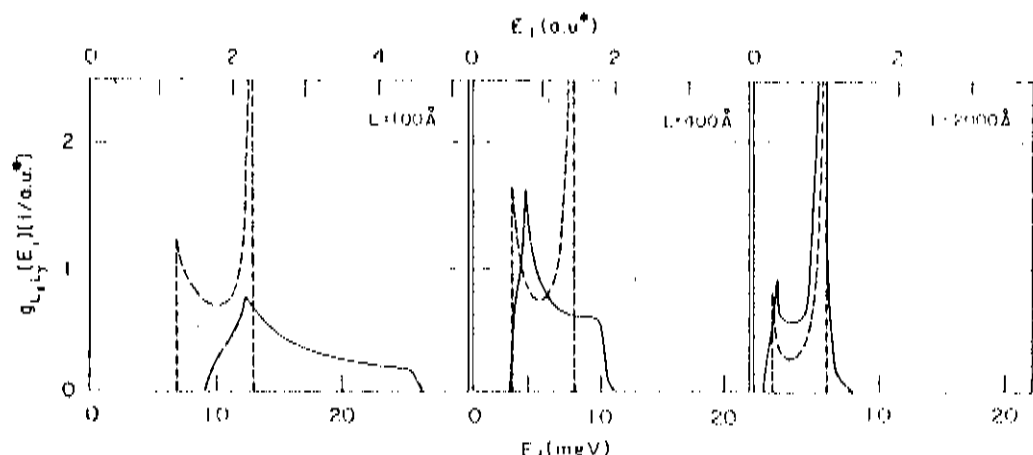


Figura 4.6: Densidade de estados de doadores em função da energia de ligação para um QWW quadrado (linhas cheias) de largura $L \times L$ e para um poço quântico (linhas tracejadas) de largura L .

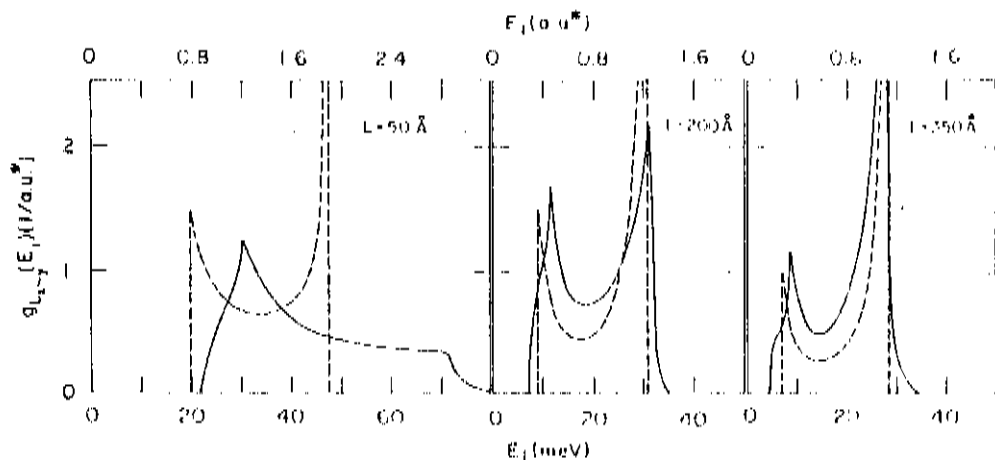


Figura 4.7: Densidade de estados de aceitadores em função da energia de ligação para um QWW quadrado (linhas cheias) de largura $L \times L$ e para um poço quântico (linhas tracejadas) de largura L .

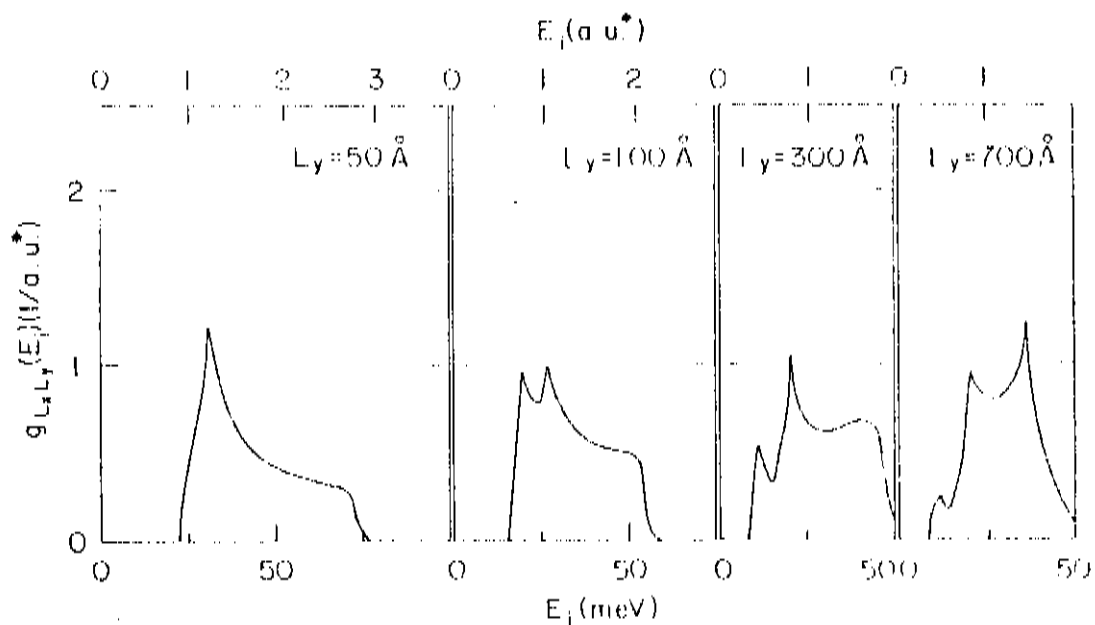


Figura 4.8: Densidade de estados de aceitadores em unidades atômicas reduzidas como função da energia de ligação para um QWW retangular de $L_x \times L_y$, com $L_x = 50$ Å.

de onda do aceitador torna-se cada vez mais tipo p (A: no centro da interface) ou tipo d (B: no vértice) a importância da dependência espacial na resposta dielétrica diminui. Uma diminuição similar na importância deste efeito ocorre quando a impureza se aproxima da borda do poço devido ao caráter crescentemente tipo p da função¹⁷ de onda: efeitos de blindagem com dependência espacial são mais importantes para estados tipo s (impureza perto do centro do QWW), que é mais concentrado na proximidade do fon de impureza. Para um QWW quadrado com $L=50 \text{ \AA}$ (veja figura 4.5), existe um aumento substancial (em torno de 4 meV) para a energia de ligação do aceitador no centro do poço quando comparado com a teoria com ϵ_0 constante. A importância da blindagem com dependência espacial diminui a medida que a seção transversal do QWW aumenta, devido ao alargamento da função de onda do buraco. Estes efeitos são essencialmente desprezíveis para doadores em GaAs – exceto para seções transversais muito pequenas – uma vez que o raio de Bohr efetivo dos elétrons é muito maior que o de buracos.

A densidade de estados de impureza de um QWW quadrado é mostrado na figura 4.6 para vários tamanhos de uma seção transversal quadrada $L \times L$ no caso de doadores neutros, comparado com a densidade de estados para um poço quântico¹⁷ de largura L . É visível da figura 4.6 que em um QWW quadrado para $L \leq 400 \text{ \AA}$ as propriedades importantes vem das contribuições das impurezas perto das bordas do fio em contraste com o resultado de poço quântico. Para $L \cong 2000 \text{ \AA}$ ambas as densidades de estado são muito semelhantes com os picos localizados perto do valor volumétrico $R_0^* = 1 \text{ a.u.}^*$.

Os resultados para aceitadores são mostrados na figura 4.7. Ao comparar a densidade de estados de impureza para um QWW quadrado com $L \geq 200 \text{ \AA}$ com os resultados de um poço quântico de largura correspondente, encontramos um comportamento muito semelhante. Note que, para doadores, um QWW quadrado de $L = 400 \text{ \AA}$ apresenta uma densidade de estados qualitativamente diferente dos resultados de um poço de $L = 400 \text{ \AA}$.

Para um QWW com seção transversal retangular ($L_x \neq L_y$) um efeito importante é a divisão do pico na densidade de estados da banda de impurezas imediatamente após a perda da simetria em dois picos de intensidade menor. Este efeito pode ser claramente visto na figura 4.8 que mostra a densidade de estados de um QWW retangular com uma das dimensões fixas ($L_x = 50 \text{ \AA}$) enquanto o outro é aumentado ($L_y \geq L_x$).

4.5 Conclusões

Apresentamos um estudo das energias de ligação de impurezas rasas em fios de poços quânticos de barreiras infinitas, dentro da aproximação da massa efetiva. Por meio das densidades de estados de impurezas e o conceito de centro de gravidade da banda de impurezas, mostramos a importância de levar em consideração todas as posições de impureza, e não apenas a impureza no centro do fio, para obter uma interpretação correta de dados experimentais associados a impurezas em QWWs. Mostramos ainda o efeito de uma função dielétrica com dependência espacial nas energias de ligação e densidades de estados de impurezas em um QWW. Não conhecemos, até o presente momento, dados experimentais relativos a impurezas em QWW que possam ser utilizados na comparação com os nossos resultados. Esperamos, porém, que o trabalho aqui apresentado possa motivar futuros trabalhos experimentais neste sentido.

Capítulo 5

Absorção ótica em fios de poços quânticos*

5.1 Introdução

Como já demonstramos no capítulo 3, o estudo do espectro de absorção ótica associado a impurezas é importante para o estudo das propriedades de impurezas rasas em heteroestruturas semicondutoras e mostramos que estes espectros podem revelar estruturas, ou a ausência delas, que não poderiam ser previstos pela inspecção de energias de ligação ou densidades de estados de impurezas.

Utilizaremos o formalismo desenvolvido no capítulo 4 (e apêndice C) na obtenção das energias de ligação de impurezas rasas e, a partir destas, das probabilidades de transição por unidade de tempo entre sub-banda de valência e a banda de doadores em um fio de poço quântico de seção retangular. Apresentaremos alguns resultados para fios quadrados e faremos comparações com resultados semelhantes para fios cilíndricos com a mesma área de seção transversal obtidos recentemente por Porras-Montenegro e Oliveira⁹⁷.

5.2 Teoria

A probabilidade de transição por unidade de tempo para uma transição entre a sub-banda de condução e a banda de doadores (associada a uma impureza localizada em $x = x_i$ e $y = y_i$, vide figura 5.1) é proporcional ao quadrado do elemento de matriz da interação elétron-fóton, H_{int} , entre a função de onda dos estados inicial (valência) e final (doador), isto é,

$$\tau^{-1} = \frac{2\pi}{h} \sum_i | \langle f | H_{int} | i \rangle |^2 \delta(E_{final} - E_{inicial} - \hbar\omega) , \quad (5.1)$$

seguindo uma *regra áurea* semelhante ao que foi usada no capítulo 3. Detalhes dos cálculos apresentados aqui podem ser encontrados no apêndice C (seção C.4, página 79).

O resultado final da probabilidade de transição por unidade de tempo como função

*Aceito para apresentação no Fourth International Conference on Shallow Impurities in Semiconductors, 31 de Julho a 2 de agosto de 1990, Londres, Inglaterra

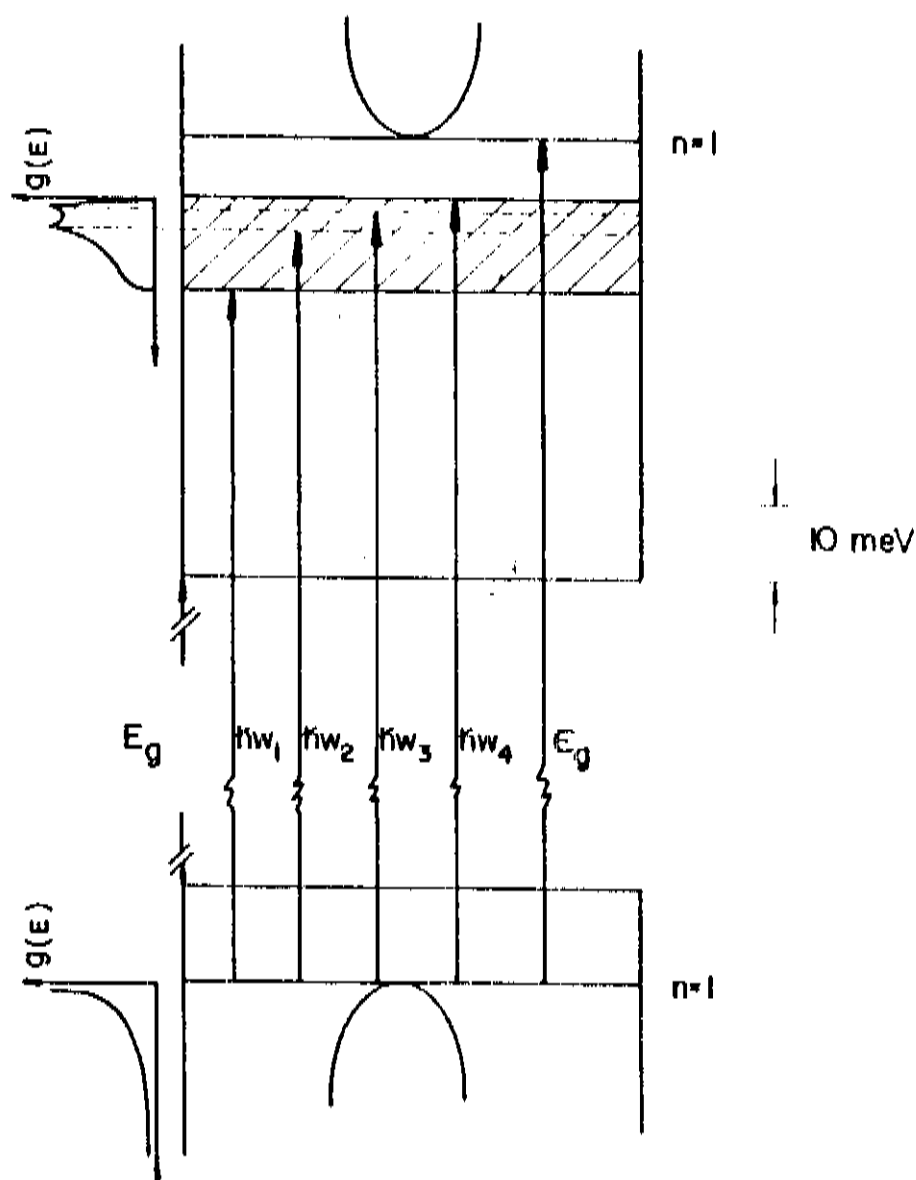


Figura 5.1: Representação esquemática de algumas transições possíveis em um QWW de largura $L_x = 100 \text{ \AA}$ e $L_y = 200 \text{ \AA}$, com a banda de doadores. As densidades de estados, $g(E)$, resultantes da sub-banda de valência e das energias de ligação de doadores são indicados esquematicamente à esquerda. As dispersões em k_x e k_y das sub-bandas $n = 1$ de valência e de condução são representadas pictoricamente.

das dimensões do fio, L_x e L_y , da posição da impureza, x_i e y_i , e da energia do fóton é

$$\tau_{L_x, L_y}^{-1}(x_i, y_i) = \tau_0^{-1} 2 \left(\frac{a_0^*}{a_0} \right)^2 \left(\frac{m_v}{m_0} \right) \frac{N^2 |J|^2}{L_x L_y} \bigg|_{k_{z_0}} \frac{Y(\Delta_E)}{k_{z_0}} \quad (5.2)$$

onde a_0 é o raio de Bohr, a_0^* é o raio de Bohr efetivo (ver apêndice D) e $Y(\Delta_E)$ é a função degrau.

