

**ESTUDO DE CONFINAMENTO
QUÂNTICO EM
SEMICONDUCTORES II-VI:
POÇOS QUÂNTICOS E
PONTOS QUÂNTICOS**

por

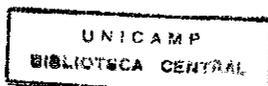
Carlos Roberto Mendes de Oliveira

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin"
da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP,
como parte dos requisitos necessários para a obtenção do
título de Doutor em Física

Orientador: Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar
UNICAMP

*Este exemplar corresponde à
redação final da tese de doutor
Mendes de Oliveira e aprovado
comissão julgadora.
Carlos Lenz Cesar
29/9/95*

Campinas, setembro de 1995



UNIDADE	IF
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	OL4e
V.	Ex.
TM 150 BC/	26.134 m
PROC.	433.195
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	18/11/95
N.º CPD	

77D/1002/IFGW

CM-00080048-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

OL4e Oliveira, Carlos Roberto Mendes de
Estudo de confinamento quântico em semicondutores II-VI: poços quânticos e pontos quânticos / Carlos Roberto Mendes de Oliveira - Campinas, SP: [s.n.], 1995.

Orientador: Carlos Lenz Cesar.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. *Semicondutores II-VI. 2. Poços quânticos. 3. Telureto de mercúrio e cádmio. 4. *Pontos quânticos. I. Cesar, Carlos Lenz. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DE
CARLOS ROBERTO MENDES DE OLIVEIRA*

DATA: 04 / 09 / 95

BANCA EXAMINADORA:



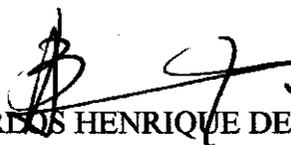
- Prof. Dr. CARLOS LENZ CÉSAR (Orientador)



- Prof. Dr. OSWALDO LUIS ALVES



- Prof. Dr. NILSON DIAS VIEIRA JÚNIOR



- Prof. Dr. CARLOS HENRIQUE DE BRITO CRUZ



- Prof. Dr. ELIERMES ARRAES MENESES

Este trabalho contou com o apoio financeiro do CNPq, Telebrás.

Meu agradecimento especial à
Rosângela, por sua compreensão
apoio e carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Lenz, pela competência, dedicação, estímulo e amizade com que me orientou ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Gilmar pela disposição inestimável de discutir, sugerir, e por sua gentileza em nos ceder o programa para cálculo das estruturas de bandas dos poços quânticos.

Ao Prof. Eliermes pela oportunidade de realizar as medidas de fotoluminescência e fotoluminescência de excitação em seu laboratório.

Ao Prof. Barbosa, Brito, Hugo, Kiel, Pena, Artemio pela disponibilidade para discussões e sugestões.

A Dr. Ana pelas inumeráveis discussões e sugestões na realização deste trabalho.

Ao Prof. Brum por discussões sobre o modelo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ em simetria esféricas.

A Simone por sua ajuda durante este tempo.

A Maria Inês, Cidinha, Márcia, Armando, Stella, Melita, Rose, Marta, Lídea pela ajuda sem precedentes.

Ao Silvio, Waldemar, Romano, Zairo, Raimundo pelo apoio técnico.

A Dona Neusa, Mary, Jacy, Eliete por sua ajuda nos momentos oportunos.

Aos companheiros do A-6 Leandro, Alexandre, Ciro, Fábio, Marcela, Tsuda, Marcos, Maria José, Adriana, Cláudio pela amizade e convívio.

Aos amigos Janúncio, Carmem, Egberto, Adriana, Montanha, Antônio Carlos, Antônio Carlos (tarzã) pela convivência e amizade durante esta jornada.

Aos amigos Moacir, Rita, Saulo, Carla, Jackson, Ivania e aos meus familiares pela amizade, convivência e ajuda nos bons e maus momentos por que passei.

RESUMO

Apresentamos nesta dissertação o estudo de confinamento quântico em estruturas semicondutores do grupo II-VI, nos poços quântico e pontos quântico. Para os poços quânticos apresentamos medidas de absorção intersubbanda fotoinduzida em poços quânticos múltiplos de HgCdTe não dopados. Fotoexcitamos elétrons necessáio para observar esta transição. As energias de transição são bem descritas pelo modelo completo $8 \times 8 \vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane. Mostramos que para simular os resultados experimentais é necessário considerar massas efetivas no plano diferentes para cada subbanda. Cálculo da força do oscilador mostram uma concordância com as medidas experimentais.

Estudamos o efeito do confinamento quântico em pontos quânticos de CdTe através de medidas de absorção óptica, espectroscopia de fotoluminescência e fotoluminescência de excitação. Mostramos que com as medidas de fotoluminescência de excitação fomos capazes de observar o espectro de absorção de apenas um certo tamanho de pontos quânticos dentro da distribuição de tamanho dos mesmos. Utilizando modelos mais elaborados e precisos baseados na aproximação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane obtivemos resultados que descrevem muito bem as medidas experimentais de espectroscopia de fotoluminescência de excitação.

