

TEORIA DE IMPUREZAS ISOELETRÔNICAS  
EM LIGAS III-V

Maristella Fracastoro-Decker

Orientador : Prof. Dr. George G. Kleiman

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" para  
a obtenção do título de Doutor em Física

Agosto 1980

A mio padre

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a George, Franco e Marisa. Agradeço também ao CNPq e à FINEP pelo suporte financeiro durante a realização de uma parte deste trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho é estudado sistematicamente o modelo de Kleiman para o potencial criado por uma impureza isoeletrônica numa liga III-V. Este modelo atribue ao potencial de impureza uma componente de curto alcance e uma de longo alcance (20-25 Å), ambas atrativas. A presença desta última componente está em contraste com as interpretações tradicionais da física deste tipo de impurezas e obriga a uma revisão da origem deste potencial de alcance mais extenso, anteriormente atribuído à relaxação da rede. O modelo é aplicado ao caso de Ga(As,P):N, estudado em detalhe e comparado com a experiência. O acordo entre os resultados obtidos e os dados é muito bom.

## ABSTRACT

In this work we present a systematic study of the Kleiman model for an isoelectronic impurity potential in a III-V alloy. The model attributes a short-range plus a long-range component to the impurity potential. The presence of this long-range part, which extends on a region of 20-25 Å, is in contrast with traditional interpretations of the physics of this kind of impurity and forces to a revision of the origin of this more extended component of the potential, previously attributed to lattice relaxation around the impurity. The model was studied in detail, applied to Ga(As,P):N and compared to the data. The results of these calculations are in very good agreement with experience.

## INDICE

Prefácio . . . . .	p. 1
Capítulo I - Introdução . . . . .	p. 4
Capítulo II- Modelos para impurezas isoeletrônicas	
II.1 Modelo de Koster-Slater . . . . .	p. 32
II.2 Modelo de alcance intermediário . . . . .	p. 42
II.3 Modelo de longo e curto alcance ( ou modelo de Kleiman ) . . . . .	p. 51
Capítulo III - Estudo sistemático do modelo de longo e curto alcance	
III.1 Influência do acoplamento forte entre as duas componentes do potencial . . . . .	p. 58
III.2 Influência do mínimo L . . . . .	p. 73
III.3 Propriedades óticas de uma liga III-V dopada com uma impureza isoeletrônica: cálculo da função de Green $G(\vec{k}=0, \vec{R}_O, E)$ . . . . .	p. 81
III.4 Cálculo do coeficiente de absorção . . . . .	p. 96
Capítulo IV - Comparação com a experiência	
IV.1 Escolha dos parâmetros no caso de acoplamento forte . . . . .	p. 106
IV.2 Escolha dos parâmetros no caso de acoplamento forte e inclusão do mínimo . . . . .	p. 108
IV.3 Amplitude de momento $ \langle \vec{k}=0, c   j \rangle $ . . . . .	p. 109
Capítulo V - Conclusões . . . . .	p. 116
Apêndice I - Relação entre as amplitudes de momento e a função de Green $G(\vec{k}=0, \vec{R}_O, E_j)$ . . . . .	p. 120
Apêndice II - Relação entre coeficientes de Wannier e função de Green $G(\vec{R}_m, \vec{R}_O, E_j)$ . . . . .	p. 122
Apêndice III- Amplitudes de momento para o caso de acoplamento fraco ( $F=1$ ) . . . . .	p. 125

Apêndice IV - Normalização correta de uma função de onda definida apenas para pontos discretos da rede . . . . .	p. 131
Apêndice V - Função de onda de um potencial esfericamente simétrico para uma partícula no ponto $\Gamma$ da zona de Brillouin . . . .	p. 132
Apêndice VI - Detalhes de cálculos relativos ao coeficiente de absorção. . . . .	p. 134
Referências bibliográficas . . . . .	p. 142

x - x - x

## PREFÁCIO

Além do grande interesse nas aplicações práticas, as impurezas isoeletrônicas tem chamado a atenção também das pesquisas de caráter fundamental. Duas tem sido as atitudes dos teóricos no que se diz respeito à pesquisa sobre a natureza do potencial criado por uma impureza isoeletrônica num semiconductor: alguns pesquisadores tem enfrentado o problema do ponto de vista dos primeiros princípios ("first principles"); outros, entretanto, tem-se aproximado do problema de um ponto de vista semifenomenológico.

A atitude de uma pesquisa baseada em primeiros princípios é, fundamentalmente, a tentativa de reproduzir os dados experimentais a partir de uma teoria desenvolvida "ab initio", em acordo com as características físicas do problema. No entanto, uma pesquisa desenvolvida do ponto de vista semifenomenológico percorre, por assim dizer, um caminho inverso. O ponto de partida é constituído pela realidade experimental. A partir daí constrói-se um modelo físico, cuja forma geral está em acordo com as características do processo a ser estudado, mas cujos parâmetros específicos são determinados através da experiência.

Queremos notar, entretanto, que mesmo numa teoria semifenomenológica o acordo com os dados experimentais não é trivial. De fato, apesar de os parâmetros do modelo terem sido fixados a partir de certos resultados experimentais, esses mesmos parâmetros serão utilizados para calcular outras propriedades do fenômeno estudado: a validade de uma teoria semiempírica, portanto, vai estar na capacidade de reproduzir outros dados experimentais, além daqueles através dos quais foram determinados seus parâmetros; bem como, também, na possibilidade de fazer previsões, a partir

do modelo utilizado. Finalmente, um outro teste da validade de uma teoria semifenomenológica reside no grau de unicidade do modelo que fornece uma descrição correta do fenômeno estudado.

No que se refere à simplicidade de um modelo semiempírico, gostaríamos de frizar que as principais leis da física e, em particular, a nossa compreensão da física do estado sólido, tem-se baseado sempre em modelos simples da realidade, e que mesmo o objetivo de uma teoria baseada em primeiros princípios é aquele de fornecer uma descrição simples do fenômeno observado, apesar da complicação dos cálculos usados para atingir esse propósito.

Claramente, a possibilidade de explicar microscopicamente as razões dos fenômenos através de justificativas matemáticas varia, em cada teoria; e certamente numa teoria semifenomenológica a preocupação com as explicações microscópicas de uma certa evidência experimental é menor do que numa teoria que pretende reproduzir o fenômeno "ab initio"; mas é preciso lembrar, de um modo geral, que a física descreve, não explica.

De fato, a partir de um certo ponto, é preciso renunciar a uma explicação, por microscópica que seja, e levar em conta a realidade experimental como sendo a única base sobre a qual o raciocínio pode repousar. Portanto, cabe aqui ressaltar que, mesmo em grau diferente, todas as teorias, em última análise, são fenomenológicas.

Nesta tese enfrentamos o problema de achar um potencial para uma impureza isoeletrônica numa liga III-V, e de explorar a física deste tipo de potencial de impureza, diferente das impurezas hidrogênicas, de um ponto de vista semifenomenológico. Para o potencial da impureza usamos um modelo solúvel cujos parâmetros foram fixados a partir de alguns dados experimentais, e cuja unicidade foi mostrada, como será descrito mais adiante,



permitindo assim identificá-lo como pertencente a uma classe muito restrita de potenciais que fornecem resultados em acordo com a experiência, tem a capacidade de fazer previsões corretas e não tem inconsistências internas.

Fica além do objetivo desta tese o estudo detalhado das causas físicas que produzem o potencial de impureza usado neste modelo. Entretanto, uma justificativa física para um potencial deste tipo pode ser encontrada na introdução (Capítulo I).

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

A possibilidade de se obter luz visível a partir de dispositivos que desfrutam de propriedades do estado sólido tem sido utilizada na prática apenas recentemente<sup>1</sup>. Entretanto, as propriedades luminescentes de certas substâncias tem despertado o interesse do homem desde 1500-1000 a.C., como mostram algumas testemunhanças da antiga China<sup>2</sup>. Em tempos mais recentes, a luminescência foi observada e relatada pela primeira vez por Vincenzo Cascariolo, em 1603<sup>2</sup>. Desde então, muitos tipos de luminescência tem sido observados, tais como a bioluminescência, a quimiluminescência ou luminescência química, a eletroluminescência, a catodoluminescência, a roentgenluminescência e outras.

Historicamente, a primeira tentativa para entender os fenômenos de interação entre radiação e matéria foi feita através de um modelo de oscilador harmônico clássico. Segundo esse modelo<sup>3</sup>, as cargas contidas na matéria são ligadas entre si por forças elásticas, devido às quais elas podem oscilar entorno de suas posições de equilíbrio. Quando deslocadas dessas posições, essas cargas começam a oscilar emitindo radiação. Não é nossa intenção descrever aqui em detalhe esse modelo; queremos apenas ressaltar que ele permitiu prever corretamente a forma das funções de resposta ótica (polarizabilidade) e as frequências de ressonância iônica e eletrônica. Entretanto, esse modelo não permite a predição das diferenças entre os níveis de energia atômicos ou moleculares, nem as amplitudes dos osciladores ("oscillator strengths"). Além disso, a aplicação rigorosa deste modelo leva a uma distribuição de frequências da radiação emitida dra-

maticamente contrastante com a experiência (lei de Rayleigh-Jeans). Portanto, podemos dizer que uma interpretação satisfatória das propriedades luminescentes de certos materiais, por ser um caso particular da interação radiação-matéria, só pôde ser fornecida, em termos modernos da estrutura eletrônica, depois da introdução da mecânica quântica.

Num semicondutor puro e monoatômico (por exemplo, o Silício) os níveis eletrônicos constituem bandas de energia separadas por intervalos ou "gaps". Os eletrons que pertencem às camadas atômicas mais internas constituem as bandas de valência, enquanto as energias dos eletrons livres formam as bandas de condução. Um semicondutor é chamado direto (v. Fig. 1a) quando o mínimo mais baixo da banda de condução e o máximo mais alto da banda de valência correspondem ao mesmo valor de  $k$ ; em caso contrário o semicondutor é chamado indireto (Fig. 1b).

A temperaturas muito baixas, podemos supor que nenhum eletron tenha energia suficiente para se desligar do átomo a quem pertence; portanto, neste caso, a banda de condução do cristal será completamente vazia, e a de valência completamente cheia. Consequentemente, iluminando um semicondutor (que, por simplicidade, suporemos direto) com luz de energia  $E > E_g$ , onde  $E_g$  é o gap do cristal, é possível obter, através da absorção de um foton, (v. Fig. 2 a) uma transição de um eletron da banda de valência até a banda de condução, ou seja, a formação de um par eletron-lacuna não ligado. Continuando a irradiar o semicondutor, poderemos obter a transição de outros eletrons, ou seja, a formação de outros pares eletron -lacuna. A radiação que produz transições de eletrons na banda de condução tem energia diferente daquela emitida pelo cristal na luminescência. Essa radiação é chamada de "pumping radiation" (na fotoluminescência)

Figura 1. a) Estrutura de banda num cristal direto.  
b) Estrutura de banda num cristal indireto (esquem-  
matização).

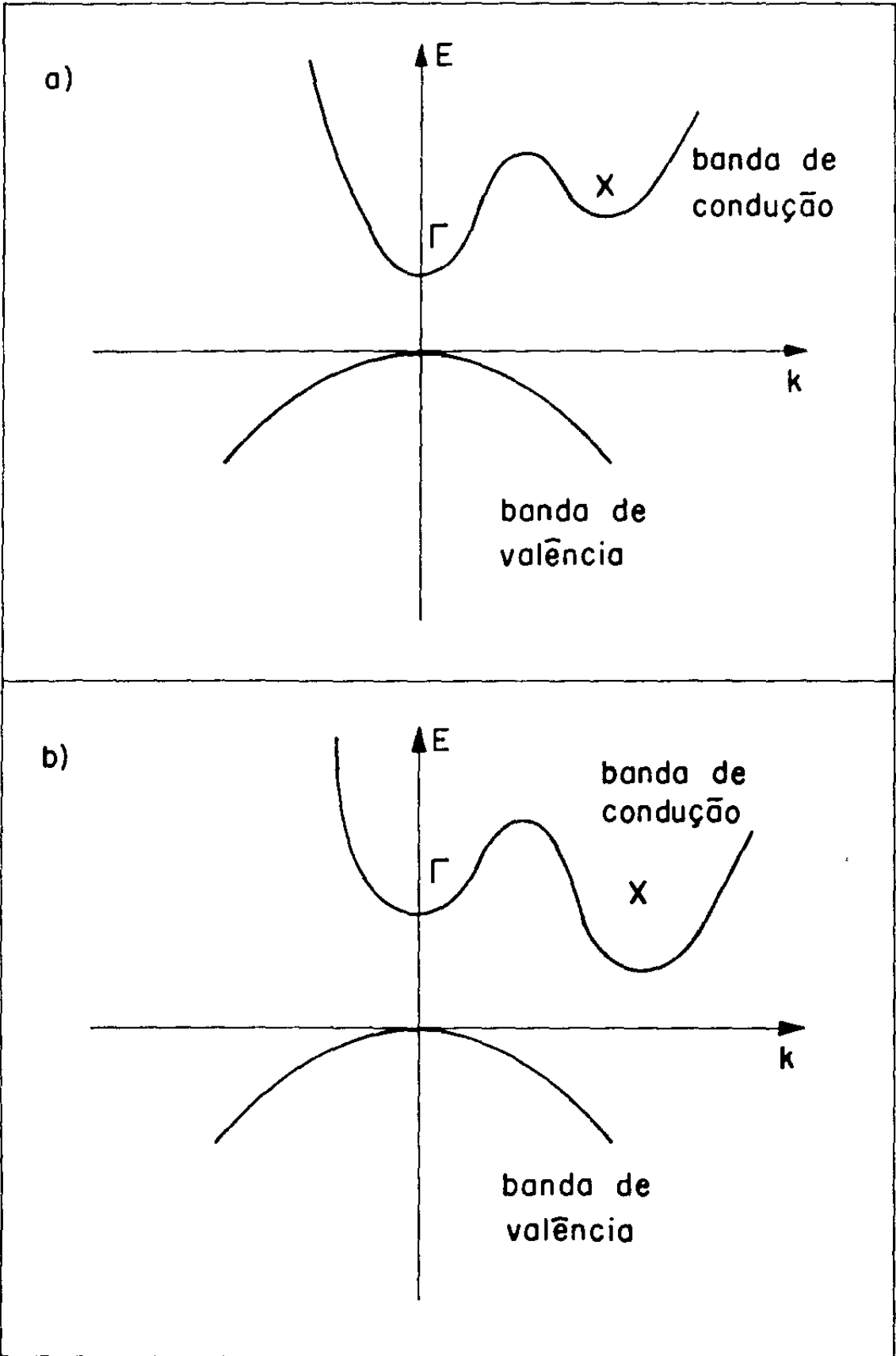


Figura 1.

- Figura 2. a) Absorção de um foton num cristal direto, em que a banda de valência está totalmente cheia, e a banda de condução está totalmente vazia.
- b) Emissão de um foton, ou seja, recombinação de um par eletron-lacuna ( luminescência). Uma parte dos eletrons na banda de valência tem feito uma transição na banda de condução, através de uma "pumping radiation".

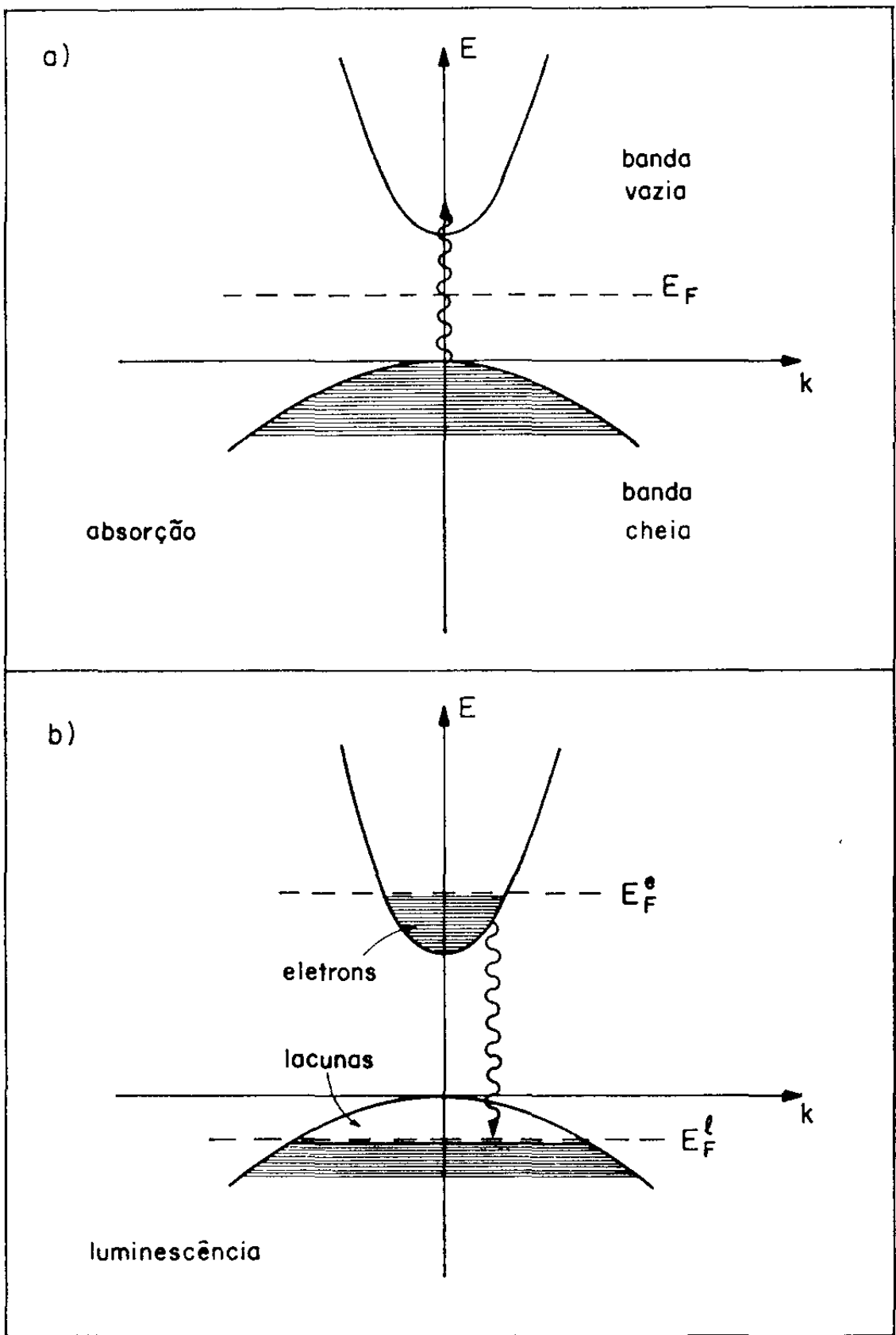


Figura 2.

e tem o objetivo de excitar o cristal. A situação é representada esquematicamente na Fig. 2 b, onde, por não estarmos em equilíbrio, não existe um nível de Fermi do sistema, mas podemos definir um quase-nível de Fermi para os eletrons ( $E_F^e$ ) e para as lacunas ( $E_F^l$ ), que são quantidades convenientes mas não rigorosas.

Nesta situação poderá haver emissão de ftons, quando os eletrons decaem da banda de condução à banda de valência; ou seja, quando há recombinação dos pares eletrón-lacuna. Esse é o fenômeno da luminescência. Para cristais com gap adequado, a luminescência, ou seja a emissão de radiação de frequência igual a  $E_g/h$ , poderá resultar na emissão de radiação visível.

Do ponto de vista experimental, um espectro de absorção (ou seja, um gráfico do coeficiente de absorção em função da energia da radiação aplicada) deverá ter um andamento parecido com aquele mostrado na Fig.3a; ou seja, enquanto  $E < E_g$  não haverá absorção, nos cristais puros; para  $E > E_g$  o andamento de  $\alpha$  será parecido, qualitativamente, com aquele da densidade de estados eletrônicos na banda de condução,  $\rho(E)$ , que, de acordo com um modelo simples de bandas parabólicas, será proporcional a  $\sqrt{E}$ . De fato, a absorção tem que ser proporcional a essa densidade de estados e à probabilidade que tais estados sejam desocupados,  $1-f(E)$ , onde  $f(E)$  é a função de distribuição de Fermi-Dirac. Para energias  $E > E_F$ ,  $1-f(E)$  tende rapidamente para 1, portanto, para  $E > E_g$ , o coeficiente de absorção será parecido com a densidade de estados.

Entretanto, um espectro de luminescência mostra um pico no entorno de um certo valor da energia. Sempre do ponto de vista qualitativo, podemos dizer que isso é devido ao fato que a luminescência é o resultado de dois efeitos: a absorção de ftons de energia  $E$  e a população dos níveis eletrônicos da banda de condução. Essa população segue a lei de distribuição de Fermi-



- Figura 3. a) Andamento esquemático do coeficiente de absorção em função da energia  $E$  da "pumping radiation".  
 $\alpha$  é o produto de  $\rho(E)$  e de  $(1-f(E))$  .
- b) Andamento esquemático da luminescência em função da energia da radiação de "pumping". A luminescência é o produto de  $\rho(E)$  e  $f(E)$  : a combinação das duas curvas dá um pico.

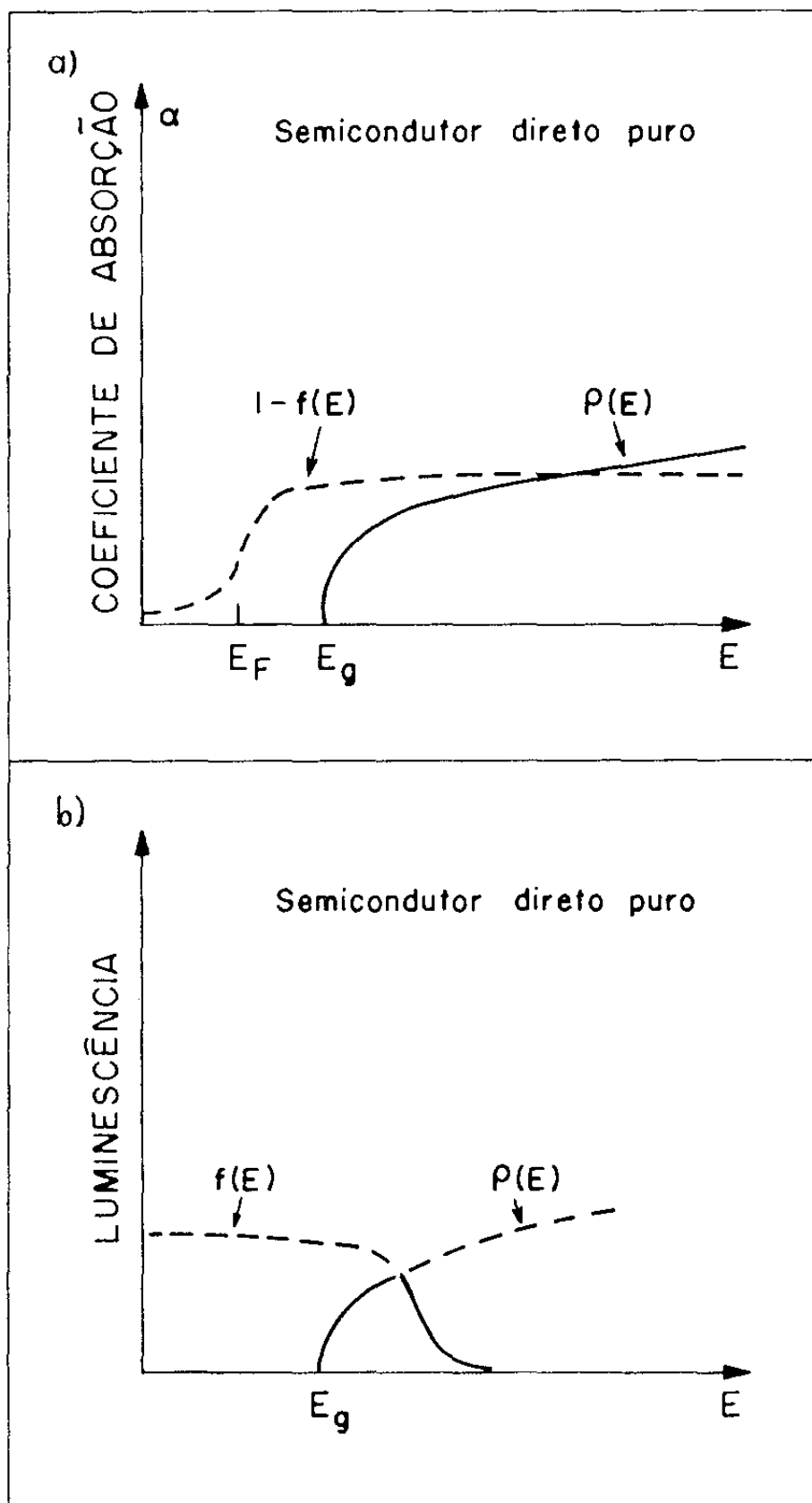


Figura 3.

Dirac, onde agora  $E_F$  é substituído pelo quase-nível de Fermi,  $E_F^e$ . Portanto, o andamento de um espectro de luminescência será esquematicamente aquele mostrado em Fig. 3b : pode-se ver que a combinação das duas curvas dá um pico.

Para descrever qualitativamente certas características do processo de recombinação eletrôn-lacuna, podemos fazer uso da aproximação de um elétron, ou seja, podemos desprezar a interação entre o elétron que fez uma transição na banda de condução e a lacuna que ele deixou na banda de valência. Na realidade, existirá uma interação eletrostática entre o elétron e a lacuna: quando essa interação é incluída na teoria, acham-se estados excitados com energia no gap do cristal. Transições até esses estados podem, então, provocar absorção para valores da energia menores do que o gap do cristal. Esses estados excitados são associados, portanto, com pares ligados eletrôn-lacuna, chamados excitons, que podem propagar-se através do cristal. Tais excitons são visíveis em cristais puros somente a temperaturas muito baixas, porque seus estados ligados tem energia da ordem de 10 meV e, portanto, excitam-se facilmente a temperaturas mais altas.

A recombinação de um par eletrôn-lacuna com emissão de radiação é um processo que ocorre principalmente em cristais com gap direto. De fato, no processo de recombinação tem que ser conservado o momento das partículas, portanto :

$$\vec{k}_{el} = \vec{k}_{lac} + \vec{k}_{foton} \quad (I.1)$$

Devido ao fato que  $\vec{k}_{foton}$ , o momento associado ao foton, é muito pequeno em comparação com os momentos do elétron e da lacuna (sendo a energia do foton  $E = h\nu = \hbar\omega_{foton}$ ), teremos aproximadamente :

$$\vec{k}_{el} \approx \vec{k}_{lac} \quad (I.2)$$

ou seja, para que a transição se torne possível, o elétron e a lacuna que vão recombinar-se devem ter o mesmo  $\vec{k}$ . Isto é possível quando o cristal é direto.

Entretanto, quando o cristal é indireto, ou seja, quando o máximo mais alto da banda de valência e o mínimo mais baixo da banda de condução não correspondem ao mesmo valor de  $\vec{k}$ , uma transição deste tipo se torna estatisticamente muito menos provável. De fato, pela conservação do momento precisamos ter :

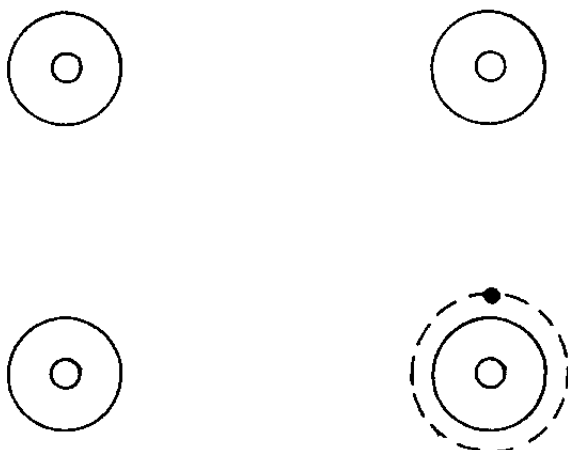
$$\vec{k}_{el} = \vec{k}_{lac} + \vec{k}_{foton} + \vec{k} , \quad (I.3)$$

onde  $\vec{k}$ , necessário para a conservação do momento, é associado com alguma outra entidade, cujo momento agora não é mais desprezível, como  $\vec{k}_{foton}$ , mas tem que ser adequado para que seja satisfeita a eq. (I.3). Esta outra entidade, geralmente, é um fonon. Fica claro, então, que uma transição indireta, precisando da "assistência" de um fonon de frequência adequada para poder realizar-se, estatisticamente é muito menos provável do que uma transição direta. Por isso, na prática, a possibilidade de se obter emissão de radiação através de uma transição da banda de condução até a banda de valência de um cristal não é muito fácil de ser realizada.

Nesta ótica, é fácil entender a importância das impurezas isoeletrônicas, tais como, por exemplo, o Nitrogênio em GaP. De fato, estas impurezas fazem com que um cristal indireto se torne quase-direto, aumentando, então, a eficiência ótica do material. Isso é possível pela seguinte razão : uma impureza isoeletrônica, diferentemente de uma impureza hidrogênica, possui, na camada mais externa, o mesmo número de elétrons do átomo substituído, enquanto o caroço é, obviamente, diferente (v. Fig.4). Na aproximação de um elétron, podemos portanto imaginar que um

- Figura 4. a) Substituição de um átomo de um cristal por uma impureza hidrogênica ( com um eletron a mais ou a menos na última camada).
- b) Substituição de um átomo de um cristal por uma impureza isoeletrônica ( com o mesmo número de eletrons na camada mais externa, mas número diferente de eletrons no caroço).

a)



b)

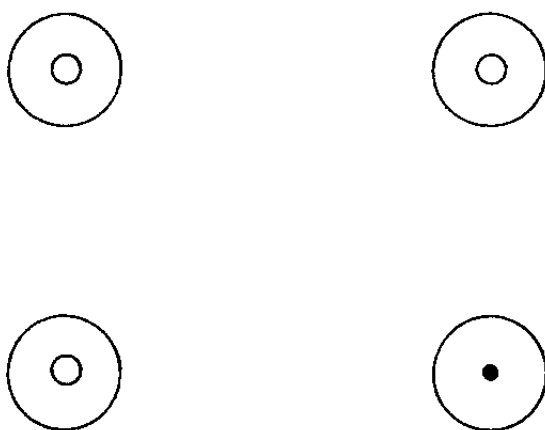


Figura 4.

eletron da banda de condução do cristal (ou uma lacuna da banda de valência) seja "capturado" pelo potencial de curto alcance originado pela diferença entre os pseudopotenciais da impureza e do hóspede (v. Fig.5). Como essa diferença existe apenas numa pequena região do espaço (da ordem de  $1\text{\AA}$ ) a função de onda do eletron, ou da lacuna, capturados será bem localizada no espaço real. Pelo princípio de indeterminação de Heisenberg, então, a função de onda desse eletron (ou lacuna) será extremamente delocalizada no espaço dos momentos (v. Fig.6). Em outras palavras, a função de onda de tal eletron (ou lacuna) no espaço  $\vec{k}$ , terá componentes de todos os pontos da zona de Brillouin do cristal. Em particular, portanto, o eletron (ou lacuna) terá probabilidade não nula de ter  $\vec{k} = 0$ , e a probabilidade que ele realize transições diretas, para recombinar-se radiativamente, será aumentada, aumentando assim a eficiência ótica do material.

É evidente, então, a influência determinante das impurezas isoeletrônicas sobre as propriedades óticas de um cristal semiconductor. Isso tem consequências práticas muito importantes, como, por exemplo, a possibilidade de construir os diodos de luz emitente (light-emitting diodes, ou LED's) e muitos lasers de semicondutores.

Entretanto, pode não aparecer evidente o motivo para estudar o potencial criado por uma impureza isoeletrônica numa liga III-V, como por exemplo Ga(As,P). A razão prática para interessar-se a uma liga deste tipo, dopada com uma impureza isoeletrônica, reside em dois fatores : primeiro, a facilidade com que é possível construir uma junção n-n usando uma liga III-V; segundo, a possibilidade de variar a cor da luz emitida por esses dispositivos, variando a concentração relativa dos dois elementos pertencentes ao V grupo (por exemplo, do Arsênio e do Fósforo, no caso de Ga(As,P)). De fato, variando essa concentração

- Figura 5. a) Esquematização do potencial criado por uma impureza isoeletrônica como diferença entre os pseudopotenciais da impureza e do hóspede.
- b) Função de onda no espaço real de um elétron capturado pelo potencial de curto alcance de uma impureza isoeletrônica.



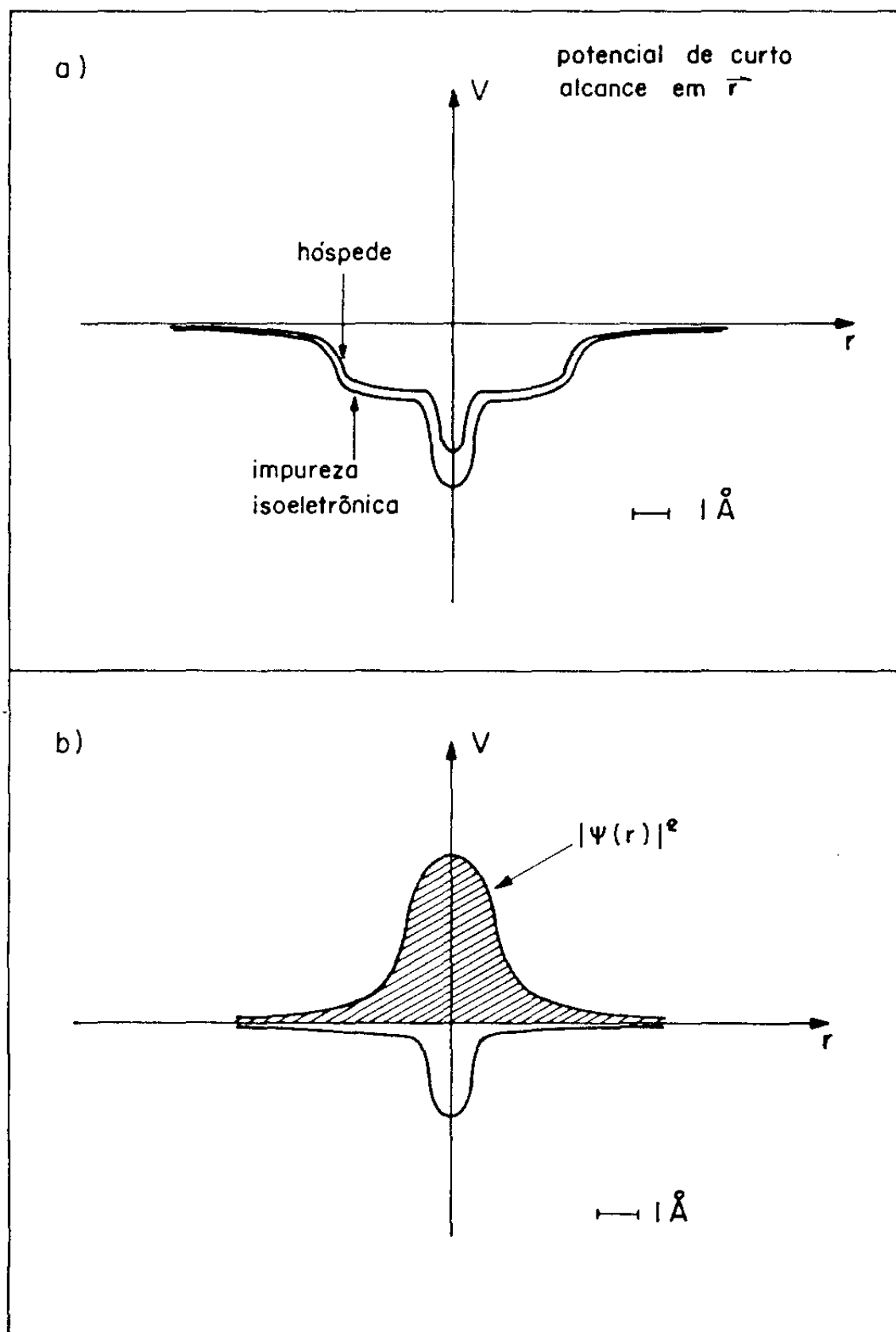


Figura 5.

Figura 6. Função de onda no espaço dos momentos de um eletrôn capturado por um potencial de curto alcance.