Temos ainda as seguintes definições

$$\Delta_E = \hbar\omega - \mathcal{E}_g + E_i(L_x, L_y, x_i, y_i), \quad (5.3)$$

$$k_z = (2m_v \Delta_E / \hbar^2)^{1/2}, \quad (5.4)$$

$$\mathcal{E}_g = E_g + E_{n=1}^c + E_{n=1}^v, \quad (5.5)$$

$$\tau_0^{-1} = \frac{4\pi m_0}{\hbar^3} a_0^2 |c|^2 |e \cdot p|^2, \quad (5.6)$$

onde E_g é o *gap* do GaAs e $E_{n=1}^c$ ($E_{n=1}^v$) é a energia correspondente ao fundo (topo) da primeira sub-banda de condução (valência).

Para um QWW de barreiras infinitas obtemos a função J

$$J = \alpha \int_{-L_x/2}^{+L_x/2} \int_{-L_y/2}^{+L_y/2} \Delta \cos\left(\frac{\pi x}{L_x}\right) \cos\left(\frac{\pi y}{L_y}\right) K_1\left(\frac{2\Delta}{\lambda\alpha}\right) dx dy, \quad (5.7)$$

onde K_1 é a função de Bessel modificada de primeira ordem e

$$\Delta = [(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2]^{1/2}, \quad (5.8)$$

$$\alpha = (1 + k_z^2 \lambda^2)^{-1/2}. \quad (5.9)$$

Assumindo uma distribuição homogênea de impurezas, a probabilidade total de transição por unidade de tempo é dada por²

$$\tau_{L_x L_y}^{-1} = \frac{1}{L_x L_y} \int_{-L_x/2}^{+L_x/2} \int_{-L_y/2}^{+L_y/2} \tau_{L_x L_y}^{-1}(x_i, y_i) dx_i dy_i \quad (5.10)$$

para uma dada energia do fóton.

5.3 Resultados e discussão

Na figura 5.2 mostramos a probabilidade de transição por unidade de tempo para um QWW de 100 Å por 100 Å. Note o pico que se localiza em uma energia equivalente às transições $E_2 = \hbar\omega_2 - E_g$ e $E_3 = \hbar\omega_3 - E_g$ (vide figura 5.1), ou seja, para impurezas localizadas no meio das interfaces. Mais uma vez fica mostrado assim que para comparar resultados teóricos associados a impurezas rasas em QWW não é conveniente a comparação com energias de ligação de impurezas localizadas no centro do QWW. Para um QWW de seção transversal retangular, como na figura 5.3, temos o aparecimento, em E_3 , de uma estrutura adicional não muito pronunciada. A estrutura em E_3 está associada a impurezas

no meio da interface maior (200 Å) enquanto que em E_2 , onde localiza-se o único pico pronunciado, está associada a impurezas no meio da interface menor.

Na figura 5.4 mostramos as probabilidade de transição para um QWW quadrado de lado $L = 88$ Å, que tem uma área equivalente a um QWW cilíndrico⁹⁷ de raio $d = 50$ Å reproduzido na figura 5.5. A comparação das figuras 5.4 e 5.5 mostra a clara equivalência dos resultados obtidos para QWWs de seção transversal com formas diferentes porém com áreas semelhantes.

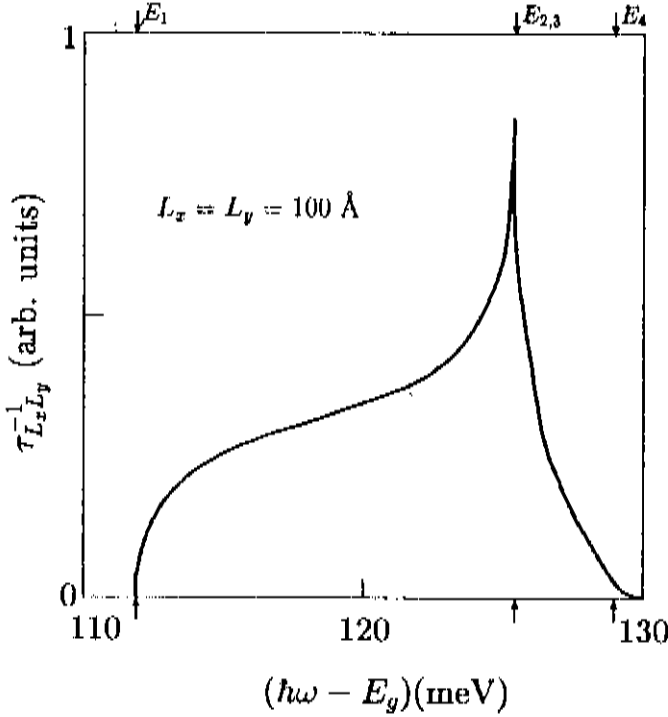


Figura 5.2: Probabilidade de transição por unidade de tempo (em unidades arbitrárias) para transições da sub-banda de valência para a banda de doadores para um QWW quadrado de $L = 100$ Å. As energias $E_i = \hbar\omega_i - E_g$ correspondem às transições representadas esquematicamente na figura 5.1

5.4 Conclusões

Calculamos as probabilidades de transição para QWWs de seção transversal retangular e comparamos com resultados equivalentes para QWWs de seção circular⁹⁷. Os resultados obtidos até agora mostram-se promissores apesar da enorme dificuldade numérica e computacional que envolve o cálculo de espectros de absorção ótica em QWWs retangulares ao contrário de QWWs cilíndricos onde a simetria cilíndrica elimina a maior parte dos problemas.

Os resultados que obtivemos para a probabilidade de transição por unidade de tempo associada a transições da sub-banda $n = 1$ de valência para a banda de doadores no caso de

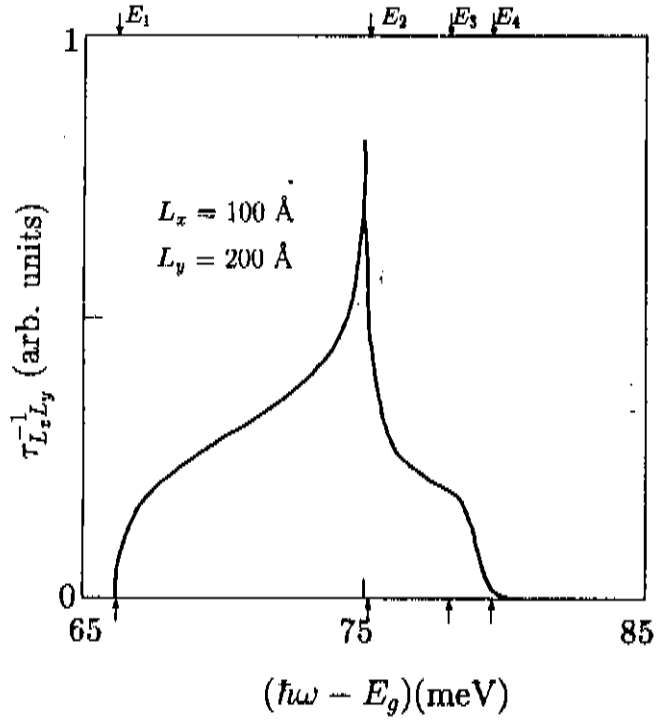


Figura 5.3: Probabilidade de transição por unidade de tempo (em unidades arbitrárias) para transições da sub-banda de valência para a banda de doadores para um QWW retangular de $L_x = 100 \text{ \AA}$ e $L_y = 200 \text{ \AA}$. As energias $E_i = \hbar\omega_i - E_g$ correspondem às transições representadas esquematicamente na figura 5.1

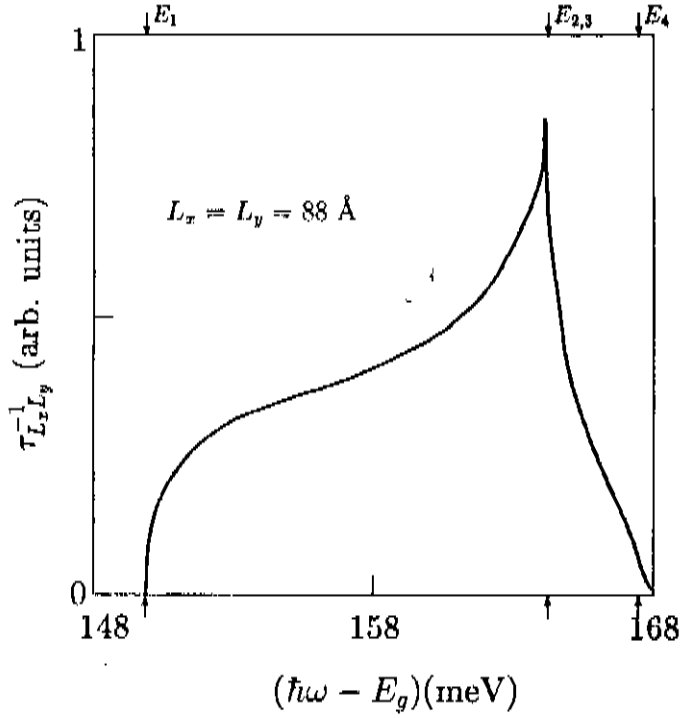


Figura 5.4: Probabilidade de transição por unidade de tempo (em unidades arbitrárias) para transições da sub-banda de valência para a banda de doadores para um QWW quadrado de $L = 88 \text{ \AA}$. As energias $E_i = \hbar\omega_i - E_g$ correspondem às transições representadas esquematicamente na figura 5.1

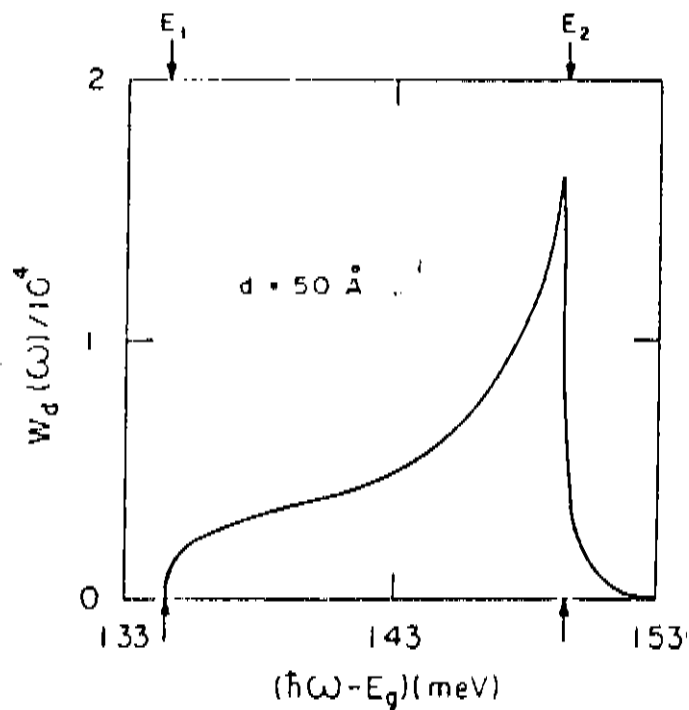


Figura 5.5: Probabilidade de transição por unidade de tempo (em unidades arbitrárias) para transições da sub-banda de valência para a banda de doadores para um QWW cilíndrico de raio $d = 50 \text{ \AA}$, de Porras-Montenegro e Oliveira⁹⁷.

QWWs indicam a existência de estruturas no espectro de absorção associadas a transições envolvendo impurezas nas interfaces. Embora desconheçamos a existência de trabalhos experimentais para o espectro de absorção ótica associado com impurezas em QWWs, acreditamos que nossos estudos são de real importância num entendimento quantitativo de futuros resultados experimentais no campo.

Capítulo 6

Conclusões

Apresentamos uma série de trabalhos relacionados com impurezas rasas em semicondutores e heteroestruturas semicondutoras (poços quânticos e fios de poços quânticos) dentro da aproximação da massa efetiva e utilizando um esquema variacional para calcular as energias de ligação dos estados de impureza. Mostramos que este método é poderoso e aplicável a uma série de situações bastante diversificadas, casos de *bulk* e estruturas de baixa dimensionalidade.

No caso de Ge dopado com P e Sb sob pressão uniaxial na direção [111], mostramos que o método mencionado acima aplica-se muito bem a situações em que temos que levar em consideração vários vales de banda de condução e que podemos descrever bem situações mais complexas, como a dos estados D^- sob pressão uniaxial, onde levantamos parcialmente a degenerescência destes estados. Uma extensão deste trabalho seria levar em consideração a anisotropia das massas efetivas, já que Ge tem uma anisotropia bastante pronunciada das massas efetivas e espera-se que haja alterações significativas nas energias de ligação dos estados D^- neste caso.

Para heteroestruturas semicondutoras, apresentamos um cálculo para impurezas rasas em poços quânticos de GaAs-(Ga,Al)As sob influência de um campo elétrico aplicado longitudinalmente e mostramos que, mesmo para o modelo simples que foi utilizado (barreiras infinitas, níveis de condução e valência calculados variacionalmente, função de onda tentativa independente da posição da impureza), obtemos resultados significativos e que comparam bem com modelos mais sofisticados desde que respeitamos os limites de validade destes modelos. Evidentemente, extensões imediatas seriam levar em conta barreiras finitas, níveis de condução e de valência calculados exatamente e incluir a dependência com a posição da impureza na função de onda tentativa. Outros tópicos que mereceriam algum estudo seriam o de levar em conta a descontinuidade das massas efetivas nas interfaces (no caso de barreiras finitas) e a não-parabolicidade das bandas de condução e de valência. Deve-se ter em mente, no entanto, que uma das grandes dificuldades que persistem neste tipo de abordagem é que experimentalmente é ainda muito difícil estimar a intensidade do campo elétrico dentro do poço quântico e que qualquer comparação com dados experimentais será difícil por causa disto.

Para fios de poços quânticos calculamos as energias de ligação e as densidades de estados de impurezas, e mostramos que apenas o conhecimento da energia de ligação da impureza no centro não pode ser suficiente para uma comparação adequada entre resultados teóricos e experimentais. Apresentamos densidades de estados de impurezas para fios

de poços quânticos de seção transversal retangular e mostramos as diferenças entre as densidades de estados de impurezas de fios quadrados e fios retangulares em um tipo de análise que não é possível ser feito para fios cilíndricos. Incluímos, em uma segunda etapa deste trabalho, uma função dielétrica com dependência espacial – em contraste com a função dielétrica constante que havíamos usado até então – e mostramos que obtemos diferenças perceptíveis apenas para as energias de ligação associadas a impurezas próximas do centro do fio. Nas densidades de estados de impurezas calculadas com esta função dielétrica aproveitamos para fazer comparações diretas com densidades de estados de impurezas para poços quânticos, onde verificamos que no caso de aceitadores as densidades de estados são muito parecidas, para poços quânticos e fios de poços quânticos, ainda que para dimensões relativamente pequenas do fio ($350 \times 350 \text{ \AA}$) e do poço (350 \AA). Extensões importantes deste trabalho seriam levar em conta barreiras finitas ou campos externos, tal como o campo elétrico uniforme.

O estudo do espectro de absorção ótica associado a impurezas em fios de poços quânticos é importante para o estudo das propriedades de impurezas rasas em heteroestruturas semicondutoras e mostramos que estes espectros podem revelar estruturas associadas a transições envolvendo impurezas localizadas nas interfaces dos fios. Encontramos resultados em excelente acordo com os obtidos em trabalhos simultâneos com fios de poços quânticos de seção circular. Embora desconheçamos a existência de trabalhos experimentais para o espectro de absorção ótica associado com impurezas em QWWs, acreditamos que nossos estudos são de real importância num entendimento quantitativo de futuros resultados experimentais no campo.

Apêndice A

Cálculo de energias de ligação de estados D^0 e D^- em Germânio

A.1 Estado D^0

Para calcular o estado fundamental D^0 do germânio calculamos o hamiltoniano

$$\mathcal{H}^0 = \mathcal{H}_{EM}^0 + \mathcal{H}_S^0 + \mathcal{H}_{V-O}^0 \quad (\text{A.1})$$

onde

$$\mathcal{H}_{EM}^0 = \sum_{k=1}^4 H_{EM}(\mathbf{r}) |u_k\rangle \langle u_k| \quad (\text{A.2})$$

é a hamiltoniana de massa efetiva,

$$\mathcal{H}_S^0 = \sum_{k=1}^4 H_S(k) |u_k\rangle \langle u_k| \quad (\text{A.3})$$

a hamiltoniana de *stress*, e

$$\mathcal{H}_{V-O}^0 = \sum_{k,j=1}^4 H_{V-O}(\mathbf{r}) |u_k\rangle \langle u_j| \quad (\text{A.4})$$

a hamiltoniana de vale-órbita. O operador hamiltoniano de massa efetiva

$$H_{EM}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon r} \quad (\text{A.5})$$

que em unidades reduzidas fica

$$H_{EM}(\mathbf{r}) = -\nabla^2 - \frac{2}{r} \quad (\text{A.6})$$

onde $\hbar^2/2m^* = 1$ e $e^2/\epsilon = 2$ a.u.* (vide apêndice D na página 81).