ABSTRACT

In this work we present a study of quantum confinement in semiconductor structures of the group II-VI, in both quantum wells and quantum dots. For the quantum wells we present photoinduced intersubband absorption measurements in HgCdTe undoped quantum wells. We photoexcited the electrons necessary to observe this transition. The transition energies are well described by $8 \times 8 \vec{k} \cdot \vec{p}$ Kane model. We show that different in-plane effective masses for each subband should be considered in order to simulate the experimental results. The calculated intersubband oscillator strength show agreement with experimental measurements.

For the quantum dots we studied confinement effects in CdTe by means of absorption optics, photoluminescence and photoluminescence excitation spectroscopy. We show that measurements of photoluminescence excitation spectroscopy allowed us to discriminate the spectrum of a determined size quantum dot from the broad size distribution spectra. There is a good agreement between calculated results based on $\vec{k} \cdot \vec{p}$ Kane model and experimental measurements of photoluminescence excitation spectroscopy.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	3
2	SEMICONDUCTORES II-VI	11
2.1	<i>Bulk</i>	12
2.1.1	Estrutura Cristalina.....	12
2.1.2	Estrutura de Bandas.....	14
2.1.2.1	Cálculo de Estrutura de Bandas (Modelo de Kane).....	21
2.1.2.1.1	Cálculo das Massas Efetivas.....	32
2.2	Poços Quânticos	35
2.2.1	Estrutura de Banda.....	35
2.2.2	Densidade de Estados.....	39
2.2.3	Regras de Seleção para Transições Ópticas.....	43
2.2.3.1	Transição Interbanda.....	44
2.2.3.2	Transição Intersubbanda.....	46
2.2.4	Massas Efetivas no Poço e na Barreira.....	47
2.3	Pontos Quânticos	50
2.3.1	Estrutura de Banda.....	50
2.3.2	Regra de seleção para Transições Ópticas.....	59
3	POÇOS QUÂNTICOS DE HgCdTe	61
3.1	Amostras.....	63
3.2	Medidas de Absorção Intersubbanda e Discussões.....	63
3.2.1	Ajuste da Transição Intersubbanda.....	69
3.3	Absorção Interbanda Acima de 1.5 μm	76
4	PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe EM VIDROS	81
4.1	Fabricação dos Vidros.....	82
4.2	Caracterização das Amostras.....	85
4.2.1	Níveis Confinados de Energia: Modelo Simples.....	85
4.2.2	Espectro de Absorção.....	87
4.3	Técnica de PL e PLE.....	90
4.4	Montagem Experimental.....	92
4.5	Resultados Experimentais e Discussões.....	93
4.5.1	Níveis confinados de Energia.....	102
5	CONCLUSÃO	109
	APÊNDICE A	113
	APÊNDICE B	125
	BIBLIOGRAFIA	133

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Com o uso de fibras ópticas e o aparecimento de amplificadores ópticos abriu-se a perspectiva de sistemas de comunicações operando em taxas da ordem de 100 Gbits/s, o que significa uma separação temporal de 10 ps entre dois pulsos ópticos. Um sistema operando nesta taxa viabilizaria praticamente todos os “sonhos” da sociedade atual de possuir uma infraestrutura de “auto-estradas de informação”, vídeo fone, tele conferências, etc. O ponto de estrangulamento para a obtenção destas taxas tem residido no processamento do sinal, pois o limite atual da eletrônica está em 10 Gbits/s. Deste modo, hoje em dia existe uma procura muito grande por dispositivos ópticos que possam substituir os eletrônicos.

Diferentes tipos de materiais com uma ampla faixa de não linearidade, tempos de resposta curtos e características de absorção vem sendo estudados nos últimos anos devido ao seu potencial de utilização como dispositivos de chaveamento fotônicos [1]. Estes materiais devem apresentar como características essenciais uma alta não linearidade e tempos de respostas curtos (femtosegundos), de modo que a operação de chaveamento do dispositivo possa ser feita com baixas intensidade de luz e numa alta taxa de repetição [1].

A evolução da optoeletrônica ultra-rápida não depende necessariamente da criação de novos conceitos, mas sim, principalmente, do desenvolvimento de novos dispositivos e de avanços na tecnologia de preparação de materiais [2]. Um grande esforço na construção de novas nanoestruturas se concentra no estudo de poços quânticos. O sucesso alcançado nas investigações com esse tipo de heteroestrutura (poços quânticos) despertou um grande interesse no estudo das propriedades de outras estruturas semicondutoras que apresentam um grau maior de confinamento quântico, tais como: os fios quânticos que apresentam confinamento bidimensional e os pontos quânticos com confinamento tridimensional. As dimensões reduzidas destas nanoestruturas, as quais são comparáveis com as distâncias interatômicas, tornam possíveis o surgimento de novos fenômenos físicos de grande interesse para estudo, pesquisa e aplicações.