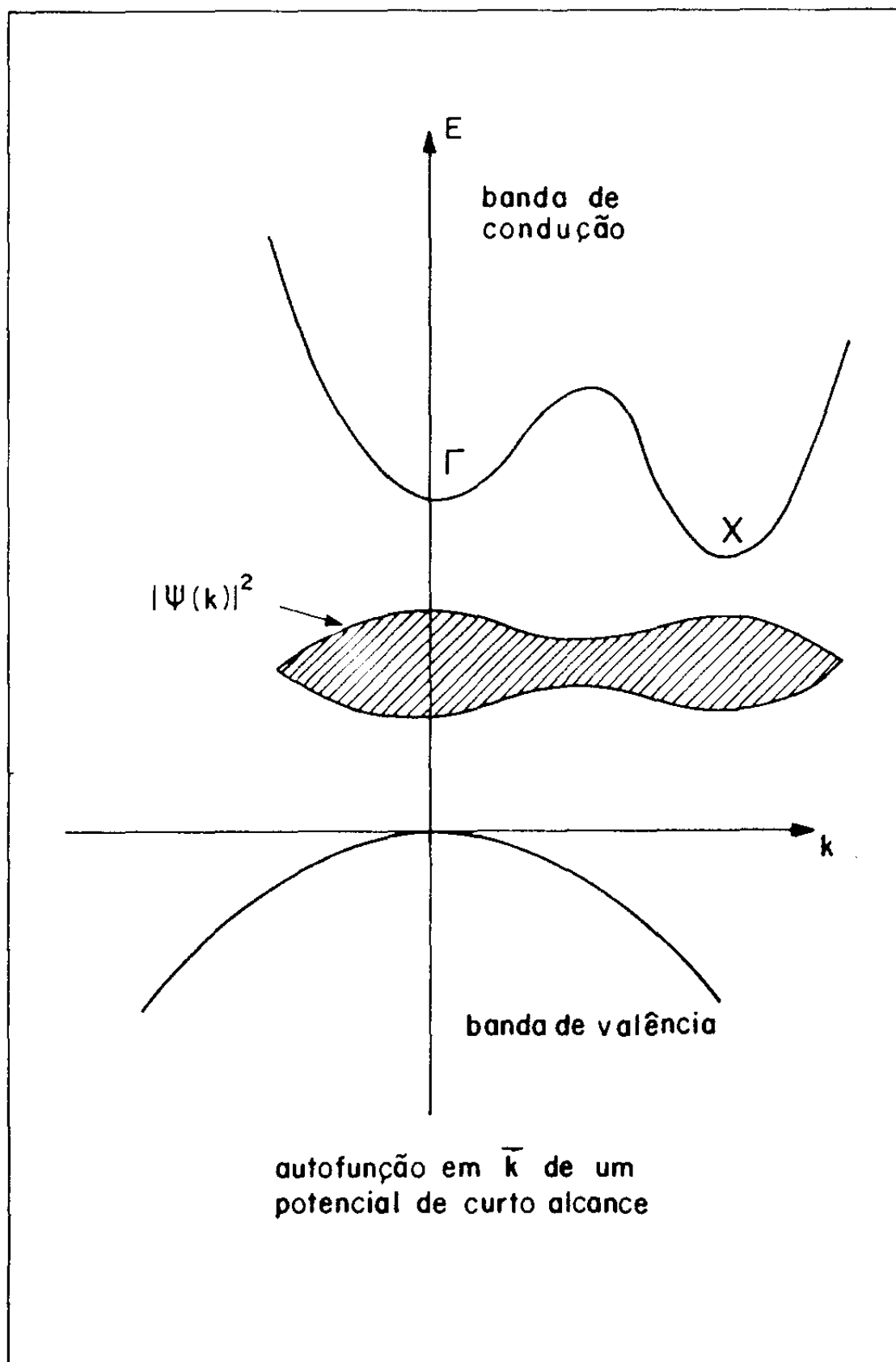


Figura 6.

relativa, o gap do cristal Ga(As,P) também varia, entre os dois extremos constituídos por GaAs e GaP. (V. Fig.7). x representa a porcentagem de Fósforo na liga. Variando o gap, varia também a frequência, ou seja, a cor, da luz emitida na transição do nível de impureza, (que é um estado pouco profundo, situado logo abaixo da banda de condução do cristal) até a banda de valência.

### Perspectiva histórica

A existência de estados ligados criados por uma impureza isoeletrônica num cristal foi notada pela primeira vez em 1965, independentemente por Aten, Haanstra e de Vries<sup>4</sup> e por Thomas, Hopfield e Frosch<sup>5</sup>. Os primeiros observaram a formação de estados ligados no caso da substituição isoeletrônica de átomos de S por átomos de Te em CdS, e atribuíram a formação de tais estados à diferença entre a eletronegatividade da impureza e do hospede. Os outros autores<sup>5</sup> mostraram a existência de estados no gap produzidos pela substituição de átomos de Fósforo por átomos de Nitrogênio em GaP.

A primeira explicação teórica para a existência de estados criados por impurezas em semicondutores foi fornecida por Faulkner<sup>6</sup> em 1968. O autor usou a aproximação de Koster-Slater<sup>7</sup> (na forma conhecida como "one-band, one-site approximation") para tentar descrever quantitativamente o estado produzido pela impureza de Nitrogênio em GaP. Apesar de existir acordo qualitativo entre a teoria desenvolvida por Faulkner e os dados experimentais então existentes, (o estado fornecido

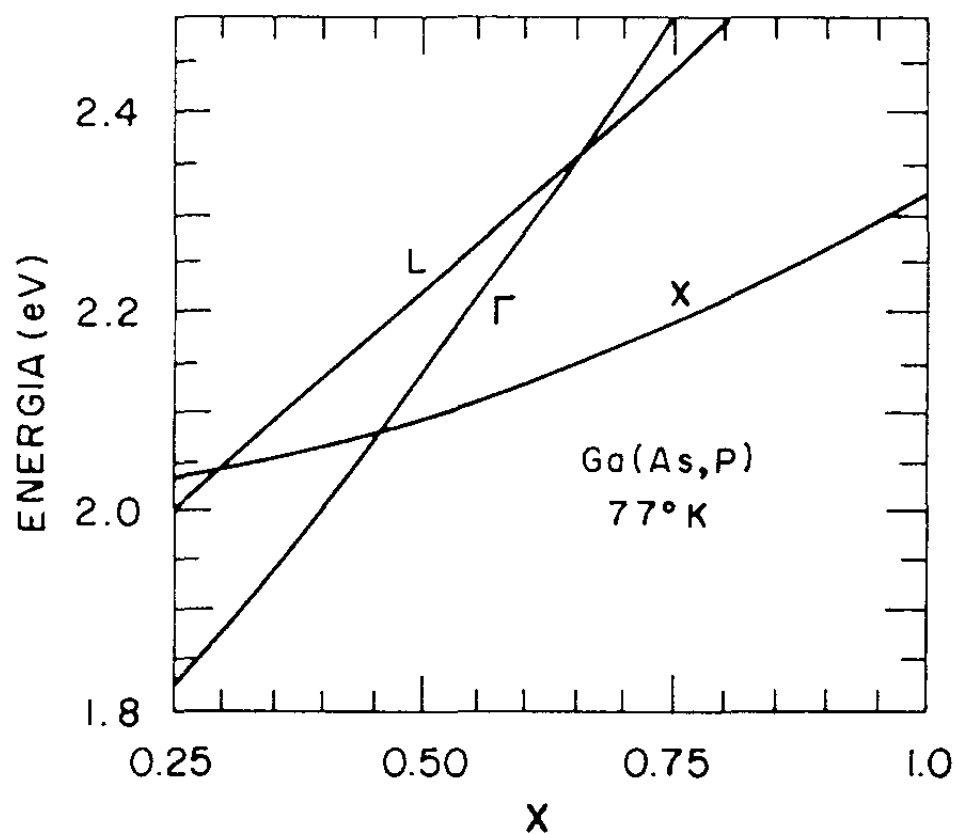


Figura 7. Energia dos mínimos  $\Gamma$ , X, L da banda de condução em Ga(As,P), em função de  $x$ , a porcentagem de Fósforo na liga.

pelo modelo de Koster-Slater era apenas um, como mostrava a experiência) o acordo quantitativo entre os valores teóricos e experimental da energia de ligação do eletrôn capturado pela impureza foi decepcionante. Para ajustar o valor da energia calculado teoricamente ao valor experimental, foi introduzido, então, um fator de escala,  $\lambda$ , que reduzia a intensidade do potencial. Com esse mesmo valor de  $\lambda$  foi calculada a energia do estado de impureza ligado a um par NN de átomos de Nitrogênio : mesmo não estando em acordo com a experiência, o valor obtido caía num intervalo de energia razoável, e as várias linhas tinham uma separação quase correta.

Apesar de ter sido reconhecido pelo próprio Faulkner que o modelo de Koster-Slater não era apropriado para descrever completamente os aspectos do problema, ele foi usado amplamente em seguida por vários autores (veja a seção II.1), devido ao fato que a descrição física fornecida pelo modelo parecia estar em acordo com a evidência experimental.

Em 1972-73 Baldereschi<sup>8,9</sup> desenvolveu uma teoria para predizer a existência de estados ligados criados por impurezas isoeletrônicas. Ele assumiu que o potencial de impureza é a diferença entre o pseudopotencial do átomo substitucional e do átomo hóspede, e levou em conta a blindagem desse potencial exercida pela presença dos outros eletrons, usando uma função dielétrica que refletia a densidade eletrônica local. Também foi levada em conta a relaxação da rede entorno da impureza, devido à diferença de tamanho entre o átomo substitucional e o átomo hóspede. O potencial assim obtido foi tratado na aproximação de Koster-Slater. Com base nesses elementos, foi predita a existência de estados ligados produzidos por impurezas isoeletrônicas em vários sistemas : as predições da teoria estavam em acordo razoável com a experiência. Entretanto, um

acordo quantitativo, no que se refere às energias dos estados de impureza, não foi alcançado.

As impurezas isoeletrônicas tem sido estudadas teoricamente também por Jaros e colaboradores<sup>10-14</sup>, usando métodos que foram aplicados também a outros tipos de impurezas em semicondutores, tais como aceitadores em Si, O em GaP e em ZnTe, e, mais recentemente, vacâncias, divacâncias e complexos vacância-Oxigênio em compostos do tipo III-V. Embora esses trabalhos constituam uma contribuição valiosa ao campo das impurezas em semicondutores, existem problemas de convergência e auto-consistência que afetam seriamente os resultados quantitativos desses cálculos. Eles foram executados usando pseudopotenciais locais para o potencial da impureza e a estrutura de banda do cristal hóspede, dentro da aproximação do cristal virtual<sup>14</sup>. Foi derivado um potencial "auto-consistente" para a impureza de Nitrogênio e foram achados resultados geralmente em acordo com a experiência para três valores da composição. Entretanto, as incertezas na determinação do potencial, na ausência de uma auto-consistência total nos cálculos, e a omissão da relaxação da rede a redor da impureza, levantam dúvidas sobre a significância desses resultados. Além disso, a teoria desenvolvida por Jaros e colaboradores<sup>14</sup> fornece apenas um estado ligado à impureza, o que não explica a evidência experimental mais recente, como será discutido mais adiante. Finalmente, através dessa teoria tem sido calculada apenas a energia do estado de impureza. De fato, devido à dificuldade dos cálculos envolvidos, o cálculo de outras propriedades desses estados isoeletrônicos, tais como sua luminescência e tempo de vida, tornam-se praticamente impossíveis.

Finalmente, existe o trabalho de Holonyak e colaboradores<sup>15-27</sup>, em que o modelo de Koster-Slater tem sido a base

para analisar os dados experimentais sobre a impureza isoeletrônica de Nitrogênio em Ga(As,P). Tais dados experimentais formam um conjunto muito amplo, que vai desde a observação da fotoluminescência causada por estados de impureza ressonantes em Ga(As,P) e em (In,Ga)P<sup>15,16</sup> até o estudo da eficiência de recombinação em LED's e lasers de semicondutores.<sup>19</sup> Uma etapa importante do trabalho de Holonyak e colaboradores tem sido a descoberta de novas linhas experimentais em Ga(As,P):N<sup>21</sup>. Para explicar teoricamente essas novas linhas, o modelo de Koster-Slater não era mais suficiente : o alcance do potencial de impureza tinha que ser mais extenso para que aparecessem outros estados ligados, além do estado fundamental (v. Fig. 8).

Para explicar esses novos dados, em 1976 foram publicadas duas teorias que usavam dois modelos diferentes para o potencial de impureza em Ga(As,P):N : um deles, proposto por Hsu e Dow<sup>21</sup> é um potencial de longo alcance que tem a forma analítica  $V(r) = -V_0 \operatorname{sech}^2 r/a$ ; o outro, proposto por Kleiman<sup>25</sup>, é um potencial constituído por uma parte de longo alcance e uma outra de curto alcance. O primeiro modelo<sup>21</sup> foi tratado através da aproximação da massa efetiva : dois estados ligados, um associado com o mínimo X, o outro com o mínimo  $\Gamma$  da banda de condução, são ajustados independentemente aos dados experimentais. O resultado deste procedimento é uma teoria que foi aplicada para descrever os dados apenas numa região restrita de composição x (onde x é a porcentagem de P em Ga(As,P)), ou seja, válida só entre  $x \approx 0.28$ , onde as energias  $E_L$  e  $E_X$  dos mínimos L e X se cruzam, e  $x \approx 0.45$ , onde  $E_\Gamma \approx E_X$ . No entorno destes valores da concentração, de fato, os dados experimentais mostram um encurvamento ("splitting") que não é explicado por esse modelo. Além disso, essa teoria fornece uma luminescência muito fraca do estado de impureza associado com o mínimo X, o que é contrário à



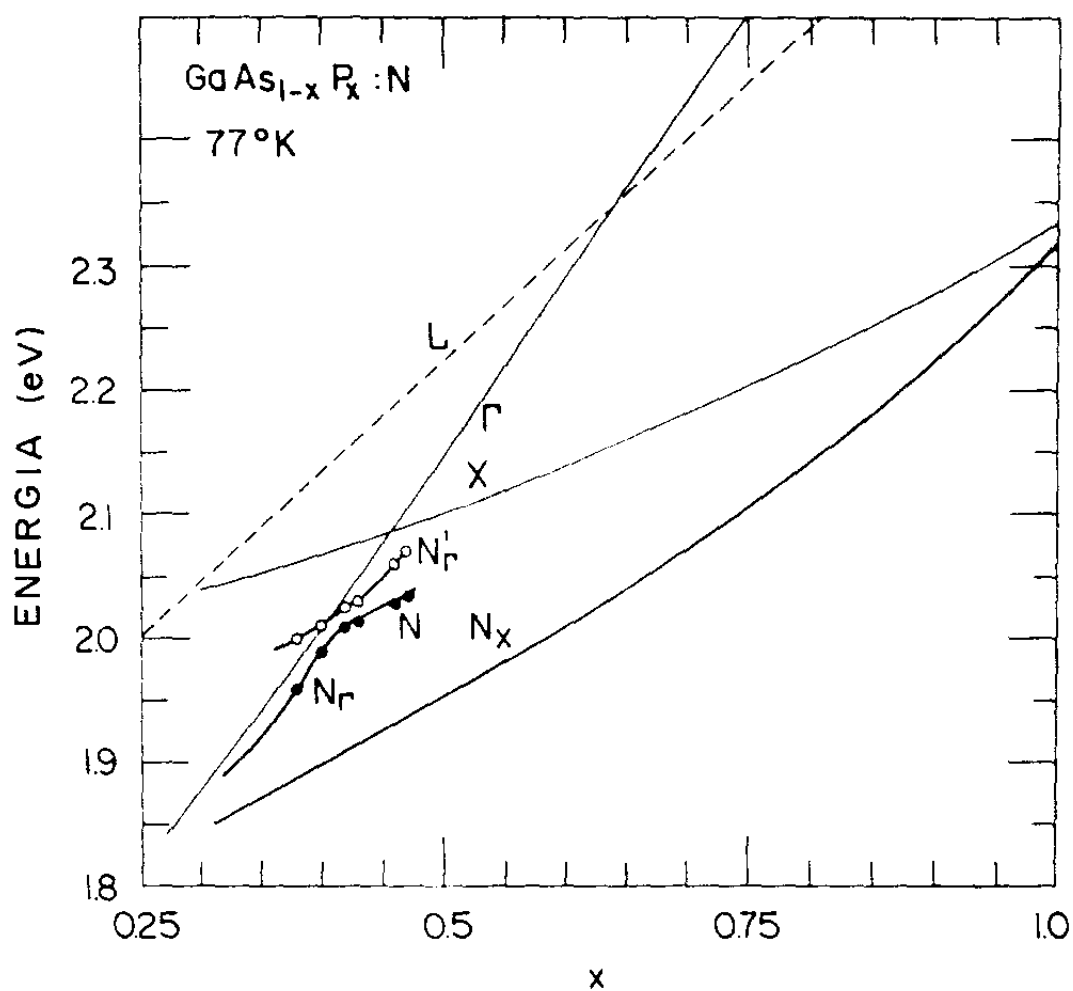


Figura 8. Dados experimentais de fotoluminescência em  $\text{Ga}(\text{As},\text{P})$  :N, em função da porcentagem de P na liga,  $x$ . Os estados de impureza são indicados por  $N_x$ ,  $N_r$  ( $N_r'$ ),  $N$ . Para referência, são mostradas as energias dos mínimos  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $L$ , da banda de condução.

experiência. Isso é uma consequência do fato que o potencial deste modelo, por ser de longo alcance, fornece estados muito localizados no espaço dos momentos; portanto um eletrôn no estado associado com o mínimo X não pode ter grande probabilidade de re-combinar-se radiativamente em cristais indiretos.

Por outro lado, no modelo de Kleiman, o potencial de impureza tem duas componentes, uma de longo alcance, que dá origem a dois estados associados com os mínimos  $\Gamma$  e X da banda de condução, e uma de curto alcance, que cria um terceiro estado. Existe um acoplamento entre essas duas componentes, que provoca um "splitting" entre as energias dos autoestados de impureza, nas regiões de composição, x, onde  $E_L \cong E_X$  e  $E_\Gamma \cong E_X$ . Esse "splitting" reproduz surpreendentemente bem, considerando a simplicidade do modelo, o encurvamento das energias dos estados de impureza mostrado pelos dados experimentais. Além disso, devido à grande mixtura entre as funções de onda destes estados no espaço dos momentos, todos os três estados são fortemente luminescentes (ou seja, os três estados tem componentes de todos os pontos da zona de Brillouin, graças à presença do estado de curto alcance, que é amplamente delocalizado no espaço dos momentos) e isso concorda com a evidência experimental. O modelo de Kleiman prevê, entretanto, a existência de três estados de impureza, enquanto apenas dois tinham sido observados. Todavia, em 1977, o estado predito teoricamente pelo modelo de longo e curto alcance foi detectado experimentalmente em Ga(As,P):N "as-grown"<sup>27</sup>. Apesar de não existir, até agora, a mesma evidência experimental em material implantado com Nitrogênio, podemos afirmar que, sem dúvida, esse é um ponto fortemente a favor do modelo de Kleiman.

Recentemente,<sup>28</sup> ainda em 1977, foi apresentado por Hsu, Dow e colaboradores um outro modelo, baseado num potencial de alcance intermediário. Este modelo fornece resultados em bom

acordo com os dados experimentais, tanto no que se refere às energias dos estados de impureza de N em Ga(As,P), como também no que se diz respeito à fotoluminescência de tais estados. Portanto, poderia aparecer que tanto esse modelo de alcance intermediário, como também o modelo de longo e curto alcance, são equivalentes quanto à explicação dos dados experimentais em Ga(As,P):N : nenhum dos dois teria uma razão válida para ser preferível ao outro.

Entretanto, Kleiman<sup>29</sup> mostrou que qualquer modelo de alcance intermediário é basicamente inconsistente com os dados experimentais em Ga(As,P):N, como será mostrado na seção II.2. O modelo de longo e curto alcance (ou modelo de Kleiman) fica então como sendo o único modelo, existente até agora, que é capaz de descrever corretamente, e sem inconsistências internas, os dados experimentais disponíveis sobre Ga(As,P):N<sup>29</sup>.

Todavia, a validade do modelo de Kleiman não se restringe apenas ao caso de uma impureza de Nitrogênio em Ga(As,P), mas parece ser extensível ao caso mais geral de uma impureza isoeletrônica numa liga semicondutora III-V. De fato, a existência do potencial de longo alcance está relacionada estritamente com a natureza do material em questão, ou seja, uma liga III-V. Kleiman mostrou qualitativamente que os parâmetros deduzidos experimentalmente para o potencial de longo alcance estão em acordo com a hipótese que esse potencial seja causado pela mudança em composição nas vizinhanças da impureza<sup>30</sup>. Tal justificativa, de um ponto de vista qualitativo, é dada a seguir.

Imaginemos que a substituição de um átomo de P (por exemplo) por um átomo de N, cujas dimensões são menores, provoque uma contração da rede nas vizinhanças da impureza. Isso faz com que um volume dado, V, no entorno de um átomo de P, varie, pela introdução da impureza, de uma quantidade  $\Delta V$ . De acordo com as idéias de Bardeen e Shockley<sup>31</sup>, essa variação de volume provoca-

rã um potencial atrativo de deformação. No caso em que esse potencial seja esquematizado por um poço quadrático, sua profundidade  $U$  seria da forma<sup>31</sup>

$$U \sim C \Delta V/V \quad (I.4)$$

onde  $\Delta V/V$  é a variação percentual do volume dado e  $C$  é uma constante da ordem de 10 neste caso. O valor de  $U$  por nós obtido é da ordem de 0.22 eV. Logo, pela (I.4), teríamos que

$$\Delta V/V \sim 0.022 = 2.2\%, \quad (I.5)$$

e a variação linear  $\Delta a/a$  do tamanho da região interessada por esse potencial de deformação seria

$$\Delta a/a \sim 0.7\%. \quad (I.6)$$

No nosso material existe, na vizinhança da impureza, uma variação em composição, de GaP para GaN (lembramos que no nosso exemplo o átomo de N substitue o átomo de P). A constante de rede do GaN é 18% menor do que a do GaP. A região sobre a qual estende-se o nosso potencial é da ordem de  $25\text{\AA}$ , ou seja, envolve aproximadamente 9 células unitárias. Portanto, a variação na dimensão linear desta região, devido à substituição de uma molécula de GaP por uma de GaN, será

$$\Delta a/a = 18\%/9 = 2\%. \quad (I.7)$$

Comparando a (I.7) com a (I.6), pode-se ver que  $\Delta a/a$ , nos dois casos, é da mesma ordem.

Portanto, os parâmetros deduzidos para o nosso potencial estão em acordo qualitativo com a hipótese que ele seja um potencial de deformação. Como a substituição isoeletrônica de um átomo em qualquer liga III-V pode criar um potencial de deformação deste tipo, podemos afirmar que o modelo de longo e curto alcance, além de ser um modelo solúvel, é apropriado para uma descrição generalizada de sistemas deste tipo.

Nesta tese é apresentado um estudo sistemático deste modelo de longo e curto alcance para impurezas isoeletrônicas em

ligas semicondutoras III-V, bem como uma revisão crítica dos modelos existentes até agora para o potencial de uma impureza isoeletrônica num semicondutor. Na seção II.1 será examinado o modelo de Koster-Slater e será mostrado como as incertezas ainda existentes no conhecimento da estrutura de bandas dos cristais afetem esse modelo de forma dramática. Na seção II.2 será apresentado, em suas linhas gerais, o modelo de alcance intermediário, e será demonstrado que qualquer potencial com alcance inferior a 20-25 Å é inconsistente com os dados experimentais em Ga(As,):N. Na seção II.3 são apresentadas as características principais do modelo de longo e curto alcance (ou modelo de Kleiman). No capítulo III este modelo é estudado sistematicamente; ou seja, é estudado o efeito do acoplamento forte entre as duas componentes do potencial e da inclusão do mínimo L da banda de condução sobre as propriedades dos estados de impureza (seções III.1 e III.2). Na seção III.3 é calculada explicitamente a função de Green do cristal perturbado apenas pela componente de longo alcance, na representação mixta de Bloch e de Wannier, para  $\bar{k} = 0$ ; esta função de Green está diretamente ligada à intensidade de luminescência. Na seção III.4 é calculado o coeficiente de absorção do cristal perturbado pela impureza isoeletrônica.

Os resultados dos cálculos baseados neste modelo são comparados com os dados experimentais mais recentes em Ga(As,P):N no capítulo IV. Finalmente, o capítulo V é dedicado às conclusões. Para não interromper a sequência lógica do texto, muitos detalhes de cálculo foram omitidos; entretanto, para não afetar a completeza do trabalho, achou-se oportuno colocá-los em apêndices.

O material apresentado neste tese é, em maioria, uma contribuição original ao estudo das impurezas isoeletrônicas em semicondutores. Uma parte deste trabalho tem sido publicado em dois artigos<sup>32,33</sup>.

## CAPÍTULO II

### MODELOS PARA IMPUREZAS ISOELETRÔNICAS

#### II.1 Modelo de Koster-Slater

O modelo de Koster-Slater descreve um potencial extremamente localizado no espaço real, que dá origem a um único estado ligado. Devido à sua grande localização em  $\vec{r}$ , é razoável pensar que a função de onda do elétron capturado pela impureza através de um potencial deste tipo, também seja muito localizada espacialmente. Consequentemente, a função de onda do elétron no espaço  $\vec{k}$  será bastante delocalizada, ou seja, terá componentes de todos os pontos da zona de Brillouin, como pode-se ver pela Fig.6. Um estado de impureza descrito por esse modelo será, portanto, fortemente luminescente.

Como já foi discutido na introdução, o potencial criado por uma impureza isoeletrônica pode ser considerado, em primeira aproximação, como a diferença entre os pseudopotenciais da impureza e do hospede, que diferem entre si numa região da ordem de  $1 \text{ \AA}$ . Portanto, o modelo de Koster-Slater constitui a escolha mais imediata para a descrição de um potencial desse tipo.

Neste modelo supõe-se que o potencial criado pela impureza exista só num ponto da rede cristalina e provoque acoplamento só com a primeira banda de condução; ou seja, os elementos de matriz do potencial de impureza, na representação de Wannier, são dados por

$$\langle \vec{R}_m, s | V | \vec{R}_n, t \rangle = V_0 \delta_{mn} \delta_{mo} \delta_{st} \delta_{sc}, \quad (\text{II.1})$$

onde  $c$  é o índice da primeira banda de condução.

Vamos deduzir, então, a condição para a existência de estados ligados neste caso. A equação de Schrödinger do nosso sistema é :

$$(H_0 + V)|j\rangle = E_j |j\rangle , \quad (\text{II.2})$$

onde  $H_0$  é a hamiltoniana do cristal puro, e  $V$  é o potencial criado pela impureza. Essa equação pode ser escrita também na forma :

$$((H_0 - E_j) + V)|j\rangle = 0 , \quad (\text{II.3})$$

e introduzindo a função de Green do cristal puro, definida por

$$(H_0 - E_j)G = -1 , \quad (\text{II.4})$$

a equação (II.2) pode-se escrever :

$$((H_0 - E_j) - (H_0 - E_j)GV)|j\rangle = 0 , \quad (\text{II.5})$$

ou seja :

$$(H_0 - E_j)(1 - GV)|j\rangle = 0 . \quad (\text{II.6})$$

Não podendo ser

$$(H_0 - E_j)|j\rangle = 0 \quad (\text{II.7})$$

devido ao fato que as  $|j\rangle$  são autofunções da hamiltoniana total  $(H_0 + V)$ , e não apenas de  $H_0$ , deverá necessariamente ser

$$(1 - GV)|j\rangle = 0 , \quad (\text{II.8})$$

ou ainda

$$(1 - GV) = 0. \quad (\text{II.9})$$

Essa, em forma simbólica, é a equação que fornece a energia do estado de impureza,  $E_j$ , que aparece em  $G$  como um parâmetro. Na representação de Wannier, a eq. (II.9) vem a ser :

$$\langle \vec{R}_1, s | GV | \vec{R}_\ell, t \rangle = \langle \vec{R}_1, s | \vec{R}_\ell, t \rangle = \delta_{1\ell} \delta_{st} , \quad (\text{II.10})$$

ou ainda

$$\sum_{m,v} \langle \vec{R}_1, s | G | \vec{R}_m, v \rangle \langle \vec{R}_m, v | V | \vec{R}_\ell, t \rangle = \delta_{1\ell} \delta_{st} . \quad (\text{II.11})$$

Usando o modelo de Koster-Slater para o potencial  $V$ , podemos substi-

tuir a eq. (II.1) na (II.11), obtendo assim :

$$V_0 \langle \vec{R}_i, s | G | \vec{R}_\ell, t \rangle \delta_{\ell 0} \delta_{t0} = \delta_{i\ell} \delta_{st} . \quad (\text{II.12})$$

Isso implica que devemos ter  $i = \ell = 0$  e  $s = t = c$ , logo a condição para a existência de um estado ligado, com energia  $E_j$ , (eq. (II.9)), será :

$$\text{Re } (V_0 \langle \vec{R}_0, c | G(E_j) | \vec{R}_0 c \rangle) = 1 , \quad (\text{II.13})$$

(no gap, a função de Green é real).

Na representação de Bloch, que está ligada à representação de Wannier pela relação

$$|\vec{K}, c\rangle = 1/\sqrt{N} \sum_m e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_m} |\vec{R}_m, c\rangle , \quad (\text{II.14})$$

a eq. (II.9) ficará

$$\langle \vec{K}, c | G V | \vec{K}', c \rangle = \delta_{\vec{K}\vec{K}'} , \quad (\text{II.15})$$

ou ainda

$$\sum_{\vec{K}_1} \langle \vec{K}, c | G | \vec{K}_1, c \rangle \langle \vec{K}_1, c | V | \vec{K}', c \rangle = \delta_{\vec{K}\vec{K}'} . \quad (\text{II.16})$$

Sendo, para o potencial de Koster-Slater,

$$\langle \vec{K}_1, s | V | \vec{K}, t \rangle = V_0/N \delta_{st} \delta_{s c} , \quad (\text{II.17})$$

e, pela definição (II.4),

$$\langle \vec{K}, c | G(E_j) | \vec{K}_1, c \rangle = \delta_{\vec{K}\vec{K}_1} / (E_j - E_c(\vec{K})) , \quad (\text{II.18})$$

a (II.16) fica, portanto

$$(1/(E_j - E_c(\vec{K})) V_0/N = \delta_{\vec{K}\vec{K}'} , \quad (\text{II.19})$$

ou seja

$$(E_j - E_c(\vec{K})) \delta_{\vec{K}\vec{K}'} = V_0/N \quad (\text{II.20.a})$$

A equação acima constitui um sistema de  $N$  equações (tantas quantos são os valores de  $\vec{K}$  dentro da zona de Brillouin do cristal) nas  $N$  incógnitas  $E_j$ , cujas soluções são dadas por



$$\det |S - E_j \mathbf{1}| = 0 \quad (\text{II.20.b})$$

onde  $S_{\vec{k}\vec{k}'} = E_c(\vec{k}) \delta_{\vec{k}\vec{k}'} + V_0/N$  e  $\mathbf{1}$  é a matriz identidade de dimensões  $N \times N$ .

No que se refere à luminescência do estado de impureza, podemos pensar que, no cristal dopado pela impureza isoeletrônica, ela seja proporcional à probabilidade que o elétron no estado de impureza tenha momento  $\vec{k} = 0$ , ou seja, à probabilidade  $\langle \vec{k}=0, c | j \rangle$ . Pode-se mostrar (veja-se o Apêndice I) que, no modelo de Koster-Slater

$$\langle \vec{k}=0, c | j \rangle = V_0 G(\vec{k}=0, \vec{R}_0, E_j) \langle \vec{R}_0, c | j \rangle, \quad (\text{II.21})$$

onde  $V_0$  é a intensidade do potencial de impureza, definido pela (II.1);  $G(\vec{k}=0, \vec{R}_0, E_j)$  é a função de Green do cristal puro, na representação mista de Bloch e de Wannier, e  $|j\rangle$  é o autoestado de impureza. Neste caso, então,

$$G(\vec{k}=0, \vec{R}_0, E_j) = 1/\sqrt{N} (E_j - E_F)^{-1} \quad (\text{II.22})$$

Por outro lado (veja o Apêndice II), no modelo de Koster-Slater

$$\langle \vec{R}_0, c | j \rangle = 1/V_0 \left( -\frac{d}{dE} (\text{Re } G(\vec{R}_0, \vec{R}_0, E)) \right)_{E=E_j}^{-1/2}, \quad (\text{II.23})$$

logo a (II.21) fica

$$\langle \vec{k}=0, c | j \rangle = 1/\sqrt{N} (E_j - E_F)^{-1} \left( -\frac{d}{dE} (\text{Re } G(\vec{R}_0, \vec{R}_0, E)) \right)_{E=E_j}^{-1/2}. \quad (\text{II.24})$$

Experimentalmente, nota-se que o efeito da dopagem com N sobre a luminescência do cristal aumenta de várias ordens de grandeza quando a concentração da liga é tal que a energia do mínimo  $\Gamma$  é aproximadamente igual àquela do mínimo X. Esse fenômeno tem sido chamado de "aumento da estrutura de banda" (band structure enhancement, ou BSE) e pode ser explicado pela forma da eq.(II.24), onde, no caso que  $|j\rangle$  seja o autoestado de impureza associado

ao mínimo X,  $E_j \approx E_X \approx E_\Gamma$ , para composições  $x \approx 0.45$ . Identificamos portanto a quantidade

$$\langle \vec{k}=0, c | N_X \rangle_{\text{BSE}} = 1/\bar{N} (E_{N_X} - E_\Gamma)^{-1} \\ (-d/de \wedge (\vec{k}=0, \vec{R}_O, E))_{E=E_{N_X}}^{-1/2}, \quad (\text{II.25})$$

onde  $\wedge$  é a função de Green do cristal puro, real no gap, como "termo de aumento da estrutura de banda".

O modelo de Koster-Slater foi aplicado ao estudo das impurezas isoeletrônicas pela primeira vez em 1968, quando foi usado por Faulkner<sup>6</sup> para descrever o potencial criado por N em GaP (veja-se também a introdução). Mais tarde, o modelo de Koster-Slater foi aplicado também ao caso da impureza isoeletrônica de Nitrogênio na liga Ga(As,P)<sup>15-19,32,35-38</sup>.

Enquanto os dados experimentais em Ga(As,P) foram interpretados no sentido de associar um único estado ligado a um átomo de Nitrogênio isolado, o uso deste modelo na descrição do potencial de impureza em Ga(As,P):N forneceu resultados qualitativamente em acordo com a experiência. Entretanto, quando em 1976 foi descoberto um segundo estado ligado a um átomo de N<sup>21</sup>, associado com o mínimo  $\Gamma$ , ( $N_\Gamma$ ), a descrição do potencial de impureza em Ga(As,P):N através de um modelo de Koster-Slater na forma "one-band, one-site approximation", já não podia ser mais satisfatória : para dar origem a mais do que um único estado de impureza, era necessário um modelo de potencial com alcance mais extenso.

O fato que o potencial de Koster-Slater tenha a capacidade de criar apenas um estado ligado, entretanto, não é o único problema associado ao uso deste modelo para descrever a realidade experimental em Ga(As,P):N : com efeito, as incertezas

ainda existentes sobre a estrutura de banda deste material (estrutura de banda da qual o modelo de Koster-Slater depende diretamente, através da função de Green do cristal puro) afetam seriamente a validade deste modelo.

Isso foi mostrado independentemente por Hsu,Dow et al.<sup>28</sup> e por Kleiman e Fracastoro-Decker<sup>32</sup>, num trabalho<sup>32</sup> que examinava a descrição do único estado de impureza observado em Ga(As,P):N na região  $x > 0.47$ , feita por Aspnes e colaboradores<sup>37</sup> usando um modelo de Koster-Slater. O trabalho de Aspnes<sup>37</sup> foi originado pela descoberta que o mínimo L da banda de condução, em GaAs, está situado, em energia, abaixo do mínimo X, contrariamente ao que tinha sido achado anteriormente, e visava mostrar a importância do mínimo L sobre a densidade de estados na banda de condução.