O operador de *stress* é

$$H_S(k)|u_k\rangle = \begin{cases} -3S/4 & (k=1) \\ +S/4 & (k=2,3,4) \end{cases} |u_k\rangle \quad (\text{A.7})$$

e o operador de vale-órbita

$$H_{V-O}(r) = \begin{cases} -V_\Delta & , r < R \\ 0 & , r > R \end{cases} \quad (\text{A.8})$$

A função de onda do estado fundamental (A_1) é descrita por

$$|\phi^0\rangle = N F(r) \sum_{j=1}^4 \gamma_j |u_j\rangle \quad (\text{A.9})$$

onde $F(r)$ é uma função de onda dada por uma função tipo 1s

$$F(r) = \left(\frac{\xi^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\xi r} . \quad (\text{A.10})$$

Ao colocarmos os índices como $\gamma_1 = 1$ e $\gamma_2 = \gamma_3 = \gamma_4 = \gamma$, obtemos a constante de normalização em (A.9) por

$$\langle \phi^0 | \phi^0 \rangle = N^2 (1 + 3\gamma^2) \quad (\text{A.11})$$

ou seja,

$$N^{-2} = (1 + 3\gamma^2) = \sum_{j=1}^4 \gamma_j^2 \quad (\text{A.12})$$

de onde obtemos

$$|\phi^0\rangle = (1 + 3\gamma^2)^{-1/2} F(r) \sum_{j=1}^4 \gamma_j |u_j\rangle . \quad (\text{A.13})$$

A contribuição da hamiltoniana de massa efetiva à energia fundamental se obtém calculando

$$\begin{aligned} E_{EM}^0 &= \langle \phi^0 | \mathcal{H}_{EM}^0 | \phi^0 \rangle \\ &= N^2 \sum_{j=1}^4 \gamma_j \langle u_j | F(r) \sum_{k=1}^4 H_{EM}(r) | u_k \rangle \\ &\quad \otimes \langle u_k | F(r) \sum_{i=1}^4 \gamma_i | u_i \rangle \\ &= N^2 \sum_{j=1}^4 \gamma_j \langle u_k | F(r) - \left[\left(\xi^2 - \frac{2\xi}{r} \right) - \frac{2}{r} \right] F(r) \sum_{i=1}^4 \gamma_i | u_i \rangle \\ &= (1 + 3\gamma^2)^{-1} (\xi^2 - 2\xi) \sum_{j=1}^4 \gamma_j^2 = (\xi^2 - 2\xi) \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

onde usamos

$$\begin{aligned}
& - \int_V F(r) \left(\nabla^2 + \frac{2}{r} \right) F(r) d^3r - 4\pi \int_0^\infty F(r) \left(\nabla^2 + \frac{2}{r} \right) F(r) r^2 dr = \\
& = -4\xi^3 \int_0^\infty \left(\xi^2 - \frac{2\xi}{r} + \frac{2}{r} \right) e^{-2\xi r} r^2 dr .
\end{aligned} \tag{A.15}$$

Usando os resultados fornecidos pelas tabelas de integrais⁹⁸

$$\int x e^{-ax} dx = -e^{-ax} \left(\frac{x}{a} + \frac{1}{a} \right) \tag{A.16}$$

$$\int x^2 e^{-ax} dx = -e^{-ax} \left(\frac{x^2}{a} + \frac{2x}{a^2} + \frac{2}{a^3} \right) \tag{A.17}$$

obtemos

$$\int_0^\infty e^{-2\xi r} r^2 dr = (4\xi^3)^{-1} \tag{A.18}$$

$$\int_0^\infty e^{-2\xi r} r dr = (4\xi^2)^{-1} \tag{A.19}$$

e assim

$$\begin{aligned}
& - \int_V F(r) \left(\nabla^2 + \frac{2}{r} \right) F(r) d^3r = -4\xi \int_0^\infty e^{-2\xi r} r^2 dr \\
& + (8\xi^4 - 8\xi^3) \int_0^\infty e^{-2\xi r} r dr = -\xi^2 + 2\xi^2 - 2\xi = \xi^2 - 2\xi .
\end{aligned} \tag{A.20}$$

A energia de stress é calculada por

$$\begin{aligned}
E_S^0 &= \langle \phi^0 | \mathcal{H}_S^0 | \phi^0 \rangle = N^2 \sum_{k=1}^4 \gamma_k \langle u_k | F(r) \sum_{j=1}^4 H_S^0(j) | u_j \rangle \\
& \quad \otimes \langle u_j | \sum_{i=1}^4 \gamma_k F(r) | u_i \rangle \\
&= (1 + 3\gamma^2)^{-1} \sum_{k=1}^4 \gamma_k \langle u_k | F^2(r) \sum_{j=1}^4 \gamma_j H_S^0(j) | u_j \rangle \\
&= (1 + 3\gamma^2)^{-1} \sum_{k=1}^4 \gamma_k^2 \langle u_k | F^2(r) H_S^0(k) | u_k \rangle \\
&= (1 + 3\gamma^2)^{-1} \left[-3S/4 + 3S\gamma^2/4 \right] = -\frac{3S}{4} \frac{(1 - \gamma^2)}{(1 + 3\gamma^2)}
\end{aligned} \tag{A.21}$$

onde usamos a propriedade

$$\langle u_k | F^2(r) | u_k \rangle = 1 . \tag{A.22}$$

A energia de interação vale-órbita é calculada por

$$E_{V-O}^0 = \langle \phi^0 | \mathcal{H}_{V-O}^0 | \phi^0 \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= (1 + 3\gamma^2)^{-1} \left(\sum_{j=1}^4 \gamma_j \langle u_j | \right) F(r) \sum_{k,h=1}^4 H_{V-O} |u_k\rangle \langle u_j| F(r) \left(\sum_{i=1}^4 \gamma_i |u_i\rangle \right) \\
&= (1 + 3\gamma^2)^{-1} \left(\sum_{j=1}^4 \gamma_j \langle u_j | \right) F(r) \sum_{k=1}^4 H_{V-O} |u_k\rangle \sum_{h,i=1}^4 F(r) \gamma_i \langle u_j | u_i \rangle \\
&= (1 + 3\gamma^2)^{-1} \left(\sum_{j=1}^4 \gamma_j \langle u_j | \right)^2 \langle u_j | F^2(r) H_{V-O} |u_j \rangle \\
&= - (1 + 3\gamma^2) \Delta(\xi) (1 + 3\gamma^2)^{-1}
\end{aligned} \tag{A.23}$$

onde $\Delta(\xi)$ é obtido calculando

$$\begin{aligned}
&\langle u_j | F^2(r) H_{V-O} |u_j \rangle = \\
&= 4\pi \int F^2(r) H_{V-O} d^3r = -4\xi^3 V_\Delta \int_0^R e^{-2\xi r} r^2 dr \\
&= -4\xi V_\Delta \left[-e^{-2\xi r} \left(\frac{r^2}{2\xi} + \frac{2r}{2\xi^2} + \frac{2}{8\xi^3} \right) \right]_0^R \\
&= V_\Delta \left[e^{-2\xi r} (2\xi^2 r^2 + 2\xi r + 1) \right]_0^R \\
&= V_\Delta \left[1 - e^{-2\xi R} (2\xi^2 R^2 + 2\xi R + 1) \right] = \Delta(\xi)
\end{aligned} \tag{A.24}$$

onde foi usada a equação (A.17).

Obtemos por fim a energia fundamental E^0

$$\begin{aligned}
E^0 &= E_{EM}^0 + E_S^0 + E_{V-O}^0 \\
&= \xi^2 - 2\xi - (3S/4) \left(\frac{1 - \gamma^2}{1 + 3\gamma^2} \right) - \Delta(\xi) \frac{(1 + 3\gamma)^2}{(1 + 3\gamma^2)}.
\end{aligned} \tag{A.25}$$

Definindo

$$E = \frac{3S}{4\Delta(\xi)} \tag{A.26}$$

e colocando

$$\begin{aligned}
\frac{E^0}{\Delta(\xi)} &= \frac{(\xi^2 - 2\xi)}{\Delta(\xi)} - E \frac{(1 - \gamma^2)}{(1 + 3\gamma^2)} - \frac{(1 + 3\gamma)^2}{(1 + 3\gamma^2)} \\
&= \frac{(\xi^2 - 2\xi)}{\Delta(\xi)} - \frac{[E(1 - \gamma^2) + (1 + 3\gamma)^2]}{(1 + 3\gamma^2)}
\end{aligned} \tag{A.27}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E^0}{\partial \gamma} &= \left\{ \frac{(6 + 18\gamma - 2E\gamma)(1 + 3\gamma^2) - 6\gamma [E(1 - \gamma^2) + (1 + 3\gamma)^2]}{(1 + 3\gamma^2)^2} \right\} \\
&= 2 \left[\frac{9\gamma^2 - \gamma(6 - 4E) - 3}{(1 + 3\gamma^2)^2} \right] = 0
\end{aligned} \tag{A.28}$$

Da equação de segundo grau em (A.28) obtemos

$$\gamma = \frac{(6 - 4E) + [(6 - 4E)^2 + 108]^{1/2}}{18} . \quad (\text{A.29})$$

Substituindo

$$X = E/3 = S/4\Delta(\xi) \quad (\text{A.30})$$

obtemos

$$\gamma = \frac{(1 - 2X) + [(1 - 2X)^2 + 3]^{1/2}}{3} . \quad (\text{A.31})$$

onde a solução positiva é a que fornece $\gamma = 1$ para $X=0$ e é a única solução com sentido físico.

A.2 Estado D^-

O hamiltoniano de dois elétrons é dado por

$$\mathcal{H}^- = \mathcal{H}_{EM}^- + \mathcal{H}_S^- + \mathcal{H}_{V-O}^- \quad (\text{A.32})$$

com

$$\mathcal{H}_{EM}^- = \sum_{i=2}^2 \sum_{k=1}^4 H_{EM}(\mathbf{r}) |u_k^i\rangle \langle u_k^i| + \sum_{k,j=1}^4 \frac{e^2}{\epsilon r_{12}} |u_k^1\rangle \langle u_k^1| \otimes |u_j^2\rangle \langle u_j^2| \quad (\text{A.33})$$

$$\mathcal{H}_S^- = \sum_{i=1}^2 \sum_{k=1}^4 H_s(k) |u_k^i\rangle \langle u_k^i| \quad (\text{A.34})$$

$$\mathcal{H}_{V-O}^- = \sum_{i=2}^2 \sum_{k,j=1}^4 H_{V-O}(\mathbf{r}) |u_k^i\rangle \langle u_k^i| . \quad (\text{A.35})$$

Usaremos uma função de onda tentativa variacional do tipo Chandrasekhar

$$|\psi^-\rangle = [|\phi_A(r_1)\phi_B(r_2)\rangle + |\phi_B(r_1)\phi_A(r_2)\rangle] (1 + \lambda r_{12}) \quad (\text{A.36})$$

onde λ leva em conta a interação elétron-elétron e ϕ_A (ϕ_B) corresponde ao orbital eletrônico interno (externo) do estado D^- ,

$$|\phi_A(r)\rangle = e^{-\xi_1 r} \sum_{j=1}^4 \alpha_j |u_j\rangle \quad (\text{A.37})$$

com $\alpha_1 = 1$ e $\alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = \alpha$, e

$$|\phi_B(r)\rangle = e^{-\xi_2 r} \sum_{j=1}^4 \beta_j |u_j\rangle \quad (\text{A.38})$$

de onde obtemos

$$|\psi^-\rangle = \left[e^{-\xi_1 r_1} e^{-\xi_2 r_2} \left(\sum_{j=1}^4 \alpha_j |u_j\rangle \right) \left(\sum_{i=1}^4 \beta_i |u_i\rangle \right) + e^{-\xi_2 r_1} e^{-\xi_1 r_2} \left(\sum_{j=1}^4 \beta_j |u_j\rangle \right) \left(\sum_{i=1}^4 \alpha_i |u_i\rangle \right) \right] (1 + \lambda r_{12}) . \quad (\text{A.39})$$

Se definirmos a função

$$\phi_{\pm}(r_1, r_2) = [\exp(-\xi_1 r_1 - \xi_2 r_2) \pm \exp(-\xi_2 r_1 - \xi_1 r_2)] (1 + \lambda r_{12}) \quad (\text{A.40})$$

e expandirmos as somatórias em A.39

$$\begin{aligned} |\psi^-\rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^4 \left[2e^{-\xi_1 r_1} e^{-\xi_2 r_2} \alpha_i \beta_j + 2e^{-\xi_2 r_1} e^{-\xi_1 r_2} \alpha_j \beta_i \right] (1 + \lambda r_{12}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^4 \left[(\alpha_i \beta_j + \alpha_j \beta_i) e^{-\xi_1 r_1} e^{-\xi_2 r_2} + (\alpha_i \beta_j + \alpha_j \beta_i) e^{-\xi_2 r_1} e^{-\xi_1 r_2} \right. \\ &\quad \left. + (\alpha_i \beta_j - \alpha_j \beta_i) e^{-\xi_1 r_2} e^{-\xi_2 r_1} - (\alpha_i \beta_j - \alpha_j \beta_i) e^{-\xi_2 r_1} e^{-\xi_1 r_2} \right] (1 + \lambda r_{12}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^4 [(\alpha_i \beta_j + \alpha_j \beta_i) \phi_+(r_1, r_2) + (\alpha_i \beta_j - \alpha_j \beta_i) \phi_-(r_1, r_2)] |u_i u_j\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.41})$$

e com a definição dos coeficientes

$$D_{ij}^+ = \alpha_i \beta_j + \alpha_j \beta_i \quad (\text{A.42})$$

e

$$D_{ij}^- = \alpha_i \beta_j - \alpha_j \beta_i \quad (\text{A.43})$$

obtemos

$$|\psi^-\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^4 [D_{ij}^+ \phi_+ + D_{ij}^- \phi_-] |ij\rangle \quad (\text{A.44})$$

onde abreviamos a notação $|u_i u_j\rangle$ para $|ij\rangle$.

Definimos ainda as funções

$$N_{\pm}(\xi_1, \xi_2, \lambda) = \langle \phi_{\pm} | \phi_{\pm} \rangle = \langle \pm | \pm \rangle \quad (\text{A.45})$$

e

$$\mathcal{E}_{\pm}(\xi_1, \xi_2, \lambda) = \langle \phi_{\pm} | H_{EM}(r_1, r_2) | \phi_{\pm} \rangle = \langle \pm | H_{EM}(r_1, r_2) | \pm \rangle \quad (\text{A.46})$$

onde abreviamos a notação $|\phi_+\rangle$ para $|+\rangle$ e $|\phi_-\rangle$ para $|-\rangle$.