O poço quântico é formado por uma camada de um semicondutor com *gap* de energia E_g entre duas camadas de outro semicondutor de *gap* de energia E'_g , maior que E_g . Sofisticadas técnicas de crescimento epitaxial tais como: MBE (molecular beam epitaxy) [3]; MOCVD (metal organic chemical vapour deposition) [4] e mais recentemente por CBE (chemical beam epitaxy) [5], tem proporcionado um enorme grau de perfeição na fabricação destas nanoestruturas. Com estas técnicas é possível construir nanoestruturas compostas de camadas extremamente finas, cujas espessuras podem variar de 10 Å a 100 Å. O movimento dos elétrons é fortemente alterado na direção de crescimento das camadas semicondutoras, devido ao fato destes ficarem basicamente confinados à camada de *gap* de energia menor. Por outro lado, o movimento dos portadores paralelamente ao plano das camadas não é substancialmente modificado. Portanto este tipo de heteroestrutura apresenta confinamento unidimensional.

Desde a sugestão do uso de superredes de HgTe-CdTe [6,7] como um novo material para detectores de infravermelho, tem crescido o interesse do uso de semicondutores do grupo II-VI. A utilização da liga de $Hg_{1-x}Cd_xTe$ vem sendo estudada como um material dos mais promissores para aplicações no infravermelho [8,9,10]. A utilização da liga HgCdTe é particularmente conveniente para estruturas com confinamento quântico, uma vez que se pode

variar o *gap* de energia desde 0 até 1,5 eV, simplesmente variando-se as concentrações de cádmio e de mercúrio na liga. Embora muitos dos trabalhos sobre o HgCdTe tem se concentrado na região do 10 μm , estes materiais são também convenientes para a região dos 3 μm [11].

Os efeitos de confinamento quântico, nestas heteroestruturas, provocam a transformação das bandas contínuas de energia que existem no semiconductor (bandas de condução e de valência) em estados discretos, na direção de crescimento das camadas. Esta quantização dos estados de energia permite a observação de transições intersubbanda. As transições intersubbanda ocorrem entre subbandas da mesma banda, por exemplo, entre as duas primeiras subbandas de condução. O estudo destas transições permite esclarecer vários aspectos importantes sobre a física nos poços quânticos. Dentre estes podemos citar:

- junto com a espectroscopia de absorção normal, ela permite separar os níveis de energia do poço de condução do poço de valência, e assim podemos tecer conclusões a respeito da "Valence Band Offset", VBO, e das teorias para calcular os níveis de energia confinados;
- a forma da linha da transição intersubbanda depende fortemente da não parabolicidade das massas efetivas no plano. Esta é uma medida direta que permitirá testar os vários modelos utilizados para calcular estas massas em função dos parâmetros do poço.

As transições intersubbandas em estruturas de poços quânticos são de grande interesse devido as suas aplicações em moduladores ópticos, lasers, detectores e emissores no infravermelho [12,13]. Podemos destacar que os aspectos que a tornam atraente para aplicações em dispositivos são:

- portadores em subbandas de energia mais altas decaem rapidamente para as subbandas de energia mais baixas. Estima-se que os tempos envolvidos em transições intersubbandas está na faixa de 50 a 500 fs. Isto é, tempos muito menores do que o tempo típico de 1 a 10 ns de recombinação banda a banda em semicondutores *bulk*.

Tempos curtos são importantes no desenvolvimento de dispositivos ultra-rápidos necessários para as telecomunicações modernas;

- usar as regras de seleção devido a polarização, para selecionar transições interbanda e intersubbanda diferentes e criar dispositivos operando no mesmo comprimento de onda. Por exemplo as regras de seleção para a transição da subbanda de buraco pesado para subbanda de elétron, são tais que as transições ópticas não são permitidas se a luz está polarizada na direção Z. Já a transição intersubbanda só é possível nesta polarização. Além disto, a transição intersubbanda só ocorre se a primeira subbanda da banda de condução estiver ocupada. Em uma amostra não dopada a ocupação da subbanda de elétron é obtida fotoexcitando elétrons através de transições interbanda. Assim podemos ter o seguinte dispositivo; a luz com polarização Z (transição intersubbanda) será absorvida se primeiro existir absorção de um feixe na polarização XY (transição interbanda). Ou seja, um feixe com polarização XY controla a existência ou não da absorção do outro feixe com polarização Z.

Os primeiros estudos de transições intersubbanda foram realizados por West e English [14] através de medidas de absorção óptica em poços quânticos de GaAs/AlGaAs dopados. Eles mediram uma forte força do oscilador para a transição entre a primeira e a segunda subbanda de condução e obtiveram resultados que concordam com as previsões da mecânica quântica. Resultados similares foram obtidos por Levine *et al.* [15] em poços quânticos de GaAs/AlAs e por Lobentanzer *et al.* [16] em poço quânticos de GaInAs/AlInAs, ambos dopados. Medidas de absorção intersubbanda fotoinduzida em poços quânticos de GaAs/AlGaAs não dopados realizadas por Olszakier *et al.* [17] mostram um aumento na força do oscilador quando comparado com os poços dopados. Este aumento foi atribuído a efeitos excitônicos.