Para examinar as consequências desta hipótese na comparação com os dados experimentais, Aspnes et al.<sup>37</sup> calcularam a energia do autoestado de impureza, em função da concentração,  $x$ , usando um potencial de Koster-Slater, e aproximaram a eq.(II.20.b) por um modelo de dois níveis, supondo que os mínimos L e X tivessem grandes massas efetivas e densidades de estados (aproximadamente iguais). Isso forneceu a equação<sup>37</sup>

$$\det \begin{vmatrix} E_L(x) - E_j & U_1 \\ U_1 & E_X(x) - E_j \end{vmatrix} = 0 \quad , \quad (II.26)$$

onde as energias dos mínimos X e L em função da concentração são:  
 $E_X(x) = 1.981 + 0.159 x + 0.20 x^2$  e  $E_L(x) = 1.802 + 0.77 x + 0.16 x^2$ . Esse último valor foi determinado por Aspnes interpolando entre o valor por ele medido em GaAs e o valor em GaP.  $U_1$  é um parâmetro a ser determinado experimentalmente. A partir desse modelo, Aspnes calculou as energias do estado de impureza,  $E_j$ , e concluiu, pela comparação com os dados experimentais, a

importância de levar em conta corretamente o mínimo L.<sup>37</sup>

A partir das hipóteses que Aspnes fez, entretanto, obtem-se uma equação diferente da (II.26). De fato, fazendo a hipótese que as densidades de estados em L e X são preponderantes sobre aquelas calculadas nos outros pontos da zona de Brillouin do cristal, ou seja, supondo que a densidade de estados na banda de condução seja dada por  $\varphi_C(t) = \varphi_X(t-E_X) + \varphi_L(t-E_L)$ , onde  $\varphi_X(t) = \varphi_L(t) = C(t)$ , a função de Green do cristal puro, definida como

$$G(\vec{R}_O, \vec{R}_O, E) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{E - E_C(k) + i\delta}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dt \varphi_C(t) \frac{1}{E - t + i\delta} \quad (\text{II.27})$$

poderá ser aproximada da maneira seguinte :

$$G(\vec{R}_O, \vec{R}_O, E) = \frac{C}{E - E_X(x) + i\delta} + \frac{C}{E - E_L(x) + i\delta} . \quad (\text{II.28})$$

Desta forma, a (II.20.b) poderá ser aproximada por

$$\det \begin{vmatrix} E_L(x) - E_j + U_2 & U_2 \\ U_2 & E_X(x) - E_j + U_2 \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{II.29})$$

onde  $U_2 = V_O C$ .

Por outro lado, uma resolução mais rigorosa da condição para a existência de um estado ligado, eq. (II.13), implica a escolha de um modelo para a função de Green total do cristal puro. Para mostrar as incertezas intrínsecas no modelo de Koster-Slater, particularmente no que se refere à conclusão da importância do mínimo L sobre as energias do estado de impureza,  $N_X$ , calculamos essas energias, dentro da aproximação de Koster-Slater, de quatro formas diferentes<sup>32</sup>: no primeiro e no segundo caso, usando dois modelos de dois níveis; no terceiro e no quarto ca-

so, usando a função de Green completa do cristal, e escolhendo dois modelos diferentes para essa função.

Os resultados, que serão examinados mais adiante, mostram claramente que, devido às incertezas existentes tanto na aproximação de dois níveis, como nos modelos escolhidos para a função de Green total do cristal, não é possível tirar nenhuma conclusão a respeito da importância do mínimo L sobre o estado de impureza  $N_X$ , e, de uma forma geral, que o modelo de Koster-Slater não é adequado para a descrição deste estado em  $\text{Ga(As,P):N}$ .

Os modelos de dois níveis usados nos nossos cálculos<sup>32</sup> são aqueles descritos pelas eqs. (II.26) e (II.29); os modelos escolhidos para a função de Green total do cristal puro, que fornece uma solução mais rigorosa da condição de existência de estado ligado, são os seguintes:

I modelo :

$$\text{Re } G(\vec{R}_O, \vec{R}_O, E) = \Lambda_{\Gamma}(E) + 3 \Lambda_X(E) + 4 \Lambda_L(E) \quad (\text{II.30.a})$$

$$\Lambda_i(E) = -\frac{m_i \Omega}{\pi^2 \hbar^2} k_i \left[ 1 - |r_i| \text{tg}^{-1}(1/|r_i|) \right] \quad (\text{II.30.b})$$

$$r_i \equiv S_i/k_i; S_i^2 = 2 m_i (E-E_i)/\hbar^2; i = \Gamma, X, L. \quad (\text{II.30.c})$$

Nestas equações,  $\Omega = (d(x))^3/4$  representa o volume da célula unitária, sendo  $d(x) = 5.65 - 0.20 x$  a constante da rede em Å. Os valores de  $k_i$  foram obtidos através de um fitting das densidades de estados empíricas obtidas pelo método dos pseudopotenciais, e são :  $k_X = 3.797/d(x)$ ;  $k_L = 2.595/d(x)$  e  $k_{\Gamma} = 1.397/d(x)$ . Os valores de  $m_i$  são :  $m_{\Gamma}/m_0 = 0.068 + 0.052 x$  e  $m_X = m_L = 0.35 m_0$ , onde  $m_0$  é a massa do elétron livre.  $E_i$  é a energia do mínimo  $i$ , onde  $E_X$  e  $E_L$  são dados anteriormente, e  $E_{\Gamma} = 1.508 + 1.192 x + 0.174 x^2$ .

II modelo :

$$\text{Re } G(\vec{R}_O, \vec{R}_O, E) = R_T(E) + R_X(E) + R_L(E) \quad (\text{II.31.a})$$

$$R_i(E) = \pi C_i \Delta_i [u_i + (u_i^2 - 1)^{1/2}] \quad (\text{II.31.b})$$

$$u_i = (E - E_i - \Delta_i) / \Delta_i \quad (\text{II.31.c})$$

Os parâmetros usados neste modelo são :  $C_T = 0.0115 \text{ (eV)}^{-2}$ ,  $\Delta_T = 0.8 \text{ eV}$ ,  $C_L = 0.1070 \text{ (eV)}^{-2}$ ,  $\Delta_L = 1.325 \text{ eV}$ ,  $C_X = 0.1838 \text{ (eV)}^{-2}$ ,  $\Delta_X = 1.55 \text{ eV}$ .

Na Fig. 9a são mostrados os resultados do cálculo das energias do estado de impureza associado com X,  $E_{N_X}(x)$ , em função da composição, tendo resolvido a condição de existência de estado ligado, eq. (II.9) comparando os modelos de dois níveis (eqs. (II.26) e (II.29)) com os resultados mais rigorosos do I modelo, eq. (II.30), com e sem a inclusão de L. As energias calculadas usando os diferentes modelos, foram todas normalizadas ao valor da energia medida experimentalmente para  $x = 0.28$  (ou seja, quando  $E_L = E_X$ ). Como se vê, os valores obtidos usando os dois modelos de dois níveis diferem consideravelmente entre si e também dos resultados fornecidos por uma solução mais rigorosa do modelo de Koster-Slater. Aliás, comparando as energias obtidas através dos modelos de dois níveis com a solução mais rigorosa que inclui L, eq. (II.30), pode-se ver que as curvas de dois níveis são mais próximas dos resultados sem L do que daqueles com L.

Na Fig. 9b são comparadas as energias de ligação do estado de impureza, calculadas usando os dois modelos mais rigorosos descritos pelas equações (II.30) e (II.31), com e sem L. Pode-se ver claramente que, mesmo usando uma solução mais correta do modelo de Koster-Slater, as energias são muito sensíveis ao modelo usado, e que as energias calculadas usando o primeiro modelo sem L e o segundo modelo com L são mais próximas entre si do que as energias calculadas com e sem L em ambos os modelos.

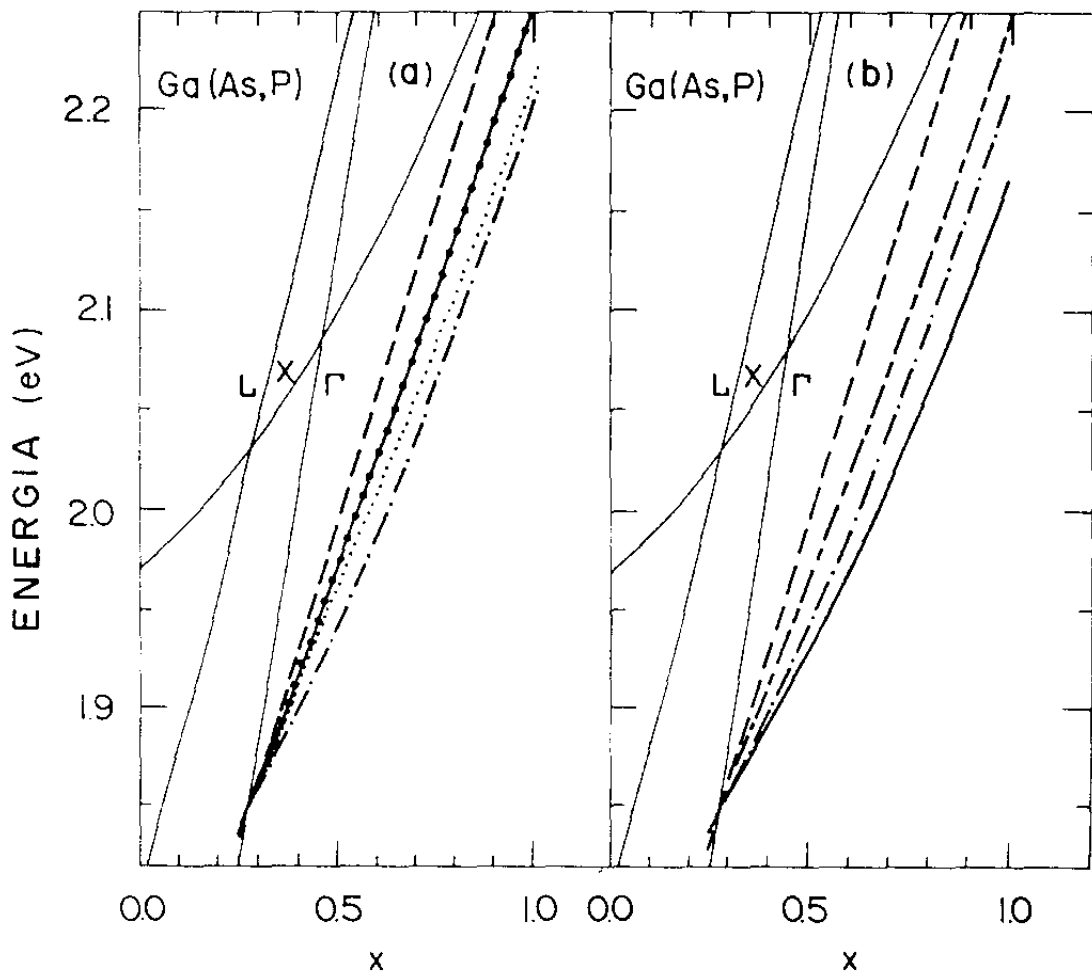


Figura 9. a) Comparação dos cálculos da energia do estado de impureza,  $N_X$ , em função da composição,  $x$ . Os cálculos foram feitos na aproximação de Koster-Slater para os modelos de dois níveis (eq.II.26(—•—•—) e eq.II.29 (—•—•—) no texto) e para o cálculo mais rigoroso que usa o primeiro modelo para a função de Green (eq.II.30) com L (---) e sem L (—•—). Os parâmetros  $U_1$  ( $\approx -0.182$  eV),  $U_2$  ( $\approx -0.091$  eV) e  $V_0$  foram determinados colocando  $E_{N_X} = 1.848$  eV para  $E_L = E_X$ . São indicadas as energias dos mínimos  $\Gamma, X, L$ .

b) Comparação entre os cálculos feitos usando dois modelos diferentes para a função de Green (eq.II.30 com L (---) e sem L (—•—) e eq.II.31 com L (---) e sem L (—)). Os parâmetros do potencial foram determinados como acima.

Portanto, podemos afirmar que, devido às incertezas implícitas na descrição da estrutura de banda (e, consequentemente, na função de Green) em  $\text{Ga(As,P)}$ , o modelo de Koster-Slater não pode ser usado para tirar nenhuma conclusão, nem a respeito da validade do modelo, nem a respeito da importância da contribuição do mínimo L. A única razão para descrever o estado de impureza associado com X em  $\text{Ga(As,P):N}$  na região  $x > 0.47$  através de um modelo de Koster-Slater, seria o fato de existir apenas um estado nesta região de composição. Entretanto, dados recentes de eletromodulação<sup>39,40</sup> indicam nesta região dois estados de impureza.

## II.2 Modelo de alcance intermediário

Como foi visto no parágrafo anterior, a validade do uso de um modelo de Koster-Slater para a descrição do potencial do Nitrogênio em  $\text{Ga(As,P)}$  é seriamente afetada não somente pelas incertezas existentes neste modelo (ou seja, existem diferentes modelos para a função de Green do cristal puro e para as densidades de estados) mas, principalmente, pelo fato que recentemente tem sido observados vários estados ligados à impureza de Nitrogênio em quase toda a região de composição, não apenas em  $\text{Ga(As,P)}$ , mas também em  $(\text{In,Ga})\text{P}$ <sup>26</sup>. Isso contraria, até qualitativamente, as previsões de um modelo de Koster-Slater, que, como vimos, é capaz de dar origem apenas a um estado ligado, devido ao fato de representar um potencial extremamente localizado no espaço real.

Para criar outros estados ligados, é necessário que o potencial da impureza tenha um alcance mais extenso. Antes de descrever dois modelos que tentam fornecer uma descrição adequa-



da da evidência experimental, vamos primeiro considerar os dados existentes em  $\text{Ga(As,P):N}$ . A interpretação dos espectros de fotoluminescência em amostras de  $\text{Ga(As,P):N}$ , até 1976, foi a seguinte : em GaP era observado um único estado associado com um átomo de Nitrogênio, e uma série de picos, que foram associados a estados ligados a pares NN; portanto os espectros de luminescência na liga  $\text{Ga(As,P):N}$  foram interpretados inicialmente extrapolando a situação existente em GaP, ou seja, como mostra a Fig. 10, o pico de luminescência denominado "A-line" era associado a um átomo isolado de Nitrogênio, enquanto a outra linha observada ("NN-line") era interpretada como sendo uma transição de um estado ligado a um par NN de átomos de impureza.

Entretanto, estudos experimentais mais recentes<sup>22,27</sup> levam a uma nova interpretação de tais transições luminescentes associadas com o Nitrogênio : a banda de luminescência atribuída anteriormente a pares NN, na realidade é associada a um único átomo de Nitrogênio. Essa conclusão foi atingida após uma série de estudos feitos sobre amostras cuja implantação com Nitrogênio podia ser cuidadosamente controlada; esses trabalhos<sup>20</sup> mostraram que, pelo menos para composições  $x < 0.9$ , não existe contribuição à luminescência por pares NN. Por outro lado, através de estudos sobre amostras submetidas a pressão<sup>24</sup> foi mostrado que esse estado, anteriormente identificado como a linha NN, segue o mínimo X da banda de condução para composições  $x > 0.42$ , e que o estado chamado de linha A está associado ao mínimo  $\Gamma$  para  $0.30 \leq x \leq 0.45$ , depois encurva-se e segue o mínimo X para  $0.45 \leq x \leq 0.53$ . Os dois estados foram identificados como  $N_X$  e  $N_\Gamma$  respectivamente.

Experiências posteriores<sup>27</sup> em amostras "as-grown" revelaram um terceiro estado, que foi indicado com  $N_\Gamma'$ . Esse estado não foi detectado em cristais dopados através da implantação de íons de Nitrogênio, portanto a sua existência ainda é controversa.

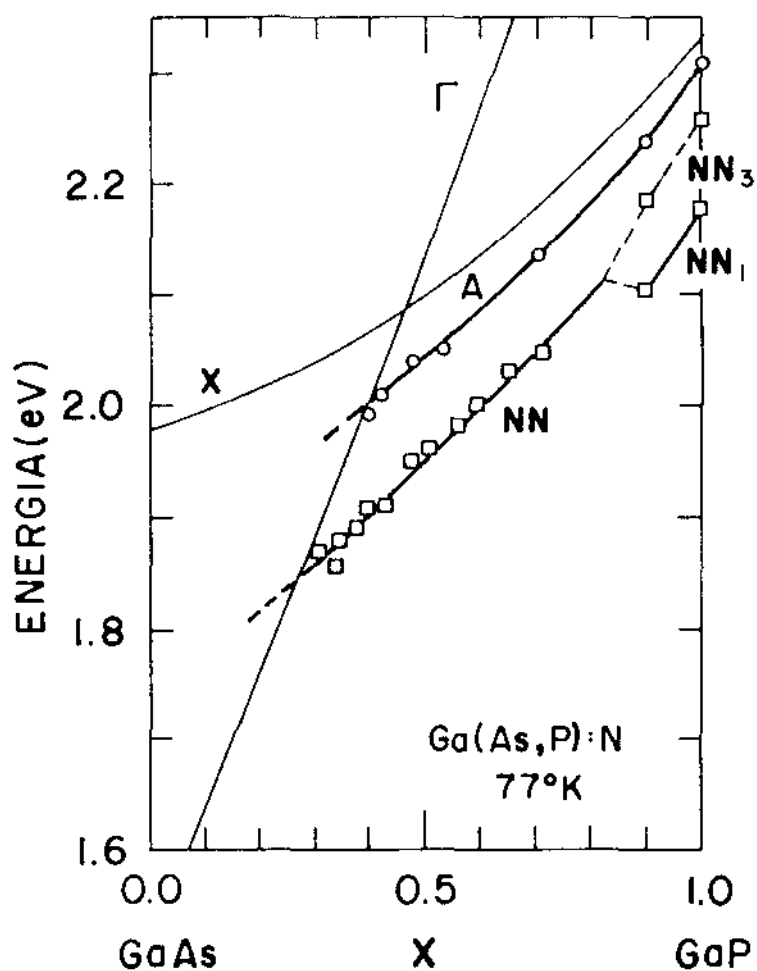


Figura 10. Interpretação dos dados de fotoluminescência em  $\text{Ga(As,P):N}$  até 1976. Os pontos chamados  $\text{NN}_1$  e  $\text{NN}_3$  também foram associados a pares de átomos de Nitrogênio (de Holonyak).

À luz da nova interpretação dos dados experimentais em  $\text{Ga(As,P):N}$ , uma teoria precisa, portanto, explicar as seguintes características experimentais essenciais : em primeiro lugar, contrariamente ao que se achava anteriormente, a existência de vários estados ligados associados a um átomo de Nitrogênio, na região de composição  $0.30 \leq x \leq 0.55$ ; depois, a existência de apenas um estado ligado para  $x \geq 0.55$ ; e ainda, o encurvamento das energias dos picos observados, em função da composição, nas regiões  $x \leq 0.30$  e  $x \geq 0.45$ ; a forte luminescência observada nas transições eletrônicas de todos esses estados de impureza e, finalmente, o fato que a razão entre a luminescência dos estados  $N_{\Gamma}$  e  $N_X$  tem um máximo no entorno de  $x \approx 0.37$ , como mostra a experiência.

Portanto, num modelo que leve em conta a nova interpretação da evidência experimental, o potencial de impureza deverá, primeiramente, ter uma componente com alcance espacial maior do que o potencial de Koster-Slater, para que seja possível a existência de vários estados. Por outro lado, a fim de explicar a forte luminescência de todos os estados de impureza, é preciso que o potencial tenha também uma componente de curto alcance (graças à qual o elétron capturado terá uma autofunção bastante delocalizada em  $\bar{k}$ ), e que haja hibridização entre essas duas componentes.

A seguir, descrevemos as teorias propostas para explicar a nova interpretação dos dados experimentais em  $\text{Ga(As,P)}$ . Antes disso, porém, notemos que, apesar de parecerem muitas as analogias entre as duas teorias que descreveremos, a diferença entre elas não é trivial. De fato, a primeira (teoria de alcance intermediário) está em acordo com o pensamento tradicional a respeito da origem do potencial de impureza, ou seja, atribui o aumento do alcance deste potencial à relaxação da rede no entorno da impureza; enquanto a outra (teoria de longo e curto alcance), se for correta, obriga a uma revisão fundamental da física do problema. Com efei-

to, nesta última teoria acha-se que, para estar de acordo com os dados experimentais, o alcance do potencial de impureza tem que ser da ordem de 20-25 Å, no mínimo, ou seja, muito maior do que esperava-se tradicionalmente. A explicação para a existência de um potencial de alcance tão extenso, delineada na introdução, representa uma visão completamente diferente da origem física do potencial de impureza, com relação às interpretações anteriores.

A teoria de alcance intermediário<sup>28</sup>, como já dissemos, atribue a origem do potencial de impureza à relaxação da rede no entorno do átomo de Nitrogênio, devido à diferença de tamanho entre N e o átomo substituído (As ou P) e à redistribuição da carga eletrônica consequente a esta relaxação. A forma específica do potencial de impureza, segundo os autores<sup>28</sup>, não é importante, desde que o potencial tenha dois requisitos considerados essenciais : uma parte central, fortemente atrativa, e uma componente de alcance intermediário, também atrativa. Segundo Hsu, Dow e colaboradores<sup>28</sup>, um potencial deste tipo pode ser tratado na aproximação da massa efetiva, que fornece uma descrição qualitativa dos estados de impureza  $N_X$  e  $N_\Gamma$  : supondo que a banda de condução em Ga(As,P) seja repartida em duas regiões, uma perto do mínimo X e a outra perto do mínimo  $\Gamma$ , a massa efetiva do elétron nas vizinhanças do mínimo X, devido à alta densidade de estados nessa região, terá um valor bastante grande, enquanto no entorno de  $\Gamma$  a massa efetiva será leve. Portanto, um elétron cuja autofunção, no espaço  $\vec{k}$ , é localizada perto de  $\Gamma$ , teria, de acordo com essa teoria<sup>28</sup>, massa efetiva pequena e grande energia cinética, devido às quais ocupará um estado delocalizado espacialmente, com pequena energia de ligação. Entretanto, um elétron localizado, em  $\vec{k}$ , perto do mínimo X, teria massa efetiva pesada e seria capturado pela impureza num estado mais profundo, bem localizado espacialmente.

Para descrever quantitativamente as implicações de um potencial deste tipo, os autores<sup>28</sup> escolheram um modelo de Koster-Slater mais extenso, ou seja, esquematizaram o potencial de impureza por um potencial de Koster-Slater existente na célula central, onde está localizado o Nitrogênio, e nas 12 células unitárias vizinhas próximas dela. Chamaremos esse de "modelo de alcance intermediário", em oposição ao modelo de longo e curto alcance, que envolve, como já foi mencionado na introdução, muitas células unitárias.

No modelo de alcance intermediário, as energias dos estados de impureza são obtidas através da solução de uma equação matricial que envolve o potencial de Koster-Slater existente na célula central e os 12 potenciais de Koster-Slater localizados a redor dela. Fazendo a suposição<sup>28</sup> que o potencial do Nitrogênio transforma-se em acordo com o grupo pontual do sítio aniônico na estrutura zinc-blende, o uso da teoria de grupos permite a diagonalização parcial do sistema de 13 equações que fornece as energias dos estados de impureza. Além disso, é feita a aproximação de que somente os elétrons em estados de tipo s podem ter um contacto significativo com o potencial existente na célula central; portanto, supõe-se<sup>28</sup> que apenas esses estados podem ser ligados a tal potencial de curto alcance. Graças a estas hipóteses simplificativas, o sistema de 13 equações se reduz a um sistema de apenas duas equações nas duas incógnitas  $E_{N_X}$  e  $E_{N_I}$ , que são ajustadas independentemente às energias experimentais, através da variação de dois parâmetros.

Entretanto, como foi mostrado por Kleiman<sup>29</sup>, o fitting dos dois estados, independentemente um do outro, não é justificado. De fato, devido à grande localização espacial deste potencial, os dois autoestados obtidos por esse modelo serão delocalizados no espaço dos momentos, e portanto entrarão neles componentes dos mí-

nimos  $\Gamma$  e X. Então, os dois estados não são independentes, a não ser que eles tenham uma separação em energia suficiente para que, no espaço real, o primeiro estado seja localizado perto da impureza, e o outro estado, menos profundo, seja localizado na primeira camada de vizinhos. Todavia, se os dois autoestados obtidos por esse modelo tem que ser ajustados às energias experimentais  $E_{N_X}$  e  $E_{N_\Gamma}$ , pode-se ver, através da variação da parte real da função de Green com a energia<sup>29</sup>, que no caso de Ga(As,P) tais energias não são suficientemente separadas para que os dois estados possam ser considerados independentes, e portanto não é justificado ajustá-los separadamente aos dados experimentais. Por outro lado, pode-se mostrar<sup>29</sup> que é possível ajustar independentemente os dois autovalores de um poço de potencial (por exemplo, um poço quadrático) aos valores de  $E_{N_X}$  e  $E_{N_\Gamma}$  medidos experimentalmente, mas é preciso aumentar o alcance do potencial até, no mínimo, 20-25Å. Cabe aqui observar<sup>29</sup> que um poço quadrático de forma diferente, não oscilante e monotonicamente decrescente com a distância, deveria ter alcance maior ainda, para que seus dois níveis energéticos possam ser ajustados aos valores experimentais em Ga(As,P):N. Em outras palavras, o poço quadrático é o potencial que tem alcance menor, entre todos os poços (com as limitações feitas acima) que admitem dois níveis energéticos dados (veja-se a Fig. 11 ).

Concluimos então que qualquer modelo com potencial monotônico, decrescente com  $\vec{r}$  e cujo alcance seja da ordem de um parâmetro de rede (alcance "intermediário") não pode ser consistente com os dados experimentais em Ga(As,P):N. Isso prova que, a não ser, talvez, para certas classes de potenciais oscilantes, pouco justificáveis fisicamente, o único potencial semi-fenomenológico capaz de descrever os dados experimentais em Ga(As,P):N sem contradições internas, é aquele fornecido pelo

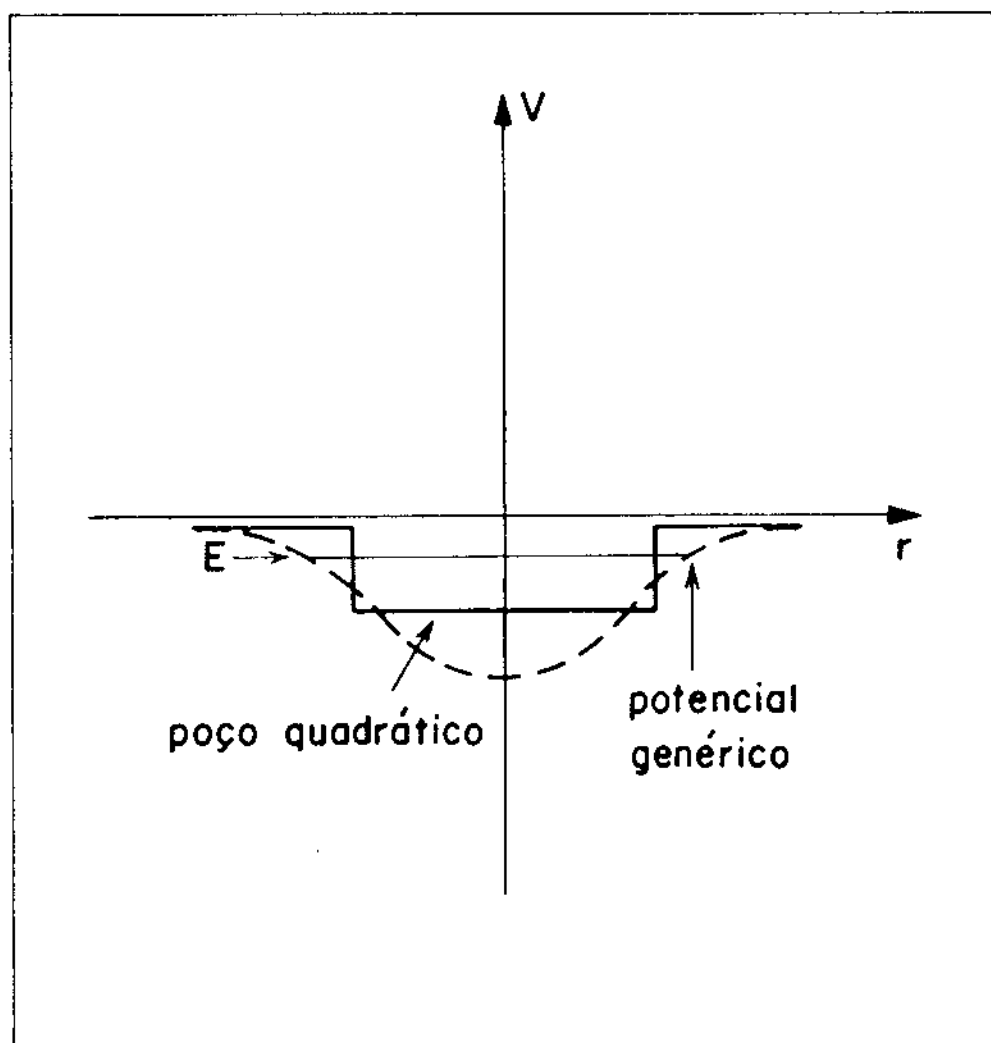


Figura 11. Poço quadrático e potencial genérico que admitem o mesmo nível de energia,  $E$ .

modelo de longo e curto alcance (ou modelo de Kleiman).

Na seção seguinte, esse modelo será descrito nas suas características gerais, e no capítulo III será estudado sistematicamente.



### II.3 Modelo de longo e curto alcance (ou modelo de Kleiman)

Como foi discutido na seção anterior, para descrever corretamente as características dos dados experimentais mais recentes em  $\text{Ga(As,P):N}$ , é preciso que o modelo de potencial escolhido tenha duas características: uma componente de longo alcance,  $(V_\ell)$ , necessária para explicar a existência de vários estados ligados, já que um potencial com alcance nulo (como, por exemplo, o potencial de Koster-Slater) é capaz de criar apenas um estado ligado; e uma componente de curto alcance,  $(V_s)$ , para justificar a delocalização em  $\vec{k}$  dos estados obtidos, necessária para explicar a forte luminescência dos estados de impureza. Naturalmente, para que essas características sejam comuns a todos os estados, é necessário que haja uma hibridização entre a componente de longo alcance e aquela de curto alcance do potencial, de forma que os autoestados do potencial total tenham características próprias tanto dos estados criados apenas por  $V_\ell$  como do estado originado só por  $V_s$ : essa hibridização provem do acoplamento entre as duas componentes do potencial. Uma consequência desse acoplamento é uma separação ("splitting") das autoenergias nas regiões de composição nas quais as energias dos estados desacoplados (ou seja, os autoestados só de  $V_\ell$  ou só de  $V_s$ ) se cruzariam; portanto o acoplamento entre as duas componentes do potencial provoca um encurvamento das autoenergias do potencial total  $V_\ell + V_s$  nessas regiões.

Essas características do modelo de longo e curto alcance são independentes da forma específica de  $V_\ell$ . Portanto, para descrever em suas linhas principais esse modelo, não precisamos -

fazer nenhuma hipótese sobre a forma específica do potencial de longo alcance, a não ser aquela que ele é capaz de criar dois estados ligados, um associado com o mínimo  $\Gamma$  e o outro associado com o mínimo  $X$ . Além disso, supõe-se que  $V_\ell$  tenha alcance suficientemente longo (ou seja, varie no espaço lentamente o suficiente) para que seja válida a aproximação de massa efetiva. Para descrever o potencial de curto alcance, utilizamos o modelo de Koster-Slater, na forma conhecida comumente como "one-band, one-site approximation", ou seja, supondo que os elementos de matriz do potencial, na representação de Wannier, sejam dados por

$$\langle \vec{R}_m | V_s | \vec{R}_n \rangle = V_0 \delta_{mn} \delta_{m0} \delta_{st} \delta_{sc} \quad . \quad (II.32)$$

Isso significa que o potencial  $V_s$  só existe no ponto,  $\vec{R}_0$ , onde está localizada a impureza, e que só provoca acoplamento com a primeira banda de condução, denotada pelo índice  $c$ .

A hamiltoniana completa do nosso sistema (cristal + impureza) será então:

$$(H_0 + V_\ell + V_s) |j\rangle = E_j |j\rangle \quad , \quad (II.33)$$

onde  $H_0$  é a hamiltoniana do cristal puro,  $V_\ell + V_s$  é o potencial criado pela impureza,  $|j\rangle$  é o autoestado do elétron ligado à impureza e  $E_j$  sua autoenergia (que está no gap do cristal, porque o estado é ligado).

Definimos agora a função de Green do cristal perturbado apenas pelo potencial de longo alcance,  $V_\ell$ , de forma perfeitamente similar a eq. (II.4):

$$((H_0 + V_\ell) - E)G = -1 \quad . \quad (II.34)$$

Com um procedimento análogo àquele que levou à dedução da eq. (II.9), obtemos, portanto

$$(1 - GV_s) |j\rangle = 0 \quad . \quad (II.35)$$

Expressando  $|j\rangle$  como combinação linear de funções de Wannier,

$$|j\rangle = \sum_m \langle \vec{R}_m c | j \rangle | \vec{R}_m c \rangle \quad , \quad (II.36)$$

(onde não precisamos somar sobre o índice de banda, devido ao fato de que o nosso potencial só provoca acoplamento com a primeira banda de condução, de índice  $c$ ), a eq. (II.35) poderá ser escrita

$$GV_s \sum_m \langle \vec{R}_m c | j \rangle | \vec{R}_m c \rangle = |j\rangle \quad . \quad (II.37)$$

Multiplicando à esquerda por  $\langle \vec{R}_n c |$ , teremos

$$\sum_m \langle \vec{R}_n c | GV_s | \vec{R}_m c \rangle \langle \vec{R}_m c | j \rangle = \langle \vec{R}_n c | j \rangle \quad , \quad (II.38)$$

ou ainda:

$$\sum_{m,p} \langle \vec{R}_n c | G | \vec{R}_p c \rangle \langle \vec{R}_p c | V_s | \vec{R}_m c \rangle \langle \vec{R}_m c | j \rangle = \langle \vec{R}_n c | j \rangle \quad . \quad (II.39)$$

Usando a aproximação de Koster-Slater, eq. (II.32), a (II.39) simplifica-se em

$$\langle \vec{R}_n c | j \rangle = V_o \langle \vec{R}_n c | G | \vec{R}_o c \rangle \langle \vec{R}_o c | j \rangle \quad , \quad (II.40)$$

onde  $\langle \vec{R}_n c | G | \vec{R}_0 c \rangle$  é a função de Green do cristal +  $V_\ell$ , definida pela eq. (II.34), na representação de Wannier.

Supondo que a aproximação da massa efetiva seja válida, teremos, para as autofunções de  $V_\ell$  no cristal, a equação:

$$[E_c(\vec{V}/i) + V_\ell(\vec{r}) - W_p] f_p(\vec{r}) = 0 \quad , \quad (\text{II.41})$$

onde  $W_p$  são os autovalores de  $f_p(\vec{r})$ .

A função de Green poderá se escrever, então,

$$\langle \vec{R}_n c | G | \vec{R}_m c \rangle \equiv G(\vec{R}_n, \vec{R}_m, E) \equiv \sum_p \frac{\langle \vec{R}_m | f_p \rangle \langle f_p | \vec{R}_n \rangle}{E - W_p + i\delta} \quad . \quad (\text{II.42})$$

A condição para a existência de estados ligados, analogamente ao caso do modelo de Koster-Slater, é dada por:

$$V_0 \text{Re } G(\vec{R}_0, \vec{R}_0, E) = 1 \quad , \quad (\text{II.43})$$

onde a única diferença com respeito ao modelo de Koster-Slater, visto na seção II.1, é que aqui aparece a função de Green do cristal perturbado pelo potencial de longo alcance, enquanto lá aparecia a função de Green do cristal puro. Notamos ainda que existe uma condição de normalização sobre os autoestados  $|j\rangle$  que define a quantidade  $\langle \vec{R}_0 c | j \rangle$  que aparece na (II.40).

Essa condição de normalização fornece (veja o Apêndice II)

$$\langle \vec{R}_0 c | j \rangle = \frac{1}{V_0} \left[ - \frac{d}{dE} \text{Re } G(\vec{R}_0, \vec{R}_0, E) \right]_{E=E_j}^{-1/2} \quad . \quad (\text{II.44})$$

A eq. (II.43) é a condição para a existência de estados ligados num cristal perturbado por um potencial de impureza  $V_\ell + V_s$ .