Para calcularmos o fator de normalização da função $|\psi^- \rangle$ temos que calcular

$$\begin{aligned}
N^{-1} &= \langle \psi^- | \psi^- \rangle \\
&= \frac{1}{4} \sum_{i,j=1}^4 \left(D_{ij}^+ \phi_+ + D_{ij}^- \phi_- \right) \langle ij | \sum_{n,m=1}^4 \left(D_{nm}^+ \phi_+ + D_{nm}^- \phi_- \right) | nm \rangle \\
&= \frac{1}{4} \sum_{i,j=1}^4 \left[\left(D_{ij}^+ \right) \langle + | + \rangle + \left(D_{ij}^- \right) \langle - | - \rangle \right] \\
&= \frac{1}{4} \sum_{i,j=1}^4 \left[\left(D_{ij}^+ \right) N_+ + \left(D_{ij}^- \right) N_- \right] \tag{A.47}
\end{aligned}$$

Calculamos as somatórias em (A.47)

$$\begin{aligned}
\sum_{i,j=1}^4 \left(D_{ij}^+ \right)^2 &= \sum_{i,j=1}^4 (\alpha_i \beta_j + \alpha_j \beta_i)^2 \\
&= \sum_{j=1}^4 \left[(\beta_j + \alpha_j)^2 + 3(\alpha \beta_j + \alpha_j \beta)^2 \right] \\
&= 2 \left[2 + 3(\alpha + \beta)^2 + 18\alpha^2 \beta^2 \right] \tag{A.48}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sum_{i,j=1}^4 \left(D_{ij}^- \right)^2 &= \sum_{i,j=1}^4 (\alpha_i \beta_j - \alpha_j \beta_i)^2 \\
&= \sum_{j=1}^4 \left[(\beta_j - \alpha_j)^2 + 3(\alpha \beta_j - \alpha_j \beta)^2 \right] = 6(\alpha - \beta)^2 \tag{A.49}
\end{aligned}$$

e finalmente

$$N^{-1} = \langle \psi^- | \psi^- \rangle = \frac{1}{2} \left\{ \left[2 + 3(\alpha + \beta)^2 + 18\alpha^2 \beta^2 \right] N_+ + 3(\alpha - \beta)^2 N_- \right\} \tag{A.50}$$

Reescrevemos o hamiltoniano de massa efetiva (A.33), página 59,

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{EM}^- &= \sum_{i=1}^4 \sum_{k=1}^4 H_{EM}(\mathbf{r}) |k\rangle \langle k| + \sum_{k,j=1}^4 \frac{e^2}{\epsilon r_{12}} |k\rangle \langle k| \otimes |j\rangle \langle j| \\
&= \sum_{k=1}^4 H_{EM}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |kk\rangle \langle kk| \tag{A.51}
\end{aligned}$$

onde

$$H_{EM}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i=1}^4 \left(-\nabla_i^2 - \frac{2}{r_i} \right) + \frac{2}{r_{12}} \quad (\text{A.52})$$

que já aparece nesta forma na equação (A.46), página 60.

A energia E_{EM}^- é calculada portanto a partir de

$$\begin{aligned} & \langle \psi^- | \mathcal{H}_{EM}^- | \psi^- \rangle = \\ &= \frac{1}{4} \sum_{i,j=1}^4 \left(D_{ij}^+ \phi_+ + D_{ij}^- \phi_- \right) \langle ij | \sum_{k=1}^4 H_{EM}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | kk \rangle \langle kk | \sum_{n,m=1}^4 \left(D_{nm}^+ \phi_+ + D_{nm}^- \phi_- \right) | nm \rangle \\ &= \frac{1}{4} \sum_{i,j=1}^4 \langle ij | \left(D_{ij}^+ \phi_+ + D_{ij}^- \phi_- \right) H_{EM}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left(D_{ij}^+ \phi_+ + D_{ij}^- \phi_- \right) | ij \rangle \\ &= \frac{1}{4} \sum_{i,j=1}^4 \left(D_{ij}^+ \right)^2 \langle + | H_{EM}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | + \rangle + \left(D_{ij}^- \right)^2 \langle - | H_{EM}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | - \rangle . \end{aligned} \quad (\text{A.53})$$

Usando os resultados (A.48) e (A.49) obtemos finalmente

$$\begin{aligned} E_{EM}^- &= \frac{\langle \psi^- | \mathcal{H}_{EM}^- | \psi^- \rangle}{\langle \psi^- | \psi^- \rangle} \\ &= \frac{N}{2} \left\{ \left[2 + 3(\alpha + \beta)^2 + 18\alpha^2\beta^2 \right] \mathcal{E}_+ + 3(\alpha - \beta)^2 \mathcal{E}_- \right\} . \end{aligned} \quad (\text{A.54})$$

Dividimos o hamiltoniano de stress em duas contribuições

$$\mathcal{H}_S^- = \mathcal{H}_S^1 + \mathcal{H}_S^2 \quad (\text{A.55})$$

onde

$$\mathcal{H}_S^1 = \sum_{k=1}^4 H_S(k) |k_i\rangle \langle k_i| . \quad (\text{A.56})$$

Aplicando o ket $|\psi^- \rangle$ à equação (A.56) temos

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_S^1 |\psi^- \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^4 H_S(k) |k\rangle \langle k| \left[\sum_{n,m=1}^4 \left(D_{nm}^+ \phi_+ + D_{nm}^- \phi_- \right) |nm\rangle \right] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^4 H_S(k) |k\rangle \langle k| \sum_{n=1}^4 B_n |n\rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^4 H_S(k) B_k |k\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.57})$$

onde definimos

$$B_n = \sum_{m=1}^4 \left(D_{nm}^+ \phi_+ + D_{nm}^- \phi_- \right) |m\rangle \quad (\text{A.58})$$

e finalmente

$$\begin{aligned}
\langle \psi^- | \mathcal{H}_S^i | \psi^- \rangle &= \frac{1}{4} \sum_{n=1}^4 B_n \langle n | \sum_{k=1}^4 H_S(k) B_k | k \rangle \\
&= \frac{1}{4} \sum_{n=1}^4 B_n H_S(n) B_n \\
&= \frac{1}{4} \sum_{n,m=1}^4 \langle m | (D_{nm}^+ \phi_+ + D_{nm}^- \phi_-) H_S(n) (D_{nm}^+ \phi_+ + D_{nm}^- \phi_-) | m \rangle \\
&= \frac{1}{4} \sum_{n,m=1}^4 I_S(n) \left[(D_{nm}^+)^2 N_+ + (D_{nm}^-)^2 N_- \right]
\end{aligned} \tag{A.59}$$

onde

$$I_S(n) = \begin{cases} -3S/4 & (n=1) \\ S/4 & (n=2,3,4) \end{cases} \tag{A.60}$$

Calculando as somas pendentes obtemos

$$\begin{aligned}
\sum_{n,m=1}^4 I_S(n) (D_{nm}^+)^2 &= \sum_{n=1}^4 I_S(n) \left[(\alpha_n + \beta_n)^2 + 3(\alpha_n \beta + \alpha \beta_n)^2 \right] \\
&= -\frac{3S}{4}(2)^2 + \frac{3S}{4}(\alpha + \beta)^2 - \frac{9S}{4}(\alpha + \beta)^2 + \frac{9S}{4}(2\alpha\beta)^2 \\
&= 6 \left[-\frac{2S}{4} - \frac{S}{4}(\alpha + \beta)^2 + \frac{S}{4}6\alpha^2\beta^2 \right]
\end{aligned} \tag{A.61}$$

e analogamente

$$\begin{aligned}
\sum_{n,m=1}^4 I_S(n) (D_{nm}^-)^2 &= \sum_{n=1}^4 I_S(n) \left[(\alpha_n - \beta_n)^2 + 3(\alpha_n \beta - \alpha \beta_n)^2 \right] \\
&= \frac{3S}{4}(\alpha - \beta)^2 - \frac{9S}{4}(\alpha - \beta)^2 = -\frac{6S}{4}(\alpha - \beta)^2
\end{aligned} \tag{A.62}$$

A equação (A.59) fica por fim

$$\begin{aligned}
\langle \psi^- | \mathcal{H}_S^i | \psi^- \rangle &= \frac{3}{2} \left\{ \left[-\frac{2S}{4} - \frac{S}{4}(\alpha + \beta)^2 + \frac{6S}{4}\alpha^2\beta^2 \right] N_+ - \frac{S}{4}(\alpha - \beta)^2 N_- \right\} \\
&= \frac{3S}{8} \left\{ \left[-2 - (\alpha + \beta)^2 + 6\alpha^2\beta^2 \right] N_+ - (\alpha - \beta)^2 N_- \right\}
\end{aligned} \tag{A.63}$$

As duas contribuições somam e fornecem

$$\begin{aligned}
E_S^- &= \frac{\langle \psi^- | \mathcal{H}_S^- | \psi^- \rangle}{\langle \psi^- | \psi^- \rangle} = \sum_{i=1}^2 \frac{\langle \psi^- | \mathcal{H}_S^i | \psi^- \rangle}{\langle \psi^- | \psi^- \rangle} \\
&= \frac{3S}{4} N \left\{ \left[-2 - (\alpha + \beta)^2 + 6\alpha^2\beta^2 \right] N_+ - (\alpha - \beta)^2 N_- \right\}
\end{aligned} \tag{A.64}$$

Colocando o hamiltoniano \mathcal{H}_{V-O}^- na forma

$$\mathcal{H}_{V-O}^- = \sum_{i=1}^2 \mathcal{H}_{V-O}^i \quad (\text{A.65})$$

Aplicando o hamiltoniano \mathcal{H}_{V-O}^i à função $|\psi^- \rangle$, obtemos

$$\mathcal{H}_{V-O}^i |\psi^- \rangle = \sum_{k,j=1}^4 H_{V-O}^i |k \rangle \langle j| \sum_{n=1}^4 B_n |n \rangle = \sum_{k,j=1}^4 H_{V-O}^i B_j |k \rangle \quad (\text{A.66})$$

e assim

$$\begin{aligned} \langle \psi^- | \mathcal{H}_{V-O}^i | \psi^- \rangle &= \sum_{n=1}^4 B_n \langle n | \sum_{k,j=1}^4 H_{V-O}^i B_j |k \rangle = \sum_{k,j=1}^4 B_k B_j H_{V-O}^i \\ &= \frac{1}{4} \sum_{k,j,m=1}^4 \left(D_{km}^+ \langle + | + D_{km}^- \langle - | \right) H_{V-O}^i \left(D_{jm}^+ | + \rangle + D_{jm}^- | - \rangle \right) \\ &= \frac{1}{4} \sum_{k,j,m=1}^4 \langle f_{km} | H_{V-O}^i | f_{jm} \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.67})$$

onde definimos

$$|f_{km} \rangle = D_{km}^+ | + \rangle + D_{km}^- | - \rangle \quad (\text{A.68})$$

de modo que

$$\begin{aligned} \langle f_{km} | H_{V-O}^i | f_{jm} \rangle &= D_{km}^+ D_{jm}^+ \langle + | \mathcal{H}_{V-O}^i | + \rangle + D_{km}^- D_{jm}^+ \langle - | \mathcal{H}_{V-O}^i | + \rangle \\ &\quad + D_{km}^+ D_{jm}^- \langle + | \mathcal{H}_{V-O}^i | - \rangle + D_{km}^- D_{jm}^- \langle - | \mathcal{H}_{V-O}^i | - \rangle . \end{aligned} \quad (\text{A.69})$$

Recordando a equação A.40, página 60, temos que

$$\phi_+(r_1, r_2) = \phi_+(\tau_2, \tau_1) \quad (\text{A.70})$$

e

$$\phi_-(r_1, r_2) = -\phi_-(\tau_2, \tau_1) \quad (\text{A.71})$$

o que passando do espaço um para o espaço dois (para poder escrever o hamiltoniano inteiro) temos

$$\begin{aligned} \langle \psi^- | \mathcal{H}_{V-O} | \psi^- \rangle &= \langle \psi^- | \mathcal{H}_{V-O}^1 + \mathcal{H}_{V-O}^2 | \psi^- \rangle \\ &= \sum_{j,k,m=1}^4 D_{km}^+ D_{jm}^+ \langle + | H_{V-O}^1 + H_{V-O}^2 | + \rangle + D_{km}^- D_{jm}^+ \langle - | H_{V-O}^1 - H_{V-O}^2 | + \rangle \\ &\quad + D_{km}^+ D_{jm}^- \langle + | H_{V-O}^1 - H_{V-O}^2 | - \rangle + D_{km}^- D_{jm}^- \langle - | H_{V-O}^1 + H_{V-O}^2 | - \rangle . \end{aligned} \quad (\text{A.72})$$

Se definirmos

$$g_{\pm} = \langle \pm | H_{V-O}^1 + H_{V-O}^2 | \pm \rangle \quad (\text{A.73})$$

e

$$h_{\pm} = \langle \pm | H_{V-O}^1 - H_{V-O}^2 | \mp \rangle \quad (\text{A.74})$$

obtemos

$$\begin{aligned}
& \langle \psi^- | \mathcal{H}_{V-O}^i | \psi^- \rangle = \\
& \sum_{j,k,m=1}^4 D_{km}^+ D_{jm}^+ g_{+} + D_{km}^- D_{jm}^+ h_{-} + D_{km}^+ D_{jm}^- h_{+} + D_{km}^- D_{jm}^- g_{+} \\
& = \sum_{j,k,m=1}^4 D_{km}^+ (D_{jm}^+ g_{+} + D_{jm}^- h_{+}) + D_{km}^- (D_{jm}^+ h_{-} + D_{jm}^- g_{-}) \\
& = \sum_{j,k,m=1}^4 D_{km}^+ [(\alpha_j \beta_m + \alpha_m \beta_j) g_{+} + (\alpha_j \beta_m - \alpha_m \beta_j) h_{+}] \\
& \quad + D_{km}^- [(\alpha_j \beta_m - \alpha_m \beta_j) g_{-} + (\alpha_j \beta_m + \alpha_m \beta_j) h_{-}] \\
& = \sum_{j,k,m=1}^4 \left[D_{km}^+ \alpha_j \beta_m (g_{+} + h_{+}) + D_{km}^+ \alpha_m \beta_j (g_{+} - h_{+}) \right. \\
& \quad \left. + D_{km}^- \alpha_j \beta_m (g_{-} + h_{-}) + D_{km}^- \alpha_m \beta_j (g_{-} - h_{-}) \right] . \tag{A.75}
\end{aligned}$$

Calculando a somatória dos coeficientes obtemos

$$\begin{aligned}
& \sum_{j,k,m=1}^4 D_{km}^+ x_j y_m = \sum_{j,k,m=1}^4 (x_k y_m + x_m y_k) x_j y_m \\
& = (1 + 3x) \sum_{k,m=1}^4 [(x_k + y_k) + 3(x_k y + x y_k) y] \\
& = (1 + 3x) [2 + 3(x + y) + 3(x + y) y + 9(2xy) y] \\
& = (1 + 3x) [2 + 3(x + y)(1 + y) + 18xy^2] = f_1(x, y) \tag{A.76}
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
& \sum_{j,k,m=1}^4 D_{km}^- x_j y_m = \sum_{j,k,m=1}^4 (x_k y_m - x_m y_k) x_j y_m \\
& = (1 + 3x) \sum_{k,m=1}^4 (x_k y_m + x_m y_k) \\
& = (1 + 3x) \sum_{k=1}^4 [(x_k - y_k) + 3(x_k y - x y_k) y] \\
& = 3(1 + 3x)(y - x)(y - 1) = f_2(x, y) \tag{A.77}
\end{aligned}$$

obtendo assim

$$\begin{aligned}
& E_{V-O}^- = \frac{\langle \psi^- | \mathcal{H}_{V-O}^- | \psi^- \rangle}{\langle \psi^- | \psi^- \rangle} \\
& = \frac{N}{4} [(g_{+} + h_{+}) f_1(\beta, \alpha) + (g_{-} + h_{-}) f_2(\beta, \alpha) \\
& \quad + (g_{+} - h_{+}) f_1(\alpha, \beta) + (g_{-} - h_{-}) f_2(\alpha, \beta)] . \tag{A.78}
\end{aligned}$$

Por fim a energia total é

$$E^- = E_{EM}^- + E_S^- + E_{V-O}^- \quad (\text{A.79})$$

com a energia de ligação E_B dada por

$$E_B = E^0 - E^- = \frac{3S}{4} . \quad (\text{A.80})$$

Apêndice B

Cálculo de energias de ligação em poços quânticos

Consideramos um QW de profundidade infinita e sua hamiltoniana na aproximação de massa efetiva para a impureza hidrogenóide

$$H = H_0 + H_I \quad (\text{B.1})$$

onde H_0 é

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z) + |e|Fz \quad (\text{B.2})$$

F é o campo elétrico aplicado longitudinalmente

$$V(z) = \begin{cases} 0 & , \quad |z| < L/2 \\ \infty & , \quad |z| > L/2 \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

e o hamiltoniano de impureza é

$$H_I = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla_{\perp}^2 + \frac{e^2}{\epsilon_0[x^2 + y^2 + (z - z_i)^2]^{1/2}} \quad (\text{B.4})$$

com z_i sendo a posição da impureza ao longo do eixo de crescimento e ϵ_0 é a constante dielétrica.