Nesta tese nós apresentamos medidas de absorção intersubbanda fotoinduzida em poços quânticos múltiplos de telureto de mercúrio e cádmio não dopados. As nossas medidas parecem ser uma das mais claras já realizadas de espectroscopia de transmissão intersubbanda. Nas

medidas usuais os portadores são criados por dopagem, o que sempre implica em um *band bending* na interface poço com a barreira. Na dopagem comumente utilizada, $10^{12} - 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, a frequência de plasma dos portadores livres cai na mesma região da transição intersubbanda, o que modifica a forma de linha. No nosso caso não temos nenhum dos dois problemas, pois não existe dopagem e a concentração de portadores fotogerados é da ordem de 10^{10} cm^{-2} , o que afasta a frequência de plasma para longe no infravermelho. Por isto fomos capazes de explicar tão bem, não só a posição da transição, mas também a sua forma de linha.

Os vidros dopados com semicondutores são exemplos de materiais que apresentam confinamento tridimensional. Estes materiais se apresentam altamente promissores para serem utilizados como dispositivos fotônicos de chaveamento, por combinarem não linearidades altas com tempos de resposta curto [1]. Os vidros dopados com semicondutores são materiais compostos formados pela interdispersão de dois grupos de materiais diferentes. O primeiro grupo constitui o material do vidro, o qual é denominado de matriz vítrea. O segundo grupo é formado pelos nanocristalitos embutidos no material vítreo, estes por sua vez podem ser constituídos por diferentes tipos de materiais semicondutores tais como, CdS, CdSe, CdTe, S_{1-x} e $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ etc. [18-22].

Ao contrário dos poços quânticos que requerem sofisticadas tecnologias de crescimento de cristais o processo de fabricação dos vidros dopados com semicondutores é relativamente simples. O processo se inicia com a mistura proporcional dos elementos que formarão os nanocristalitos semicondutores com o material da matriz vítrea. Esta mistura é fundida até que os componentes sejam dissolvidos no vidro. Para a formação dos nanocristalitos é necessário submeter o vidro a um tratamento térmico. O tamanho destes nanocristalitos e a distribuição de tamanho dos mesmos no vidro é controlada principalmente pela temperatura e o tempo de tratamento térmico. Os nanocristalitos formados no interior do vidro são pequenas partículas com tamanho suficiente para desenvolver a mesma rede da estrutura cristalina do material *bulk*, e pequenos o suficiente para que a presença de efeitos de confinamento quânticos seja observada. O tamanho médio destes nanocristalitos é da ordem de 3,0 nm. Uma característica desejável é que todos os nanocristalitos possuíssem o mesmo tamanho, pois assim seria possível

reduzir o alargamento não homogêneo introduzido pela distribuição de tamanho. Um fato que caracteriza essa não uniformidade no tamanho dos nanocristalitos é que o espectro de absorção das amostras apresentam picos de absorção alargados.

Em nosso grupo aprendemos a crescer, caracterizar e controlar a dispersão de tamanho dos pontos quânticos de CdTe, CdTeS e PbTe (mais recentemente) em vidros. Nas primeiras amostras a dispersão de tamanho estava em torno de 18%, nas amostra estudadas nesta tese, em torno de 10% e, atualmente, obtemos amostras com 5% de variação no tamanho. Isto foi possível devido aos estudos de cinética de crescimento que incluíram até medidas de espalhamento de raio-X em baixo ângulo no síncroton de Lure, na França.

Nesta trabalho apresentamos o estudo de confinamento quântico em vidros dopados com CdTe. Medidas do índice de refração não linear n_2 , realizadas nestas amostras, indicam que elas possuem o maior resultado já relatado para vidros na região de transparência [23]. Estes altos valores de índice de refração não linear foram atribuídos a transições ressonantes de dois fótons entre os níveis de confinamento quântico dos nanocristalitos. Este resultado abre novas perspectivas para aplicações em dispositivos fotônicos.

As primeiras medidas de absorção óptica foram explicadas com modelos simples de uma partícula em uma caixa esférica infinita, mas havia um pico (ou quase isto) que não podia ser explicado com este modelo. Aliás, a única forma de explica-lo seria aceitando uma quebra na regra de seleção de absorção óptica que implicaria na quebra da simetria esférica dos pontos quânticos. No entanto, achamos que a simetria esférica minimiza a razão superfície/volume, diminuindo a energia livre (*bulk* e superfície) do ponto quântico, devendo ser a forma mais estável para o crescimento dos pontos quânticos. Além deste fato, outros pesquisadores observaram formas esféricas para pontos quânticos de CdSe [24,25]. Nosso primeiro trabalho foi, então achar uma forma de resolver o pico da transição “proibida” para realmente medir sua posição. Isto foi conseguido com a técnica de fotoluminescência de excitação, na qual só detectamos a luminescência em uma certa energia, portanto para um determinado tamanho de pontos quânticos. Com esta técnica de medida, muito mais sensível do que as de absorção

normal, ficou claro que o modelo simples [26] não era capaz de explicar nossos resultados. Partimos então para um modelo completo, usando o hamiltoniano $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane em uma simetria esférica [27,28]. Utilizando o modelo desenvolvido por Vahala e Sercel [27,28] e desenvolvemos um programa para calcular os níveis de energia confinados. Ficamos até agradavelmente surpresos com a concordância obtida entre a teoria e os nossos resultados experimentais.