Expressando a função de Green na forma (II.42) e separando, na soma sobre os auto-estados do potencial de longo alcance, os estados ligados e os estados do contínuo, a (II.43) pode ser escrita na forma:

$$V_o \text{Re} \left[ \sum_q \frac{|f_q(\vec{R}_o)|^2}{E_j - W_q + i\delta} + G_o(\vec{R}_o, \vec{R}_o, E_j) \right] = 1 \quad . \quad (\text{II.45})$$

A soma sobre  $q$  refere-se a todos os estados ligados produzidos pelo potencial de longo alcance (ou seja, um estado ligado associado com cada mínimo da banda de condução).  $G_o(\vec{R}_o, \vec{R}_o, E)$ , por outro lado, é a parte da função de Green associada com os estados do contínuo produzidos por  $V_\ell$ , ou seja, com os auto-estados cuja energia está dentro da banda de condução. Se o estado ligado criado pela impureza for localizado bastante profundamente no gap, então a sua energia  $E_j$  não será muito sensível aos detalhes da função de Green na banda de condução. Neste caso, podemos supor que  $G_o(\vec{R}_o, \vec{R}_o, E_j)$ , ou seja, a parte da função de Green associada com os estados do contínuo de  $V_\ell$ , possa ser aproximada pela função de Green do cristal puro, que, na representação de Wannier, é dada por

$$A(E) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{E - E_c(\vec{k}) + i\delta} \quad , \quad (\text{II.46})$$

onde  $N$  é o número de células unitárias no cristal. No que se refere à luminescência, as características do modelo de longo e curto alcance são esquematizadas no Apêndice III, no caso de acoplamento fraco entre as duas componentes do potencial. No caso

de acoplamento forte, elas são discutidas no capítulo III. Na (II.45), a única informação sobre o modelo escolhido para o potencial de longo alcance está contida nas quantidades  $|f_q(\vec{R}_0)|^2$ , que dão a probabilidade que um elétron, no cristal perturbado pelo potencial de longo alcance, se encontre em  $\vec{R}_0$ , onde se localiza a impureza.

O modelo escolhido para o potencial de longo alcance foi, por simplicidade, um poço quadrático de profundidade  $U$  e alcance  $a$ . Entretanto, as previsões do modelo são independentes da forma específica de  $V_\ell$  e podem ser esquematizadas da forma seguinte:

1. O modelo prevê a existência de três estados ligados: dois criados pelo potencial de longo alcance  $V_\ell$ , e associados com os mínimos X e  $\Gamma$  da banda de condução; e um criado pelo potencial de curto alcance,  $V_s$ . Se levarmos em consideração também o mínimo L da banda de condução, como sugere Aspnes<sup>37</sup>, então o modelo prevê a existência de quatro estados ligados, três de longo alcance e um de curto alcance.
2. Devido ao acoplamento entre as duas componentes do potencial  $V_\ell$  e  $V_s$ , há uma perturbação das autoenergias "desacopladas" (ou seja, das energias dos estados criadas apenas por  $V_\ell$  ou  $V_s$ ), de forma que há um "splitting" de tais energias devido à essa perturbação, nas regiões de composição para as quais existia degenerescência no caso desacoplado.
3. Devido à presença do potencial de curto alcance, todos os estados fornecidos pelo modelo são fortemente luminescentes, tendo componentes, em  $\vec{k}$ , de todos os pontos da zona de Brillouin do cristal.

A sistemática desse modelo, ou seja, o estudo da influência do acoplamento entre as componentes  $V_\ell$  ou  $V_s$  do potencial e da inclusão do mínimo L na banda de condução, sobre os autoestados de impureza e as propriedades luminescentes do cristal, será feito no capítulo seguinte, onde será calculado também o coeficiente de absorção do cristal no caso em que é presente a impureza isoeletrônica.

CAPÍTULO III  
ESTUDO SISTEMÁTICO  
DO MODELO DE LONGO E CURTO ALCANCE

Como foi visto no capítulo anterior, as previsões do modelo de longo e curto alcance são independentes da forma específica do potencial de longo alcance,  $V_\ell$ . Entretanto, o estudo da influência da forma deste potencial sobre as autoenergias dos estados de impureza e as outras propriedades de luminescência do cristal é interessante para esclarecer a sistemática através da qual serão escolhidos os parâmetros do modelo.

Além disso, a descoberta que o mínimo L está situado em energia abaixo do mínimo X em GaAs<sup>37</sup>, e que portanto pode afetar a densidade de estados eletrônicos na banda de condução, torna necessário um estudo da influência deste mínimo sobre a energia e a luminescência dos estados de impureza no cristal.

Neste capítulo estudamos de forma sistemática o comportamento do nosso modelo quando é variada a forma específica do potencial  $V_\ell$  e quando é variada a descrição da estrutura de bandas no cristal (seções III.1 e III.2). Nas seções sucessivas será calculada explicitamente a função de Green do cristal perturbado apenas pelo potencial de longo alcance e, utilizando este resultado, será calculado o coeficiente de absorção do cristal perturbado pela impureza isoeletrônica (ou seja, pelo potencial  $V_\ell + V_s$ ).

III.1 Influência do acoplamento forte entre as duas componentes  
do potencial



Como foi visto na seção II.3, toda a informação a respeito do modelo específico escolhido para o potencial de longo alcance é contida nas quantidades  $|f(\vec{R}_0)|^2$ , que representam a probabilidade que um eletrôn no estado descrito pela autofunção  $f(\vec{r})$  esteja na célula associada com  $\vec{R}_0$ , onde está localizada a impureza. A forma matemática das quantidades  $f(\vec{R}_0)$  depende do modelo usado para o potencial de longo alcance. No caso em que este seja modelado por um poço quadrático, e levando em conta, por enquanto, a influência de apenas dois mínimos da banda de condução,  $\Gamma$  e  $X$ , teremos :

$$f_i(\vec{R}_0=0) = k_i (K_i/2\pi (1 + K_i a))^{1/2} , \quad (\text{III.1.a})$$

$$k_i \equiv (2m_i (|U| - \omega_i)/\hbar^2)^{1/2} , \quad (\text{III.1.b})$$

$$K_i \equiv (2m_i \omega_i/\hbar^2)^{1/2} , \quad (\text{III.1.c})$$

$$\omega_i \equiv E_i - W_i , \quad (\text{III.1.d})$$

onde  $i = X, \Gamma$  ;  $E_i$  é a energia do mínimo  $i$ ;  $W_i$  é a energia do estado criado pelo potencial  $V_\ell$  e associado com o mínimo  $i$ ;  $U$  e  $a$  são os parâmetros do poço quadrático e  $m_i$  é a massa efetiva do eletrôn na banda de condução, no entorno do mínimo  $i$ .

Para estudar a influência da forma do potencial de longo alcance sobre as energias dos autoestados de impureza e as outras quantidades medidas experimentalmente, simulamos o efeito de variar o modelo para  $V_\ell$  multiplicando a quantidade  $|f(\vec{R}_0=0)|$ , escolhida para um dado modelo (por exemplo, o poço quadrático) por um fator  $F$  constante, cujos valores extremos são 1 e  $\Omega$ , onde  $\Omega$  é o valor numérico do volume da célula unitária. Definimos o caso de acoplamento forte entre as duas componentes do potencial como aquele para o qual  $F = \Omega$  ; enquanto o caso de acoplamento fraco é definido como aquele correspondente a  $F = 1$ . Este último já foi

tratado anteriormente<sup>30</sup>.

O caso  $F = \Omega$  corresponde à normalização correta da função de onda contínua do poço quadrático (v. Apêndice IV). Em outras palavras, quando  $\langle \vec{R}_n | c | f \rangle$  (coeficiente de Wannier definido apenas para pontos discretos da rede) é substituído por uma função contínua no espaço  $\vec{r}$ ,  $f(\vec{r})$ , precisamos multiplicar por  $\Omega$  (volume da célula unitária) para obter uma função de onda normalizada corretamente. Lembramos que, nos nossos cálculos,  $f(\vec{r})$  é a autofunção de um poço quadrático, e  $|f(\vec{r}=0)|^2$ , portanto, será a probabilidade que uma partícula, num potencial deste tipo, seja localizada na origem. Agora, como foi mostrado por Kleiman<sup>29</sup>, o poço quadrático é o potencial com alcance menor, entre todos aqueles que admitem dois níveis energéticos dados (veja também a seção II.2 e a Fig. 11 ). Portanto, qualquer outro potencial que quisermos usar, para fornecer os mesmos dois níveis energéticos, deveria ter alcance maior. Então, é razoável concluir que o poço quadrático, por ter alcance menor, é aquele que tem o valor maior da probabilidade que a partícula seja localizada na origem,  $|f(\vec{R}_0)|^2$ .

Para simular uma variação da forma do potencial podemos, portanto, variar  $|f(\vec{R}_0)|^2$  entre um certo valor mínimo, e o valor máximo, que é aquele correspondente ao caso do poço quadrático. Mas, como já dissemos,  $|f(\vec{R}_0)|^2 = |\langle \vec{R}_0 | c | f \rangle|^2 = \Omega |f(\vec{r}=0)|^2$ , onde  $\Omega$  é a constante de normalização correta quando os coeficientes de Wannier, discretos, são substituídos por uma função contínua em  $\vec{r}$ . Portanto, um potencial de forma diferente de um poço quadrático terá probabilidade que a partícula seja localizada na origem igual a  $|f'(\vec{R}_0)|^2 = \Omega |f'(\vec{r}=0)|^2 \leq \Omega |f(\vec{r}=0)|^2 = C \Omega |f(\vec{r}=0)|^2$ , onde  $f(\vec{r})$  é a função de onda do poço quadrático e  $C$  é uma constante menor ou igual a 1.

Para simular a variação da forma do potencial, bastará, então, multiplicar a grandeza  $|f(\vec{r}=0)|^2$  por uma constante  $F = C\Omega$ ,

cujo valor varia entre 1 (escolhido arbitrariamente) e  $\infty$ . A variação desta probabilidade,  $F|f(\vec{r}=0)|^2$ , corresponde a variar não somente a forma do potencial, mas também o acoplamento entre as duas componentes, de longo e de curto alcance, do potencial. De fato, a componente de curto alcance do potencial, no modelo de Koster-Slater, só existe em  $\vec{R}_n \neq 0$ ; portanto o acoplamento entre  $V_L$  e  $V_S$  existirá só em  $\vec{R}_n = 0$ , ou seja, no ponto em que  $|f(\vec{r}=0)|^2$  é máxima. Variando o valor de  $F$  entre 1 e 40 (o valor numérico inteiro mais próximo do volume da célula unitária em GaP), limitando-nos, por simplicidade, apenas a valores inteiros, poderemos estudar a influência da forma do potencial de longo alcance sobre os valores calculados das energias dos estados de impureza, bem como sobre outras quantidades observáveis experimentalmente.

Consideremos primeiro o caso das autoenergias dos estados criados pela impureza. No modelo de longo e curto alcance existem três parâmetros a serem determinados: o alcance e a profundidade do potencial  $V_L$ ,  $a$  e  $U$ , e a intensidade do potencial de curto alcance,  $V_0$ . Devido à existência de dados recentes mais completos sobre Ga(As,P):N, foi possível tratar todos os valores de composição da liga como um único conjunto. A escolha dos parâmetros para obter um bom acordo com tais dados experimentais será descrita mais adiante. Por enquanto nos interessa apenas entender o efeito da variação do modelo do potencial de longo alcance sobre as energias. Para isso, as energias dos estados de impureza foram calculadas variando o valor do fator de acoplamento,  $F$ , e usando, para os parâmetros  $U$  e  $a$ , os valores  $U = -0.262(1.4 - 1.15x)$  eV e  $a = 24.8 \text{ \AA}$  (esses valores forneciam um bom acordo com a experiência no caso de acoplamento fraco<sup>30</sup>). O valor de  $V_0$  foi determinado ajustando a energia de ligação do estado de impureza em GaP ao valor medido experimentalmente, ou seja, foi imposto que  $E_X - W_N$  fosse igual a 0.011 eV, na equação

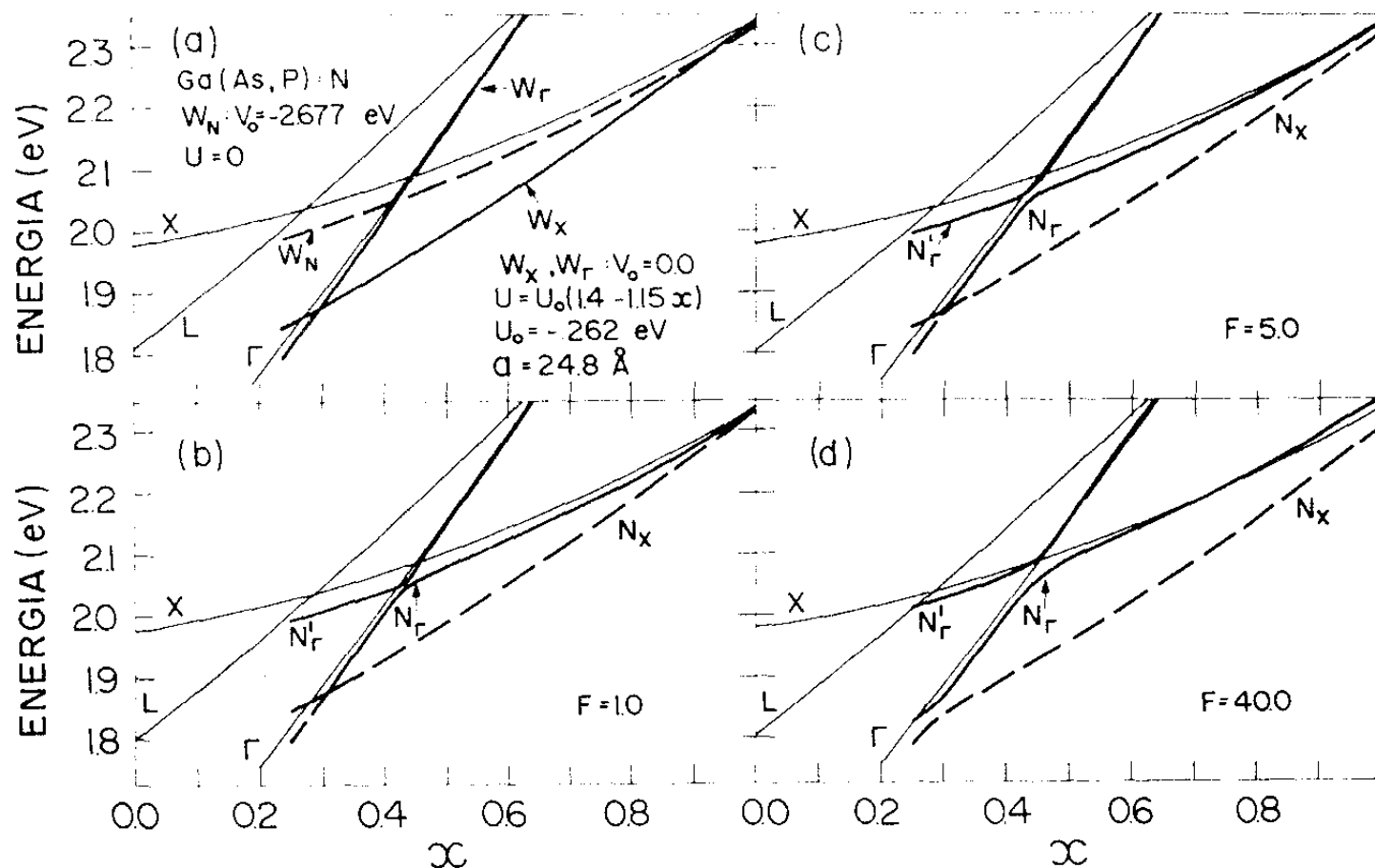
$$V_0 = 1/ \operatorname{Re} A (W_N) , \quad (\text{III.2})$$

(vejam-se as equações (II.43) e (II.46)). Esse procedimento fornece um valor  $V_0 = - 2.677$  eV. Para chegar a tais valores dos parâmetros, foi suposto que toda a dependência da concentração da liga,  $x$ , no potencial de impureza, residisse na componente de longo alcance, enquanto o potencial de curto alcance foi considerado constante com a concentração. Essa separação do potencial total numa parte de longo alcance ( $V_\ell$ ) que contem toda a dependência do potencial da concentração,  $x$ , e numa parte ( $V_s$ ) de curto alcance que não depende de  $x$ , é sempre possível, desde que  $V_\ell$  seja diferente de zero na posição da impureza. A suposição que  $V_\ell$  pode ser descrito por um poço quadrático, entretanto, é arbitrária, mas razoável fisicamente<sup>30</sup>.

Como já foi discutido antes, o aumento do fator  $F$  corresponde a aumentar o acoplamento entre as duas componentes  $V_\ell$  e  $V_s$  do potencial de impureza. Na Fig.12a são mostradas, para fins de referência, as energias dos três estados de impureza desacoplados; nas Figs. 12b,c,d é mostrado o efeito do aumento do fator  $F$ . Como se vê, para  $F = 1$  as energias dos autoestados diferem pouco das energias desacopladas : a separação ("splitting") dos estados é perceptível apenas na região em que o estado associado com o mínimo  $X$  cruza com aquele associado com o mínimo  $\Gamma$ . Entretanto, nas Figs.12c e d é possível observar que o aumento de  $F$  provoca sobretudo uma repulsão entre os estados : o "splitting" nas regiões de superposição dos estados desacoplados aumenta, e para  $F = 40$  essa separação, para  $x \cong 0.30$  e  $x \cong 0.40$ , é bem visível, e provoca uma curvatura dos autoestados de impureza, que reflete o andamento das energias nos dados experimentais (veja-se por exemplo a Fig. 8 ). Esse acoplamento é remanescente da hi-

Figura 12. Efeito do aumento do acoplamento entre  $V_l$  e  $V_s$  sobre as autoenergias dos estados de impureza.

- a) Energias dos estados desacoplados  $W_X, W_L, W_N$ .
- b) Autoenergias dos estados de impureza para  $F=1$ .
- c) Mesmo que acima para  $F=5$ .
- d) Mesmo que acima para  $F=40$ . Note-se o "splitting" nas regiões de cruzamento dos estados desacoplados.



bridização de estados em química. A energia  $E_{N_X}$  é abaixada, por efeito do acoplamento forte, para todos os valores da composição, enquanto a energia  $E_{N_I}$  é aumentada a tal ponto, para  $x \geq 0.40$ , que ela entra no contínuo da banda de condução, para  $x \geq 0.80$ . Em outras palavras, o estado de impureza  $E_{N_I}$  fica ressonante para  $x \geq 0.80$ , fazendo com que, para valores maiores da composição, exista apenas um estado ligado. A energia do terceiro estado,  $E_{N_I'}$ , também é aumentada na região de composição  $x \leq 0.42$ , por efeito do acoplamento forte. Observamos, porém, que as energias dos autoestados associados com o mínimo  $\Gamma$  (ou seja,  $E_{N_I}$  para  $0.3 \leq x \leq 0.4$ , e  $E_{N_I'}$  para  $x \geq 0.45$ ) não são afetados grandemente pelo aumento de  $F$ . Isso é devido ao fato que a massa efetiva do eletrôn, no entorno do mínimo  $\Gamma$ , é pequena, portanto o estado ligado associado com  $\Gamma$  será delocalizado no espaço real e, conseqüentemente,  $|f(\vec{r}=0)|$  será muito pequeno; não sendo assim muito sensível ao aumento do acoplamento.

Podemos agora examinar o efeito do aumento do fator de acoplamento sobre a luminescência dos autoestados de impureza,  $|j\rangle$ . Por simplicidade, podemos pensar que essa luminescência seja proporcional à probabilidade que o eletrôn no estado  $|j\rangle$  tenha momento  $\vec{k} = 0$ , porque é nessas condições que o eletrôn poderá mais facilmente decair do estado de impureza até a banda de valência com emissão de radiação. Devemos portanto calcular a quantidade  $\langle \vec{k}=0, c | j \rangle$ , que na nossa teoria, é dada por (veja o Apêndice I) :

$$\langle \vec{k}=0, c | j \rangle = V_0 G(\vec{k}=0, \vec{R}_0, E_j) \langle \vec{R}_0, c | j \rangle . \quad (\text{III.3})$$

Na equação acima a função de Green é definida como

$$G(\vec{k}=0, \vec{R}_0, E) = (1/\sqrt{N}) \sum_q \langle \vec{k}=0, c | f_q \rangle \langle f_q | \vec{R}_0 c \rangle / (E - W_q + i\delta)$$

$$= 1/\sqrt{N} \sum_b \frac{C_b(\vec{k}=0) f_b^*(\vec{R}_0)}{E - W_b + i\delta} + G_0(\vec{k}=0, \vec{R}_0, E), \quad (\text{III.4})$$

onde a soma sobre b é feita sobre todos os estados ligados produzidos pelo potencial de longo alcance, e onde

$$C_q(\vec{k}) = \sum_m e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} f_q(\vec{R}_m) \quad (\text{III.5})$$

é a transformada de Fourier da autofunção  $f_q(\vec{R}_m)$  (definida na (II.41)), cuja autoenergia é  $W_q$ . A quantidade

$$G_0(\vec{k}=0, \vec{R}_0, E) = 1/\sqrt{N} \sum_m e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} G_0(\vec{R}_m, \vec{R}_0, E) \quad (\text{III.6})$$

é a transformada de Fourier da parte de função de Green referente aos estados do contínuo criados por  $V_l$  (eq. (II.45)), e  $\langle \vec{R}_0 c | j \rangle$  é a quantidade que aparece na (II.44). Nestas equações,  $\vec{R}_0 = 0$  e  $|\vec{k}, c\rangle$  é um estado de Bloch na banda de condução. Notemos que, na função de Green definida pela (III.4), tanto a parte que depende dos estados ligados, como aquela que depende dos estados do contínuo, é proporcional à transformada de Fourier da autofunção do elétron no cristal perturbado pelo potencial de longo alcance. Sabemos que apenas as transformadas dos estados associados ao mínimo  $\Gamma$  são não negligíveis para  $\vec{k} = 0$ .<sup>41</sup> Portanto poderemos escrever:

$$G(\vec{k}=0, \vec{R}_0, E_j) \cong 1/\sqrt{N} \frac{C_\Gamma(0) f_\Gamma^*(0)}{E_j - W_\Gamma} + G_0(\vec{k}=0, \vec{R}_0, E_j), \quad (\text{III.7.a})$$

onde, para o modelo de poço quadrático, teremos (usando as eqs.

(III.1)),

$$C_{\Gamma}(0) = 2/(\alpha_{\Gamma} K_{\Gamma} f_{\Gamma}(0) a) \quad (\text{III.7.b})$$

e

$$\alpha_{\Gamma} = 1/(a(K_{\Gamma}^2 + k_{\Gamma}^2)^{1/2}). \quad (\text{III.7.c})$$

Para mostrar a importância de considerar corretamente a contribuição dos estados do contínuo, ou seja,  $G_0$  na eq. (III.7.a), apresentamos, na Fig. 13a a contribuição à quantidade  $\langle \vec{k}=0, c | j \rangle$  proveniente apenas dos estados ligados (cujas energias  $E_j$  são aquelas da Fig. 12b), em função da concentração,  $x$ . Desprezamos o fator  $1/\sqrt{N}$ . Os parâmetros usados são os mesmos da Fig. 12b e o cálculo se refere ao caso de acoplamento fraco. Pode-se ver que, além da estrutura existente para  $x \approx 0.3$  e  $x \approx 0.4$ , que resulta da hibridização entre  $V_L$  e  $V_S$ , e que já tinha sido prevista anteriormente<sup>30</sup>, existe uma divergência para  $x \approx 0.75$ . Ela vem do fato que, para esse valor da composição,  $W_{\Gamma} \rightarrow E_{\Gamma}$  (veja-se a eq. (III.7.a)): fisicamente, esta divergência é devida à grande delocalização espacial do elétron (que tem energia de ligação pequena), que implica uma localização muito acentuada em  $\vec{k}$ .

Calculemos agora a contribuição dos estados do contínuo,  $G_0(\vec{k}=0, \vec{R}_0, E_j)$ . Para o nosso modelo, em que o potencial de longo alcance é representado por um poço quadrático, podemos calcular esta contribuição aplicando os princípios da teoria do espalhamento<sup>42</sup>. Os detalhes deste cálculo serão dados mais adiante; por enquanto nos interessa apenas o resultado, válido para autoenergias  $E_j < E_{\Gamma}$ :

$$G_0(\vec{k}=0, \vec{R}_0, E_j) = A \left\{ \frac{1}{\cos(1/\alpha_{\Gamma})(E_j - E_{\Gamma})} + \right.$$



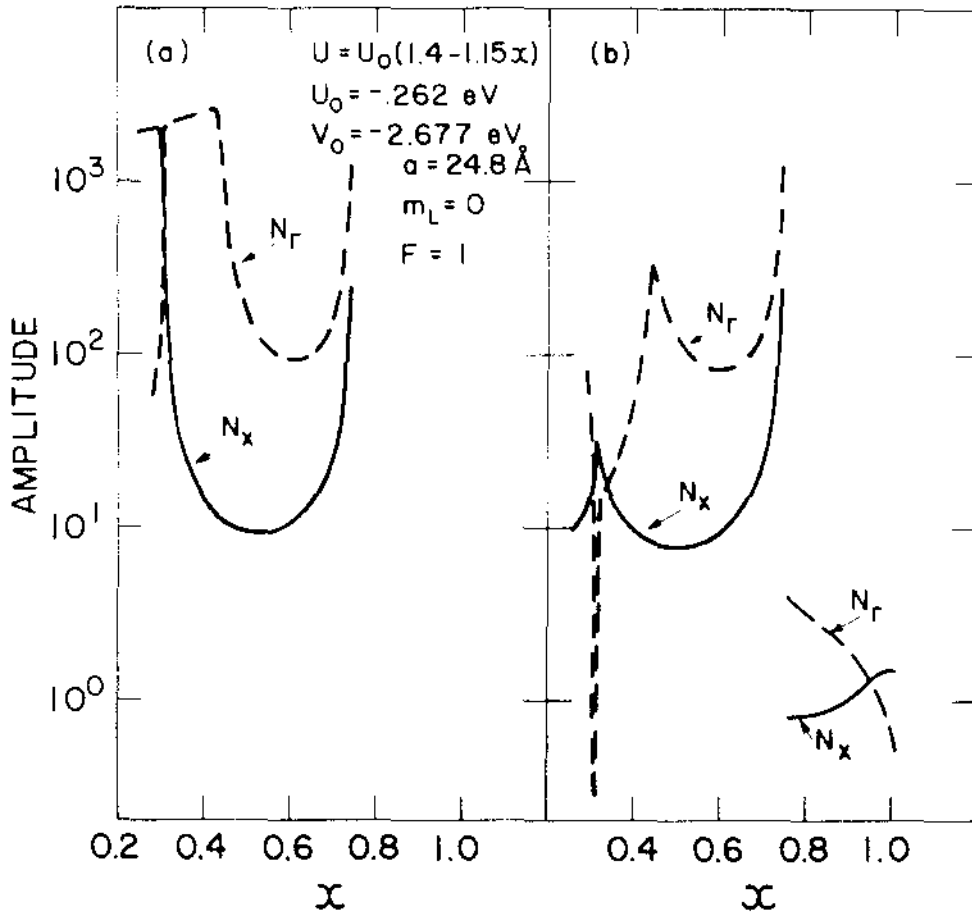


Figura 13. a) Contribuição dos estados ligados às amplitudes de momento  $|\langle \vec{k}=0, c | j \rangle|$  para os parâmetros da Fig.12 e  $F=1$  (acoplamento fraco),  $j=N_x, N_r$ .

b) Contribuição dos estados do contínuo às amplitudes de momento para o mesmo caso acima. A divergência que aparece para  $x \approx 0.8$  é cancelada exatamente pela divergência ilustrada em a) para o mesmo valor da concentração.

$$\begin{aligned}
& + \frac{(\sin \gamma a - \gamma a \cos \gamma a) ((E_{\Gamma} - E_j)(E_j - E_{\Gamma} - U))^{-1/2}}{\alpha_{\Gamma}^2 ((\gamma a \cos \gamma a)^2 - (s a \sin \gamma a)^2)} - \\
& - \frac{O(2/\eta - \alpha_{\Gamma})}{\alpha_{\Gamma} K_{\Gamma} a (E_j - W_{\Gamma})} - \\
& - \frac{(\alpha_{\Gamma} - 2/\eta)}{K_R a (|E_R - E_{\Gamma}| - E_{\Gamma} + E_j)} \} ; \quad (III.8.a)
\end{aligned}$$

$$K_R^2 = 2 m_{\Gamma} |E_R - E_{\Gamma}| / \hbar^2 \quad (III.8.b)$$

$$s^2 = 2 m_{\Gamma} (E_{\Gamma} - E_j); \quad \gamma^2 = (\alpha_{\Gamma} a)^{-2} - s^2 \quad (III.8.c)$$

Os parâmetros  $K_{\Gamma}$  e  $\alpha_{\Gamma}$  são definidos nas eqs. (III.1.c) e (III.7.c) respectivamente.  $A$  é uma constante de normalização igual a  $1/\sqrt{N}$  na representação de Wannier discreta e a  $\sqrt{\Omega/(2\pi)}^3$  para coordenadas contínuas.  $E_R$  é a energia de um estado ressonante, definida, para  $2/\eta < \alpha_{\Gamma} < 1$ , através da equação

$$\alpha_{\Gamma} K_R a = \sin (K_R a), \quad (III.8.d)$$

onde  $\cos (K_R a) > 0$ , e para  $1 < \alpha_{\Gamma}$  através da equação

$$\alpha_{\Gamma} |K_R a| = \sinh (|K_R a|), \quad \text{Re } K_R = 0; \quad (III.8.e)$$

(veja-se a seção III.3).

Na Fig. 13b é mostrado o valor absoluto da contribuição dos estados do contínuo para  $\langle \vec{k}=0, c | j \rangle$ , em função de  $x$ , para os mesmos parâmetros usados na Fig. 13a, desprezando o fator  $A$ . Note-se que o primeiro termo na eq. (III.8.a) deriva do contínuo da banda de condução do cristal não perturbado. O terceiro termo, que reflete os polos da amplitude de espalhamento ocorrentes em

correspondência de um estado ligado<sup>42,43</sup>, combina-se com o primeiro para produzir uma divergência entorno de  $x \cong 0.75$ . Neste caso  $\alpha_\Gamma < 2/\eta$ . Esta estrutura cancela exatamente a estrutura correspondente ao mesmo valor da concentração, no termo da função de Green proveniente da contribuição dos estados ligados, ilustrado na Fig. 13a (eq. (III.7.a)). Por outro lado, quando  $\alpha_\Gamma > 2/\eta$ , o primeiro termo em (III.8.a) muda de sinal, cancelando assim a estrutura divergente que provém do quarto termo (que é originado pela presença de ressonâncias na amplitude de espalhamento.) Fica então o segundo termo (que varia de maneira contínua com a concentração) como dominante para  $x \geq 0.75$ , como aparece pela Fig. 13b.

Finalmente, na Fig. 14a apresentamos a amplitude total  $\langle \vec{k}=0, c | j \rangle$  como função da composição. Os parâmetros usados são os mesmos das Figs. 12b e 13. Obviamente, não existem divergências na amplitude total, como também tinha sido achado anteriormente<sup>30</sup>. Tanto a amplitude referente a  $N_X$ , como aquela correspondente a  $N_\Gamma$ , aumentam fortemente quando aproximam-se da respectiva região de hibridização da composição. Para  $N_X$ , esta região é entorno de  $x \cong 0.3$ , e para  $N_\Gamma$  é entorno de  $x \cong 0.4$ . Fisicamente isso explica-se da maneira seguinte: na região  $x \cong 0.3$  o estado  $N_X$  (associado com o mínimo X) é mais fortemente hibridizado com o estado  $N_\Gamma$ , associado com  $\Gamma$ ; portanto nesta região a probabilidade que um eletrón no estado  $N_X$  tenha momento  $\vec{k} = 0$ , será maior. Por outro lado, a probabilidade que um eletrón em  $N_\Gamma$  tenha momento  $\vec{k} = 0$ , será máxima quando  $N_\Gamma$  se hibridizará com o estado de curto alcance N, que, por ser fortemente delocalizado em  $\vec{k}$ , tem probabilidade de ter qualquer valor do momento, inclusive  $\vec{k} = 0$ . Na Fig. 14a também é mostrado o termo de "aumento da estrutura de banda" (band structure enhancement) para o estado  $N_X$ , dado por

$$\langle \vec{k}=0, c | N_X \rangle = (-A'(E_{N_X}))^{1/2} / (E_{N_X} - E_\Gamma), \quad (\text{III.9})$$

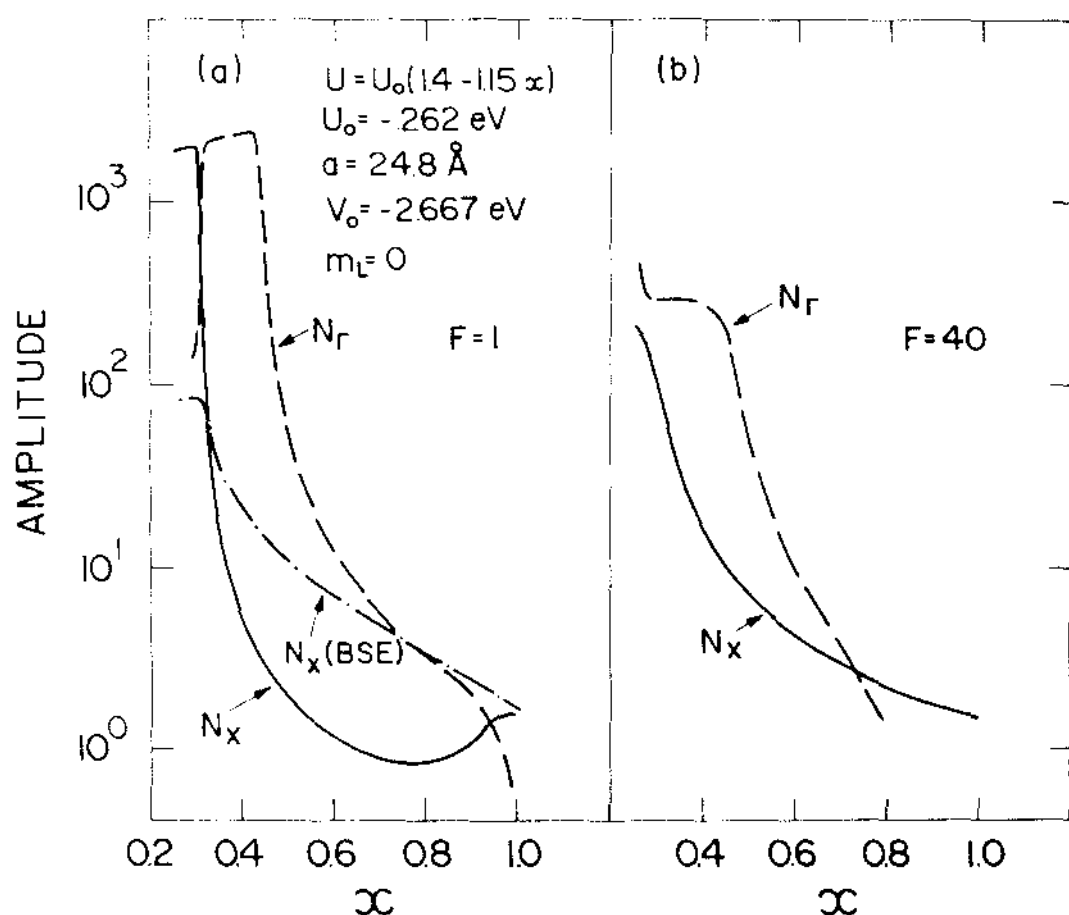


Figura 14. a) Amplitude de momento total,  $|\langle \vec{k}=0, c | j \rangle|$ , em função da concentração da liga, para os parâmetros da Fig.13. Não existe mais estrutura para  $x \approx 0.8$ . É ilustrado o andamento do termo de aumento de estrutura de banda para o estado  $N_x$ , no caso  $F=1$ .

b) Versão em acoplamento forte da Fig.14 a).

onde  $\Lambda'(E)$  é a derivada com respeito à energia da função de Green do cristal puro (veja-se, para a derivação da (III.9), a seção II.1).

Como pode-se ver na Fig. 14 , a luminescência associada com o estado  $N_{\Gamma}$  é muito maior do que aquela produzida pela banda de condução não perturbada (termo de BSE, band structure enhancement).

Na Fig.14b é mostrado o andamento da amplitude total correspondente às energias dos estados ligados ilustrados na Fig. 12d , ou seja, a Fig.14b é a versão em "acoplamento forte" da Fig. 14a . Com respeito a esse caso, podemos notar que o acoplamento tem o efeito de tornar mais próximas as magnitudes das amplitudes referentes ao estado  $N_X$  e ao estado  $N_{\Gamma}$ . Em outras palavras, o acoplamento forte aumenta o valor da amplitude referente a  $N_X$ , em comparação com o caso de acoplamento fraco. Observamos ainda que, para o caso de acoplamento forte ( $F=40$ ), não existe estado ligado associado com  $\Gamma$  para  $x \geq 0.8$ , contrariamente ao caso  $F=1$ .