B.1 Nível fundamental $n=1$ para um campo elétrico F

A função de onda tentativa para o nível $n=1$, $\phi_0(z)$ é escolhido como no trabalho de Bastard *et al.*⁶⁹

$$\phi_0(z) = N_0(\beta) \cos\left(\frac{\pi z}{L}\right) \exp\left(-\frac{\beta z}{L}\right) \quad (\text{B.5})$$

onde a função de onda descreve a situação onde a partícula é empurrada contra a interface e, a campos intensos, a distribuição é concentrada perto da barreira do poço. O parâmetro variacional β na equação (B.5) vai introduzir o efeito do campo elétrico através da função exponencial e $N_0(\beta)$ é a constante de normalização. Para calcular esta constante temos

$$\langle \phi_0(z) | \phi_0(z) \rangle = N^2(\beta) \int_{-L/2}^{+L/2} \cos^2\left(\frac{\pi z}{L}\right) e^{-2\beta z/L} dz ; \quad (\text{B.6})$$

da tabela de integrais obtemos

$$\int e^{ax} \cos^2 x dx = \frac{e^{ax}}{a^2 + 4} \left(a \cos^2 x + 2 \sin x \cos x + \frac{2}{a} \right) \quad (\text{B.7})$$

e colocando $x = \pi z/L$ e $a = -2\beta/\pi$

$$\begin{aligned} \int_{-L/2}^{+L/2} \cos^2 \left(\frac{\pi z}{L} \right) e^{-2\beta z/L} dz &= \frac{L}{\pi} \frac{e^{ax}}{a^2 + 4} \left(a \cos^2 x + 2 \sin x \cos x + \frac{2}{a} \right) \Big|_{-\pi/2}^{+\pi/2} \\ &= \frac{L}{\pi} \frac{2}{a^2 + 4} (e^{a\pi/2} - e^{-a\pi/2}) = \frac{L}{2\beta} \frac{\pi^2}{\beta^2 + \pi^2} \sinh \beta \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

ou seja

$$N^{-2}(\beta) = \frac{L}{2\beta} \frac{\pi^2}{\beta^2 + \pi^2} \sinh \beta. \quad (\text{B.9})$$

O elemento de matriz envolvendo o campo elétrico é

$$\langle \phi_0(z) | e | Fz | \phi_0(z) \rangle = |e| F N^2(\beta) \int_{-L/2}^{+L/2} \cos^2 \left(\frac{\pi z}{L} \right) e^{-2\beta z/L} z dz. \quad (\text{B.10})$$

Temos que calcular então a integral

$$\begin{aligned} \int x e^{ax} \cos^2 x dx &= \frac{x e^{ax}}{a^2 + 4} \left(a \cos^2 x + 2 \sin x \cos x + \frac{2}{a} \right) \\ &- \int \frac{e^{ax}}{a^2 + 4} \left(a \cos^2 x + 2 \sin x \cos x + \frac{2}{a} \right) dx. \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Definimos a integral I_1

$$I_1 = \int \frac{e^{ax}}{a^2 + 4} a \cos^2 x dx = \frac{a e^{ax}}{(a^2 + 4)^2} \left(a \cos^2 x + 2 \sin x \cos x + \frac{2}{a} \right) \quad (\text{B.12})$$

e da tabela de integrais (577.1)⁹⁹ temos

$$\int e^{ax} \sin nx dx = \frac{e^{ax}}{a^2 + n^2} (a \sin nx - n \cos nx). \quad (\text{B.13})$$

Agora definimos a integral I_2

$$\begin{aligned} I_2 &= \int \frac{e^{ax}}{a^2 + 4} 2 \sin x \cos x dx = \int \frac{e^{ax}}{a^2 + 4} \sin 2x dx = \\ &= \frac{e^{ax}}{(a^2 + 4)^2} (a \sin 2x - 2 \cos 2x) = \frac{e^{ax}}{(a^2 + 4)^2} (a \sin x \cos x - 4 \cos^2 x + 2) \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

e ainda a integral I_3

$$I_3 = \int \frac{e^{ax}}{a^2 + 4} \frac{2}{a} dx = \frac{2}{a^2} \frac{e^{ax}}{a^2 + 4}. \quad (\text{B.15})$$

Finalmente

$$\int e^{ax} x \cos^2 x dx = \frac{x e^{ax}}{a^2 + 4} \left(a \cos^2 x + 2 \sin x \cos x + \frac{2}{a} \right)$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{ae^{ax}}{(a^2+4)^2} \left(a \cos^2 x + 2 \sin x \cos x + \frac{2}{a} \right) \\
& -\frac{e^{ax}}{(a^2+4)^2} \left(a \sin x \cos x - 4 \cos^2 x + 2 \right) - \frac{2}{a^2} \frac{e^{ax}}{a^2+4} \\
& = \frac{e^{ax}}{a^2+4} \left[\left(x - \frac{a}{(a^2+4)} \right) \left(a \cos^2 x + 2 \sin x \cos x + \frac{2}{a} \right) \right. \\
& \quad \left. - \frac{1}{a^2+4} \left(a \sin x \cos x - 4 \cos^2 x + 2 \right) - \frac{2}{a^2} \right] ; \quad (B.16)
\end{aligned}$$

podemos escrever então, colocando $x = \pi z/L$ e $a = -2\beta/L$

$$\begin{aligned}
& \int_{-L/2}^{+L/2} \cos^2 \left(\frac{\pi z}{L} \right) e^{-2\beta z/L} z dz = \left(\frac{L}{\pi} \right)^2 \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos^2 x e^{ax} x dx \\
& = \left(\frac{L}{\pi} \right)^2 \frac{e^{ax}}{a^2+4} \left[\frac{2}{a} \left(x - \frac{a}{a^2+4} \right) - \frac{2}{a^2+4} - \frac{2}{a^2} \right]_{-\pi/2}^{+\pi/2} \\
& = \left(\frac{L}{\pi} \right)^2 \frac{1}{a^2+4} \left[\frac{\pi}{a} \left(e^{a\pi/2} + e^{-a\pi/2} \right) - \left(e^{a\pi/2} - e^{-a\pi/2} \right) \left(\frac{4}{a^2+4} + \frac{2}{a^2} \right) \right] \\
& = \left(\frac{L}{\pi} \right)^2 \frac{1}{a^2+4} \left[\frac{\pi}{a} \left(e^{a\pi/2} + e^{-a\pi/2} \right) - \left(e^{a\pi/2} - e^{-a\pi/2} \right) \left(\frac{4a^2+2}{a^2(a^2+4)} \right) \right] \\
& = \left(\frac{L}{\pi} \right)^2 \frac{\pi^2}{4(\beta^2+\pi^2)} \left[-\frac{\pi^2}{\beta} \cosh \beta + 2 \sinh \beta \left(\frac{\pi^2}{\beta^2+\pi^2} + \frac{\pi^2}{2\beta^2} \right) \right] . \quad (B.17)
\end{aligned}$$

A contribuição do campo elétrico é

$$\begin{aligned}
& \langle \phi_0(z) | e | Fz | \phi_0(z) \rangle = \\
& = |e| F N^2(\beta) L^2 \frac{1}{4(\beta^2+\pi^2)^2} \left[-\frac{\pi^2}{\beta} \cosh \beta + 2 \sinh \beta \left(\frac{\pi^2}{\beta^2+\pi^2} + \frac{\pi^2}{2\beta^2} \right) \right] \\
& = |e| F \frac{\beta L}{2} \left[-\frac{1}{\beta} \frac{\cosh \beta}{\sinh \beta} + 2 \left(\frac{1}{\beta^2+\pi^2} + \frac{1}{\beta^2} \right) \right] \\
& = |e| F L \left[-\frac{1}{2} \frac{\cosh \beta}{\sinh \beta} + \frac{\beta}{\beta^2+\pi^2} + \frac{1}{2\beta} \right] . \quad (B.18)
\end{aligned}$$

A primeira derivada da função de onda tentativa da equação (B.5) é

$$\frac{\partial \phi(z)}{\partial z} = -N(\beta) \frac{\pi}{L} \sin \left(\frac{\pi z}{L} \right) e^{-\beta(z/L+1/2)} - N(\beta) \frac{\beta}{L} \cos \left(\frac{\pi z}{L} \right) e^{-\beta(z/L+1/2)} \quad (B.19)$$

e a segunda derivada é

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \phi(z)}{\partial z^2} & = -N(\beta) \frac{\pi^2}{L^2} \cos \left(\frac{\pi z}{L} \right) e^{-\beta(z/L+1/2)} + N(\beta) \frac{\beta^2}{L^2} \cos \left(\frac{\pi z}{L} \right) e^{-\beta(z/L+1/2)} \\
& + N(\beta) \frac{\pi \beta}{L^2} \sin \left(\frac{\pi z}{L} \right) e^{-\beta(z/L+1/2)} + N(\beta) \frac{\pi \beta}{L^2} \sin \left(\frac{\pi z}{L} \right) e^{-\beta(z/L+1/2)}
\end{aligned}$$

$$= \frac{N(\beta)}{L^2}(\beta^2 - \pi^2) \cos\left(\frac{\pi z}{L}\right) e^{-\beta(z/L+1/2)} + \frac{2N(\beta)}{L^2} \pi \beta \sin\left(\frac{\pi z}{L}\right) e^{-\beta(z/L+1/2)}. \quad (\text{B.20})$$

O primeiro termo do hamiltoniano da equação (B.2) é

$$\begin{aligned} & \langle \phi_0(z) | \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} | \phi_0(z) \rangle = \\ &= \frac{N^2(\beta)}{L^2}(\beta^2 - \pi^2) \int_{-L/2}^{+L/2} \cos^2\left(\frac{\pi z}{L}\right) e^{-2\beta(z/L+1/2)} dz \\ &+ \frac{N^2(\beta)}{L^2} \pi \beta \int_{-L/2}^{+L/2} \cos\left(\frac{\pi z}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi z}{L}\right) e^{-2\beta(z/L+1/2)} dz \\ &= \frac{(\beta^2 - \pi^2)}{L^2} + \frac{2N^2(\beta)}{L^2} e^{-\beta} \pi \beta \int_{-L/2}^{+L/2} \cos\left(\frac{\pi z}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi z}{L}\right) e^{-2\beta z/L} dz. \end{aligned} \quad (\text{B.21})$$

A última integral da equação (B.21) pode ser escrita como

$$\int_{-L/2}^{+L/2} \cos\left(\frac{\pi z}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi z}{L}\right) e^{-2\beta z/L} dz = \frac{L}{\pi} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos x \sin x e^{ax} dx \quad (\text{B.22})$$

onde $x = \pi z/L$ e $a = -2\beta/\pi$

$$\begin{aligned} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos x \sin x e^{ax} dx &= \frac{1}{2} \frac{e^{ax}}{a^2 + 4} \left(a \sin x \cos x - 4 \cos^2 x + 2 \right) \Big|_{-\pi/2}^{+\pi/2} \\ &= \frac{1}{a^2 + 4} (e^{a\pi/2} - e^{-a\pi/2}) = -\frac{\pi^2}{2(\beta^2 + \pi^2)} \sinh \beta \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

isto é,

$$\begin{aligned} & \langle \phi_0(z) | \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} | \phi_0(z) \rangle = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{(\beta^2 - \pi^2)}{L^2} - \frac{2N^2(\beta)}{L^2} \frac{L}{\pi} e^{-\beta} \pi \beta \frac{\pi^2}{2(\beta^2 + \pi^2)} \sinh \beta \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{(\beta^2 - \pi^2)}{L^2} - 2 \frac{\beta^2}{L^2} \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

Introduzimos a esta altura o nível $n=1$ com campo elétrico nulo ($F=0$),

$$E_1^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\pi^2}{L^2} \quad (\text{B.25})$$

e finalmente

$$\langle \phi_0(z) | \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} | \phi_0(z) \rangle = E_1^{(0)} \left(\frac{(\beta^2 - \pi^2)}{\pi^2} - \frac{2\beta^2}{\pi^2} \right) = -E_1^{(0)} \left(1 + \frac{\beta^2}{\pi^2} \right). \quad (\text{B.26})$$

A contribuição total da hamiltoniana da equação (B.2) será

$$\langle \phi_0(z) | H_0 | \phi_0(z) \rangle = \langle \phi_0(z) | -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + |e|F(z) | \phi_0(z) \rangle =$$

$$\begin{aligned}
&= E_1^{(0)} \left(1 + \frac{\beta^2}{\pi^2} \right) + |e|FL \left(\frac{1}{2\beta} + \frac{\beta}{\beta^2 + \pi^2} - \frac{1}{2} \coth \beta \right) \\
&= E_1^{(0)} \left[1 + \frac{\beta^2}{\pi^2} + \Phi \left(\frac{1}{2\beta} + \frac{\beta}{\beta^2 + \pi^2} - \frac{1}{2} \coth \beta \right) \right] = E(\beta)
\end{aligned} \tag{B.27}$$

onde

$$\Phi \equiv \frac{|e|FL}{E_1^{(0)}}. \tag{B.28}$$

Note que isto é análogo à equação (7) da referência ⁶⁹ trocando β por $\beta/2$, esta diferença se deve ao fato de termos usado uma função tentativa (eq.(B.5, página 67) diferente.

B.2 Nível de impureza

Usamos uma função tentativa para a impureza hidrogênica tipo 1s,

$$\psi(\mathbf{r}) = N\phi_0(z) \exp(-r_{\perp}/\lambda) \tag{B.29}$$

onde

$$r_{\perp} = \sqrt{x^2 + y^2} \tag{B.30}$$

Calculamos agora os termos da hamiltoniana da equação (B.4), na página 67,

$$\begin{aligned}
&\langle \psi | -\nabla_{\perp}^2 | \psi \rangle = \langle \psi | p_x^2 + p_y^2 | \psi \rangle \\
&= \langle N\phi_0 p_x^* e^{-r_{\perp}/\lambda} | N\phi_0 p_x e^{-r_{\perp}/\lambda} \rangle + \langle N\phi_0 p_y^* e^{-r_{\perp}/\lambda} | N\phi_0 p_y e^{-r_{\perp}/\lambda} \rangle \\
&= \langle -N\phi_0 \frac{x}{\lambda r_{\perp}} e^{-r_{\perp}/\lambda} | -N\phi_0 \frac{x}{\lambda r_{\perp}} e^{-r_{\perp}/\lambda} \rangle + \langle -N\phi_0 \frac{y}{\lambda r_{\perp}} e^{-r_{\perp}/\lambda} | -N\phi_0 \frac{y}{\lambda r_{\perp}} e^{-r_{\perp}/\lambda} \rangle \\
&= \frac{N^2}{\lambda^2} \langle \phi_0 | \phi_0 \frac{x^2}{r_{\perp}^2} e^{-2r_{\perp}/\lambda} \rangle + \frac{N^2}{\lambda^2} \langle \phi_0 | \phi_0 \frac{y^2}{r_{\perp}^2} e^{-2r_{\perp}/\lambda} \rangle \\
&= \frac{N^2}{\lambda^2} \langle \phi_0 | \phi_0 e^{-2r_{\perp}/\lambda} \rangle = \frac{1}{\lambda^2}
\end{aligned} \tag{B.31}$$

onde usamos

$$N^{-2} = \langle \psi | \psi \rangle = \langle \phi_0 | \phi_0 e^{-2r_{\perp}/\lambda} \rangle = \lambda^2 \tag{B.32}$$