Em resumo, nesta tese nós apresentamos o estudo dos efeitos de confinamento quântico em estruturas semicondutoras do grupo II-VI que apresentam confinamento unidimensional (poços quânticos) e tridimensional (pontos quânticos). A apresentação desta dissertação está organizada da seguinte forma:

- no capítulo 2 apresentamos as propriedades dos semicondutores do grupo II-VI., tais como, estrutura cristalina, estrutura de bandas, etc. Apresentamos o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane [29,30] para estudo da estrutura de bandas nos semicondutores *bulk*. Introduzimos o método de cálculo dos níveis de energia em heteroestruturas tipo poço quântico baseado na expansão das funções envelope [31,32]. E por último descrevemos o formalismo para o cálculo de estrutura de bandas em pontos quânticos através do modelo de função envelope modificada baseado na aproximação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane [27,28];
- no capítulo 3 apresentamos as medidas de absorção intersubbanda fotoinduzidas em poços quânticos de HgCdTe não dopados e a análise dos resultados com base no formalismo teórico apresentado no capítulo 2;
- no capítulo 4 apresentamos as medidas de absorção, fotoluminescência e fotoluminescência de excitação em vidros dopados com semicondutores de CdTe. Analisamos os resultados obtidos com o tratamento teórico descrito no capítulo 2;
- no capítulo 5 apresentamos um resumo das nossas conclusões.

CAPÍTULO 2

SEMICONDUCTORES II-VI

Neste capítulo discutiremos as propriedades de semicondutores II-VI relevantes para os estudos apresentados neste trabalho. Na primeira seção serão abordados os conceitos de estrutura cristalina, estrutura de bandas, no semicondutor *bulk*. Apresentaremos também nesta seção o modelo desenvolvido originalmente por Kane [29,30,33], método $\vec{k} \cdot \vec{p}$, para o estudo de bandas eletrônicas nos semicondutores, com estrutura cúbica do diamante ou da *zincblende*. Na segunda seção trataremos dos estados eletrônicos em heteroestruturas de semicondutores do tipo poço quântico, na aproximação de massa efetiva (método $\vec{k} \cdot \vec{p}$) [31,34-36]. Compararemos a densidade de estados entre heteroestruturas com confinamento quântico em uma direção e semicondutores *bulk*. Discutiremos as regras de seleção para transições ópticas interbanda e intersubbanda. Mostraremos também os cálculos das massas efetivas para os elétrons e buracos dentro e fora do poço. Na terceira e última seção descreveremos o formalismo para o cálculo da estrutura de bandas e autoestados em estruturas que apresentam confinamento quântico tridimensional. O método para o cálculo da estrutura de bandas foi desenvolvido por Sercel e Vahalla [27,28] e é baseado na reformulação do hamiltoniano $\vec{k} \cdot \vec{p}$ do *bulk* em coordenadas esféricas, mais conveniente para a simetria do ponto quântico, na base dos autoestados do momento angular total.

2.1 Bulk

2.1.1 Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina dos semicondutores do grupo II-VI e da liga $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, apresentados neste trabalho, é do tipo *zincblende*. A estrutura *zincblende* apresenta propriedades de simetria do grupo tetraédrico T_d^2 [37], e pode ser descrita como sendo constituída de duas redes cúbicas de face centrada (fcc) com íons do grupo II e grupo VI, respectivamente, deslocadas ao longo do eixo [111] por $[a/4, a/4, a/4]$, onde a é aresta do cubo (parâmetro de rede) mostrado na Figura 2-1 [34]. Esta configuração, na verdade, não é uma rede de Bravais. Entretanto, a estrutura *zincblende* é tratada como uma rede de Bravais cúbica de face centrada com uma base de dois íons deslocados um do outro por $(a/4)(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$. Deste modo, semicondutores que se cristalizam neste tipo de estrutura possuem dois átomos diferentes na rede. Uma importante propriedade deste tipo de estrutura resulta do fato que o cristal não aparenta ser o mesmo quando olhado ao longo do eixo [111] num sentido e no outro, como pode ser visto pela Figura 2-2 [37]. Por causa disto, diz-se que as estruturas tipo