Finalmente, na Fig. 15 apresentamos a amplitude total para valores dos parâmetros que fornecem resultados em bom acordo com as energias medidas experimentalmente, no caso de acoplamento forte (veja-se o capítulo IV).

Nas Figs.15a e 15b tais valores da amplitude são calculados, em função da composição, respectivamente para o caso  $F=1$  e  $F=40$ . As características gerais do andamento destas amplitudes são análogos ao caso da Fig. 14 , discutido acima. A Fig. 15b mostra claramente que  $N_{\Gamma}$  entra no contínuo da banda de condução para  $x \geq 0.75$ , e que a amplitude do estado  $N_X$  é maior do que a de  $N_{\Gamma}$  para  $x \geq 0.70$ .

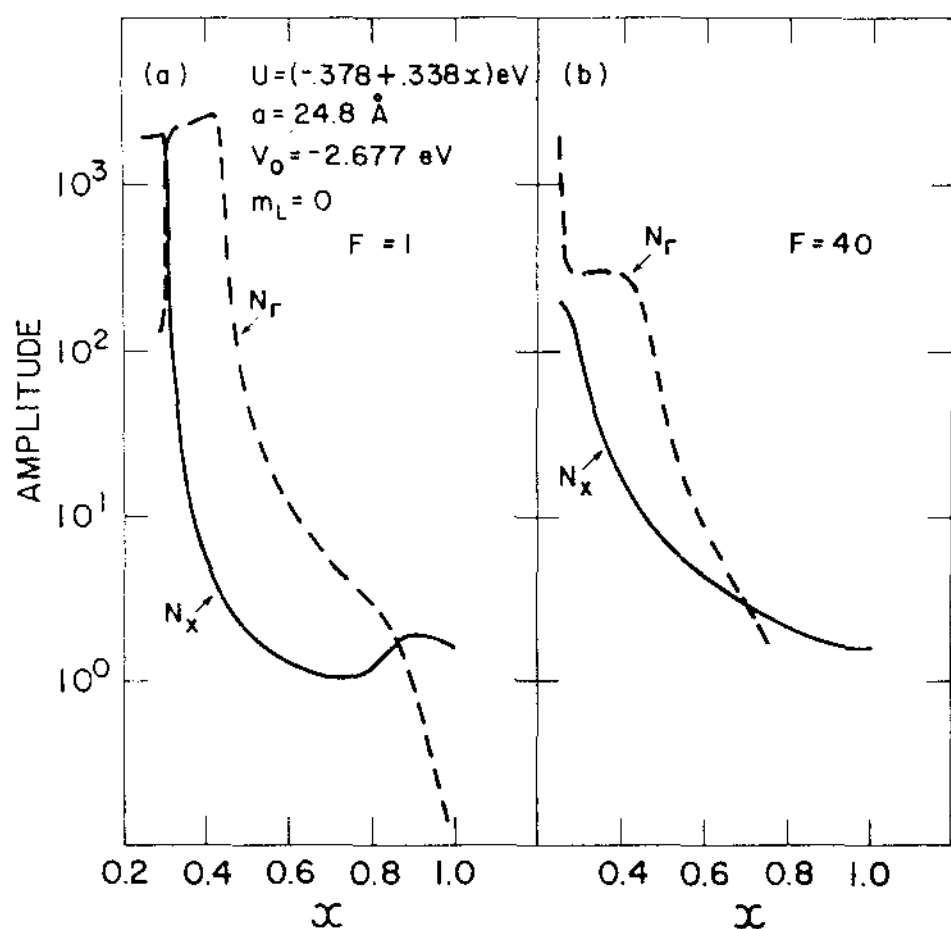


Figura 15. a) Amplitude de momento total dos estados  $N_x$  e  $N_r$  para os parâmetros em figura.  
 b) Versão em acoplamento forte da Fig.15 a).

### III.2 Influência do mínimo L

Nesta seção examinaremos a influência da inclusão do mínimo L da banda de condução sobre as autoenergias dos estados de impureza, bem como sobre as probabilidades que os elétrons nestes autoestados tenham momento  $\vec{k} = 0$  (amplitude de momento), para o caso de acoplamento forte.

De uma forma geral, foi encontrado que, apesar das energias serem sensíveis à influência de L, as amplitudes de momento não mudam muito. Para examinar a influência do mínimo L sobre as energias dos autoestados de impureza, essas foram calculadas, para fins de comparação, usando parâmetros que fornecem um bom acordo com as energias experimentais no caso de acoplamento forte (Fig. 16 ) (veja-se o capítulo IV). Os resultados são mostrados na Fig. 17 . Na Fig. 17a as energias dos autoestados de impureza foram calculadas incluindo o mínimo L apenas na densidade de estados da banda de condução (o modelo para a função de Green para o cristal não perturbado é aquele descrito pelas eqs. (II.30)), supondo que não exista um estado ligado produzido pelo potencial de longo alcance e associado com o mínimo L (ou seja, supondo que a energia de ligação do estado associado com L,  $\omega_L$ , seja nula).

Comparando esses resultados com aqueles da Fig. 16b , pode-se ver que o efeito mais notável da inclusão de L na densidade de estados é aquele de abaixar todas as energias, e de aumentar a variação destas energias com a concentração, devido à forte dependência da energia do mínimo L com x.

Os efeitos de se incluir o estado ligado associado com L são representados na Fig. 17b , para os mesmos parâmetros

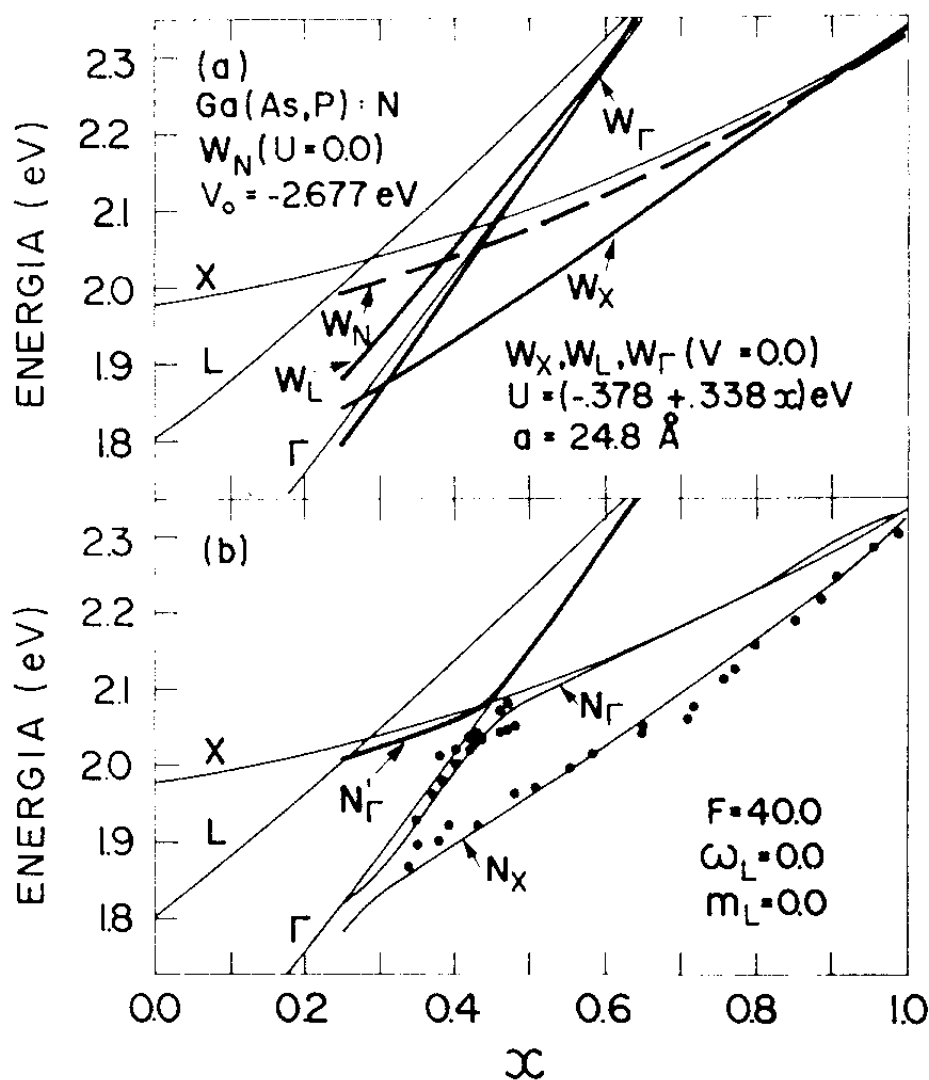


Figura 16. a) Energias dos estados desacoplados em função da concentração. Para referência, é mostrada a energia do estado de longo alcance associado com L. b) Energias dos autoestados de impureza para os parâmetros acima e comparação com os dados experimentais. O acoplamento é forte e L não é incluído na banda de condução. Foi adicionada aos dados experimentais a energia do exciton ligado ( 0.010 eV ). (Ref. 27)



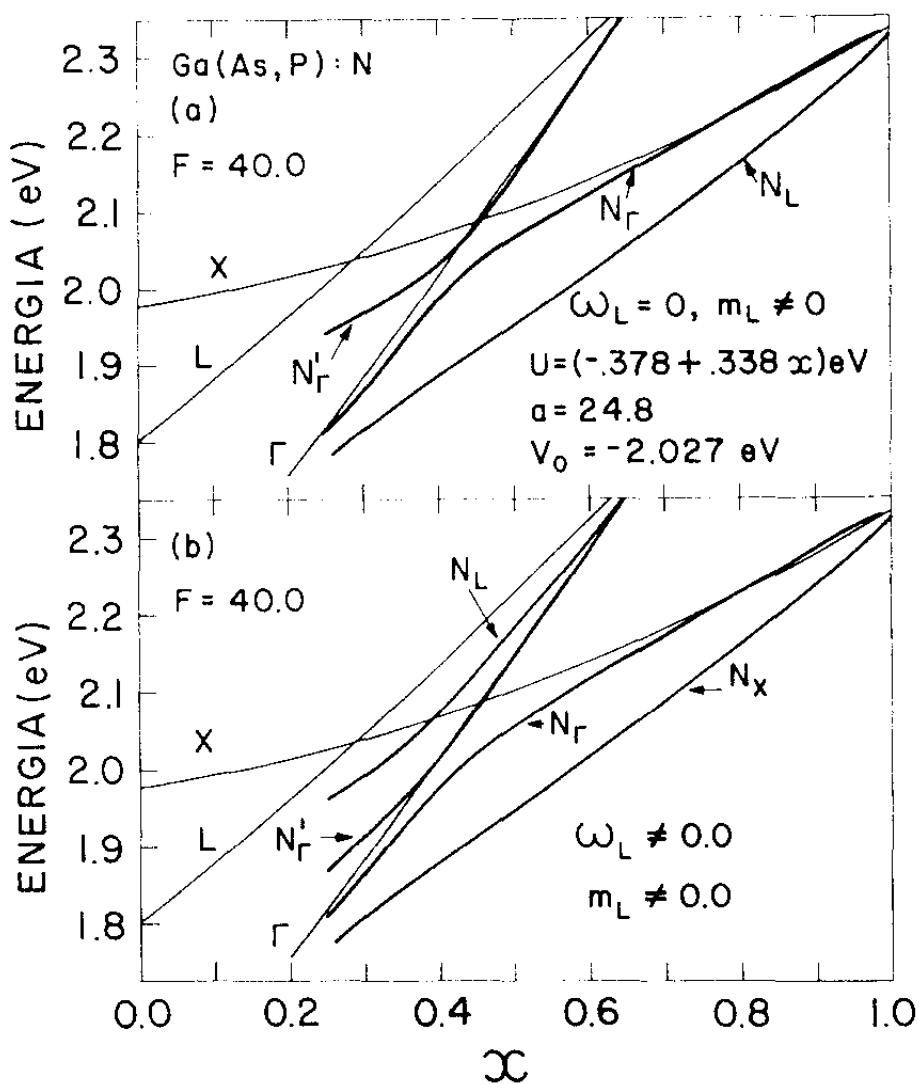


Figura 17. a) Energias dos autoestados de impureza quando o mínimo L   includido só na densidade de estados da banda de condução, em função da concentração.  
b) Mesmo que acima, mas considerando agora o autoestado associado com L também.

usados em Fig. 17a . Comparando novamente com os resultados da Fig. 16a , podemos observar que, neste caso, as energias dos autoestados apresentam uma hibridização a mais para  $x \neq 0.4$ , na região de composição onde os estados desacoplados  $N$  e  $N_L$  se cruzam, como era de se esperar pelas características do modelo. Essa hibridização tem o efeito de abaixar grandemente as energias do estado  $N'_F$  para  $x < 0.4$ , no caso de acoplamento forte ( $F=40$ ), enquanto os outros estados,  $N_X$  e  $N_F$  , não são muito influenciados por esta hibridização.

As amplitudes  $|\langle \vec{k}=0, c | j \rangle|$  , correspondentes às energias dos autoestados de impureza mostrados na Fig. 17 , são apresentadas nas Figs. 18a e 18b respectivamente. As conclusões a respeito da magnitude das amplitudes dos estados  $N_X$  e  $N_F$  , feitas anteriormente, continuam válidas neste caso também, ou seja, por efeito do acoplamento forte, essas amplitudes ficam mais próximas entre si. Observamos ainda que a presença do estado ligado associado com o mínimo  $L$  (Fig. 18b ) não modifica muito as amplitudes de momento, com respeito ao caso em que  $L$  entra apenas na densidade de estados da banda de condução (Fig. 18a ).

Na Fig. 19a são ilustradas as energias desacopladas dos três estados de longo alcance,  $W_X$ ,  $W_L$  e  $W_F$  , e do estado de curto alcance,  $W_N$ , calculadas usando valores dos parâmetros que fornecem um bom acordo com os dados experimentais no caso em que é levado em conta o mínimo  $L$  da banda de condução e  $F = 40$  (acoplamento forte) (veja-se o capítulo IV). Notamos que, como a inclusão do mínimo  $L$  na densidade de estados da banda de condução introduz uma variação mais rápida das energias com a concentração, o parâmetro de Koster-Slater extraído dos dados experimentais supondo que o estado ligado para  $x = 1$  seja basicamente um estado de curto alcance, torna-se fraco demais. O estado observado para esse valor da concentração, então, tem que ser o estado de lon-

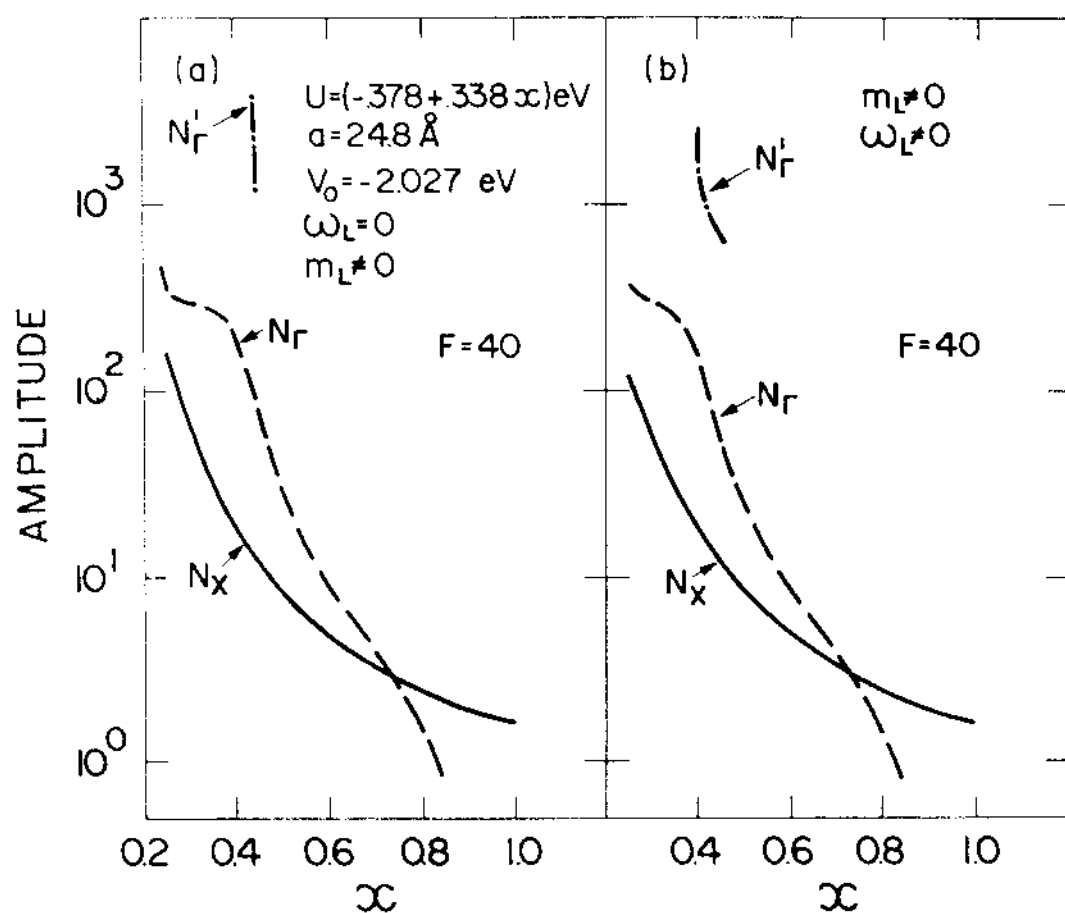


Figura 18. a) Amplitudes de momento  $\vec{k}=0$  correspondentes às energias dos autoestados de impureza mostrados na Fig.17 a), em função da concentração.  
b) Mesmo que acima, correspondente ao caso da Fig.17 b).

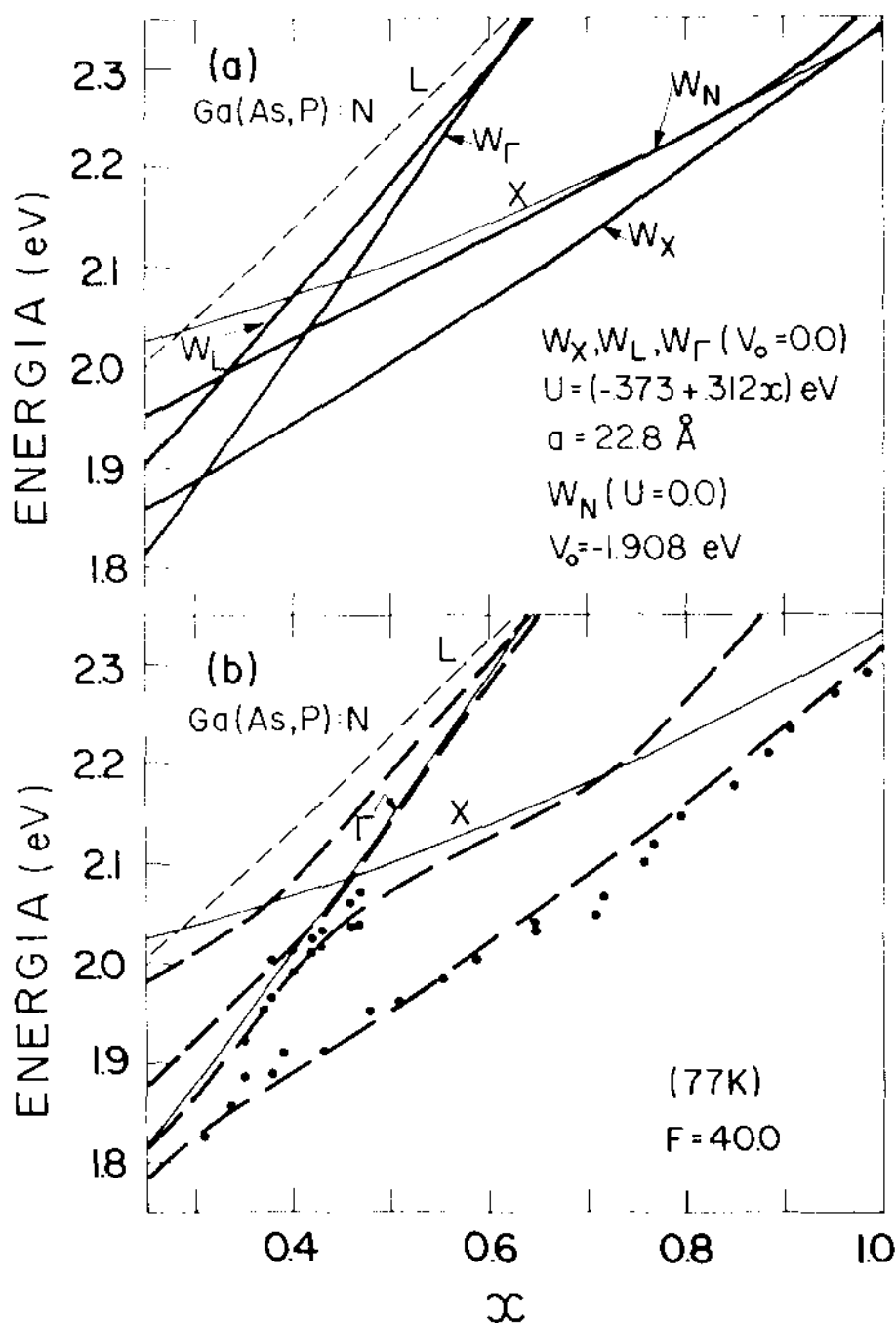


Figura 19. a) Energias dos estados desacoplados em função da concentração quando L é considerado completamente. Os parâmetros foram escolhidos para dar um bom acordo com os dados para  $x=0.4$  e  $x=1$ , para  $F=40$ .  
 b) Energias dos autoestados de impureza em função de  $x$ , para os parâmetros da Fig.10 a) e  $F=40$ , e comparação com os dados experimentais ( $\bullet$ ). Foi subtraída a energia do exciton ligado (0.010 eV) das energias calculadas. (Ref. 27)

go alcance associado com o mínimo X ( $N_X$ ).

Finalmente, na Fig. 20 , são mostradas as amplitudes dos estados  $N_X$  e  $N_T$  , calculadas para os parâmetros correspondentes à Fig. 19 , para o caso de acoplamento fraco ( $F=1$ ) e de acoplamento forte ( $F=40$ ). Novamente podemos notar que o efeito do acoplamento forte é de tornar essas amplitudes mais próximas entre si. Observamos também que, neste caso, o estado  $N_T$  entra no contínuo da banda de condução para  $x = 0.6$ , e que as amplitudes de  $N_X$  e  $N_T$  são da mesma ordem de grandeza para  $x \geq 0.50$ .

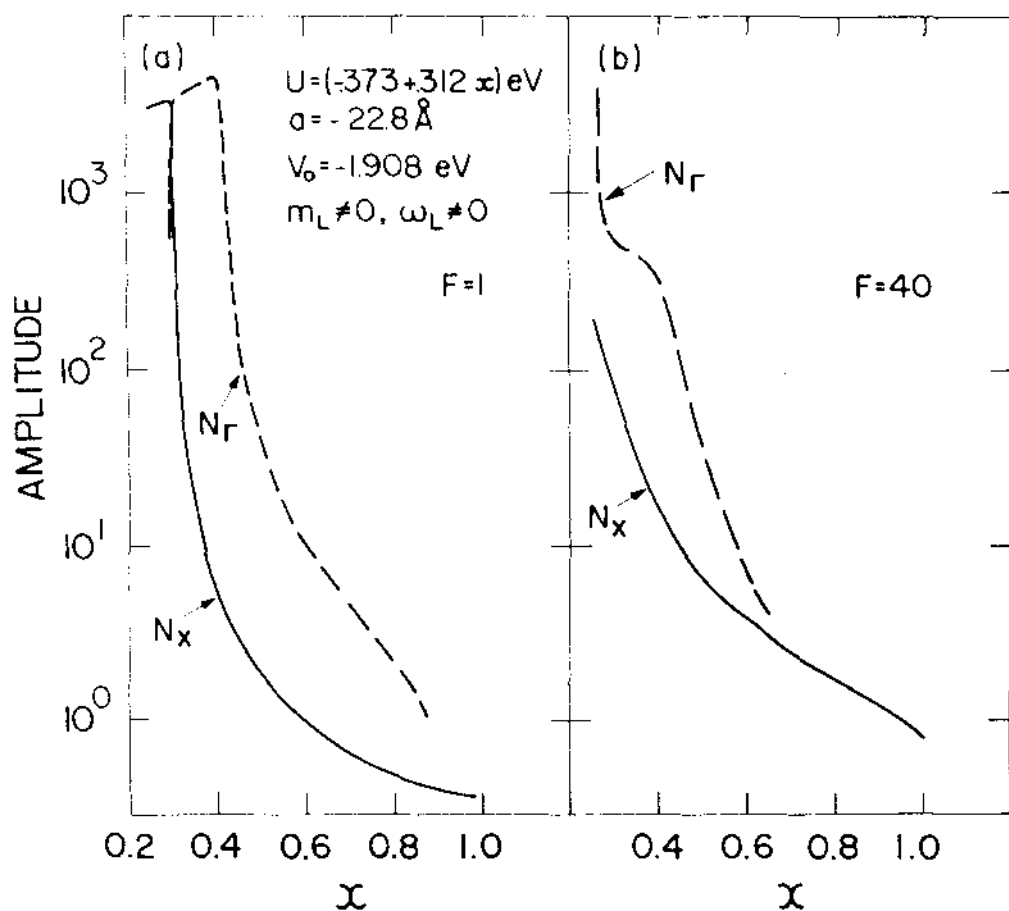


Figura 20. a) Amplitudes de momento  $\vec{k}=0$  correspondentes às energias dos autoestados de impureza no caso  $F=1$ .

b) Mesmo que acima, para o caso  $F=40$ .

### III.3 Propriedades óticas de uma liga III-V dopada com uma impureza isoeletrônica: cálculo da função de Green $G(\vec{k}=0, \vec{R}_0, E)$

Devido à presença de impurezas isoeletrônicas, as propriedades óticas de um semiconductor mudam, como foi descrito na introdução (capítulo I). Por exemplo, em  $\text{Ga(As,P):N}$  o Nitrogênio introduz níveis de impureza, de maneira que os elétrons que populam tais níveis podem recombinar-se radiativamente com lacunas na banda de valência, emitindo radiação. Como já falamos no capítulo I, a possibilidade que aconteça essa recombinação radiativa do sistema elétron-lacuna está diretamente ligada à probabilidade que o elétron, no estado criado pela impureza isoeletrônica, tenha momento  $\vec{k} = 0$ . Então, em primeira aproximação, supomos que a luminescência de uma liga III-V dopada com impurezas isoeletrônicas, seja proporcional à essa probabilidade,  $|\langle \vec{k} = 0, c | j \rangle|$ , onde  $|j\rangle$ , no nosso caso, é o estado de impureza criado pelo Nitrogênio em  $\text{Ga(As,P)}$ . Como já foi mostrado através da eq. (III.3) e no Apêndice I, na nossa teoria essa probabilidade é dada por

$$\langle \vec{k} = 0, c | j \rangle = V_0 G(\vec{k} = 0, \vec{R}_0, E_j) \langle \vec{R}_0 c | j \rangle, \quad (\text{III.10})$$

onde  $V_0$  é o parâmetro de Koster-Slater,  $G(\vec{k} = 0, \vec{R}_0, E_j)$  é a função de Green do elétron no cristal perturbado pela componente de longo alcance do potencial de impureza, na representação mista de Bloch e de Wannier;  $\vec{R}_0 = 0$  é o sítio cristalino onde está localizada a impureza, e  $\langle \vec{R}_0 c | j \rangle$  é o valor de autofunção  $|j\rangle$  no ponto  $\vec{R}_0$ , fornecido pela eq. (II.40).

Para calcular a amplitude de momento (III.10) precisamos, então, conhecer a função de Green  $G(\vec{k}=0, \vec{R}_O, E_j)$ . Tal função, definida na (III.4), pode ser aproximada como na eq. (III.7a), levando em conta que, no ponto  $\vec{k} = 0$  da zona de Brillouin, podemos considerar apenas a contribuição dos estados de impureza associados com o mínimo  $\Gamma$ , de acordo com o argumento usado por Kohn<sup>41</sup> a respeito das impurezas hidrogênicas, como já foi discutido no parágrafo III.1. A importância de considerar corretamente não apenas os estados ligados, mas também os do contínuo,

criados pelo potencial de longo alcance,  $V_l$ , também já foi discutida no parágrafo III.1 e mostrado na Fig. 13.

Nesta seção queremos fornecer os detalhes do cálculo da função de Green

$$G(\vec{k}=0, \vec{R}_O, E_j) \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{C_\Gamma(o) f_\Gamma^*(o)}{E_j - W_\Gamma} + G_O(\vec{k}=0, \vec{R}_O, E_j) \quad . \quad (III.11a)$$

Por comodidade, repetimos aqui as eqs. (III.7) que definem as quantidades em (III.11.a):

$$C_\Gamma(o) = 2/[ \alpha_\Gamma K_\Gamma f_\Gamma(o) a ] \quad , \quad (III.11b)$$

$$\alpha_\Gamma(o) \equiv 1/[ a(K_\Gamma^2 + k_\Gamma^2)^{1/2} ] \quad , \quad (III.11c)$$

onde, como foi definido nas eqs. (III.1),

$$f_i(\vec{R}_O = 0) = k_i \left( \frac{K_i/2\pi}{1+K_i a} \right)^{1/2} \quad , \quad (III.11d)$$



$$k_i \equiv [2m_i (|U| - \omega_i)/\hbar^2]^{1/2} \quad , \quad (\text{III.11e})$$

$$K_i \equiv [2m_i \omega_i/\hbar^2]^{1/2} \quad , \quad (\text{III.11f})$$

$$\omega_i \equiv E_i - W_i \quad , \quad (\text{III.11g})$$

sendo  $i = X, \Gamma$ ;  $E_i$  a energia do mínimo  $i$ ;  $W_i$  o estado criado por  $V_\ell$  e associado com o mínimo  $i$ ;  $U$  e  $a$  os parâmetros do poço quadrático;  $m_i$  a massa efetiva do elétron no mínimo  $i$ .

Na eq. (III.11.a), o primeiro termo no segundo membro representa a contribuição à função de Green proveniente do estado ligado, localizado entorno do mínimo  $\Gamma$ , criado pelo potencial de longo alcance. O valor dessa contribuição é achado imediatamente pelas eqs. (III.11):

$$[G(\vec{k}=0, \vec{R}_O, E_j)]_{\text{est. ligado}} \cong \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{E_j - W_\Gamma} \frac{2}{K_\Gamma} (K_\Gamma^2 + k_\Gamma^2)^{1/2} \quad , \quad (\text{III.12})$$

onde a aproximação feita refere-se apenas ao fato de ter considerado desprezíveis as contribuições dos estados ligados não associados com o mínimo  $\Gamma$ , para  $\vec{k} = 0$ <sup>41</sup>.

A quantidade  $G_O(\vec{k}=0, \vec{R}_O, E_j)$ , que é a parte da função de Green associada com os estados do contínuo criados pelo potencial de longo alcance, pode ser escrita explicitamente:

$$\begin{aligned} G_O(\vec{k}'=0, \vec{R}_O, E_j) &\equiv \langle \vec{k}'=0, c | G_O(E_j) | \vec{R}_O c \rangle = \\ &= A \sum_{q(\text{cont.})} \frac{\langle \vec{k}'=0, c | f_q \rangle \langle f_q | \vec{R}_O \rangle}{E_j - W_q} \end{aligned}$$

$$= A \sum_{q(\text{cont.})} \frac{C_q(\vec{k}'=0) f_q^*(\vec{R}_0)}{E_j - W_q}, \quad (\text{III.13})$$

onde substituímos  $\vec{k}$  por  $\vec{k}'$ , e onde A representa uma constante de normalização igual a  $1/\sqrt{N}$ , sendo N o número de células unitárias do cristal.

A autofunção  $f_q(\vec{r})$  dos estados do contínuo, criados por um potencial de longo alcance modelado por um poço quadrático, tem a forma:

$$f_q(\vec{r}) = \begin{cases} (2\pi)^{-3/2} e^{i\delta_0} \frac{\sin(ka+\delta_0)}{\sin Ka} \frac{\sin Kr}{kr} & (r < a) \end{cases} \quad (\text{III.14a})$$

$$\begin{cases} (2\pi)^{-3/2} e^{i\delta_0} \frac{\sin(kr+\delta_0)}{\sin kr} & (r > a) \end{cases} \quad (\text{III.14b})$$

onde k é o momento da partícula incidente e

$$K^2 \equiv k^2 + \frac{2m_F |U|}{\hbar^2}. \quad (\text{III.14c})$$

$\delta_0$  é a defasagem, na autofunção de onda do elétron, devido à presença do potencial de longo alcance: ela obedece à equação

$$\text{tg } \delta_0 = \frac{\frac{k}{K} \text{tg } Ka - \text{tg } ka}{1 + \frac{k}{K} \text{tg } Ka \text{tg } ka}, \quad (\text{III.14d})$$

deduzida impondo as condições de contorno corretas sobre as eqs. (III.14) a e b.

As autofunções  $f_k(\vec{r})$  do potencial de longo alcance, neste caso (poço quadrático, esfericamente simétrico) são super

posições de funções harmônicas esféricas. Entretanto, pode-se mostrar (veja o Apêndice V) que apenas as ondas parciais com  $\ell = 0$  entram em  $f_k(\vec{r})$ , devido ao fato que estamos interessados em elétrons com momento  $\vec{k}' = 0$ . Portanto, nas eqs. (III.14) tem sido levada em conta apenas a defasagem  $\delta_0$  correspondente a elétrons com  $\ell = 0$ .

Como se vê pelas eqs. (III.14. a) e b), cada uma das autofunções do potencial de longo alcance, no contínuo, é associada com um certo valor do momento,  $k$ . Portanto, a soma sobre  $q$  que aparece em (III.13) é, na realidade, uma soma sobre todos os possíveis valores de  $\vec{k}$  na zona de Brillouin. De acordo com o procedimento adotado comumente, podemos transformar essa soma - sobre  $q$  numa integral sobre  $\vec{k}$ . Além disso, podemos estender essa integral até o infinito, porque é possível mostrar que a função integranda, para  $|\vec{k}| \rightarrow \infty$ , tende a zero como  $k^{-5}$ ; portanto consideramos desprezível sua contribuição para  $k > k_{zB}$ , o valor no limite da zona de Brillouin.

Para calcular a (III.13) precisamos, então, conhecer o valor de  $f_q^*(\vec{R}_0)$ . Pelas eqs. (III.14) resulta imediatamente

$$f_k^*(\vec{R}_0) = (2\pi)^{-3/2} e^{-i\delta_0} \frac{\sin(ka + \delta_0)}{\sin Ka} \frac{K}{k}. \quad (\text{III.15})$$

Para calcular  $C_k(\vec{k}' = 0)$ , a transformada de Fourier da autofunção  $f_k(\vec{r})$  em  $\vec{k}' = 0$ , utilizamos o valor de  $f(\vec{k})$  fornecido pela equação de Lippmann-Schwinger<sup>44</sup>, que, para uma função de onda num cristal perturbado por um potencial  $V(\vec{r})$ , é o seguinte:

$$f_k(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}} + \int d^3r' G_0(\vec{r}, \vec{r}', E_k) V(\vec{r}') f_k(\vec{r}') \quad (\text{III.16a})$$

Na equação acima,

$$G_O(\vec{r}, \vec{r}', E_k) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k' \frac{e^{i \vec{k}' \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{E_k - E_{k'}} \quad (\text{III.16b})$$

é a função de Green do elétron no cristal puro, definida pela equação:

$$(H_O - E_k) G_O = 1 \quad , \quad (\text{III.16c})$$

onde  $H_O$  é a hamiltoniana do cristal não perturbado e  $E_k$  é a energia de um elétron num estado de Bloch de momento  $k$ , e  $V(\vec{r})$ , no nosso caso, é o poço quadrático. Fazendo a transformada de Fourier de função de onda dada pela (III.16.a), obtém-se então:

$$C_k(\vec{k}'=0) = (2\pi)^{3/2} \delta(\vec{k}) - |U| \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{e^{i\delta_0}}{k} \frac{\sin(ka + \delta_0)}{\sin Ka} \frac{\sin Ka - Ka \cos Ka}{K^2}$$

$$\frac{1}{E_k - E} \quad . \quad (\text{III.17})$$

Substituindo a (III.15) e a (III.17) na eq. (III.13) e usando a (III.14.d), obtemos portanto:

$$G_O(\vec{k}' = 0, \vec{R}_O, E_j) = I_1 + I_2 \quad (\text{III.18a})$$

onde

$$I_1 \equiv A \int \frac{d^3k \delta(\vec{k})}{E_j - E_k} e^{-i\delta_0} \frac{\sin(ka + \delta_0)}{\sin Ka} \frac{K}{k} \quad (\text{III.18b})$$

e

$$I_2 \equiv A \frac{U}{2\pi^2} \int \frac{d^3k}{k^2} \frac{1}{E_k - E_\Gamma} \frac{\sin^2(ka + \delta_0)}{\sin^2 Ka}$$

$$\frac{\sin Ka - Ka \cos Ka}{K} \frac{1}{E_j - E_k}, \quad (\text{III.18c})$$

onde A é a constante de normalização correta, quando a soma sobre q é substituída pela integral em  $\vec{k}$ .