O segundo termo do hamiltoniano da equação (B.4) no fornece

$$\begin{aligned}
&\langle \psi | \frac{1}{[r_{\perp}^2 + (z - z_i)^2]^{1/2}} | \psi \rangle = \\
&= N^2 \int_{-L/2}^{+L/2} \phi_0^2(z) \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-2r_{\perp}/\lambda}}{[r_{\perp}^2 + (z - z_i)^2]^{1/2}} dx dy dz \\
&= N^2 \int_{-L/2}^{+L/2} \phi_0^2(z) 2\pi \int_0^{+\infty} \frac{e^{-2r_{\perp}/\lambda}}{[r_{\perp}^2 + (z - z_i)^2]^{1/2}} r_{\perp} dr_{\perp} dz \\
&= N^2 2\pi \int_{-L/2}^{+L/2} \phi_0^2(z) \mathcal{F}(z - z_i) dz
\end{aligned} \tag{B.33}$$

onde definimos

$$\mathcal{F}(z - z_i) = \int_0^{+\infty} \frac{e^{-2r_{\perp}/\lambda}}{[r_{\perp}^2 + (z - z_i)^2]^{1/2}} r_{\perp} dr_{\perp} ; \quad (\text{B.34})$$

da tabela de integrais⁹⁸ obtemos

$$\int_0^{+\infty} \frac{x e^{-\mu x}}{[x^2 + \beta^2]^{1/2}} dx = \frac{\beta\pi}{2} [\mathcal{H}_1(\beta\mu) - N_1(\beta\mu)] - \beta . \quad (\text{B.35})$$

A função acima é válida para $\beta > 0$. A função \mathcal{F} na equação (B.34) pode ser escrita como

$$\mathcal{F}(z) = \frac{\pi z}{2} \left[\mathcal{H}_1\left(\frac{2z}{\lambda}\right) - N_1\left(\frac{2z}{\lambda}\right) \right] - z \quad (\text{B.36})$$

portanto

$$\begin{aligned} & \langle \psi | \frac{1}{[r_{\perp}^2 + (z - z_i)^2]^{1/2}} | \psi \rangle = \\ & = 2\pi N^2 \int_{-L/2}^{+L/2} \phi_0^2(z) \left\{ \frac{\pi}{2} \left[\mathcal{H}_1\left(\frac{2|z - z_i|}{\lambda}\right) - N_1\left(\frac{2|z - z_i|}{\lambda}\right) \right] - 1 \right\} |z - z_i| dz \end{aligned} \quad (\text{B.37})$$

A energia de ligação é

$$\begin{aligned} E_i(\lambda) &= E_0(\beta) + \frac{\hbar^2}{2m^* \lambda^2} \\ &- \frac{4e^2}{\epsilon_0 \lambda^2} \int_{-L/2}^{+L/2} |\phi_0(z)|^2 \left\{ \frac{\pi}{2} \left[\mathcal{H}_1\left(\frac{2|z - z_i|}{\lambda}\right) - N_1\left(\frac{2|z - z_i|}{\lambda}\right) \right] - 1 \right\} |z - z_i| dz \end{aligned} \quad (\text{B.38})$$

Em unidades reduzidas teremos

$$\begin{aligned} E_i(\lambda) &= E_0(\beta) + \frac{1}{\lambda^2} \\ &- \frac{8}{\lambda^2} \int_{-L/2}^{+L/2} |\phi_0(z)|^2 \left\{ \frac{\pi}{2} \left[\mathcal{H}_1\left(\frac{2|z - z_i|}{\lambda}\right) - N_1\left(\frac{2|z - z_i|}{\lambda}\right) \right] - 1 \right\} |z - z_i| dz \end{aligned} \quad (\text{B.39})$$

onde $E_0(\beta)$ é dado pela equação (B.27), na página 71.

B.3 Probabilidade de transição

Vamos apresentar nesta seção o cálculo da probabilidade de transição entre um estado de impureza, descrito pela equação (B.29), página 71, e a banda de valência. O estado $n=1$ da banda de valência pode ser escrito da forma seguinte

$$\psi_f(\mathbf{r}) = \left(\frac{2}{L\bar{S}} \right)^2 \cos\left(\frac{\pi z}{L}\right) e^{i\mathbf{k}_{\perp} \cdot \mathbf{r}_{\perp}} ; \quad (\text{B.40})$$

a probabilidade de transição por unidade de tempo pode então ser dada por

$$\tau_L^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} |c|^2 |\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}| \sum_{\mathbf{k}_{\perp}} |S_{fi}|^2 \delta \left(\hbar\omega - \mathcal{E}_g + E_d(L) + \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_v} \right) \quad (\text{B.41})$$

que pode ser reduzido a

$$\tau_L^{-1}(z_i) = \tau_0^{-1} \left(\frac{a_0^2}{a_0} \right)^2 \left(\frac{m_v}{m_0} \right) \frac{S}{a_0^*} |S_{fi}|^2 \Big|_{k_\perp} \frac{Y(\Delta)}{a_0^*} \quad (\text{B.42})$$

onde definimos a constante

$$\tau_0^{-1} = \frac{2m_0}{\hbar^3} a_0^2 |c|^2 |\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}| \quad (\text{B.43})$$

e

$$\mathcal{E}_g = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_v L} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_c L} . \quad (\text{B.44})$$

Resta calcular

$$|S_{fi}|^2 = \frac{2}{L S} N^2 \left| \int \phi_0(z) \exp \left(\frac{-r_\perp}{\lambda} \right) \cos \left(\frac{\pi z}{L} \right) e^{i \mathbf{k}_\perp \cdot \mathbf{r}_\perp} d\mathbf{r} \right|^2 ; \quad (\text{B.45})$$

reescrevemos a equação (B.42)

$$\tau_L^{-1}(z_i) = \tau_0^{-1} \left(\frac{a_0^2}{a_0} \right)^2 \left(\frac{m_v}{m_0} \right) \frac{a_0^*}{L} \frac{N^2 |J|^2}{a_0^{*2}} \Big|_{k_\perp} \frac{Y(\Delta)}{a_0^*} \quad (\text{B.46})$$

onde definimos a função J

$$\begin{aligned} J &= \int \phi_0(z) \exp(-r_\perp/\lambda) \cos \left(\frac{\pi z}{L} \right) e^{i \mathbf{k}_\perp \cdot \mathbf{r}_\perp} d\mathbf{r} = \\ &= \int N_0(\beta) \cos^2 \left(\frac{\pi z}{L} \right) \exp \left(-\frac{\beta z}{L} \right) dz \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \exp(-r_\perp/\lambda) \exp(i k_\perp r_\perp \cos \varphi) r_\perp dr_\perp d\varphi . \end{aligned} \quad (\text{B.47})$$

Definindo a integral

$$I_\rho = \int_0^{2\pi} \exp(i k_\perp r_\perp \cos \varphi) = 2\pi J_0(k_\perp r_\perp) \quad (\text{B.48})$$

teremos então

$$J = 2\pi \int_{-L/2}^{+L/2} N_0(\beta) \cos^2 \left(\frac{\pi z}{L} \right) \exp \left(-\frac{\beta z}{L} \right) dz \int_0^\infty \exp(-r_\perp/\lambda) J_0(k_\perp r_\perp) r_\perp dr_\perp ; \quad (\text{B.49})$$

a parte a ser integrada em z é

$$I_z = \int_{-L/2}^{+L/2} N_0(\beta) \cos^2 \left(\frac{\pi z}{L} \right) \exp \left(-\frac{\beta z}{L} \right) dz ; \quad (\text{B.50})$$

utilizando a equação (B.8), página 68, obtemos

$$I_z = \frac{N_0(\beta)}{N_0^2(\beta/2)} ; \quad (\text{B.51})$$

a parte em r_\perp é

$$I_{r_\perp} = \int_0^\infty e^{r_\perp/\lambda} J_0(k_\perp r_\perp) r_\perp dr_\perp \quad (\text{B.52})$$

e colocando $y = k_{\perp} r_{\perp}$ ($r_{\perp} = \frac{y}{k_{\perp}}$)

$$I_{r_{\perp}} = \frac{1}{k_{\perp}^2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{y}{k_{\perp} \lambda}} J_0(y) y dy \quad (\text{B.53})$$

pela tabela (6.611)⁹⁹ de integrais temos

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x} J_0(\beta x) dx = \frac{1}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}} \quad (\text{B.54})$$

que leva a

$$-\int_0^{\infty} e^{-\alpha x} J_0(\beta x) x dx = -\frac{\alpha}{(\alpha^2 + \beta^2)^{3/2}} \quad (\text{B.55})$$

e assim

$$I_{r_{\perp}} = \frac{1/\lambda}{[(1/\lambda)^2 + k_{\perp}^2]^{3/2}} = \frac{1}{\alpha^3 \lambda} \quad (\text{B.56})$$

onde usamos

$$\alpha \equiv \frac{1}{\lambda} \left(1 + k_{\perp}^2 \lambda^2 \right)^{1/2} = \left(k_{\perp}^2 + \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (\text{B.57})$$

e finalmente obtemos

$$J = \frac{2\pi}{\alpha^3 \lambda} \frac{N_0(\beta)}{N_0^2(\beta/2)} \quad (\text{B.58})$$

A probabilidade de transição total é calculada pela integral da probabilidade de transição em função de z_i no poço,

$$\tau_L^{-1} = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{+L/2} \tau_L^{-1}(z_i) dz_i \quad (\text{B.59})$$

Apêndice C

Cálculo de energias de ligação em fios de poços quânticos

C.1 Níveis de impureza

Temos o hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m^*} - \frac{e^2}{\epsilon[(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2 + z^2]^{1/2}} + V(x, y) \quad (\text{C.1})$$

onde o potencial é definido por

$$V(x, y) = \begin{cases} 0 & \text{se } |x| < L_x/2 \text{ e } |y| < L_y/2 \\ \infty & \text{fora} \end{cases} \quad (\text{C.2})$$

Em unidades reduzidas ($m^* = 1/2$, $e^2/\epsilon = 2$ e $\hbar = 1$) temos

$$\mathcal{H} = -\nabla^2 - \frac{2}{\sqrt{z^2 + \Delta^2}} + V(x, y) \quad (\text{C.3})$$

onde

$$\Delta^2 = (x - x_i)^2 + (y - y_i)^2 \quad (\text{C.4})$$

Definimos o rydberg efetivo como $R_0^* = e^2/2\epsilon a_0^*$ e o raio de Bohr efetivo como $a_0^* = \epsilon \hbar^2/m^* e^2$. Sem o potencial de impureza temos os autoestados

$$\psi_{nmk_z}(\mathbf{r}) = \phi_{nm}(x, y) \frac{1}{\sqrt{L_z}} e^{ik_z z} \quad \text{se } |x| < L_x \text{ e } |y| < L_y \quad (\text{C.5})$$

onde

$$\phi_{nm}(x, y) = \frac{2}{\sqrt{L_x L_y}} \cos \frac{\pi n x}{L_x} \cos \frac{\pi m y}{L_y}, \quad n, m = 1, 2, \dots \quad (\text{C.6})$$

com autovalores

$$E_{nmk_z} = \pi^2 \left(\frac{n^2}{L_x^2} + \frac{m^2}{L_y^2} \right) + k_z^2 \quad (\text{C.7})$$

A função tentativa com o potencial de impureza é

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) = \phi_{11}(x, y) e^{-\sqrt{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2 + z^2}/\lambda} \quad (\text{C.8})$$

com λ sendo o parâmetro variacional.

O estado fundamental para o fio quântico sem impureza é

$$\begin{cases} E_{11k_z=0} = \frac{\pi^2}{L_x^2} + \frac{\pi^2}{L_y^2} \\ \phi_{11}(x, y) = \frac{2}{\sqrt{L_x L_y}} \cos \frac{\pi x}{L_x} \cos \frac{\pi y}{L_y} \end{cases} \quad (C.9)$$

A energia de ligação é dada por

$$E_i = \frac{\pi^2}{L_x^2} + \frac{\pi^2}{L_y^2} - \langle \mathcal{H} \rangle_{\min \lambda} \quad (C.10)$$

onde

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \frac{\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (C.11)$$

Calculamos então

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \Phi \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_{-L_x/2}^{+L_x/2} \int_{-L_y/2}^{+L_y/2} \phi_{11}^2(x, y) e^{-2\sqrt{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2 + z^2}/\lambda} dx dy \\ &= \int_{-L_x/2}^{+L_x/2} \int_{-L_y/2}^{+L_y/2} \cos^2 \frac{\pi x}{L_x} \cos^2 \frac{\pi y}{L_y} \left(\frac{4}{L_x L_y} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\sqrt{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2 + z^2}/\lambda} dx dy dz. \end{aligned} \quad (C.12)$$

Temos que resolver portanto

$$I_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\Delta\sqrt{1+z^2/\Delta^2}/\lambda} dz = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta e^{\Delta\sqrt{1+\xi^2}/\lambda} d\xi \quad (C.13)$$

onde fizemos a substituição $\xi = z/\Delta$.

Temos que a função de Bessel modificada de primeira ordem tem a representação integral⁹⁹

$$K_1(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\alpha(1+\xi^2)^{1/2}} d\xi \quad (C.14)$$

e a equação (C.12) fica

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = \frac{4}{L_x L_y} \int_{-L_x/2}^{+L_x/2} \int_{-L_y/2}^{+L_y/2} \cos^2 \frac{\pi x}{L_x} \cos^2 \frac{\pi y}{L_y} \Delta K_1(2\Delta/\lambda) dx dy. \quad (C.15)$$

Para o potencial de impureza obtemos da mesma forma

$$\begin{aligned} \langle V_{imp} \rangle &= \langle \Phi | \frac{-2}{\sqrt{\Delta^2 + z^2}} | \Phi \rangle = \\ &= -2 \int_{-L_x/2}^{+L_x/2} \int_{-L_y/2}^{+L_y/2} \cos^2 \frac{\pi x}{L_x} \cos^2 \frac{\pi y}{L_y} \left(\frac{4}{L_x L_y} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-2\sqrt{\Delta^2 + z^2}/\lambda}}{\sqrt{\Delta^2 + z^2}} dx dy dz. \end{aligned} \quad (C.16)$$

Usando a mesma substituição como em (C.13) obtemos

$$\langle \Phi | \frac{-2}{\sqrt{\Delta^2 + z^2}} | \Phi \rangle =$$

$$= - \frac{8}{L_x L_y} \int_{-L_x/2}^{+L_x/2} \int_{-L_y/2}^{+L_y/2} \cos^2 \frac{\pi x}{L_x} \cos^2 \frac{\pi y}{L_y} K_0(2\Delta/\lambda) dx dy \quad (C.17)$$

onde temos a representação integral da função de Bessel modificada de segunda espécie de ordem zero

$$K_0(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{\alpha(1+\xi^2)^{1/2}}}{(1+\xi^2)^{1/2}} d\xi \quad (C.18)$$