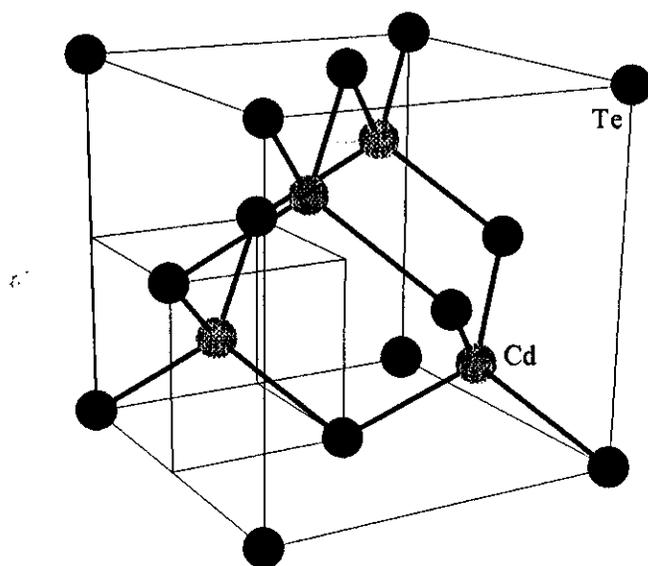


Figura 2-1 Arranjo espacial da estrutura *zincblende* formada por duas redes fcc interligadas.

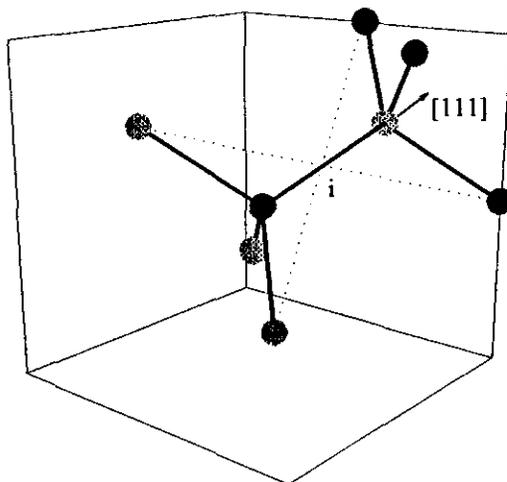


Figura 2-2 Orientação dos elementos na estrutura *zinblende*, o ponto *i* é o centro de inversão.

zinblende não apresentam simetria de inversão. Exemplo de semicondutores com este tipo de estrutura é o HgTe e CdTe. O parâmetro de rede do HgTe à temperatura ambiente é de 6,461 Å [37] e difere pouco do parâmetro de rede do CdTe que vale 6,481 Å [37].

A rede recíproca da rede de Bravais característica da estrutura *zinblende*, cúbica de face centrada, é uma rede cúbica de corpo centrado (bcc) [34]. E a primeira zona de Brillouin

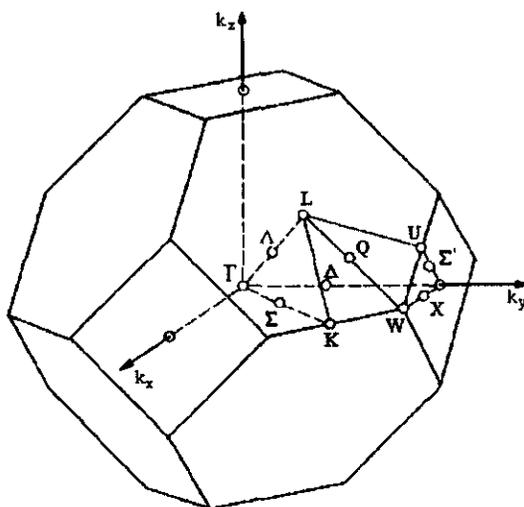


Figura 2-3 Primeira zona de Brillouin para a estrutura *zinblende* incluindo os principais pontos de simetria.

deste espaço recíproco é um octaedro truncado, ver Figura 2-3 [38]. Na Figura 2-3 estão representados os principais pontos de simetria da rede no espaço recíproco. Os pontos de simetria dentro da primeira zona de Brillouin são referenciados a um sistema ortogonal k_x , k_y e k_z com a origem no centro da rede recíproca. Na Figura 2-3 o ponto Γ refere-se a origem, $\vec{k} = 0$, com X , L , K , W e U sendo vários pontos sobre o contorno da zona. Δ , Λ , Σ , são pontos ao longo das linhas de Γ a X , L , K , respectivamente. O valor do vetor de onda, \vec{k} , para alguns destes pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin é dado por [39]:

ponto Γ : $\vec{k} = 0$

ponto X : $\vec{k} = \pm \frac{2\pi}{a} \hat{x}$, $\vec{k} = \pm \frac{2\pi}{a} \hat{y}$, $\vec{k} = \pm \frac{2\pi}{a} \hat{z}$

ponto L : $\vec{k} = \pm \frac{\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$, $\pm \frac{\pi}{a} (-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$, $\pm \frac{\pi}{a} (\hat{x} - \hat{y} + \hat{z})$, $\pm \frac{\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$ (2-1)

ponto K : $\vec{k} = \pm \frac{3\pi}{2a} (\hat{x} + \hat{y})$, etc.

ponto W : $\vec{k} = \pm \frac{\pi}{a} (2\hat{x} + \hat{y})$, etc.