O cálculo de  $I_1$  é imediato e fornece:

$$I_1 = \frac{\pm 1}{E_j - E} \frac{1}{\left| \cos \frac{1}{\alpha_\Gamma} \right|} \quad (\text{III.19a})$$

$$\frac{1}{\alpha_\Gamma a} \equiv K(k=0) = (2m_\Gamma |U|/\hbar^2)^{1/2}. \quad (\text{III.19b})$$

Para obter o valor correto de  $G_0$  no limite  $U \rightarrow 0$ , precisamos escolher o sinal positivo.

A segunda integral,  $I_2$ , pode ser calculada por meio da fórmula de Cauchy. Entretanto, esse procedimento requer alguns cuidados. A função integranda:

$$F(k) = \frac{\sin^2(ka + \delta_0)}{\sin^2 Ka} \frac{\sin Ka - Ka \cos Ka}{K} \frac{1}{(E_k - E_\Gamma)(E_j - E_k)}, \quad (\text{III.20})$$

usando a eq.

$$\sin(ka + \delta_0) = \frac{k \sin Ka}{(K^2 \cos^2 Ka + k^2 \sin^2 Ka)^{1/2}}, \quad (\text{III.21})$$

(deduzida pelas condições de contorno), pode ser escrita

$$F(k) = \frac{k^2}{k^2 \cos^2 Ka + k^2 \sin^2 Ka} \frac{\sin Ka - Ka \cos Ka}{K} \frac{1}{(E_k - E_\Gamma)(E_j^1 - E_k)} \quad (III.22)$$

Os polos dessa função são localizados em

$$k = \pm is \quad ; \quad s \equiv \left[ \frac{2m_\Gamma}{\hbar^2} (E_\Gamma - E_j) \right]^{1/2} \quad (III.22a)$$

$$k = \pm i/\alpha_\Gamma a \quad ; \quad \frac{1}{\alpha_\Gamma a} \equiv K(k=0) = \left( \frac{2m_\Gamma}{\hbar^2} |U| \right)^{1/2} \quad (III.22b)$$

$$k = \pm iK \operatorname{ctg} Ka \quad ; \quad K^2 \equiv k^2 + \frac{1}{(\alpha_\Gamma a)^2} \quad (III.22c)$$

O contorno de integração tem que ser fechado no semi plano superior,  $\operatorname{Im} k > 0$ , que corresponde a valores físicos da energia (em outras palavras, a primeira folha de Riemann, ou folha física, da energia, é mapeada no semiplano complexo supe-rior de  $k$ ). Neste contorno de integração caem os polos  $k = is$  e  $k = i/\alpha_\Gamma a$ . Antes de considerar os polos em  $k = \pm iK \operatorname{ctg} Ka$ , entre tanto, é preciso examiná-los com mais cuidado. Eles surgem da equação

$$K^2 \cos^2 Ka + k^2 \sin^2 Ka = 0 \quad (III.23)$$

Podemos observar que a quantidade a primeiro membro na (III.23) é o quadrado do módulo da função de Jost para o poço quadrático<sup>42</sup>, ou seja:

$$K^2 \cos^2 Ka + k^2 \sin^2 Ka = |f(k)|^2 \quad (III.24)$$

onde

$$f(k) = e^{-ika} (\cos Ka + i \frac{k}{K} \sin Ka) \quad (\text{III.24a})$$

$$f^*(k) = f(-k) = e^{ika} (\cos Ka - i \frac{k}{K} \sin Ka) \quad . \quad (\text{III.24b})$$

Por outro lado, a amplitude de espalhamento pode ser escrita<sup>42</sup>

$$S_o(k) = \frac{f(k)}{f(-k)} \quad ; \quad S_o(-k) = \frac{f(-k)}{f(k)} \quad , \quad (\text{III.25})$$

portanto a função integranda pode-se escrever

$$F(k) \propto \frac{1}{|f(k)|^2} = \frac{S_o(k)}{|f(k)|^2} = \frac{S_o(-k)}{|f(-k)|^2} \quad . \quad (\text{III.26})$$

Precisamos, portanto, achar os zeros da função  $|f(k)|^2$ . Examinemos primeiro os zeros da função  $f(-k)$ :

$$f(-k) = K \operatorname{ctg} Ka - ik = 0 \quad (\text{III.27a})$$

ou seja

$$K \operatorname{ctg} Ka = ik \quad . \quad (\text{III.27b})$$

Fazendo  $k = ik_n$  ( $k_n > 0$ ), porque estamos interessados em valores de  $k$  que caem dentro do contorno de integração, obtemos

$$K \operatorname{ctg} Ka = -k_n \quad . \quad (\text{III.27c})$$

Essa é a equação de um estado ligado, com energia dada por

$$|E| = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}.$$

Em termos do parâmetro  $\alpha_\Gamma$ , definido na (III.22.b), a (III.27.c) pode-se escrever<sup>45</sup>

$$\sin Ka = \alpha_\Gamma Ka \quad ; \quad \cos Ka < 0 \quad (\text{III.27d})$$

o que é satisfeito para valores  $0 \leq \alpha_\Gamma \leq \frac{2}{\pi}$ .

Em termos da amplitude de espalhamento, observemos que  $f(-k)=0$  para  $k = ik_n$  implica que  $S_o(k) = \frac{f(k)}{f(-k)}$  tem um polo em  $k = ik_n$  (sendo  $f(ik_n) \neq 0$ )<sup>42</sup>. O resultado obtido confirma, então, algo conhecido<sup>42,46</sup>, ou seja, que a amplitude de espalhamento tem um polo para um valor de  $k = ik_n$  e  $\text{Im } k > 0$ , correspondente a um estado ligado.

Examinemos agora os zeros da função  $f(k)$ :

$$f(k) = K \cotg Ka + ik = 0 \quad (\text{III.28a})$$

ou seja

$$K \cotg Ka = -ik \quad . \quad (\text{III.28b})$$

Fazendo novamente  $k = ik_n$  ( $k_n > 0$ ) obtemos agora

$$K \cotg Ka = k_n \quad . \quad (\text{III.28c})$$

O significado da equação acima não é tão imediato quanto aquele da eq. (III.27.c). Em termos do parâmetro  $\alpha_\Gamma$ , essa eq. (III.28.c)



pode ser escrita

$$\sin Ka = \alpha_{\Gamma} Ka \quad ; \quad \cos Ka > 0 \quad , \quad (\text{III.28d})$$

o que corresponde a valores  $\frac{2}{\pi} \leq \alpha_{\Gamma} \leq 1$ . Mas o parâmetro  $\alpha_{\Gamma}$  está ligado aos parâmetros do potencial pela relação (III.22.b), portanto  $\alpha_{\Gamma} \geq \frac{2}{\pi}$  implica

$$|U|a^2 \leq \frac{\hbar^2}{8m} \pi^2 \quad , \quad (\text{III.29})$$

que significa que não é mais possível a formação de um estado ligado.<sup>47</sup> Examinando o resultado acima em termos da amplitude de espalhamento, observamos que  $f(k) = 0$  para  $k = ik_n$  implica que  $S_0(-k) = \frac{f(-k)}{f(k)}$  tem um polo em  $k = ik_n$  (sendo  $f(-ik_n) \neq 0$ ). Portanto:

$S_0(-k)$  tem um polo para  $k = ik_n$ , então

$S_0(k)$  tem um polo para  $k = -ik_n$ .

Um polo na amplitude de espalhamento para um valor de  $k$  em  $\text{Im } k < 0$ , corresponde a um valor da energia na segunda folha de Riemann (ou seja, um valor não físico da energia), que está associado com um estado ressonante do potencial.<sup>46</sup>

Observemos que para  $\alpha_{\Gamma} > 1$  a (IV.28.d) continua correspondendo a estados ressonantes do potencial, porque, a maior razão, os parâmetros do potencial são tais que  $|U|a^2 < \frac{\hbar^2 \pi^2}{8m}$ ; mas agora a (III.28.d) só tem soluções para valores imaginários de  $Ka$ , ou seja, ela escreve-se

$$\sinh |Ka| = \alpha_{\Gamma} |Ka| \quad . \quad (\text{Re}K=0) \quad (\text{III.30})$$

No caso  $\alpha_{\Gamma} > \frac{2}{\pi}$ , então, o polo da função integrando,  $F(k)$ , localizado em  $k = ik_n$ , corresponde a um estado ressonante com energia  $|E| = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_{\Gamma}}$ .

Podemos concluir, portanto, que para valores dos parâmetros do potencial tais que  $0 \leq \alpha_{\Gamma} \leq \frac{2}{\pi}$ , a função integranda  $F(k)$  tem um polo em  $k = ik_n = iK_{\Gamma} = i \left[ \frac{2m_{\Gamma}}{\hbar^2} |E_{\Gamma} - W_{\Gamma}| \right]^{1/2}$  (estado ligado). Por outro lado, para  $\alpha_{\Gamma} > \frac{2}{\pi}$ ,  $F(k)$  tem um polo em  $k = ik_n = iK_R = i \left[ \frac{2m_{\Gamma}}{\hbar^2} |E_R - E_{\Gamma}| \right]^{1/2}$ . Calculando os resíduos desses polos, podemos conhecer o valor da integral  $I_2$ . Juntando esse resultado àquele obtido para  $I_1$ , obtemos finalmente:

$$\begin{aligned} G(\vec{k}'=0, \vec{R}_O, E_j) = & A \frac{1}{\cos \frac{1}{\alpha_{\Gamma}} (E_j - E_{\Gamma})} + \\ & + \frac{(\sin \gamma a - \gamma a \cos \gamma a) [(E_{\Gamma} - E_j)(E_j - E_{\Gamma} - U)]^{-1/2}}{\alpha_{\Gamma}^2 [(\gamma a \cos \gamma a)^2 - (sa \sin \gamma a)^2]} + \\ & - \frac{\Theta(\frac{2}{\pi} - \alpha_{\Gamma})}{\alpha_{\Gamma} K_{\Gamma} a (E_j - W_{\Gamma})} - \frac{\Theta(\alpha_{\Gamma} - \frac{2}{\pi})}{\alpha_{\Gamma} K_R a (|E_R - E_{\Gamma}| - E_{\Gamma} + E_j)} \end{aligned} \quad (\text{III.31a})$$

onde

$$s^2 \equiv \frac{2m_{\Gamma}}{\hbar^2} (E_{\Gamma} - E_j) \quad , \quad \gamma^2 \equiv \frac{1}{(\alpha_{\Gamma} a)^2} - s^2 \quad (\text{III.31b})$$

$$K_R^2 \equiv \frac{2m_{\Gamma}}{\hbar^2} |E_R - E_{\Gamma}| \quad (\text{III.31c})$$

$$K_{\Gamma}^2 \equiv \frac{2m_{\Gamma}}{\hbar^2} (E_{\Gamma} - W_{\Gamma}) \quad (\text{III.31d})$$

$$(\alpha_{\Gamma a})^2 \equiv \frac{\hbar^2}{2m_{\Gamma} |U|} \quad . \quad (\text{III.31e})$$

Notemos que o resultado que acabamos de deduzir para o caso de um potencial de longo alcance dado por um poço quadrático, não é válido apenas para esse caso específico, mas para qualquer potencial com simetria esférica.

De fato, voltemos à equação (III.16.a), na qual não é feita nenhuma hipótese sobre a forma de  $V(\vec{r})$ , a não ser que ele é esfericamente simétrico. Neste caso, então, a transformada de Fourier da (III.16.a) será

$$\begin{aligned} c_k(\vec{k}'=0) &= \int d^3r \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{3/2}} + \int d^3r \int d^3r' G_0(\vec{r}, \vec{r}', E_k) V(r') f_k(r') \\ &= (2\pi)^{3/2} \delta(k) + \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r \int d^3r' \frac{e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{E_k - E_{k'}} V(r') f_k(r') \end{aligned} \quad (\text{III.32})$$

onde usamos a expressão (III.16.b) para a função de Green do cristal puro. A função de Green  $G(\vec{k}'=0, \vec{R}_0, E_j)$ , eq. (III.13), poderá portanto escrever-se

$$\begin{aligned} G(\vec{k}'=0, \vec{R}_0, E_j) &= A \sum_k \left\{ (2\pi)^{3/2} \delta(\vec{k}) + \int d^3r \int d^3r' \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\vec{k}(\vec{r} - \vec{r}')}}{E_k - E_{k'}} V(r') f_k(r') \right\} \\ f_k^*(\vec{R}_0) &= \frac{1}{E_j - E_k} \end{aligned} \quad (\text{III.33})$$

onde a  $\sum_{\vec{q}(\text{cont})}$  tem sido substituída por uma  $\sum_k$ . Levando em conta que  $\int d^3r e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} = (2\pi)^3 \delta(\vec{k}')$ , a (III.33) pode ser escrita então:

$$G_0(\vec{k}'=0, \vec{R}_0, E_j) = I_1 + I_2 \quad (\text{III.34a})$$

onde agora

$$\begin{aligned} I_1 &\equiv A \sum_{\vec{k}} (2\pi)^{3/2} \delta(\vec{k}) f_k^*(\vec{R}_0) \frac{1}{E_j - E_k} \\ &= A' \end{aligned} \quad (\text{III.34b})$$

e

$$\begin{aligned} I_2 &\equiv A \sum_{\vec{k}} \int d^3r' \delta(\vec{k}') \frac{e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'}}{E_k - E_{k'}} V(r') f_k(r') f_k^*(\vec{R}_0) \frac{1}{E_j - E_k} \\ &= B \int d^3k f_k^*(\vec{R}_0) \frac{1}{(E_k - E_\Gamma)(E_j - E_k)} \int d^3r' V(r') f_k(r') \end{aligned} \quad (\text{III.34c})$$

Na integral  $I_2$ , a quantidade  $\int d^3r' V(r') f_k(r')$  é proporcional à amplitude de espalhamento  $S_0(k)$  para pequenos valores da energia, no caso em que a partícula sofre o efeito de um potencial esfericamente simétrico  $V(r)$ <sup>46</sup>. As propriedades dessa amplitude de espalhamento, neste caso, são gerais, ou seja, um polo em  $S_0(k)$ , para um valor de  $k$  e  $\text{Im } k > 0$ , corresponde a um estado ligado, enquanto um polo para um valor de  $k$  e  $\text{Im } k < 0$  corresponde a um estado ressonante.

Portanto, os polos de função integranda  $F(k)$  são conhecidos, uma vez conhecidos os valores de energia dos estados ligados e dos estados ressonantes do potencial em questão, mesmo que a forma desse seja genérica (a única restrição sendo a sua simetria esférica no espaço real).

### III.4 Cálculo do coeficiente de absorção

Para calcular o coeficiente de absorção,  $\alpha(\hbar\omega)$ , em função da radiação aplicada, observamos, em primeiro lugar, que ele é proporcional à condutividade ótica num cristal,  $\sigma$ <sup>48</sup>:

$$\alpha = 4\pi\sigma /vc, \quad (\text{III.35})$$

sendo  $v$  o índice de refração do cristal e  $c$  a velocidade da luz no vácuo. Para calcular  $\sigma$  em termos microscópicos, podemos fazer uso da fórmula de Kubo<sup>49</sup> na forma deduzida por Zubarev<sup>34</sup> :

$$\begin{aligned} \sigma_{kl}(\omega) = & - \frac{iq^2 n \hbar}{m\omega} \delta_{kl} + \\ & + \int \langle\langle j_k(0); j_l(t) \rangle\rangle \frac{e^{i\omega t + \epsilon t}}{i\omega + \epsilon} dt. \end{aligned} \quad (\text{III.36})$$

Nesta fórmula,  $n$  é o número de eletrons por unidade de volume,  $m$  e  $q$  são a massa e a carga do eletron;  $j_\alpha(t)$  é a componente  $\alpha$  do operador densidade de corrente;  $e^{\epsilon t}$  ( $\epsilon > 0$ ) é um fator que garante a adiabaticidade da perturbação, representada pelo campo elétrico da radiação aplicada ao cristal (ou seja, essa perturbação tende a zero para  $t \rightarrow -\infty$ ); o volume total do sistema é considerado unitário. A fórmula acima relaciona a condutividade com uma função de Green de tempo duplo<sup>34</sup> que liga a densidade de corrente com a perturbação, definida, em geral, como

$$\begin{aligned} G(t, t') = \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle &= -i\theta(t-t') \\ &\langle [A(t), B(t')] \rangle, \end{aligned} \quad (\text{III.37})$$

onde  $A(t)$  e  $B(t)$  são dois operadores, na representação de Heisen-

berg, e o valor médio é calculado, para  $T=0$ , sobre o estado fundamental do sistema. Os operadores densidade de corrente são definidos como :

$$j_{\alpha}(t) = \int d\vec{r} \quad \psi(\vec{r}t) j_{\alpha}(\vec{r}) \psi(\vec{r}t) \quad (\text{III.38a})$$

onde

$$j_{\alpha}(\vec{r}) = \hbar/2im \left( \vec{\nabla} - \vec{\nabla} \right) \quad (\text{III.38b})$$

e

$$\psi(\vec{r}t) = \sum_m a_m(t) \phi_m(\vec{r}) \quad (\text{III.38c})$$

$$\psi^{\dagger}(\vec{r}t) = \sum_n a_n^{\dagger}(t) \phi_n(\vec{r}) \quad (\text{III.38d})$$

$a$  e  $a^+$  são operadores de criação e de aniquilação;  $\phi(\vec{r})$  são funções de onda no espaço real. Usando essas definições; observando que, para meios isotrópicos, o tensor condutividade é diagonal ( $k=\ell$ ) e que estamos interessados em sua parte real (veja-se a eq. III.35), temos (v. Apêndice VI.1) :

$$\begin{aligned} \langle \langle j_{\ell}(0); j_{\ell}(t) \rangle \rangle &\propto \langle [j_{\ell}(0), j_{\ell}(t)] \rangle = \\ &= \sum_{ij} e^{i(E_i - E_j)t/\hbar} |j_{ij}^{\ell}|^2 (\langle a_i^{\dagger} a_i \rangle - \langle a_j^{\dagger} a_j \rangle) \end{aligned} \quad (\text{III.39a})$$

onde  $E_i, E_j$  são os autovalores da energia correspondentes respectivamente a  $|i\rangle$  e  $|j\rangle$ , autoestados não perturbados do sistema, e onde definimos

$$j_{ij}^{\ell} = \int d\vec{r} \phi_i^{\star}(\vec{r}) j_{\ell}(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) = \langle i | j_{\ell} | j \rangle, \quad (\text{III.39b})$$

sendo  $j_{\ell}$  a quantidade definida em (III.38b). Estes resultados são derivados na aproximação de um eletrón, ou seja, a hamiltoniana do sistema,  $H$ , no espaço real, é

$$H = \sum_n \hbar(\vec{r}_n) \quad (\text{III.39c})$$

onde

$$(\hbar(\vec{r}) - E_i)\phi_i(\vec{r}) = 0 . \quad (\text{III.39d})$$

$a_i^\dagger a_i$  e  $a_j^\dagger a_j$  são, respectivamente, o número de partículas nos estados  $|i\rangle$  e  $|j\rangle$ , que indicaremos com  $n_i$  e  $n_j$ .

A condutividade será portanto

$$\text{Re } \sigma_{\ell\ell}(\omega) = (A/\omega) \sum_{ij} |j_{ij}^\ell|^2 (\langle n_i \rangle - \langle n_j \rangle) \delta(E_j - E_i - \hbar\omega) , \quad (\text{III.40})$$

onde  $A = -2\pi\hbar$ .

Se supomos que  $\hbar\omega \approx E_g$ , a temperaturas  $T \approx 0$  serão envolvidos apenas processos entre a banda de condução e a banda de valência do cristal. Expressando  $|i\rangle$  e  $|j\rangle$  sobre a base constituída por  $|\vec{k}n\rangle$ , estados de Bloch da banda  $n$ , supondo que o potencial não tenha elementos de matriz entre estados de Bloch correspondentes a bandas diferentes, e sabendo que

$$\langle \vec{k}m | j_\alpha | \vec{k}'n \rangle = \langle \vec{k}m | j_\alpha | \vec{k}n \rangle \delta_{\vec{k}\vec{k}'} , \quad (\text{III.41a})$$

podemos escrever (v. Apêndice VI.2):

$$\begin{aligned} \text{Re } \sigma_{\ell\ell} &= (A/\omega) \int_{-\infty}^{\infty} dx \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \\ &[ \text{Im } \langle \vec{k}'v | G(x) | \vec{k}v \rangle \text{Im } \langle \vec{k}c | G(x+\hbar\omega) | \vec{k}'c \rangle (j_\ell^\dagger)_{vc} (j_\ell')_{cv} + \\ &+ \text{Im } \langle \vec{k}'c | G(x) | \vec{k}c \rangle \text{Im } \langle \vec{k}v | G(x+\hbar\omega) | \vec{k}'v \rangle (j_\ell)_{cv} (j_\ell')_{vc} ] \\ &[ f(x) - f(x+\hbar\omega) ] . \end{aligned} \quad (\text{III.41b})$$

Nesta equação,  $x$  representa uma energia,  $G$  é a função de Green retardada do cristal, que é nula entre bandas diferentes, sob a



suposição feita acima a respeito do potencial de impureza, e definimos

$$(j_{\ell})_{cv} = \langle \vec{k}c | j_{\ell} | \vec{k}v \rangle , \quad (\text{III.42a})$$

$$(j_{\ell})_{vc} = \langle \vec{k}v | j_{\ell} | \vec{k}c \rangle , \quad (\text{III.42b})$$

$$(j'_{\ell})_{cv} = \langle \vec{k}'c | j_{\ell} | \vec{k}'v \rangle , \quad (\text{III.42c})$$

$$(j'_{\ell})_{vc} = \langle \vec{k}'v | j_{\ell} | \vec{k}'c \rangle , \quad (\text{III.42d})$$

sendo  $j_{\ell}$  a quantidade definida em (III.38b) e tendo substituído  $\langle n \rangle$  por  $f(x)$ , onde  $x$  é a energia do estado correspondente e  $f$  é a função de distribuição de Fermi-Dirac,  $f(x) = [1 + \exp(x - E_F)/k_B T]^{-1}$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Supondo ainda que o potencial de impureza afete apenas estados na primeira banda de condução, teremos

$$\langle \vec{k}'v | G(E) | \vec{k}v \rangle = \langle \vec{k}'v | G_{00}(E) | \vec{k}v \rangle , \quad (\text{III.43a})$$

onde

$$G_{00}(E) \delta_{\vec{k}\vec{k}'} = \frac{\delta_{\vec{k}\vec{k}'}}{E - E_V(\vec{k}) + i\epsilon} \quad (\text{III.43b})$$

é a função de Green do cristal puro. Portanto poderemos escrever a III.41b como

$$\begin{aligned} \text{Re } \sigma_{\ell\ell} &= (A/\omega) \sum_{\vec{k}} | \langle \vec{k}v | j_{\ell} | \vec{k}c \rangle |^2 \\ &+ \text{Im} \{ \langle \vec{k}c | G(E_V(\vec{k}) + \hbar\omega) | \vec{k}c \rangle [f(E_V(\vec{k})) - f(E_V(\vec{k}) + \hbar\omega)] + \\ &+ \text{Im} \langle \vec{k}c | G(E_V(\vec{k}) - \hbar\omega) | \vec{k}c \rangle [f(E_V(\vec{k}) - \hbar\omega) - f(E_V(\vec{k}))] \} . \end{aligned} \quad (\text{III.44})$$

O primeiro termo nesta soma corresponde à absorção, o segundo à

emissão de um quanto de energia  $\hbar\omega$  da banda de valência. No caso de um cristal a temperatura muito baixa, podemos supor que o segundo termo seja nulo, e que todos os eletrons estejam na banda de valência; neste caso, então,  $f(E_V(\vec{k}))=1$  e  $f(E_V(\vec{k})+\hbar\omega)=0$ . Fazendo ainda a suposição usual que o termo  $|\langle \vec{k}v | j_\ell | \vec{k}c \rangle|^2$  seja praticamente independente de  $\vec{k}$ , teremos

$$\begin{aligned} \text{Re } \sigma_{\ell\ell} &= (A/\omega) |\langle \vec{k}v | j_\ell | \vec{k}c \rangle|^2 \\ \text{Im } \sum_{\vec{k}} \langle \vec{k}c | G(E_V(\vec{k})+\hbar\omega) | \vec{k}c \rangle & . \end{aligned} \quad (\text{III.45})$$

Essa equação fornece o valor da parte real do tensor condutividade, na hipótese que sejam válidas as seguintes aproximações :

1. Mesmo num cristal perturbado, o potencial de impureza não provoca acoplamento entre bandas; portanto os elementos de matriz da função de Green entre bandas diferentes são nulos;
2. Supomos ainda que o potencial de impureza afete só estados na primeira banda de condução; ou seja, estados na banda de valência são considerados iguais àqueles do cristal puro;
3. A temperatura do cristal é suficientemente baixa para que se possa supor que todos os eletrons estejam inicialmente na banda de valência, com energia  $E_V(\vec{k})$ , enquanto o estado final, com energia  $E_V(\vec{k})+\hbar\omega$ , está totalmente desocupado;
4. A possibilidade que existam transições de eletrons da banda de valência até a banda de condução,  $|\langle \vec{k}v | j_\ell | \vec{k}c \rangle|$ , é praticamente independente de  $\vec{k}$ .

Para calcular o coeficiente de absorção, proporcional a  $\sigma_{\ell\ell}(\omega)$ , é necessário, portanto, calcular a parte imaginária da função de Green do cristal, entre estados de Bloch da banda de condução (veja-se a eq. III.45).

Dentro dos limites impostos pelas aproximações aci-

ma, a formulação anterior é bastante geral, ou seja, ela permite o cálculo do coeficiente de absorção tanto no caso de um cristal puro, como também no caso de um cristal perturbado. Toda a informação a respeito do caso específico que pretendemos tratar será contida na forma explícita da função de Green.

O nosso objetivo é o cálculo do coeficiente de absorção num cristal perturbado por uma impureza isoeletrônica. No caso do modelo de Kleiman, este potencial é da forma  $V_c + V_s$ , logo a hamiltoniana do cristal será

$$(H_0 + V_c + V_s) |\alpha\rangle = E_\alpha |\alpha\rangle. \quad (\text{III.46})$$

Portanto, podemos escrever a função de Green que aparece na III.45 em termos dos autoestados  $|\alpha\rangle$  do cristal perturbado pelo potencial de impureza,  $V_c + V_s$ :

$$\langle \vec{k}c | G(E) | \vec{k}c \rangle = \sum_{\alpha} \frac{|\langle \vec{k}c | \alpha \rangle|^2}{E - E_{\alpha} + i\delta} \quad (\text{III.47})$$

e portanto a (III.45) fica :

$$\begin{aligned} \text{Re } \sigma_{\ell\ell}(\omega) &\approx (A/\omega) |\langle \vec{k}v | j_{\ell} | \vec{k}c \rangle|^2 \sum_{\alpha, \vec{k}} (-\pi) |\langle \vec{k}c | \alpha \rangle|^2 \\ &\quad \delta(E_v(\vec{k}) + \hbar\omega - E_{\alpha}) \\ &= A/\omega \frac{M^2}{(2\pi)^3} \int_0^{k_L} k^2 dk \int d\Omega |\langle \vec{k}c | \alpha \rangle|^2 \delta(E_v(\vec{k}) + \hbar\omega - E_{\alpha}) \end{aligned} \quad (\text{III.48})$$

onde foi posto  $M \equiv |\langle \vec{k}v | j_{\ell} | \vec{k}c \rangle|$  e a soma sobre  $\vec{k}$  (feita sobre todos os pontos da zona de Brilluoin do cristal) foi substituída por uma integral. Transformando numa integral sobre a energia, ou seja, fazendo

$$\int_0^k \frac{k^2 dk}{(2\pi)^3} d\Omega = \int_{-\infty}^0 \rho_V(E) dE \frac{d\Omega}{4\pi}, \quad (\text{III.49})$$

onde  $\rho_V(E)$  é a densidade de estados na banda de valência e  $E = E_V(\vec{k}) = E_V(\vec{k})$ , teremos :

$$\begin{aligned} \text{Re } \sigma_{\ell\ell}(\omega) &\approx (A/\omega) M^2 \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^0 \rho_V(E) dE \\ &\frac{d\Omega}{4\pi} |\langle \vec{k}c | \alpha \rangle|^2 \delta(E + \hbar\omega - E_{\alpha}) \\ &= (A/\omega) M^2 \sum_{\alpha} \Theta(\hbar\omega - E_{\alpha}) \rho_V(E_{\alpha} - \hbar\omega) \\ &\frac{d\Omega}{4\pi} |\langle \vec{k}(E_{\alpha} - \hbar\omega) c | \alpha \rangle|^2. \end{aligned} \quad (\text{III.50})$$

Para energias  $\hbar\omega$  no gap do cristal, a soma sobre  $\alpha$  se reduz a uma soma sobre os estados ligados,  $\sum_B$ ; neste caso, então,

$$\begin{aligned} \text{Re } \sigma_{\ell\ell}(\omega) &= (A/\omega) M^2 \sum_B (\hbar\omega - E_B) \rho_V(E_B - \hbar\omega) \\ &\frac{d\Omega}{4\pi} |\langle \vec{k}(E_B - \hbar\omega) c | B \rangle|^2 \end{aligned} \quad (\text{III.51a})$$

onde, sendo  $E_V(\vec{k}) = E = -\hbar^2 k^2 / 2m_V$ , temos

$$k(E_B - \hbar\omega) = (2m_V/\hbar^2 (\hbar\omega - E_B))^{1/2}. \quad (\text{III.51b})$$

A forma da III.51b mostra claramente que, para energias  $\hbar\omega \approx E_g \approx E_g - E_B$  (sendo  $E_B$  um autoestado ligado de impureza, localizado pouco profundamente no gap) os vetores de onda  $\vec{k}$  envolvidos no coeficiente de absorção são bastante pequenos, e a aproximação fei-

ta anteriormente, nos capítulos II e III, considerando apenas as amplitudes de momento com  $\vec{k} = 0$ , é realmente uma medida da intensidade de luminescência.

No caso geral, quando  $E_\alpha > E_g$ ,  $E_\alpha = E_c(\vec{q})$ , podemos escrever

$$|\alpha\rangle = |\vec{q}c\rangle \epsilon + G_0(E_\alpha) V_s |\alpha\rangle \quad (III.52)$$

A equação acima foi deduzida de maneira análoga à dedução da II.8, onde agora  $G_0$  é a função de Green do cristal perturbado só pelo potencial de longo alcance, e  $|\vec{q}c\rangle$  é um estado da banda de condução, ao qual  $|\alpha\rangle$  se reduz quando  $V_s = 0$ .  $\epsilon$  é uma constante igual a 1 no caso  $E_\alpha > E_g$  e igual a zero no caso dos estados ligados, tratado nas seções III.2 e III.3. Portanto tratamos o caso  $\epsilon = 1$  :

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}c | \alpha \rangle &= \delta_{\vec{k}\vec{q}} + V_0 \sum_{\vec{k}'} \langle \vec{k}c | G_0(E_\alpha) | \vec{k}'c \rangle \\ &\quad \sum_{\vec{p}} \langle \vec{p}c | \alpha \rangle, \end{aligned} \quad (III.53)$$

no caso em que  $V_s$  seja modelado por um potencial de Koster-Slater. Somando ambos os membros sobre  $\vec{k}$  e observando que

$$\sum_{\vec{k}} \langle \vec{k}c | \alpha \rangle = \sum_{\vec{p}} \langle \vec{p}c | \alpha \rangle, \text{ temos, no caso } \epsilon = 1,$$

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{p}} \langle \vec{p}c | \alpha \rangle &= \langle \vec{R}_0 | \alpha \rangle = \frac{1}{1 - V_0 \sum_{\vec{k}\vec{k}'} \langle \vec{k}c | G_0(E_\alpha) | \vec{k}'c \rangle} \\ &= \frac{1}{1 - V_0 G_0(\vec{R}_0, \vec{R}_0, E)} \end{aligned} \quad (III.54)$$

onde  $G_0(\vec{R}_0, \vec{R}_0, E)$  é a função de Green do cristal perturbado só por  $V_\ell$ , na banda de condução (representação de Wannier). Nestes cálculos, não levamos em conta o fator de normalização  $N$  que

aparece na equação que liga funções de Bloch e de Wannier.

Portanto

$$\langle \vec{k}c | \alpha \rangle = \delta_{\vec{k}q} + V_0 \frac{G_0(\vec{R}_0, \vec{R}_0, E)}{1 - V_0 G_0(\vec{R}_0, \vec{R}_0, E)} ,$$

$$(\epsilon = 1) . \quad (III.55)$$

Neste caso, em que  $|\alpha\rangle$  são estados na banda de condução, para calcular a condutividade (eq. III.50), onde aparece uma soma sobre todos os  $\alpha$ , é mais apropriado usar o formalismo das funções de Green.

A função de Green do cristal perturbado pelo potencial total,  $G$ , está relacionada com a função de Green do cristal perturbado só pelo potencial de longo alcance pela equação de Dyson :

$$G = G_0 + G_0 V_S G , \quad (III.56)$$

onde  $V_S$ , no modelo de Kleiman, é o potencial de curto alcance.

A quantidade em III.45,  $\langle \vec{k}c | G(E) | \vec{k}c \rangle$ , no caso em que  $V_S$  seja representado por um potencial de Koster-Slater, pode ser escrita (veja-se o Apêndice VI.3)

$$\langle \vec{k}c | G(E) | \vec{k}c \rangle = G_0(\vec{k}, \vec{k}, E) +$$

$$V_0 \frac{G_0(\vec{k}, \vec{R}_0, E) G_0(\vec{R}_0, \vec{k}, E)}{1 - V_0 G_0(\vec{R}_0, \vec{R}_0, E)} . \quad (III.57)$$

O cálculo da parte imaginária desta quantidade, (v. Apêndice VI.4), inserido na III.45, fornece :

$$\text{Re } \sigma_{\ell\ell} \approx (\Lambda/\omega) M^2 \int_{-\infty}^{\infty} dE \rho_V(E) \frac{d\Omega}{4\pi}$$

$$\{\text{Im } G_{OR}(0,0,E) + \frac{V_O}{|1 - V_O G_{OR}(\vec{R}_O, \vec{R}_O, E)|^2}$$

$$[\text{Im } G_{OR}(0, \vec{R}_O, E) G_{OR}(\vec{R}_O, 0, E) + \text{Im } G_{OR}(\vec{R}_O, 0, E) G_{OA}(\vec{R}_O, 0, E) -$$

$$- V_O [- \text{Im } G_{OR}(\vec{R}_O, \vec{R}_O, E) G_{OR}(0, \vec{R}_O, E) G_{OR}(\vec{R}_O, 0, E) +$$

$$+ G_{OR}(\vec{R}_O, \vec{R}_O, E) (\text{Im } G_{OR}(\vec{R}_O, 0, E) G_{OR}(0, \vec{R}_O, E) +$$

$$\text{Im } G_{OR}(0, \vec{R}_O, E) G_{OA}(0, \vec{R}_O, E))] \} ,$$

$$(E = E_V(\vec{k}) + \hbar\omega ; \vec{k}=0) . \quad (\text{III.58})$$

A aproximação  $\vec{k} \approx 0$  pode ser feita apenas para valores de  $\hbar\omega \approx E_g$ , como discutido no Apêndice VI.4.

A expressão acima pode ser calculada, uma vez que é conhecido o valor das funções de Green  $G(\vec{k}=0, \vec{R}_O, E)$  (veja-se a seção III.3).

## CAPÍTULO IV

### COMPARAÇÃO COM A EXPERIÊNCIA

#### IV.1 Escolha dos parâmetros no caso de acoplamento forte

No capítulo anterior foi examinada a sistemática do modelo de Kleiman quanto ao estudo das energias dos autoestados de impureza  $|j\rangle$  e das probabilidades  $|\langle \vec{k}=0, c | j \rangle|^2$ , que estão relacionadas com as propriedades de luminescência desses estados. Usando essa sistemática é possível escolher os parâmetros do modelo de longo e curto alcance de maneira a achar um bom acordo com os dados experimentais.