Definimos as integrais

$$A = \int_{-L_x/2}^{+L_x/2} \int_{-L_y/2}^{+L_y/2} \cos^2 \frac{\pi x}{L_x} \cos^2 \frac{\pi y}{L_y} K_0(2\Delta/\lambda) dx dy \quad (C.19)$$

$$C = \int_{-L_x/2}^{+L_x/2} \int_{-L_y/2}^{+L_y/2} \cos^2 \frac{\pi x}{L_x} \cos^2 \frac{\pi y}{L_y} \Delta K_1(2\Delta/\lambda) dx dy \quad (C.20)$$

e portanto a contribuição do potencial de impureza a $\langle \mathcal{H} \rangle$ é

$$\langle V_{imp} \rangle = -\frac{A}{C} \quad (C.21)$$

A contribuição da energia cinética é

$$\begin{aligned} \langle \Phi | -\nabla^2 | \Phi \rangle &= \langle \Phi | p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 | \Phi \rangle \\ &= \langle p_x^* \Phi | p_x \Phi \rangle + \langle p_y^* \Phi | p_y \Phi \rangle + \langle p_z^* \Phi | p_z \Phi \rangle \\ &= \langle p_x^* (e^{-r/\lambda} \phi_{11}) | p_x (e^{-r/\lambda} \phi_{11}) \rangle + \langle p_y^* (e^{-r/\lambda} \phi_{11}) | p_y (e^{-r/\lambda} \phi_{11}) \rangle \\ &\quad + \langle p_z^* (e^{-r/\lambda} \phi_{11}) | p_z (e^{-r/\lambda} \phi_{11}) \rangle \\ &= \sum_{i=x,y,z} \left[\langle (p_i^* e^{-r/\lambda}) \phi_{11} | (p_i e^{-r/\lambda}) \phi_{11} \rangle + \langle (p_i^* e^{-r/\lambda}) \phi_{11} | e^{-r/\lambda} (p_i \phi_{11}) \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle e^{-r/\lambda} (p_i^* \phi_{11}) | (p_i e^{-r/\lambda}) \phi_{11} \rangle + \langle e^{-r/\lambda} (p_i^* \phi_{11}) | e^{-r/\lambda} (p_i \phi_{11}) \rangle \right] \end{aligned} \quad (C.22)$$

o segundo e o terceiro termo se cancelam pois

$$\begin{aligned} \langle (p_i^* e^{-r/\lambda}) \phi_{11} | e^{-r/\lambda} (p_i \phi_{11}) \rangle &= - \langle [e^{-r/\lambda} (p_i \phi_{11})]^* | [(p_i^* e^{-r/\lambda}) \phi_{11}]^* \rangle \\ &= - \langle e^{-r/\lambda} (p_i^* \phi_{11}) | (p_i e^{-r/\lambda} \phi_{11}) \rangle \end{aligned} \quad (C.23)$$

então

$$\langle \Phi | -\nabla^2 | \Phi \rangle = \langle (\sum_i p_i^* e^{-r/\lambda}) \phi_{11} | (\sum_i p_i e^{-r/\lambda}) \phi_{11} \rangle + \sum_i \langle e^{-2r/\lambda} | (p_i \phi_{11})^2 \rangle \quad (C.24)$$

temos

$$\sum_i p_i^* e^{-r/\lambda} = -\frac{1}{\lambda} i(\nabla r) = -\frac{i}{\lambda} \quad (C.25)$$

e

$$p_i \phi_{11} = \begin{cases} \frac{\pi}{L_i} i \phi_{11} & i = x, y \\ 0 & i = z \end{cases} \quad (C.26)$$

então

$$\langle \Phi | -\nabla^2 | \Phi \rangle = \frac{1}{\lambda^2} \langle e^{-2r/\lambda} | \phi_{11}^2 \rangle + \left(\frac{\pi^2}{L_x^2} + \frac{\pi^2}{L_y^2} \right) \langle e^{-2r/\lambda} | \phi_{11} \rangle$$

e

$$\frac{\langle \Phi | -\nabla^2 | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{\pi^2}{L_x^2} + \frac{\pi^2}{L_y^2} + \frac{1}{\lambda^2} \quad (\text{C.27})$$

portanto

$$\frac{\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{\pi^2}{L_x^2} + \frac{\pi^2}{L_y^2} + \frac{1}{\lambda^2} - \frac{2A(L_x, L_y, \lambda)}{C(L_x, L_y, \lambda)} \quad (\text{C.28})$$

A energia de ligação é portanto

$$E_i = \frac{\pi^2}{L_x^2} + \frac{\pi^2}{L_y^2} - \langle \mathcal{H} \rangle_{\min \lambda} \quad (\text{C.29})$$

C.2 Função dielétrica com dependência espacial

Ao introduzir uma constante dielétrica com dependência em r expressa da forma

$$\frac{1}{\epsilon(r)} = \frac{1}{\epsilon_0} + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0} \right) e^{-r/a} \quad (\text{C.30})$$

o hamiltoniano descrito em (C.3), página 75, pode ser expresso como

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}^c \quad (\text{C.31})$$

onde \mathcal{H}^0 equivale ao hamiltoniano (C.2) com função dielétrica constante e

$$\mathcal{H}^c = -2(\epsilon_0 - 1) \frac{e^{\sqrt{\Delta^2 + z^2}/a}}{[\Delta^2 + z^2]^{1/2}} \quad (\text{C.32})$$

cujo elemento de matriz dá

$$\frac{\langle \Phi | \mathcal{H}^c | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = -2(\epsilon_0 - 1) \langle V_{imp}(\lambda') \rangle \quad (\text{C.33})$$

com

$$\lambda' = \frac{2a}{1 + \frac{2a}{\lambda}} \quad (\text{C.34})$$

O parâmetro a é tomado como sendo igual a 1.1 a.u..

C.3 Densidade de estados

Seja $L(E)$ uma porção da linha definida por $L(L_x, L_y, x_i, y_i) = E$ dentro de uma secção reta retangular e seja $\delta r_i(\mathbf{r}_i)$ a distância perpendicular entre as linhas $L(E)$ e $L(E + dE)$.

Definindo a densidade de estados de impureza por unidade de energia de ligação como

$$g_{L_x L_y}(E) dE = \frac{1}{L_x L_y} \int_{L(E)} \delta r_i(\mathbf{r}_i) dl \quad (\text{C.35})$$

Para achar uma expressão explícita para $\delta r_i(\mathbf{r}_i)$ notamos que, uma vez que $L(E)$ é uma linha de energia constante, o gradiente com relação a τ_i de $E(L_x, L_y, x_i, y_i)$ é um vetor normal a esta linha cuja magnitude é igual à da taxa de variação de E_i na direção normal, ou seja,

$$E + dE = E + |\nabla_i E| \delta r_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{C.36})$$

e assim

$$\delta r_i(\mathbf{r}_i) = \frac{dE}{|\nabla_i E|} \quad (\text{C.37})$$

portanto

$$g_{L_x L_y}(E) = \frac{1}{L_x L_y} \int_{L(E)} \frac{dl}{|\nabla_i E|} . \quad (\text{C.38})$$

Baseado em (C.38) podemos ainda definir o centro de gravidade da banda de impureza como

$$\bar{E}(L_x, L_y) = \int_{E_i^{\min}}^{E_i^{\max}} E(L_x, L_y, x_i, y_i) g_{L_x L_y}(E_i) dE_i . \quad (\text{C.39})$$

C.4 Probabilidade de transição

Para calcular a probabilidade de transição entre um estado de impureza e a banda de valência, utilizaremos a definição (B.41), página 72,

$$\tau_{L_x L_y}^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} |c|^2 |\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}| \sum_{k_{\perp}} |S_{fi}|^2 \delta \left(\hbar\omega - \mathcal{E}_g + E_d(L_x, L_y, x_i, y_i) - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_v} \right) \quad (\text{C.40})$$

onde definimos

$$\mathcal{E}_g = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_c L_x} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_c L_y} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_v L_x} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_v L_y} . \quad (\text{C.41})$$

A equação (C.40) pode ser reduzida a

$$\tau_{L_x L_y}^{-1}(x_i, y_i) = \tau_0^{-1} \frac{1}{2} \left(\frac{a_0^*}{a_0} \right)^2 \left(\frac{m_v}{m_0} \right) \frac{L_z |S_{fi}|^2}{a_0^*} \bigg|_{k_{z0}} \frac{Y(\Delta E)}{k_{z0} a_0^*} \quad (\text{C.42})$$

onde

$$\Delta E = \hbar\omega - \mathcal{E}_g + E_d(L_x, L_y, x_i, y_i) \quad (\text{C.43})$$

$$k_{z0} = \left[\frac{2m_v}{\hbar^2} \Delta E \right]^{1/2} \quad (\text{C.44})$$

e onde foi definida a constante (ver também (B.43), página 73),

$$\tau_0^{-1} = \frac{4m_0}{\hbar^3} a_0^2 |c|^2 |\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}|^2 \quad (\text{C.45})$$

onde foi levado em conta o spin.

Os estados em questão são

$$\psi_i(\mathbf{r}) = N \phi(x, y) e^{-|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|/\lambda}, \quad \phi(x, y) = \cos(k_x x) \cos(k_y y) \quad (\text{C.46})$$

e

$$\psi_b(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{4}{L_x L_y L_z}} \cos(k_x x) \cos(k_y y) e^{ik_z z} \quad (\text{C.47})$$

obtemos portanto

$$S_{fi}^2 = N^2 \frac{4}{L_x L_y L_z} \left| \int \phi(x, y) \cos(k_x x) \cos(k_y y) e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|/\lambda} e^{ik_z z} d\mathbf{r} \right|^2 = \frac{4N^2}{L_x L_y L_z} |J|^2 \quad (\text{C.48})$$

A equação (C.42) pode ser re-escrita em função de J

$$\tau_{L_x L_y}^{-1}(x_i, y_i) = \tau_0^{-1} 2 \left(\frac{a_0^*}{a_0} \right)^2 \left(\frac{m_v}{m_0} \right) \frac{N^2 |J|^2}{L_x L_y} \bigg|_{k_{z_0}} \frac{Y(\Delta E)}{k_{z_0}} \quad (\text{C.49})$$

Resta portanto calcular a função J , que é expressa como segue

$$\begin{aligned} J &= \int \phi(x, y) \cos(k_x x) \cos(k_y y) e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|/\lambda} e^{ik_z z} d\mathbf{r} \\ &= \int \int \phi(x, y) \cos(k_x x) \cos(k_y y) dx dy \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\sqrt{\rho^2 + (z-z_i)^2}/\lambda} e^{ik_z z} dz \end{aligned} \quad (\text{C.50})$$

com $k_x = k_{x_i} = \frac{\pi}{L_x}$ e $k_y = k_{y_i} = \frac{\pi}{L_y}$ obtemos

$$\begin{aligned} J &= \int_{-L_x/2}^{+L_x/2} \int_{-L_y/2}^{+L_y/2} \cos\left(\frac{\pi x}{L_x}\right) \cos\left(\frac{\pi y}{L_y}\right) dx dy \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\sqrt{\Delta^2 + z^2}/\lambda} \cos(k_z z) dz \\ &= \int_{-L_x/2}^{+L_x/2} \int_{-L_y/2}^{+L_y/2} \cos\left(\frac{\pi x}{L_x}\right) \cos\left(\frac{\pi y}{L_y}\right) \frac{2\Delta}{\sqrt{1 + \lambda^2 k_z^2}} K_1 \left(\frac{2\Delta}{\lambda} \frac{\sqrt{1 + \lambda^2 k_z^2}}{2} \right) dx dy \\ &= \frac{2}{\sqrt{1 + \lambda^2 k_z^2}} \int_{-L_x/2}^{+L_x/2} \int_{-L_y/2}^{+L_y/2} \cos\left(\frac{\pi x}{L_x}\right) \cos\left(\frac{\pi y}{L_y}\right) \Delta K_1 \left(\frac{2\Delta}{\lambda} \frac{\sqrt{1 + \lambda^2 k_z^2}}{2} \right) dx dy \\ &= \alpha \int_{-L_x/2}^{+L_x/2} \int_{-L_y/2}^{+L_y/2} \cos\left(\frac{\pi x}{L_x}\right) \cos\left(\frac{\pi y}{L_y}\right) \Delta K_1 \left(\frac{2\Delta}{\lambda \alpha} \right) dx dy \end{aligned} \quad (\text{C.51})$$

onde definimos

$$\alpha = \frac{2}{\sqrt{1 + \lambda^2 k_z^2}} \quad (\text{C.52})$$

A probabilidade total de transição é obtida integrando a probabilidade de transição em função da posição da impureza no poço,

$$\tau_{L_x L_y}^{-1} = \frac{1}{L_x L_y} \int_{-L_x/2}^{+L_x/2} \int_{-L_y/2}^{+L_y/2} \tau_{L_x, L_y}^{-1}(x_i, y_i) dx_i dy_i \quad (\text{C.53})$$

Apêndice D

Unidades atômicas efetivas

Um procedimento extremamente útil é o de utilizar unidades atômicas reduzidas ou efetivas em problemas de impurezas. A vantagem imediata é a de deixar as equações que representam as hamiltonianas livres de constantes embaraçosas. Mas existe também uma consideração de cunho numérico, todas as grandezas envolvidas passam a ser da ordem de unidade, evitando assim surpresas desagradáveis de ordem computacional. Finalmente, em muitos casos o uso destas unidades faz com que um mesmo conjunto de resultados teóricos possa ser aplicado em uma variedade de materiais e situações. Exemplos claros estão nos capítulos 3 e 4 onde um conjunto de dados em unidades reduzidas representa uma dada situação para doadores e outra para aceitadores.

O Rydberg efetivo é calculado de modo semelhante ao Rydberg trocando a massa do elétron pela massa efetiva da banda de valência ou de condução m^* e introduzindo a constante dielétrica do material,

$$R_0^* = \frac{m^* e^4}{2\hbar \epsilon_0^2} \quad (\text{D.1})$$

Da mesma forma o raio de Bohr é dado por

$$a_0^* = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{m^* e^2} \quad (\text{D.2})$$

Na tabela D.1 estão listados os valores do Rydberg efetivo e raio de Bohr efetivo para algumas situações encontradas nesta tese.

Tabela D.1: Valores de R_0^* e a_0^* para GaAs (doadores e aceitadores) e Ge e Si (doadores).

| material | estado | m^* | ϵ_0 | R_0^* (meV) | a_0^* (Å) |
|----------|-----------|---------|--------------|---------------|-------------|
| GaAs | doador | 0.0665 | 12.57 | 5.72 | 100.0 |
| GaAs | aceitador | 0.30242 | 12.57 | 26.0 | 22.0 |
| Ge | doador | 0.17 | 15.36 | 9.81 | 47.8 |
| Si | doador | 0.2987 | 11.40 | 31.27 | 20.19 |

Referências

- [1] S. T. Pantelides, *The electronic structure of impurities and other point defects in semiconductors*, Rev. Mod. Phys. **50**, 797 (1978)
- [2] G. Bastard, *Hydrogenic impurity states in a quantum well: A simple model*, Phys. Rev. B **24**, 4714 (1981)
- [3] C. Priester, G. Allan, and M. Lannoo, *Validity of the effective-mass approximation for shallow impurity states in narrow superlattices*, Phys. Rev. B **28**, 7194 (1983)
- [4] R. L. Greene and K. K. Bajaj, *Energy levels of hydrogenic impurity states in GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs quantum well structures*, Solid State Commun. **45**, 825 (1983)
- [5] C. Mailhot, Y. -C. Chang, and T. C. McGill, *Energy spectra of donors in GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs quantum well structures in the effective-mass approximation*, Phys. Rev. B **26**, 4449 (1982)
- [6] C. Mailhot, Y. -C. Chang, and T. C. McGill, *Energy spectra of donors in GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs quantum well structures in the effective-mass approximation*, Phys. Rev. B **26**, 4449 (1982)
- [7] L. E. Oliveira, *Spatially dependent screening calculation of binding energies of hydrogenic impurity states in GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs quantum wells*, Phys. Rev. B **38**, 10641 (1988)
- [8] L. E. Oliveira, *Shallow impurity levels in GaAs-(Ga,Al)As quantum wells*, Superlattices and Microstructures **5**, 23 (1989)
- [9] S. Chaudhuri, *Hydrogenic-impurity ground state in GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs multiple-quantum-well structures*, Phys. Rev. B **28**, 4480 (1983)
- [10] H. Chen and S. Zhou, *Effect of finite-width barrier on binding energy in modulation doped quantum-well structures*, Phys. Rev. B **36**, 9581 (1987)
- [11] J. A. Brum, G. Bastard, and C. Guillemot, *Screened coulombic impurity bound states in semiconductor quantum wells*, Phys. Rev. B **30**, 905 (1984)
- [12] C. Priester, G. Bastard, G. Allan, and M. Lannoo, *Binding energies of hydrogenic impurities in finite-quantum-well structures with effective-mass mismatch: Simple and accurate variational treatments*, Phys. Rev. B **30**, 6029 (1984)