2.1.2 Estrutura de Bandas

A estrutura de bandas eletrônicas de um semicondutor contém informações sobre uma série de parâmetros essenciais para a caracterização do material ou para o bom entendimento de dispositivos feitos a partir deste. O conhecimento dos extremos de energia da banda de condução e da banda de valência, assim como os valores das massas efetivas dos elétrons e dos buracos, são grandezas fundamentais, por exemplo, para o estudo de transições ópticas. O conhecimento da estrutura de bandas e, principalmente, da banda proibida, *gap*, de cada material, é indispensável no estudo de heterojunções e heteroestruturas.

Consideramos uma rede cristalina formada por N íons de uma dada espécie de átomos. Quando estes átomos estão bem separados, cada nível dos íons dá origem a um nível do

sistema N vezes degenerado. A medida que a separação diminui, esses níveis atômicos se desdobram num conjunto de N subníveis. A diferença de energia entre o subnível mais baixo e o mais alto de um conjunto particular bem como a sua posição depende da separação interiônica, como se mostra qualitativamente na Figura 2-4. Por exemplo, para uma distância interiônica a , os possíveis níveis de energia estão entre A e B . Assim, quanto maior for o número de íons acrescentado ao sistema, maior será o número de subníveis contido num mesmo conjunto desdobrado, cobrindo aproximadamente o mesmo intervalo de energia para um dado valor de a . Se consideramos agora que um sólido contém algo como 10^{23} íons/mol, veremos que os subníveis de cada conjunto num sólido estão tão próximos que se pode dizer que formam uma banda contínua de energia.

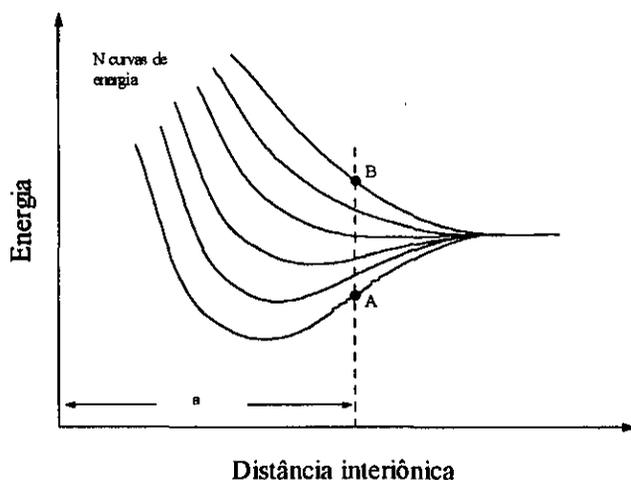


Figura 2-4 Níveis de energia para a rede cristalina em função da distância interiônica.

Na Figura 2-5 está representado de modo mais completo o processo de aproximação de átomos descrito acima. Vemos nesta Figura que os níveis de energia mais baixos são menos atingidos pelo desdobramento, pois os elétrons nestes níveis são elétrons das camadas mais internas dos átomos, pouco influenciados pela presença dos átomos vizinhos. Já na Figura 2-6 mostramos as bandas de energia correspondentes a vários níveis de energia atômica para uma distância interiônica a . Observamos ainda que quanto maior for a energia dos níveis atômicos, maior é a distância interiônica na qual as bandas começam a se formar. A razão disto é que

quanto maior a energia dos elétrons, maior é a região na qual se movem e conseqüentemente, mais facilmente são afetadas pelos íons vizinhos. Outra característica é que a medida que a distância interiônica diminui as bandas de energia se sobrepõem uma às outras.

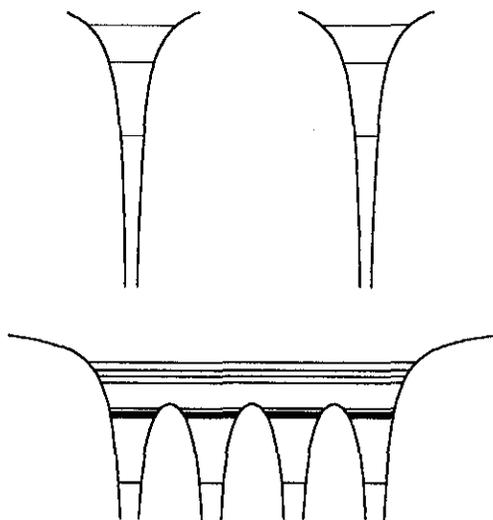


Figura 2-5 A Figura representa o esquema de níveis de energia para dois íons isolados. Abaixo, representação de níveis de energia para quatro íons do mesmo tipo num cristal unidimensional.