No que se refere às energias dos estados de impureza, elas foram calculadas<sup>30</sup>, para o caso de acoplamento fraco entre as duas componentes do potencial ( $F = 1$ ), usando os parâmetros  $U = -0.262(1.4-1.15 x)\text{eV}$  e  $a = 24.8 \text{ \AA}$ . Esses parâmetros forneciam um bom acordo com os dados experimentais, quando  $F$  era considerado igual a 1. Entretanto, para o caso mais realístico de acoplamento forte ( $F = 40$ ), não podemos esperar que esses mesmos parâmetros continuem dando bons resultados neste caso, devido à influência que o fator de acoplamento  $F$  tem sobre o andamento das autoenergias dos estados de impureza, como foi visto no capítulo anterior.

Para obter um bom acordo com a experiência neste caso, podemos determinar  $U$ ,  $a$  e  $V_0$  resolvendo as três equações não lineares (II.43) obtidas substituindo  $E_j$  com os três valores da energia medidos experimentalmente para uma certa composição  $x$ . Isso, obviamente, pode ser feito apenas nas regiões de composi-



ção nas quais são observados três estados de impureza (observamos, por exemplo, que para  $x > 0.47$  apenas um estado,  $N_X$ , é detectado experimentalmente). Em princípio, os valores dos parâmetros deduzidos dessa forma vão ser diferentes para cada valor da concentração  $x$ . Portanto, usando a sistemática mostrada na Fig.12d, podemos fazer um balanceamento entre os valores dos parâmetros obtidos para  $x \approx 0.40$  e  $x = 1$ . Se, para  $x = 1$ , o poço quadrático é suficientemente intenso para criar um estado ligado associado com  $X$ , então um valor de  $V_O < -2.677$  eV fornece uma energia  $E_{N_X}$  para  $x = 1$  muito menor do que aquela observada, devido à influência do acoplamento forte. Por outro lado, um valor de  $V_O > -2.677$  eV produz um estado  $N_F$ , para  $x \approx 0.40$ , cuja energia é muito mais alta do que aquela medida experimentalmente. Portanto, a única possibilidade parece ser a seguinte : para  $x = 1$ , o estado ligado não é criado pelo poço quadrático (ou seja, para  $x = 1$ ,  $E_X = W_X$ ), mas pelo potencial de curto alcance. Portanto, escolhemos  $V_O = -2.677$  eV e  $W_X = E_X$  para  $x = 1$ . Essa escolha de  $V_O$  nos fornece um estado com energia de ligação igual a 11 meV, como foi visto anteriormente (seção III.1). Portanto, tendo o valor de  $V_O$  e de  $W_X$  para  $x = 1$ , podemos determinar os outros parâmetros assumindo que o alcance do poço quadrático,  $a$ , seja constante, e que  $U$  varie linearmente com  $x$  (hipótese, esta, fisicamente razoável, como já foi observado<sup>30</sup>), e ajustando os valores das energias àquelas determinados experimentalmente para  $x \approx 0.35$ .

Os resultados dos cálculos feitos para este caso de acoplamento forte, seguindo este processo, são mostrados na Fig.16 onde os valores dos parâmetros são :  $U = (-0.378 + 0.338 x)$  eV e  $a = 24.8 \text{ \AA}$ . Na Fig.16a são mostradas as energias desacopladas,  $W_X$ ,  $W_F$  (quando  $V_S = 0$ ) e  $W_N$  (quando  $V_\ell = 0$ ), calculadas para os parâmetros indicados na figura. Na Fig.16b aparecem os resultados dos cálculos feitos para a energia no caso de acoplamento forte

( $F = 40$ ). Pode-se notar que o acordo entre as energias calculadas e aquelas medidas experimentalmente é satisfatório para todos os valores da concentração. Notamos ainda que o estado ligado que existe para  $x = 1$  é basicamente um estado de Koster-Slater, sendo, para esse valor da concentração,  $E_X = W_X$ , como já dissemos anteriormente. Finalmente, observamos que o alcance do potencial  $V_\ell$  deduzido a partir dos dados experimentais,  $a = 24.8 \text{ \AA}$ , está em acordo com a natureza deste potencial, e justifica "a posteriori" o uso da aproximação da massa efetiva no tratamento do cristal perturbado por  $V_\ell$ .

#### IV.2 Escolha dos parâmetros no caso de acoplamento forte e inclusão do mínimo L

Comparando a Fig. 17 com a Fig. 16, fica claro que a inclusão de L na densidade de estados da banda de condução destrói o acordo com os dados experimentais, fornecido pelos parâmetros usados na ausência de L. Para obter um bom acordo com as energias medidas experimentalmente, no caso de acoplamento forte e inclusão do mínimo L, procedemos da mesma maneira descrita na seção anterior, ou seja, inserimos os valores experimentais das energias de três autoestados de impureza, medidos para  $x=0.39$ , nas equações (II.43). Este procedimento fornece um sistema de três equações não lineares nas três incógnitas  $V_0$ ,  $U$  e  $a$ . Neste caso também consideramos constantes com a composição os valores de  $a$  e  $V_0$ , enquanto  $U$  é deixado variar linearmente com  $x$ , impondo que, para  $x = 1$ , o único estado observado tenha energia  $E_X = -0.011 \text{ eV}$ <sup>15-19,30,32</sup>. Desta forma obtivemos :  $V_0 = -1.908 \text{ eV}$ ,  $U = (-0.373 + 0.312 x) \text{ eV}$  e  $a = 22.8 \text{ \AA}$ . É interessante notar que,

neste caso também, o valor obtido para o parâmetro  $a$  está em acordo com o caráter de longo alcance do potencial  $V_\ell$ .

Na Fig. 19 são ilustradas as energias desacopladas (ou seja,  $W_X$ ,  $W_I$ ,  $W_L$ , supondo  $V_S = 0$ ; e  $W_N$ , supondo  $V_\ell = 0$ ), para esses valores dos parâmetros. Como foi observado no parágrafo III.2, devido à rápida variação das autoenergias com a concentração introduzida por  $L$ , o estado para  $x = 1$  tem que ser criado pelo potencial de longo alcance.

As energias calculadas para os parâmetros mencionados acima, neste caso (acoplamento forte e inclusão do mínimo  $L$  na densidade de estados da banda de condução) são mostradas na Fig. 19b e comparadas com os dados experimentais. Pode-se notar que este acordo é muito bom. Cabe aqui lembrar que tal acordo, tanto neste caso como no caso da seção anterior, foi alcançado ajustando as energias aos valores medidos experimentalmente apenas para dois valores da concentração,  $x \approx 0.40$  e  $x = 1$ , e que, portanto, o acordo com os dados ao longo de toda a concentração não é trivial.

#### IV.3 Amplitudes de momento $|\langle \vec{k}=0, c | j \rangle|$

As amplitudes de momento  $|\langle \vec{k}=0, c | j \rangle|$ , ou seja, as probabilidades que um elétron no estado de impureza  $|j\rangle$  tenha momento  $\vec{k} = 0$ , foram calculadas para os valores dos parâmetros que fornecem um bom acordo com as energias experimentais no caso de acoplamento forte (Fig. 15b) e no caso de acoplamento forte e inclusão de  $L$  (Fig. 20b).

A influência do fator de acoplamento e do mínimo  $L$  sobre o andamento de tais amplitudes  $|\langle \vec{k}=0, c | j \rangle|$  foi discutida no capítulo III. Para comparar os resultados dos cálculos mostrados

nas Figs. 15b e 20b com a experiência, foram calculadas as razões entre  $|\langle \vec{k}=0, c N_{\Gamma} \rangle|^2$  e  $|\langle \vec{k}=0, c N_X \rangle|^2$ , supondo que a luminescência destes estados seja proporcional a tais amplitudes de momento. Os resultados destes cálculos, para o caso de acoplamento forte, sem e com a inclusão do mínimo L, são mostrados nas Figs. 21a e b respectivamente. No primeiro caso, o máximo entre as duas razões ocorre para o valor da composição  $x \approx 0.45$ ; no segundo caso, para  $x \approx 0.40$ . Experimentalmente, a razão entre a luminescência do estado  $N_{\Gamma}$  e aquela do estado  $N_X$  é máxima para um valor da concentração  $x \approx 0.37$ . Os resultados mostrados em Fig. 21, então, favorecem a conclusão que o mínimo L deveria ser levado em conta corretamente.

Na Fig. 22 são comparadas as amplitudes normalizadas com as medidas experimentais da intensidade de eletroluminescência (também normalizada) em função da pressão. A medida em função da pressão é feita para simular uma pequena, mas contínua, variação em concentração, porque o aumento da pressão sobre a amostra provoca uma variação do parâmetro de rede (na razão  $dx/dp \approx 1.1 \% / \text{kbar}$ ), que, por sua vez, corresponde a uma variação na concentração (o parâmetro de rede varia linearmente com  $x$ , entre os valores 5.65 Å em GaAs e 5.45 Å em GaP). O acordo entre teoria e experiência é satisfatório, e não parece favorecer significativamente a inclusão do mínimo L. Finalmente, nas Figs. 23 e 24 comparamos as medidas dos tempos de vida do estado  $N_X$  com os tempos de vida calculados usando o nosso modelo no caso de acoplamento forte, sem e com a inclusão de L respectivamente. Os tempos de vida foram calculados supondo que eles variem, em função da composição, como o inverso da amplitude,  $|\langle \vec{k}=0, c N_X \rangle|$ . A razão para esta suposição é que, quanto maior esta amplitude, maior será a probabilidade que um elétron em  $N_X$  decaia, com emissão de radiação, até a banda de valência; então, menor será o tempo que

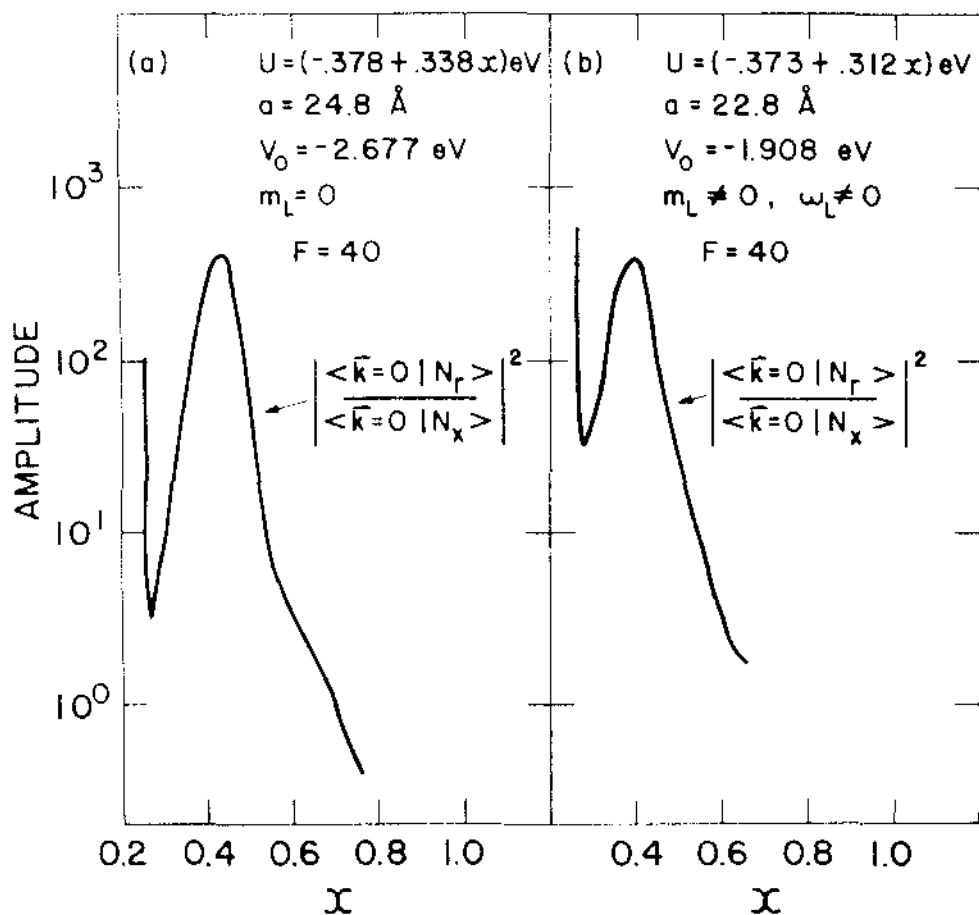


Figura 21. a) Razão entre a amplitude de momento  $\vec{k}=0$  do estado  $N_r$  e a do estado  $N_x$ , em função da concentração. L não é levado em conta, o acoplamento é forte e os parâmetros correspondem às energias ajustadas aos dados ( Fig.16).  
b) Mesmo que acima, mas com parâmetros correspondentes a energias ajustadas aos dados no caso em que L é incluído ( Fig.19). Os dados experimentais mostram um máximo, nesta razão, para  $x \approx 0.37$ . (Ref. 28).

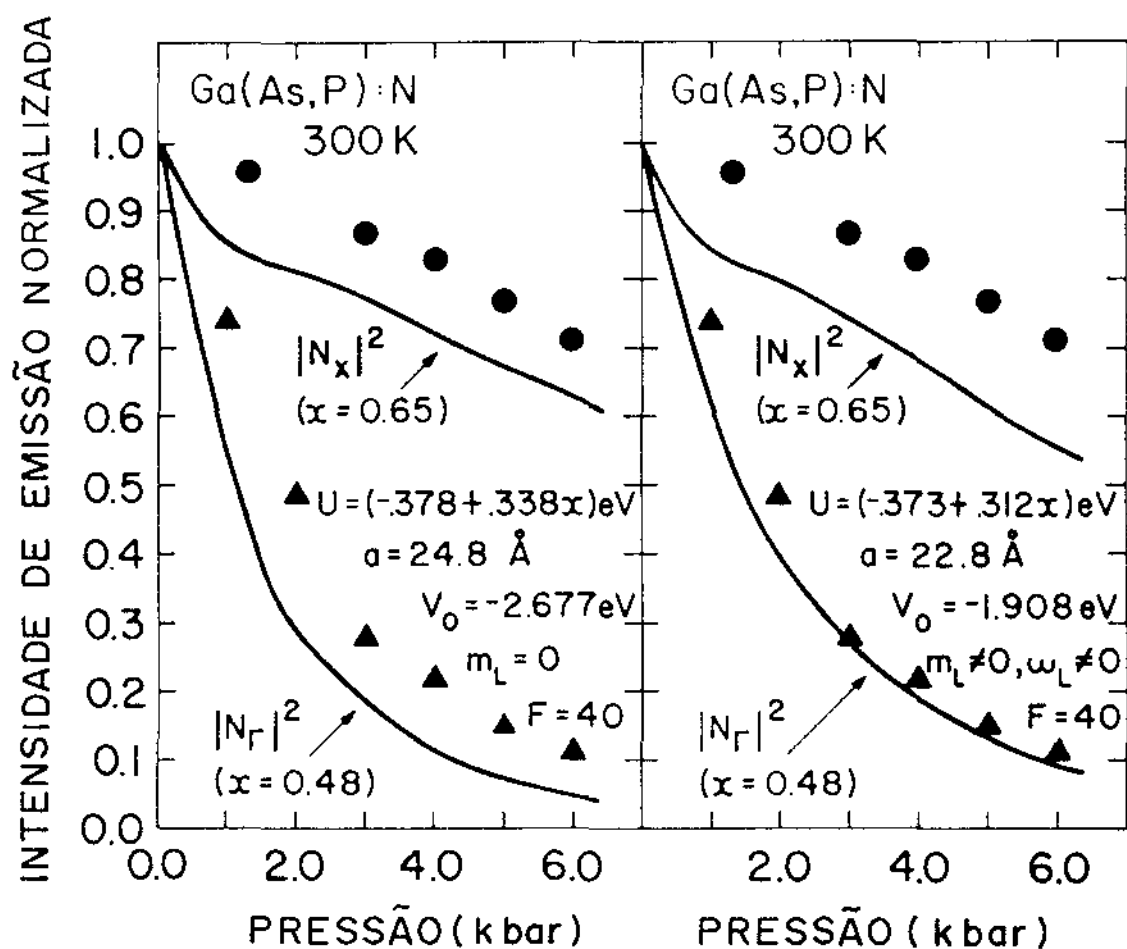


Figura 22. a) Dependência da pressão dos estados mostrados, correspondentes ao caso da Fig.16 b).  
b) Dependência da pressão no caso da Fig.19 b).  
(Dados da Ref. 25).

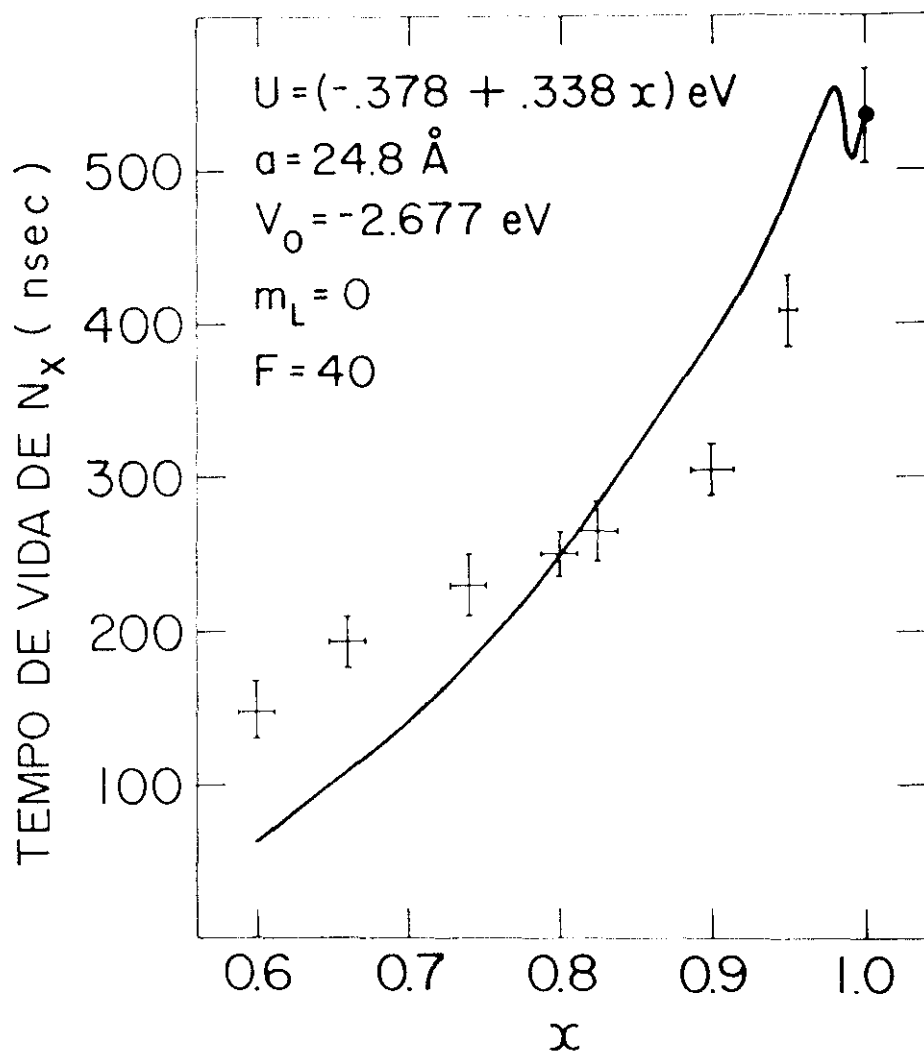


Figura 23. Tempos de vida experimentais em função da concentração e o inverso da amplitude de momento  $\vec{k}=0$  para o estado  $N_x$ , correspondente ao caso em Fig.16 b). O tempo de vida calculado  $\tilde{\tau}$  é normalizado ao valor experimental em GaP.  
 (Dados das Refs. 50 e 51).

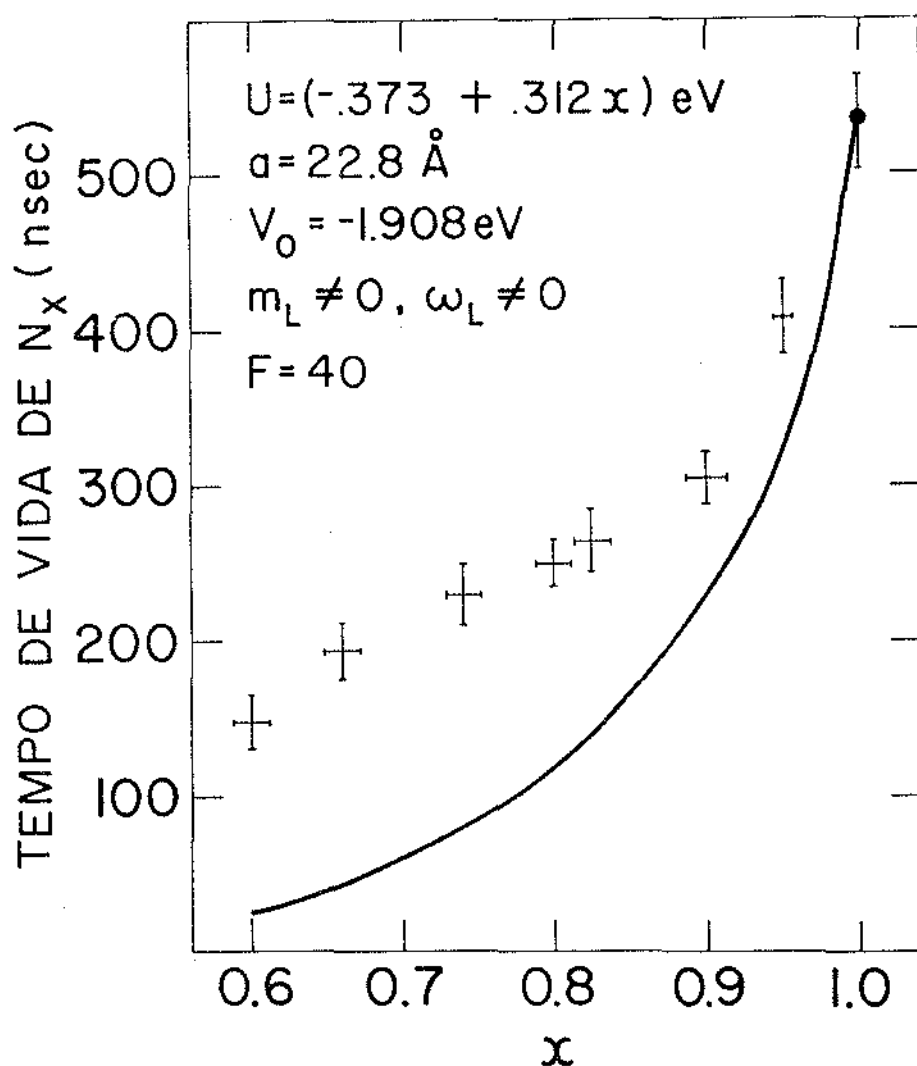


Figura 24. Tempos de vida experimentais em função da concentração e o inverso da amplitude de momento  $\vec{k}=0$  para o estado  $N_X$ , correspondente ao caso da Fig.19 b). A teoria é normalizada à experiência em GaP.  
 (Dados das Refs. 50 e 51).



o eletrôn permanece no estado de impureza. Os tempos de vida calculados foram normalizados ao valor experimental em  $\text{CaP}$ . O acordo entre teoria e experiência é satisfatório tanto no caso em que  $L$  é incluído, como no caso em que não é, mas a figura parece favorecer a inclusão de  $L$ . A variação anômala do tempo de vida calculado, nas proximidades de  $x = 1.0$ , no caso em que  $L$  não é incluído, é devida ao fato que, para composições  $x < 1$ , o estado de Koster-Slater interagem fortemente, mas para  $x = 1$  não existe estado ligado associado com  $X$  (ou seja, para  $x = 1$ ,  $E_X = W_X$  neste caso).

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho era tríplice: primeiro, queríamos fazer uma revisão crítica dos modelos existentes até agora para o estudo do potencial de uma impureza isoeletrônica numa liga semicondutora; segundo, queríamos descrever a física básica do modelo de longo e curto alcance (ou modelo de Kleiman) e mostrar as propriedades intrínsecas de um modelo que pode ter bastante generalidade; terceiro, queríamos estudar sistematicamente o modelo.

Tal modelo, de fato, já tinha dado resultados satisfatórios quando foi delineado pela primeira vez em seus traços gerais<sup>30</sup>: as características dos dados experimentais eram reproduzidas naturalmente, por assim dizer, por esse modelo, e o acordo com os dados era muito satisfatório. Entretanto, neste trabalho pioneiro<sup>30</sup> haviam várias aproximações, e, sobretudo, um resultado fortemente contrastante com a visão tradicional do potencial de uma impureza isoeletrônica: o raio da componente de longo alcance deste potencial, extraído a partir de alguns dados experimentais em  $\text{Ga(As,P):N}$ , era muito maior do que aquele esperado anteriormente.

Essas razões, juntamente com uma controvérsia surgida a respeito da validade deste modelo<sup>30</sup>, em contraste com uma teoria de alcance intermediário<sup>28,29</sup>, tornaram necessário pesquisar o modelo de Kleiman de forma sistemática, indo além de algumas das aproximações feitas anteriormente e levando em conta os resultados experimentais mais recentes. O objetivo desta pesqui

sa sistemática era aquele de verificar a presença de eventuais inconsistências internas, que invalidassem o modelo; generalizar as conclusões, e, sobretudo, examinar o resultado achado anteriormente, a respeito do raio do potencial de longo alcance.

De fato, essa conclusão, se for verdadeira, obrigaria a uma revisão da origem física do potencial de impureza, completamente em contraste com as interpretações anteriores. Nessas últimas, a origem do potencial da impureza isoeletrônica era atribuída à diferença entre os pseudopotenciais da impureza e do hóspede (que forneceria um potencial de alcance muito curto) e à relaxação da rede entorno da impureza, devido à diferença no tamanho dos átomos (que provocaria um potencial atrativo de alcance mais extenso, da ordem de um parâmetro de rede). No modelo de Kleiman, entretanto, o alcance deste potencial mais extenso é muito maior, da ordem de dez parâmetros de rede. Portanto, não é razoável atribuir a origem deste potencial à relaxação, e foi feita a hipótese que ele fosse criado pela mudança em composição na liga, quando um átomo de impureza substitue o hóspede<sup>30</sup>.

Os resultados do estudo sistemático feito neste trabalho confirmam o fato que o raio da componente de longo alcance do potencial de impureza é da ordem de dez parâmetros de rede, não somente quando o acoplamento entre a componente de longo e curto alcance, contrariamente ao caso considerado anteriormente<sup>30</sup>, é forte (o que corresponde a tratar corretamente o potencial de impureza); mas também quando é levada em conta a presença do mínimo L na banda de condução, como sugere Aspnes<sup>37</sup>.

Além disso, foi mostrado<sup>29</sup> que o alcance da componente mais extensa do potencial não pode ser menor do que aquela achada pelo modelo de Kleiman, se quisermos que o potencial de impureza seja consistente com a experiência. Isso mostra que o modelo usado pertence a uma classe bastante restrita de potenciais que fornecem um bom acordo com a experiência, e que, portanto, seu grau de unicidade é muito alto.

Esse resultado favorece, portanto, a conclusão<sup>30</sup> que o potencial de uma impureza isoeletrônica tem uma origem diferente daquela aceita tradicionalmente. Se essa origem for realmente aquela sugerida por Kleiman<sup>30</sup>, este modelo seria aplicável não somente ao caso de impurezas isoeletrônicas em ligas III-V, mas também a sistemas mais gerais.

Notemos ainda que as características dos dados experimentais no caso estudado ( $\text{Ga}(\text{As,P})\text{:N}$ ) surgem espontaneamente deste modelo, e não são o resultado de um "fitting" desses dados. Com efeito, os parâmetros do modelo foram determinados ajustando a energia dos estados de impureza às energias medidas experimentalmente apenas para dois valores da concentração: para todos os outros valores, as energias foram obtidas como consequência do modelo, e não de um fitting. As peculiaridades experimentais destes estados, tais como o "splitting" para certos valores da composição e o fato de ter-se apenas um estado ligado em GaP, contrariamente ao que se observa para outros valores da composição, são reproduzidas "naturalmente" pelo modelo de Kleiman, como consequência direta do acoplamento entre as duas componentes do potencial. Estas características do modelo aumentam com a força do acoplamento. Os parâmetros do modelo foram usados também para calcular as propriedades luminescentes dos

estados de impureza e os resultados obtidos mostram que o acordo com a experiência é muito bom, mesmo neste caso. Finalmente o estudo sistemático do modelo não revelou nenhuma inconsistência interna.

Fica em aberto, como sendo além do objetivo desse - trabalho, o problema de verificar quantitativamente as implicações da hipótese física feita a respeito da natureza do potencial de longo alcance, discutida qualitativamente na introdução. Entretanto, nos parece que o resultado achado seja muito significativo para a pesquisa fundamental neste campo.

## APÊNDICE I

### RELAÇÃO ENTRE AS AMPLITUDES DE MOMENTO

#### E A FUNÇÃO DE GREEN $G(\vec{k}=0, \vec{R}_0, E_j)$

Queremos relacionar a amplitude de momento  $|\langle \vec{k}=0, c | j \rangle|$ , ou seja, a probabilidade que um eletrón no estado de impureza  $|j\rangle$  tenha momento  $\vec{k} = 0$ , com a função de Green  $G(\vec{k}=0, \vec{R}_0, E_j)$ .

Para isso, façamos uma expansão de  $|j\rangle$  sobre autofunções de Wannier :

$$|j\rangle = \sum_m |\vec{R}_m, c\rangle \langle \vec{R}_m, c | j \rangle \quad (1)$$

Então :

$$\langle \vec{k}=0, c | j \rangle = \sum_m \langle \vec{k}=0, c | \vec{R}_m, c \rangle \langle \vec{R}_m, c | j \rangle \quad (2)$$

As funções de Bloch são ligadas àquelas de Wannier pela relação :

$$|\vec{R}_m, c\rangle = 1/\sqrt{N} \sum_{k'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}_m} |\vec{k}', c\rangle \quad (3)$$

onde  $N$  é o número de células unitárias no cristal. Portanto :

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}=0, c | j \rangle &= 1/\sqrt{N} \sum_{mk'} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}_m} \langle \vec{k}=0, c | \vec{k}', c \rangle \langle \vec{R}_m, c | j \rangle \\ &= 1/\sqrt{N} \sum_m \langle \vec{R}_m, c | j \rangle \quad (4) \end{aligned}$$

Mas, para um potencial de impureza constituído de uma componente de longo alcance,  $V_l$ , e uma de curto alcance,  $V_s$ , tratada na aproximação de Koster-Slater, temos (veja o Apêndice II)

$$\langle \vec{R}_m, c | j \rangle = V_0 G(\vec{R}_m, \vec{R}_0, E_j) \langle \vec{R}_0, c | j \rangle \quad (5)$$

onde  $G(\vec{R}_m, \vec{R}_0, E_j)$  é a função de Green do cristal perturbado apenas pelo potencial de longo alcance, na representação de Wannier.

Então, a (4) fica :

$$\langle \vec{k}=0, c | j \rangle = V_0/\sqrt{N} \sum_m G(\vec{R}_m, \vec{R}_0, E_j) \langle \vec{R}_0, c | j \rangle \quad (6)$$

Usando a (4) podemos escrever

$$\begin{aligned} 1/\sqrt{N} \sum_m G(\vec{R}_m, \vec{R}_0, E_j) &\equiv 1/\sqrt{N} \sum_m \langle \vec{R}_m, c | G(E_j) | \vec{R}_0, c \rangle = \\ &= \langle \vec{k}=0, c | G(E_j) | \vec{R}_0, c \rangle = \\ &\equiv G(\vec{k}=0, \vec{R}_0, E_j), \quad (7) \end{aligned}$$

portanto a (6) pode ser escrita

$$\langle \vec{k}=0, c | j \rangle = V_0 G(\vec{k}=0, \vec{R}_0, E_j) \langle \vec{R}_0, c | j \rangle . \quad (8)$$

## APÊNDICE II

### RELAÇÃO ENTRE COEFICIENTES DE WANNIER

#### E FUNÇÃO DE GREEN $G(\vec{R}_m, \vec{R}_o, E_j)$

Queremos achar a relação entre os coeficientes de Wannier,  $\langle \vec{R}_m, c | j \rangle$ , e a função de Green  $G(\vec{R}_m, \vec{R}_o, E_j)$ . Isso pode ser feito a partir da equação de Schrödinger para um cristal perturbado por um potencial de impureza que tem uma componente de longo alcance,  $V_\ell$ , e uma de curto alcance,  $V_s$ , que será tratada na aproximação de Koster-Slater :

$$(H_o + V_\ell + V_s) | j \rangle = E_j | j \rangle . \quad (1)$$

Usando a definição de função de Green para um cristal perturbado só pelo potencial de longo alcance,

$$(H_o + V_\ell - E) G(E) = -1 \quad (2)$$

onde 1 representa o operador identidade, a (1) pode ser escrita

$$(H_o + V_\ell - E_j)(1 - G(E_j)) | j \rangle = 0 . \quad (3)$$

O primeiro fator não pode ser igual a zero, porque  $| j \rangle$  é um autoestado do cristal perturbado pelo potencial total,  $V_\ell + V_s$ ; portanto deve ser

$$(1 - G(E_j)) | j \rangle = 0 \quad (4)$$

ou ainda

$$| j \rangle = G(E_j) V_s | j \rangle . \quad (5)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}_m, c | j \rangle &= \sum_{n,p} \langle \vec{R}_m, c | G(E_j) | \vec{R}_n, c \rangle \langle \vec{R}_n, c | V_s | \vec{R}_p, c \rangle \\ &\quad \langle \vec{R}_p, c | j \rangle . \end{aligned} \quad (6)$$

No modelo de Koster-Slater,



$$\langle \vec{R}_n, c | V_s | \vec{R}_p, c \rangle = V_o \delta_{np} \delta_{no} , \quad (7)$$

portanto a (6) simplifica-se em

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}_m, c | j \rangle &= V_o \langle \vec{R}_m, c | G(E_j) | \vec{R}_o, c \rangle \langle \vec{R}_o, c | j \rangle \\ &= V_o G(\vec{R}_m, \vec{R}_o, E_j) \langle \vec{R}_o, c | j \rangle \end{aligned} \quad (8)$$

A quantidade  $\langle \vec{R}_o, c | j \rangle$ , por sua vez, também pode ser expressada em termos de uma função de Green. Para mostrar isso, vamos fazer uso da condição de normalização sobre os estados de impureza :

$$\langle j | j \rangle = 1 . \quad (9)$$

No caso em que  $V_s$  é representado por um potencial de Koster-Slater, podemos escrever a (5) assim :

$$| j \rangle = V_o \sum_m G(\vec{R}_m, \vec{R}_o, E_j) \langle \vec{R}_o, c | j \rangle | \vec{R}_m, c \rangle \quad (10.a)$$

$$\langle j | = V_o \sum_n G^*(\vec{R}_n, \vec{R}_o, E_j) \langle j | \vec{R}_o, c \rangle \langle \vec{R}_n, c | \quad (10.b)$$

usando um procedimento análogo àquele que levou à dedução da (8). Nas eqs. (10),  $G(\vec{R}_m, \vec{R}_o, E_j) = \langle \vec{R}_m, c | G(E_j) | \vec{R}_o, c \rangle$  e  $G^*(\vec{R}_n, \vec{R}_o, E_j) = \langle \vec{R}_n, c | G^+(E_j) | \vec{R}_o, c \rangle$  ; portanto

$$\begin{aligned} \langle j | j \rangle &= V_o^2 | \langle \vec{R}_o, c | j \rangle |^2 \langle \vec{R}_o, c | G^+(E_j) G(E_j) | \vec{R}_o, c \rangle \\ &= 1 \end{aligned} \quad (11)$$

onde  $G$ , a função de Green retardada, é definida como

$$(H_o + V_\ell - E + i\delta) G = -1 \quad (12.a)$$

e  $G^+$ , a função de Green avançada, como

$$(H_o + V_\ell - E - i\delta) G^+ = -1 . \quad (12.b)$$

Portanto,

$$G^+ G = - \frac{d}{dE} G , \quad (12.c)$$

e a (11) pode-se escrever

$$1 = \langle j | j \rangle = v_o^2 |\langle \vec{R}_o c | j \rangle|^2 \left( -\frac{d}{dE} G(\vec{R}_o, \vec{R}_o, E) \right)_{E=E_j}, \quad (13)$$

da qual obtemos

$$\langle \vec{R}_o c | j \rangle = \frac{1}{v_o \left( -\frac{d}{dE} G(\vec{R}_o, \vec{R}_o, E) \right)_{E=E_j}^{1/2}}. \quad (14)$$

### APÊNDICE III

#### AMPLITUDES DE MOMENTO PARA O CASO DE ACOPLAMENTO FRACO

$$(F = 1)$$

A condição de existência de estado ligado é

$$V_0 \operatorname{Re} G(\vec{R}_0, \vec{R}_0, E) = 1 \quad , \quad (1)$$

sendo  $V_0$  o parâmetro de Koster-Slater e

$$G(\vec{R}_0, \vec{R}_0, E_j) = \frac{|f_\Gamma|^2}{E_j - W_\Gamma} + \frac{|f_X|^2}{E_j - W_X} + G_0(\vec{R}_0, \vec{R}_0, E_j) \quad , \quad (2)$$

onde  $|f_\Gamma|^2$ ,  $|f_X|^2$  são as probabilidades que o elétron, num autoestado do potencial de longo alcance  $V_\ell$ , esteja na origem;  $W_\Gamma$  e  $W_X$  são as autoenergias destes estados; e  $G_0$  é a função de Green dos estados do contínuo de  $V_\ell$  na representação de Wannier. No gap, aproximamos  $G_0$  com  $\Lambda$ , a função de Green do cristal puro. No caso de acoplamento fraco, as autoenergias  $E_j$  do potencial de impureza diferem pouco das autoenergias desacopladas. Neste caso, consideremos tais energias em três regiões de composição:

- a região onde  $W_N$  (estado de curto alcance) cruza com  $W_\Gamma$ , (região de "splitting"), onde  $E_j \sim W_N \sim W_\Gamma \gg W_X$  (veja-se a Fig.