- [13] R. L. Greene and K. K. Bajaj, *Shallow impurity centers in semiconductor quantum well structures*, Solid State Commun. **53**, 1103 (1985)
- [14] R. L. Greene and K. K. Bajaj, *Effect of magnetic field on the energy levels of hydrogenic impurity center in GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs quantum-well structures*, Phys. Rev. B **31**, 913 (1985)
- [15] J. A. Brum, C. Priester, and G. Allan, *Electric field dependence of the binding energy of shallow donors in GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs quantum wells*, Phys. Rev. B **32**, 2378 (1985)
- [16] W. T. Masselink, Y. -C. Chang, and H. Morkoç, *Acceptor spectra of Al_xGa_{1-x}As-GaAs quantum wells in external fields: Electric, magnetic and uniaxial stress*, Phys. Rev. B **32**, 5190 (1985)
- [17] L. E. Oliveira and L. M. Falicov, *Energy spectra of donors and acceptors in quantum-well structures: Effect of spatially dependent screening*, Phys. Rev. B **34**, 8676 (1986)
- [18] G. Bastard, *Coulombic bound states in semiconductor quantum wells*, J. Lumin. **30**, 488 (1985) [artigo de revisão]
- [19] B. V. Shanabrook, *Intracenter transitions in hydrogenic donors confined in GaAs-AlGaAs multiple quantum wells*, Physica **146B**, 121 (1987) [artigo de revisão]
- [20] C. Delalande, *Optical properties of modulation -doped quantum wells*, Physica Scripta **T19**, 129 (1987)
- [21] G. A. Luna-Acosta, *Hydrogenic impurities in superlattices with parabolic quantum well potentials*, Solid State Commun. **55**, 5 (1985)
- [22] R. P. Leavitt, *Binding energies of hydrogenic impurities in parabolic quantum wells*, Phys. Rev. B **36**, 7650 (1987)
- [23] Y. -C. Chang, *Shallow impurities in semiconductor quantum wells*, Physica **146B**, 137 (1987)
- [24] Y.-C. Chang, *Shallow impurities in semiconductor quantum wells*, J.de Physique C5 **11**, 373 (1987)
- [25] L. E. Oliveira and R. Pérez-Alvarez, *On the optical absorption properties of a homogeneously doped GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs quantum well*, Solid State Commun. **70**, 523 (1989)
- [26] L. E. Oliveira and R. Pérez-Alvarez, *Optical-absorption spectra associated with impurities in a GaAs-(Ga,Al)As quantum well*, Phys. Rev. B **40**, 10460 (1989)
- [27] L. E. Oliveira and J. López-Gondar, *Photoluminescence spectra of shallow acceptors in GaAs-(Ga,Al)As quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **55**, 2751 (1989)
- [28] L. E. Oliveira and J. López-Gondar, *Acceptor-related photoluminescence study in GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs quantum-wells*, , (1990)

- [29] G. W. Bryant, *Hydrogenic impurity states in quantum-well wires*, Phys. Rev. B **29**, 6632 (1984)
- [30] J. Lee and H. N. Spector, *Hydrogenic impurity states in a quantum well wire*, J. Vac. Sci. Technol. B **2**, 16 (1984)
- [31] J. A. Brum, *Position-dependence of the impurity binding energy in quantum well wires*, Solid State Commun. **54**, 179 (1985)
- [32] J. B. Brown and H. N. Spector, *Hydrogen impurities in quantum well wires*, J. Appl. Phys. **59**, 1179 (1986)
- [33] F. A. P. Osório, M. H. Degani, and O. Hipólito, *Bound impurity in GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs quantum-well wires*, Phys. Rev. B **37**, 1402 (1988)
- [34] P. M. Petroff, A. C. Gossard, R. A. Logan, and W. Wiegmann, *Toward quantum well wires: Fabrication and optical properties*, Appl. Phys. Lett. **41**, 635 (1982)
- [35] M. Tanaka and H. Sakaki, *Formation of planar superlattice states in new grid-inserted quantum well structures*, Appl. Phys. Lett. **54**, 1326 (1989)
- [36] E. Kapon, J. P. Harbison, C. P. Yun, and N. G. Stoffel, *Patterned quantum well semiconductor injection laser grown by molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **52**, 607 (1988)
- [37] K. Kojima, K. Mitsunaga, and K. Kyuma, *Fabrication and characterization of quantum well wires grown on corrugated GaAs substrates by molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **56**, 154 (1990)
- [38] R. C. Miller, A. C. Gossard, W. T. Tsang, and O. Munteanu, *Extrinsic photoluminescence from GaAs quantum wells*, Phys. Rev. B **25**, 3871 (1982)
- [39] R. C. Miller, A. C. Gossard, W. T. Tsang, and O. Munteanu, *Bound exciton in p-doped GaAs quantum wells*, Solid State Commun. **43**, 519 (1982)
- [40] M. H. Meynadier, J. A. Brum, C. Delalande, M. Voos, F. Alexandre, and J. L. Liévin, *Optical studies of impurity trapping at the GaAlAs/GaAs interface quantum well structures*, J. Appl. Phys. **58**, 4304 (1985)
- [41] B. V. Shanabrook and J. Comas, *Photoluminescence from "spike doped" hydrogenic donors in Al_{0.3}Ga_{0.7}As-GaAs quantum wells*, Surf. Sci. **142**, 504 (1984)
- [42] B. V. Shanabrook, J. Comas, T. A. Perry, and R. Merlin, *Raman scattering from electrons bound to shallow donors in GaAs-Al_xGa_{1-x}As quantum-well structures*, Phys. Rev. B **29**, 7096 (1984)
- [43] Y. Chen, A. Hameury, J. Massies, and C. Neri, *Thermal quenching of extrinsic photoluminescence of GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs single quantum well*, Nuovo Cimento D **10**, 1243 (1988)

- [44] G. Weber and L. E. Oliveira, *Valley-orbit corrections and stress effects on D^- states in Ge:P and Ge:Sb*, 19th International Conference on the Physics of Semiconductors, edited by W. Zawadzki, Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Vol.2 p.1301 (1988)
- [45] G. Weber and L. E. Oliveira, *On the binding energy of D^- states in doped germanium: Effects of valley-orbit corrections and compressive uniaxial stress*, Phys. Stat. Sol. (b) **151**, 605 (1989)
- [46] G. Weber, *Electric field dependence of the density of states and energy spectra of shallow impurities in quantum-wells*, Fourth Brazilian School on Semiconductor Physics, Belo Horizonte, 1989, Editors: A. S. Chaves, A. G. Oliveira, and C. E. T. Gonçalves da Silva, World Scientific, Singapore, 1990, p. 408
- [47] G. Weber, *Density of states and optical absorption spectra of shallow impurities in quantum wells under the influence of a longitudinal electric field*, Phys. Rev. B **41**, 10043 (1990)
- [48] G. Weber, P. A. Schulz, and L. E. Oliveira, *Density of states and energy spectra of hydrogenic impurities in quantum well wires*, Phys. Rev. B **38**, 2179 (1988)
- [49] G. Weber, P. A. Schulz, and L. E. Oliveira, *Screening effects and density of states of shallow impurities in GaAs-(Ga,Al)As quantum-well wires*, Materials Science Forum **38-41**, 1415 (1989)
- [50] M. A. Lampert, *Mobile and immobile effective-mass-particle complexes in nonmetallic solids*, Phys. Rev. Lett. **1**, 450 (1958)
- [51] P. J. Dean, J. R. Haynes, and W. F. Flood, *New radiative recombination process involving neutral donors and acceptors in Silicon and Germanium*, Phys. Rev. **161**, 711 (1967)
- [52] E. I. Gershenzon, G. N. Gol'tsman, and A. P. Mel'nikov, *Binding energy of a carrier with a neutral impurity atom in germanium and in silicon*, JETP Lett. **14**, 185 (1971)
- [53] E. M. Gershenzon, Proc. 12th Internat. Conf. Physics of Semiconductors, Stuttgart, 1974, Ed. M. H. Pilkhun, Teubner-Verlag, Stuttgart, 1975, p. 355.
- [54] M. Taniguchi, M. Hirano, and S. Narita, *Very shallow trapping state in doped Germanium*, Phys. Rev. Lett. **35**, 1095 (1975)
- [55] S. Narita and M. Taniguchi, *Uniaxial stress effect on the electron affinity of the D^- state in Germanium*, Phys. Rev. Lett. **36**, 931 (1976)
- [56] M. Taniguchi and S. Narita, *D^- state in Silicon*, Solid State Commun. **20**, 131 (1976)
- [57] V. J. Tekippe, H. R. Chandrasekhar, P. Fisher, and A. K. Ramdas, *Determination of the deformation-potential constant of the conduction band of silicon from the piezospectroscopy of donors*, Phys. Rev. B **6**, 2348 (1972)

- [58] L. D. Laude, F. H. Pollak, and M. Cardona, *Effects of uniaxial stress on the indirect exciton spectrum of silicon*, Phys. Rev. B **3**, 2623 (1971)
- [59] S. Narita, T. Shinbashi, and M. Kobayashi, *Uniaxial stress and magnetic field effects on far-infrared photoconductivity of D^- centers in P, As and Li doped Si crystals*, J. Phys. Soc. Japan **51**, 2186 (1982)
- [60] M. Taniguchi and S. Narita, *D^- states in germanium*, J. Phys. Soc. Japan **43**, 1262 (1977)
- [61] D. M. Larsen, *Stress dependence of the binding energy of D^- centers in Si*, Phys. Rev. B **23**, 5521 (1981)
- [62] L. E. Oliveira and L. M. Falicov, *Effect of compressive uniaxial stress on the binding energies of D^- centers in Si:P and Si:As*, Phys. Rev. B **33**, 6990 (1986)
- [63] H. A. Bethe and E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Systems*, (Springer, Berlin, 1957).
- [64] A. K. Ramdas and S. Rodriguez, *Spectroscopy of the solid-state analogues of the hydrogen atom: donors and acceptors in semiconductors*, Rep. Prog. Phys. **44**, 1297 (1981) [artigo de revisão]
- [65] R. A. Faulkner, *Higher donor excited states for prolate-spheroid conduction bands: a reevaluation of Silicon and Germanium*, Phys. Rev. **184**, 713 (1969)
- [66] A. Natori and H. Kamimura, *The electronic structure of a D^- centre in many-valley semiconductors*, J. Phys. Soc. Japan **43**, 1270 (1977)
- [67] L. A. Cury and N. Studart, *Resonant tunneling through $Al_xGa_{1-x}As$ -GaAs heterostructures*, Superlattices and Microstructures **4**, 245 (1988)
- [68] T. B. Norris, X. J. Sung, W. J. Schaff, L. F. Eastman, G. Wicks, and G. A. Mourou, *Tunneling escape time of electrons from a quantum well under the influence of an electric field*, Appl. Phys. Lett. **54**, 60 (1989)
- [69] G. Bastard, E. E. Mendez, L. L. Chang, and L. Esaki, *Variational calculations on a quantum well in an electric field*, Phys. Rev. B **28**, 3241 (1983)
- [70] D. Ahn and S. L. Chuang, *Exact calculation of quasibound states of an isolated quantum well with uniform electric field: quantum-well Stark resonance*, Phys. Rev. B **34**, 9034 (1986)
- [71] L. A. Cury and N. Studart, *Stark states in semiconductor quantum wells and superlattices*, Superlattices and Microstructures **3**, 175 (1987)
- [72] S. R. Andrews, C. M. Murray, R. A. Davies, and T. M. Kerr, *Stark effect in strongly coupled quantum wells*, Phys. Rev. B **37**, 8198 (1988)
- [73] W. L. Bloss, *Density of states and linewidths of quantum wells with applied electric field*, J. Appl. Phys. **66**, 1240 (1989)

- [74] R. C. Miller and A. C. Gossard, *Some effects of a longitudinal electric field on the photoluminescence of p-doped GaAs-Al_xGa_{1-x}As quantum well heterostructures*, Appl. Phys. Lett. **43**, 954 (1983)
- [75] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, and C. A. Burrus, *Band-edge electroabsorption in quantum well structures: the quantum-confined Stark effect*, Phys. Rev. Lett. **53**, 2173 (1984)
- [76] C. Alibert, S. Gaillard, J. A. Brum, G. Bastard, P. Frijlink, and M. Erman, *Measurements of electric-field-induced energy-levels shifts in GaAs single-quantum-wells using electroreflectance*, Solid State Commun. **53**, 457 (1985)
- [77] D. J. Mowbray, M. S. Skolnik, D. Lee, P. A. Claxton, and J. S. Roberts, *Electric-field-dependence photoconductivity in GaInAs-InP quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **53**, 752 (1988)
- [78] L. Viña, R. T. Collins, E. E. Mendez, W. I. Wang, L. L. Chang, and L. Esaki, *Optical spectroscopy of GaAs/GaAlAs quantum wells under an external electric field*, Superlattices and Microstructures **3**, 9 (1987)
- [79] D. Coffey, *Photoabsorption due to excitons for InGaAs-GaAs superlattice quantum wells in the presence of an applied electric field*, J. Appl. Phys. **63**, 4626 (1988)
- [80] H. Sakaki, *Scattering suppression and high-mobility effect of size-quantized electrons in ultrafine semiconductor wire structures*, Jpn.J. Appl. Phys. **19**, L735 (1980)
- [81] P. M. Petroff, A. C. Gossard, R. A. Logan, and W. Wiegmann, *Toward quantum well wires: Fabrication and optical properties*, Appl. Phys. Lett. **41**, 635 (1982)
- [82] A. C. Warren, D. A. Antoniadis, and Henry I. Smith, *Quasi-one-dimensional conduction in multiple, parallel inversion layers*, Phys. Rev. Lett. **56**, 1858 (1986)
- [83] J. A. Brum, G. Bastard, L. L. Chang, and L. Esaki, *Energy levels in some quasi uni-dimensional semiconductor heterostructures*, in Proceedings of the 18th International Conference on the Physics of Semiconductors, Stockholm, 1986 (World Scientific, Singapore, 1987), p. 505.
- [84] G. Fishman, *Mobility in a quasi-one-dimensional semiconductor: An analytical approach*, Phys. Rev. B **34**, 2394 (1986)
- [85] G. W. Bryant, *Hydrogenic impurity states in quantum-well wires: shape effects*, Phys. Rev. B **31**, 7812 (1985)
- [86] J. Lee and H. N. Spector, *Impurity-limited mobility of semiconducting thin wire*, J. Appl. Phys. **54**, 3921 (1983)
- [87] V. K. Arora, *Quantum size effect in thin-wire transport*, Phys. Rev. B **23**, 5611 (1981)
- [88] J. W. Brown and H. N. Spector, *Exciton binding energy in a quantum-well wire*, Phys. Rev. B **35**, 3009 (1987)

- [89] K. Kash, A. Scherer, J. M. Worlock, H. G. Craighead, and M. C. Tamargo, *Optical spectroscopy of ultrasmall structures etched from quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **49**, 1043 (1986)
- [90] H. Temkin, G. J. Dolan, M. B. Panish, and S. N. G. Chu, *Low-temperature photoluminescence from InGaAs/InP quantum wires and boxes*, Appl. Phys. Lett. **50**, 413 (1987)
- [91] R. L. Kubena, R. J. Joyce, J. W. Ward, H. L. Garvin, F. P. Stratton, and R. G. Brault, Appl. Phys. Lett. **50**, 1589 (1987)
- [92] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, and G. H. Weiss, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehrenreich (Academic, New York, 1963), Suppl.3.
- [93] W. T. Masselink, Y. C. Chang, and H. Morkoç, *Binding energies of acceptors in GaAs-Al_xGa_{1-x}As quantum wells*, Phys. Rev. B **28**, 7373 (1983)
- [94] J. Hermanson, *Exciton and impurity states in rare-gas solids*, Phys. Rev. **150**, 660 (1966)
- [95] J. P. Walter and M. L. Cohen, *Wave-vector-dependent dielectric function for Si, Ge, GaAs, and ZnSe*, Phys. Rev. B **2**, 1821 (1970)
- [96] J. S-Y. Wang and C. Kittel, *Muonium in Silicon and Germanium - a deep donor*, Phys. Rev. B **7**, 713 (1973)
- [97] N. Porras-Montenegro and L. E. Oliveira, *Optical-absorption spectra associated with shallow donor impurities in GaAs-(Ga,Al)As quantum-well wires*, a ser publicado.
- [98] H. B. Dwight, *Tables of integrals and other mathematical data*, Fourth Edition, Ed. Macmillan, USA, 1957.
- [99] I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, *Table of integrals, series, and products*, Academic Press, USA, 1980.