12 a );

- a região onde a energia  $E_j \sim W_\Gamma$ , longe da região de "splitting"

- a região onde  $E_j \sim W_X$ .

No primeiro caso (região de "splitting"), sendo  $E_j - W_X \gg E_j - W_\Gamma$ , a eq. (1) pode-se escrever

$$V_0 \frac{|f_\Gamma|^2}{E - W_\Gamma} + \Lambda(E) \cong 1 \quad , \quad (3)$$

onde  $\Lambda$ , a função de Green do cristal puro, na representação de Wannier, é real no gap. No entorno de  $W_N$ , ela pode ser expandida assim:

$$\Lambda(E_j) \cong \Lambda(W_N) + (E_j - W_N) \Lambda'(W_N) \quad , \quad (4)$$

portanto

$$E_j - W_N \cong \frac{1}{\Lambda'(W_N)} [\Lambda(E_j) - \Lambda(W_N)] \quad . \quad (5)$$

Usando a eq. (3), a (5) fica uma equação de II grau em  $E_j$ , que fornece

$$E_j \cong \frac{1}{2} \{ (W_N + W_\Gamma) \pm \sqrt{(W_N - W_\Gamma)^2 - 4 \frac{|f_\Gamma|^2}{\Lambda'(W_N)}} \} \quad . \quad (6)$$

(j=N)

A (6) mostra claramente o "splitting" entre as energias dos dois estados de impureza nesta região de composição.

Perto de  $W_\Gamma$ , na segunda região, a eq. (1), usando a (2), pode ser escrita:

$$V_0 \frac{|f_\Gamma|^2}{E_j - W_\Gamma} + \Lambda(W_\Gamma) \cong 1 \quad (7)$$

que fornece

$$E_j \cong W_\Gamma + \frac{V_0 |f_\Gamma|^2}{1 - \Lambda(W_\Gamma)} \quad ; \quad (j = N_F) \quad . \quad (8)$$

Analogamente, na terceira região, perto de  $W_X$ , a (1) e a (2) fornecem

$$E_j \approx W_X + \frac{V_O |f_X|^2}{1 - \Lambda(W_X)} \quad , \quad (j = N_X) \quad (9)$$

Consideremos agora luminescência dos estados de impureza, proporcional a

$$\langle \vec{k}, c | j \rangle = V_O G(\vec{k}, \vec{R}_O, E_j) \langle \vec{R}_O, c | j \rangle \quad , \quad (10.a)$$

onde  $\vec{k} \sim 0$  e

$$G(\vec{k}, \vec{R}_O, E_j) = \sum_{\ell} \frac{C_{\ell}(\vec{k}) f_{\ell}^*(\vec{R}_O)}{E_j - W_{\ell}} \quad , \quad (10.b)$$

$$C_{\ell}(\vec{k}) \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} f_{\ell}(\vec{R}_n) \quad , \quad (10.c)$$

$$\langle \vec{R}_O, c | j \rangle = \frac{1}{V_O} \left( - \frac{d}{dE} \operatorname{Re} G(\vec{R}_O, \vec{R}_O, E) \right)_{E=E_j}^{-1/2} \quad (10.d)$$

A soma sobre  $\ell$  em (10.b) é feita sobre os estados ligados e os estados do contínuo criados por  $V_{\ell}$ . Fazamos a hipótese que a parte da função de Green que se refere a esses estados do contínuo criados por  $V_{\ell}$  possa ser representada por uma função de Green do cristal puro, ou seja

$$\begin{aligned} \sum_{\ell(\text{cont})} \frac{C_{\ell}(\vec{k}) f_{\ell}^*(\vec{R}_O)}{E_j - W_{\ell}} &\equiv G_O(\vec{k}, \vec{R}_O, E_j) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{E_j - E_C(\vec{k})} \quad . \end{aligned} \quad (10.e)$$

Façamos também a hipótese que, no nosso caso,  $f(\vec{R})$  e  $C(\vec{k})$  sejam reais.

Para energias perto da região de "splitting",  $E_N \sim W_N \sim W_\Gamma$ , podemos escrever

$$\langle \vec{k}, c | N \rangle \approx \frac{C_\Gamma(\vec{k}) f_\Gamma}{E_N - W_\Gamma} + \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{E_N - E_c(\vec{k})} \left( -\frac{d}{dE} \Lambda(E) \right)_{E=W_N}^{-1/2}, \quad (11)$$

tendo aproximado  $G(\vec{R}_O, \vec{R}_O, E_j)$  pela função de Green do cristal puro,  $\Lambda$ , desprezando, para esse caso, tanto  $|f_\Gamma|^2$  como  $\frac{1}{E_j - W_X}$  em (2). Portanto:

$$\langle \vec{k}, c | N \rangle \approx \frac{C_\Gamma(\vec{k}) f_\Gamma}{E_N - W_\Gamma} + \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{E_N - E_c(\vec{k})} (-\Lambda'(W_N))^{-1/2}. \quad (12)$$

Para energias longe da região de "splitting",  $E_{N_\Gamma} \sim W_\Gamma$ , teremos

$$\langle \vec{k}, c | N_\Gamma \rangle \approx \frac{C_\Gamma(\vec{k}) f_\Gamma}{E - W_\Gamma} + \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{E_{N_\Gamma} - E_c(\vec{k})} \left( -\frac{d}{dE} G(\vec{R}_O, \vec{R}_O, E) \right)_{E=E_{N_\Gamma}}^{-1/2}. \quad (13)$$

Usando a (2), podemos escrever

$$\begin{aligned} \left( -\frac{d}{dE} (G(\vec{R}_O, \vec{R}_O, E)) \right)_{E=E_{N_\Gamma}}^{-1/2} &= \left( \frac{|f_\Gamma|^2}{(E_{N_\Gamma} - W_\Gamma)^2} + \frac{|f_X|^2}{(E_{N_\Gamma} - W_X)^2} + \Lambda'(E_{N_\Gamma}) \right)^{-1/2} \\ &= \left( \frac{|f_\Gamma|^2}{(E_{N_\Gamma} - W_\Gamma)^2} \right)^{-1/2} = \frac{|E_{N_\Gamma} - W_\Gamma|}{|f_\Gamma|}. \end{aligned} \quad (14)$$

Portanto, supondo  $f_{\Gamma}(0)$  real,

$$\langle \vec{k}, c | N_{\Gamma} \rangle \approx \pm C_{\Gamma}(\vec{k}) + \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{E_{N_{\Gamma}} - E_C(\vec{k})} \frac{|E_{N_{\Gamma}} - W_{\Gamma}|}{|f_{\Gamma}|} , \quad (15)$$

onde o sinal de  $C_{\Gamma}(\vec{k})$  vai ser negativo se  $E_{N_{\Gamma}} < W_{\Gamma}$ , e positivo no caso contrário.

Mas, pela (8),

$$E_{N_{\Gamma}} - W_{\Gamma} \approx \frac{V_0 |f_{\Gamma}|^2}{1 - \Lambda(W_{\Gamma})} ; \quad (16)$$

então:

$$\langle \vec{k}, c | N_{\Gamma} \rangle \approx \pm C_{\Gamma}(\vec{k}) + \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{V_0 |f_{\Gamma}(0)|}{(E_{N_{\Gamma}} - E_C(\vec{k})) |1 - \Lambda(W_{\Gamma})|} . \quad (17)$$

Finalmente, para energias  $E_{N_X} \approx W_X$ ,

$$\langle \vec{k}, c | N_X \rangle = \frac{C_X(\vec{k}) |f_X|}{E_{N_X} - W_X} + \frac{C_{\Gamma}(\vec{k}) |f_{\Gamma}|}{E_{N_X} - W_{\Gamma}} + \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{E_{N_X} - E_C(\vec{k})} \left( - \frac{d}{dE} G(\vec{R}_O, \vec{R}_O, E) \right)_{E=E_{N_X}}^{-1/2} . \quad (18)$$

Agora

$$\begin{aligned} \left( - \frac{d}{dE} G(\vec{R}_O, \vec{R}_O, E) \right)_{E=E_{N_X}}^{-1/2} &= \left( \frac{|f_{\Gamma}|^2}{(E_{N_X} - W_{\Gamma})^2} + \frac{|f_X|^2}{(E_{N_X} - W_X)^2} + \Lambda'(E_{N_X}) \right)^{-1/2} \\ &= \left( \frac{|f_X|^2}{(E_{N_X} - W_X)^2} \right)^{-1/2} = \frac{|E_{N_X} - W_X|}{|f_X|} . \end{aligned} \quad (19)$$

Portanto

$$\langle \vec{k}, c | N_X \rangle = \frac{C_X(\vec{k}) |f_X|}{E_{N_X} - W_X} + \frac{C_\Gamma(\vec{k}) |f_\Gamma|}{E_{N_X} - W_\Gamma} + \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{E_{N_X} - E_C(\vec{k})} \frac{|E_{N_X} - W_X|}{|f_X|}, \quad (20)$$

e sendo, pela (9)

$$E_{N_X} - W_X \approx \frac{V_O |f_X|^2}{\Lambda - V_O \Lambda(W_X)}, \quad (21)$$

teremos:

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}, c | N_X \rangle = & -C_X(\vec{k}) + \frac{C_\Gamma(\vec{k}) |f_\Gamma|}{(E_{N_X} - W_\Gamma)} \frac{|E_{N_X} - W_X|}{|f_X|} + \\ & + \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{E_{N_X} - E_C(\vec{k})} \frac{|V_O f_X|}{|1 - V_O \Lambda(W_X)|}. \end{aligned} \quad (22)$$



#### APÊNDICE IV

##### NORMALIZAÇÃO CORRETA DE UMA FUNÇÃO DE ONDA DEFINIDA APENAS PARA PONTOS DISCRETOS DA REDE

Como foi visto na seção II.3 e no capítulo III, o coeficiente de Wannier  $\langle \vec{R}_n c | f \rangle$ , onde  $|f\rangle$  é um autoestado do potencial de longo alcance, é definido apenas para pontos discretos da rede, sendo  $\vec{R}_n$  a posição da célula unitária  $n$ . Entretanto, esse coeficiente foi substituído por uma função contínua em  $\vec{r}$ . Para conservar a normalização correta destes coeficientes quando é feita a substituição  $\langle \vec{R}_n c | f \rangle \rightarrow f(\vec{r})$ , é preciso multiplicar  $f(\vec{r})$  pelo valor numérico do volume da célula unitária.

De fato, consideremos, por exemplo, a quantidade  $|\langle \vec{R}_0 c | f \rangle|^2$ , que representa a probabilidade que a partícula no estado de impureza se encontre na célula unitária,  $\vec{R}_0$ . Quando fizermos a substituição  $\langle \vec{R}_n c | f \rangle \rightarrow f(\vec{r})$ , para obter a probabilidade correta que a partícula se encontra na célula  $\vec{R}_0$ , é preciso multiplicar  $|f(\vec{r}=0)|^2$  (probabilidade que a partícula esteja no ponto  $\vec{r} = 0$ ) pela quantidade  $\Omega$ , que é o valor numérico do volume da célula unitária  $V_c$ .

Essa conclusão só é válida no caso em que  $f(\vec{r})$  varie lentamente em cada célula unitária. No caso de um potencial de longo alcance, como é o nosso, isso é verificado.

## APÊNDICE V

### FUNÇÃO DE ONDA DE UM POTENCIAL ESFERICAMENTE SIMÉTRICO PARA UMA PARTÍCULA NO PONTO $\Gamma$ DA ZONA DE BRILLOUIN

Para um potencial esfericamente simétrico, as autofunções são dadas, em geral, por uma superposição de harmônicas esféricas:

$$f_{\mathbf{k}}(\vec{r}) = \sum_{\ell m} R_{\mathbf{k}\ell}(r) Y_{\ell m}(\Omega) \quad , \quad (1)$$

onde  $\ell$ , o momento angular da partícula, varia de zero até infinito, e  $m$ , a terceira componente do momento angular, varia de  $-\ell$  até  $+\ell$ . A transformada de Fourier da (1) será, então:

$$c_{\mathbf{k}}(\vec{k}') = \int d^3r e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}} f_{\mathbf{k}}(\vec{r}) \quad . \quad (2)$$

Como estamos interessados na função de onda de uma partícula no ponto  $\Gamma$  da zona de Brillouin ( $\vec{k}'=0$ ), a (2) neste caso simplifica-se:

$$c_{\mathbf{k}}(\vec{k}'=0) = \int d^3r f_{\mathbf{k}}(\vec{r}) \quad . \quad (3)$$

Substituindo a (1) em (3), temos:

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{k}}(\vec{k}'=0) &= \int d^3r \sum_{\ell m} R_{\mathbf{k}\ell}(r) Y_{\ell m}(\Omega) \\ &= \sum_{\ell m} \int r^2 dr R_{\mathbf{k}\ell}(r) \int d\Omega Y_{\ell m}(\Omega) \quad . \end{aligned} \quad (4)$$

Escrevendo  $1 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} Y_{00}$ , teremos, finalmente

$$\begin{aligned}
C_k(\vec{k}'=0) &= \sum_{\ell m} \int r^2 dr R_{k\ell}(r) \int d\Omega Y_{\ell m}(\Omega) \frac{1}{\sqrt{4\pi}} Y_{00} \\
&= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{\ell m} \delta_{\ell 0} \delta_{m 0} \int r^2 dr R_{k\ell}(r) \quad . \quad (5)
\end{aligned}$$

Essa expressão mostra claramente que, no caso de uma partícula no ponto  $\Gamma$  da zona de Brillouin ( $\vec{k}'=0$ ), apenas as ondas parciais com  $\ell=0$ ,  $m=0$  entram na superposição de harmônicas esféricas (1), que é a autofunção da partícula para o caso de um potencial esfericamente simétrico.

## APÊNDICE VI

### DETALHES DE CÁLCULOS RELATIVOS AO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO

1.

Pelas definições (III. 38) temos:

$$\begin{aligned}
 j_k(0) &= \int d\vec{r} \, \psi^\dagger(\vec{r}, 0) j_k(\vec{r}) \psi(\vec{r}, 0) \\
 &= \int d\vec{r} \sum_{mn} a_m^\dagger(0) \varphi_m^*(\vec{r}) j_k(\vec{r}) a_n(0) \varphi_n(\vec{r}) \\
 &= \sum_{mn} a_m^\dagger(0) a_n(0) \int d\vec{r} \, \varphi_m^*(\vec{r}) j_k(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r}) \quad , \quad (1.1)
 \end{aligned}$$

e definindo

$$j_{mn}^k \equiv \int d\vec{r} \, \varphi_m^*(\vec{r}) j_k(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r}) \quad , \quad (1.2)$$

$$j_k(0) = \sum_{mn} a_m^\dagger(0) a_n(0) j_{mn}^k = \sum_{mn} a_m^\dagger a_n j_{mn}^k \quad . \quad (1.3)$$

Analogamente

$$\begin{aligned}
 j_\ell(t) &= \sum_{pq} a_p^\dagger(t) a_q(t) j_{pq}^\ell \\
 &= \sum_{pq} e^{i(E_q - E_p)t/\hbar} j_{pq}^\ell \quad . \quad (1.4)
 \end{aligned}$$

Então, a função de Green de tempo duplo será

$$\langle\langle j_k(0); j_\ell(t) \rangle\rangle \sim \langle [j_k(0); j_\ell(t)] \rangle =$$

$$= \sum_{mnpq} \langle [a_m^\dagger a_n, a_p^\dagger a_q] \rangle j_{mn}^k j_{pq}^\ell e^{i(E_q - E_p)t/\hbar}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{mnpq} \langle a_m^+ a_q \delta_{np} - a_p^+ a_n \delta_{mq} \rangle j_{mn}^k j_{pq}^\ell e^{i(Eq-Ep)t/\hbar} \\
&= \sum_{pq} e^{i(Eq-Ep)t/\hbar} \left\{ \sum_n j_{nq}^k j_{qp}^\ell \langle a_n^+ a_p \rangle - \sum_m j_{pm}^k j_{qp}^\ell \langle a_q^+ a_m \rangle \right\} \quad (1.5)
\end{aligned}$$

Sendo ainda

$$\langle a_n^+ a_p \rangle \equiv \langle \phi_0 | a_n^+ a_p | \phi_0 \rangle \propto \delta_{np} \quad (1.5a)$$

$$\langle a_q^+ a_m \rangle \equiv \langle \phi_0 | a_q^+ a_m | \phi_0 \rangle \propto \delta_{qm} \quad (1.5b)$$

teremos finalmente

$$\langle\langle j_k(a); j_\ell(t) \rangle\rangle \propto \sum_{pq} e^{i(Eq-Ep)t/\hbar} j_{pq}^k j_{qp}^\ell [\langle a_p^+ a_p \rangle - \langle a_q^+ a_q \rangle] \quad (1.6)$$

2.

Na base constituída por estados de Bloch temos:

$$j_{ij}^\ell \equiv \langle i | j_\ell | j \rangle = \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \sum_{mn} \langle i | \vec{k} n \rangle \langle \vec{k} n | j_\ell | \vec{k}' m \rangle \langle \vec{k}' m | j \rangle \quad (2.1)$$

Se a grandeza da energia  $\hbar\omega$  for tal que sejam envolvidas, no processo, apenas uma banda de valência e uma banda de condução, só existem duas possibilidades:

$$m = c, \quad n = v$$

$$\text{ou} \quad m = v, \quad n = c \quad .$$

Fazendo ainda a hipótese que existem em maioria transições dire

$$\langle \vec{k}v | j_\ell | \vec{k}'c \rangle = \langle \vec{k}v | j_\ell | \vec{k}c \rangle \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \quad (2.2.a)$$

$$\langle \vec{k}c | j_\ell | \vec{k}'v \rangle = \langle \vec{k}c | j_\ell | \vec{k}'v \rangle \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \quad (2.2.b)$$

a (2.1) fica:

$$j_{ij}^{\ell} = \sum_{\vec{k}} ( \langle i | \vec{k}v \rangle \langle \vec{k}v | j_\ell | \vec{k}c \rangle \langle \vec{k}c | j \rangle + \\ + \langle i | \vec{k}c \rangle \langle \vec{k}c | j_\ell | \vec{k}v \rangle \langle \vec{k}v | j \rangle ) \quad . \quad (2.3)$$

Escrevendo

$$\delta(E_j - E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \frac{1}{E_j - E + i\delta} \quad , \quad E \equiv E_i + \hbar\omega \quad ; \quad (2.4.a)$$

introduzindo na expressão da condutividade:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(E_i - x) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int dx \frac{1}{E_i - x + i\delta} \quad ; \quad (2.4.b)$$

e definindo a função de Green retardada:

$$G(E) = \sum_j \frac{|j\rangle\langle j|}{E_j - E + i\delta} = \sum_i \frac{|i\rangle\langle i|}{E_i - E + i\delta} \quad , \quad (2.4.c)$$

cujos elementos de matriz entre bandas diferentes são nulos, por que o potencial de impureza não provoca acoplamento entre bandas diferentes:

$$\langle \vec{k}c | G(E) | \vec{k}v \rangle = \langle \vec{k}v | G(E) | \vec{k}c \rangle = 0 \quad , \quad (2.4.d)$$

a condutividade pode-se escrever na forma (III. 41b).

3.

Partimos da equação de Dyson, na representação de estados de Bloch da banda de condução,  $|k\rangle$ :

$$\langle \vec{k} | G | \vec{k}' \rangle = \langle \vec{k} | G_0 | \vec{k}' \rangle + \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2} \langle \vec{k} | G_0 | \vec{k}_1 \rangle \langle \vec{k}_1 | V_S | \vec{k}_2 \rangle \langle \vec{k}_2 | G | \vec{k}' \rangle, \quad (3.1)$$

onde  $G$  é a função de Green do cristal perturbado pelo potencial  $V_\ell + V_S$ ;  $G_0$  é a função de Green para o cristal perturbado só por  $V_\ell$ . Para um potencial  $V_S$  tratado no modelo de Koster-Slater, temos

$$\langle \vec{k}_1 | V_S | \vec{k}_2 \rangle = \frac{V_0}{N}. \quad (3.2)$$

Calculando a (3.1) para  $\vec{k} = \vec{q}$ , somando sobre  $\vec{q}$  e observando que  $\sum_{\vec{q}} \langle \vec{q} | G | \vec{k}' \rangle = \sum_{\vec{k}_2} \langle \vec{k}_2 | G | \vec{k}' \rangle$ , podemos escrever:

$$\sum_{\vec{q}} \langle \vec{q} | G | \vec{k}' \rangle \left( 1 - \frac{V_0}{N} \sum_{\vec{k}_1} \langle \vec{q} | G_0 | \vec{k}_1 \rangle \right) = \sum_{\vec{q}} \langle \vec{q} | G_0 | \vec{k}' \rangle, \quad (3.3)$$

de onde vem:

$$\sum_{\vec{q}} \langle \vec{q} | G | \vec{k}' \rangle = \frac{\sum_{\vec{q}} \langle \vec{q} | G_0 | \vec{k}' \rangle}{1 - \frac{V_0}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \langle \vec{q} | G_0 | \vec{k}_1 \rangle}. \quad (3.4)$$

A (3.1) será portanto:

$$\begin{aligned}
\langle \vec{k} | G | \vec{k}' \rangle &= \langle \vec{k} | G_0 | \vec{k}' \rangle + \frac{V_0}{N} \sum_{\vec{k}_1} \langle \vec{k} | G_0 | \vec{k}_1 \rangle \frac{\sum_{\vec{q}} \langle \vec{q} | G_0 | \vec{k}' \rangle}{1 - \frac{V_0}{N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{q}} \langle \vec{q} | G_0 | \vec{k}_1 \rangle} \\
&= \langle \vec{k} | G_0 | \vec{k}' \rangle + V_0 \frac{\langle \vec{k} | G_0 | \vec{R}_0 \rangle \langle \vec{R}_0 | G_0 | \vec{k}' \rangle}{1 - V_0 \langle \vec{R}_0 | G_0 | \vec{R}_0 \rangle} \quad (3.5)
\end{aligned}$$

4.

Temos que calcular  $\text{Im} \sum_{\vec{k}} \langle \vec{k} | G_R(E) | \vec{k} \rangle$ , onde  $G_R(E)$  é a função de Green retardada do cristal. Fazendo uso da expressão calculada no Apêndice VI.3, temos (omitindo, por simplicidade, a dependência de E):

$$\begin{aligned}
\text{Im} \langle \vec{k} | G | \vec{k} \rangle &= \frac{1}{2i} [ \langle \vec{k} | G_R | \vec{k} \rangle - \langle \vec{k} | G_A | \vec{k} \rangle ] \\
&= \frac{1}{2i} \{ G_{OR}(\vec{k}, \vec{k}) - G_{OA}(\vec{k}, \vec{k}) + \\
&+ V_0 \left[ \frac{G_{OR}(\vec{k}, \vec{R}_0) G_{OR}(\vec{R}_0, \vec{k})}{1 - V_0 G_{OR}(\vec{R}_0, \vec{R}_0)} - \frac{G_{OA}(\vec{k}, \vec{R}_0) G_{OA}(\vec{R}_0, \vec{k})}{1 - V_0 G_{OA}(\vec{R}_0, \vec{R}_0)} \right] \} \\
&= \text{Im} G_{OR}(\vec{k}, \vec{k}) + \\
&+ \frac{V_0}{2i} \frac{1}{|1 - V_0 G_{OR}(\vec{R}_0, \vec{R}_0)|^2} \{ G_{OR}(\vec{k}, \vec{R}_0) G_{OR}(\vec{R}_0, \vec{k}) - G_{OA}(\vec{k}, \vec{R}_0) G_{OA}(\vec{R}_0, \vec{k}) \\
&- V_0 [ G_{OR}(\vec{k}, \vec{R}_0) G_{OR}(\vec{R}_0, \vec{k}) G_{OA}(\vec{R}_0, \vec{R}_0) - \\
&- G_{OA}(\vec{k}, \vec{R}_0) G_{OA}(\vec{R}_0, \vec{k}) G_{OR}(\vec{R}_0, \vec{R}_0) ] \} \quad (4.1)
\end{aligned}$$



Chamemos agora:

$$A \equiv G_{OR}(\vec{k}, \vec{R}_O) G_{OR}(\vec{R}_O, \vec{k}) - G_{OA}(\vec{k}, \vec{R}_O) G_{OA}(\vec{R}_O, \vec{k}) \quad (4.2.a)$$

$$B \equiv G_{OR}(\vec{k}, \vec{R}_O) G_{OR}(\vec{R}_O, \vec{k}) G_{OA}(\vec{R}_O, \vec{R}_O) - \\ - G_{OA}(\vec{k}, \vec{R}_O) G_{OA}(\vec{R}_O, \vec{k}) G_{OR}(\vec{R}_O, \vec{R}_O) \quad (4.2.b)$$

e calculemos as quantidades A e B.

$$A \equiv G_{OR}(\vec{k}, \vec{R}_O) G_{OR}(\vec{R}_O, \vec{k}) - G_{OA}(\vec{k}, \vec{R}_O) G_{OA}(\vec{R}_O, \vec{k})$$

Colocando

$$a = G_{OR}(\vec{k}, \vec{R}_O) \quad (4.3a)$$

$$a^* = G_{OA}(\vec{R}_O, \vec{k}) \quad (4.3b)$$

$$b = G_{OR}(\vec{R}_O, \vec{k}) \quad (4.3c)$$

$$b^* = G_{OA}(\vec{k}, \vec{R}_O) \quad (4.3d)$$

$$c = G_{OA}(\vec{R}_O, \vec{R}_O) \quad (4.3e)$$

obtemos:

$$A = ab - a^*b^* \\ = 2i(a_2b + b_2a^*) \\ = 2i [ \text{Im} G_{OR}(\vec{k}, \vec{R}_O) G_{OR}(\vec{R}_O, \vec{k}) + \text{Im} G_{OR}(\vec{R}_O, \vec{k}) G_{OA}(\vec{R}_O, \vec{k}) ] \quad (4.4)$$

Explicitando a forma dessas funções de Green, temos

$$A = \sum_{\ell m} \frac{\langle \vec{k} | \ell \rangle \langle \ell | \vec{R}_O \rangle \langle \vec{R}_O | m \rangle \langle m | \vec{k} \rangle}{E_m - E_\ell + i\delta} (-2\pi i) [\delta(E - E_\ell) - \delta(E - E_m)] \quad (4.5)$$

Por outro lado:

$$\begin{aligned} B &= abc - b^* a^* c^* \\ &= 2i (c_2(ab) + b_2(ac^*) + a_2(c^*b^*)) \\ &= 2i \{-\text{Im } G_{OR}(\vec{R}_O, \vec{R}_O) G_{OR}(\vec{k}, \vec{R}_O) G_{OR}(\vec{R}_O, \vec{k}) + \\ &+ G_{OR}(\vec{R}_O, \vec{R}_O) [\text{Im } G_{OR}(\vec{R}_O, \vec{k}) G_{OR}(\vec{k}, \vec{R}_O) + \\ &+ \text{Im } G_{OR}(\vec{k}, \vec{R}_O) G_{OA}(\vec{k}, \vec{R}_O)]\} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Explicitando novamente a forma dessas funções de Green, temos:

$$\begin{aligned} B &= 2i \sum_{\ell m p} |\langle \vec{R}_O | p \rangle|^2 \langle \vec{k} | \ell \rangle \langle \ell | \vec{R}_O \rangle \langle \vec{R}_O | m \rangle \langle m | \vec{k} \rangle \\ &\frac{\pi \delta(E - E_p)}{(E_p - E_\ell + i\delta)(E_p - E_m + i\delta)} + \frac{\pi}{E_m - E_\ell + i\delta} \left( \frac{\delta(E - E_\ell)}{E_\ell - E_p + i\delta} - \frac{\delta(E - E_m)}{E_m - E_p + i\delta} \right) \end{aligned} \quad (4.7)$$

As quantidades (4.4) e (4.5) devem ser multiplicadas por  $\frac{V_O}{2i} \frac{1}{|1 - V_O G_{OR}(\vec{R}_O, \vec{R}_O)|^2}$  e somadas sobre  $\vec{k}$ . Transformando essa soma numa integral sobre a energia, lembrando que  $E = E_V(\vec{k}) + \hbar\omega, p_0$  de-se ver, pelas eqs. (4.5) e (4.7), que as funções  $\delta$  impõem condições sobre a energia  $E$ . Se  $\hbar\omega = E_g$ , sendo  $E_\ell, E_m, E_p$  esta-

dos na banda de condução, as únicas energias, na banda de valência, que entram no processo, são aquelas com  $\vec{k} \sim 0$ . Portanto, as funções de Green na (4.4) e (4.6) podem ser aproximadas por funções de Green calculadas para  $\vec{k} \sim 0$ .

REFERÊNCIAS  
BIBLIOGRÁFICAS

1. Veja-se, por exemplo, J.I. Pankove, Electroluminescence, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1977
2. Uma introdução histórica, rápida mas interessante, à luminescência em sólidos, pode ser encontrada em H.W. Leverenz, An introduction to luminescence of solids, Dover Publ. Inc., New York, 1968, e referências citadas neste texto
3. Esse modelo, devido a Lorentz, pode ser encontrado em muitos textos. Veja-se, por exemplo, J.N. Hodgson, Optical absorption and dispersion in solids, Chapman and Hall Ltd., 1970
4. A.C. Aten, J.H. Haanstra, H. de Vries, Philips Res.Repts. 20, 395 (1965)
5. D.G. Thomas, J.J. Hopfield, C.J. Frosch, Phys.Rev.Lett. 15, 857 (1965)
6. R.A. Faulkner, Phys.Rev. 175, 991 (1968)
7. G.F. Koster, J.C. Slater, Phys.Rev. 96, 1208 (1954)
8. A. Baldereschi, J.Lumin. 7, 79 (1973)
9. A. Baldereschi, J.J. Hopfield, Phys.Rev.Lett. 28, 171 (1972)
10. M. Jaros, S.F. Ross, J.Phys.C 6, 1753 (1973)
11. M. Jaros, S.F. Ross, J.Phys. C6, 3451 (1973)
12. S.F. Ross, M. Jaros, Solid State Comm. 13, 1751 (1973)
13. M. Jaros, S. Brand, Phys.Rev.B 14, 4494 (1976)
14. M. Jaros, S. Brand, J.Phys.C 12, 525 (1979)
15. D.R. Scifres, N. Holonyak jr., C.B. Duke, G.G.Kleiman, A.B. Kunz, M.G. Craford, W.O. Groves, A.H. Herzog, Phys.Rev.Lett. 27, 191 (1971)
16. D.R. Scifres, H.M. Macksey, N. Holonyak jr., R.D. Dupuis,

- G.W. Zack, C.B. Duke, G.G. Kleiman, A.B. Kunz, Phys.Rev.B 5, 2206 (1972)
17. C.B. Duke, D.L. Smith, G.G. Kleiman, H.M. Macksey, N. Holonyak jr., R.D. Dupuis, J. Campbell, J.Appl.Phys. 43, 5134 (1972)
  18. J.J. Coleman, N. Holonyak jr., A.B. Kunz, W.O. Groves, D.L. Keune, M.G. Craford, Solid State Comm. 16, 319 (1975)
  19. G.G. Kleiman, J.Appl.Phys. 47, 180 (1976)
  20. D.J. Wolford, B.G. Streetman, R.J. Nelson, N. Holonyak jr., Solid State Comm. 19, 741 (1976)
  21. D.J. Wolford, B.G. Streetman, W.Y. Hsu, J.D. Dow, R.J. Nelson, N. Holonyak jr., Phys.Rev.Lett. 36, 1400 (1976)
  22. R.J. Nelson, N. Holonyak jr., J.J. Coleman, D. Lazarus, W.O. Groves, D.L. Keune, M.G. Craford, D.J. Wolford, B.G. Streetman, Phys.Rev.B 14, 685 (1976)
  23. G.G. Kleiman, R.J. Nelson, N. Holonyak jr., J.J. Coleman, Phys.Rev.Lett. 37, 375 (1976)
  24. R.J. Nelson, N. Holonyak jr., J.J. Coleman, D. Lazarus, D.L. Keune, W.O. Groves, M.G. Craford, Phys.Rev.B 14, 3511 (1976)
  25. R.J. Nelson, N. Holonyak jr., J.J. Coleman, D. Lazarus, D.L. Keune, A.H. Herzog, W.O. Groves, G.G. Kleiman, Appl.Phys.Lett. 29, 615 (1976)
  26. R.J. Nelson, N. Holonyak jr., Solid State Comm. 20, 549 (1976)
  27. N. Holonyak jr., R.J. Nelson, J.J. Coleman, P.D. Wright, D. Finn, W.O. Groves, D.L. Keune, J.Appl.Phys. 48, 1963 (1977)
  28. W.Y. Hsu, J.D. Dow, D.J. Wolford, B.G. Streetman, Phys.Rev.B 16, 1597 (1977)
  29. G.G. Kleiman, Phys.Rev.B 19, 3198 (1979)
  30. G.G. Kleiman, Phys.Rev. B 15, 802 (1977)
  31. J. Bardeen, W. Shockley, Phys.Rev. 80, 72 (1950)
  32. G.G. Kleiman, M. Fracastoro-Decker, Phys.Rev.B 17, 924 (1978)
  33. G.G. Kleiman, M. Fracastoro-Decker, Phys.Rev.B (aceito para

publicação)

34. D.N. Zubarev, Sov.Phys.Uspekhi 3, 320 (1960)
35. M. Altarelli, Phys.Rev.B 11, 5031 (1975)
36. P.J. Dean, J.Lumin. 1/2, 398 (1970)
37. D.E. Aspnes, C.G. Olson, D.W. Lynch, Phys.Rev.Lett. 37, 766 (1976)
38. D.E. Aspnes, Phys.Rev.B 14, 5331 (1976)
39. R.S. Bauer, D.R. Scifres, R.D. Burnham, Proc. of the XIII Int. Conf. on Physics of Semiconductors, Rome, Aug. 30 - Sep. 3, 1976
40. R.S. Bauer, Proc. of the Autumn School on Modulation Spectroscopy, Sunny Beach, Bulgaria, Sep. 27, 1976
41. W. Kohn, em Solid State Physics, Vol. 5, Academic Press (1957)
42. M.L. Goldberger, K.M. Watson, Collision Theory, John Wiley & Sons, Inc., New York (1964)
43. M. Fracastoro-Decker, George G. Kleiman (não publicado)
44. B.A. Lippmann, J. Schwinger, Phys.Rev. 79, 469, (1963)
45. Veja-se, por exemplo, L.Landau, E. Lifchitz, Mécanique Quantique, Ed. Mir, Moscou (1967), p. 135
46. G. Baym, Lectures on Quantum Mechanics, W.A. Benjamin, Inc. (1969)
47. A.S. Davydov, Quantum Mechanics, Pergamon Press, Addison-Wesley Publishing Co. (1965)
48. Veja-se, por exemplo, F. Wooten, Optical Properties of Solids, Academic Press (1972)
49. R. Kubo, J.Phys.Soc.Japan 12, 570 (1957)
50. J.Chevallier, H. Mariette, D. Diguët, G. Poiblaud, Appl.Phys. Lett. 28, 375 (1976)
51. J.D. Cuthbert, D.G. Thomas, Phys.Rev. 154, 763 (1967)