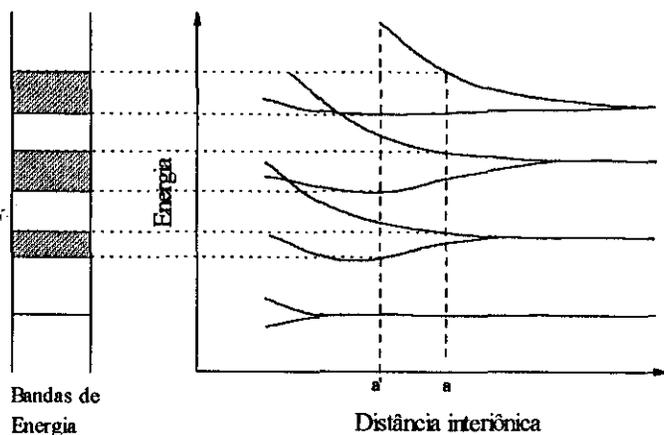


Figura 2-6 Bandas de energia em função da distância interiônica. Regiões sombreadas correspondem as bandas permitidas e as não sombreadas as bandas proibidas.

No diagrama de energia encontramos regiões onde há valores permitidos de energia, bandas permitidas, e regiões com valores proibidos de energia, denominado *gap* (banda proibida). As bandas permitidas apresentam simetria do tipo *s*, *p*, *d*, etc. dependendo do orbital atômico do qual foram originadas. Como exemplo, vamos considerar a ocupação das bandas de energia do CdTe. A distribuição eletrônica do Cd e do Te estão representados na Tabela 2-1. Para ambos os elementos as 4 primeiras camadas estão completas e apenas a última camada se encontra incompleta. Já com a combinação dos dois elementos formando o semicondutor CdTe a quinta camada torna-se completa com 8 elétrons, com os dois elétrons do orbital 5*s* do Cd transferindo-se para o orbital 5*p* do Te. Nota-se que o último orbital preenchido é o orbital *p* da quinta camada, deste modo, a banda de valência, originada destes orbitais, apresenta simetria tipo *p*. A próxima banda do CdTe a ser preenchida será originada de orbitais *s*, portanto a banda de condução tem simetria tipo *s*. Em termos mais precisos, os oitos elétrons mais externos (2 do Cd e 6 do Te), hibridizam para formar ligações tetraédricas entre um dos átomos (por exemplo o Cd) e seus 4 vizinhos mais próximos (Te), produzindo dois níveis, um ligante e outro não-ligante. Como há um número grande de células unitárias estes níveis abrem-se em bandas [34].

Tabela 2-1 Distribuição eletrônica dos elementos Cd e Te.

Camadas	Cd	Te
1	1s ²	1s ²
2	2s ² 2p ⁶	2s ² 2p ⁶
3	3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰	3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰
4	4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰	4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰
5	5s ²	5s ² 5p ⁴

As Figuras 2-7 e 2-8 [37] mostram as estruturas de bandas do CdTe e do HgTe respectivamente. Cálculos de estrutura de bandas serão discutidos na seção (2.1.2.1). A banda de condução ou dos elétrons (EL) tem simetria Γ_6 [31,34,40,41]. As bandas de buracos pesados (*heavy-hole*, HH) e buracos leves (*light-hole*, LH), assim denominados devido as massas efetivas que apresentam neste ponto, tem simetria Γ_8 [31,34,40,41]. Estas bandas, de simetria Γ_8 , são

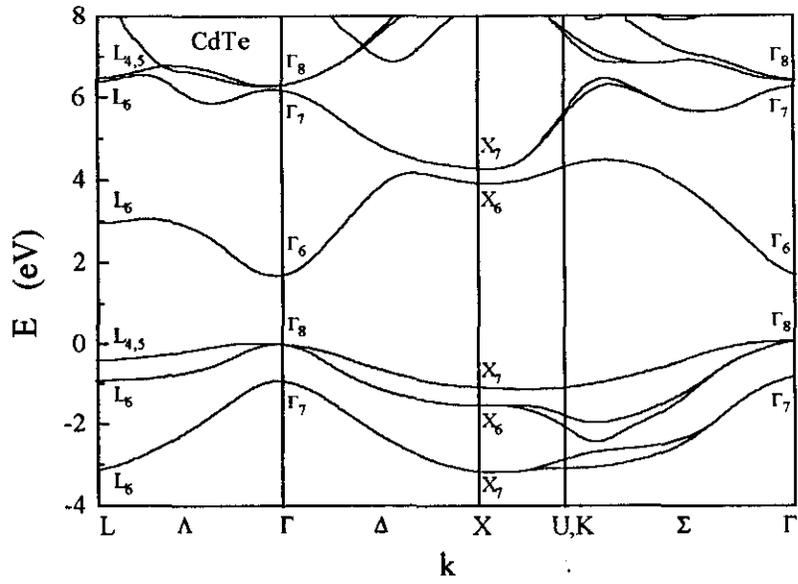


Figura 2-7 Estrutura de banda do CdTe.

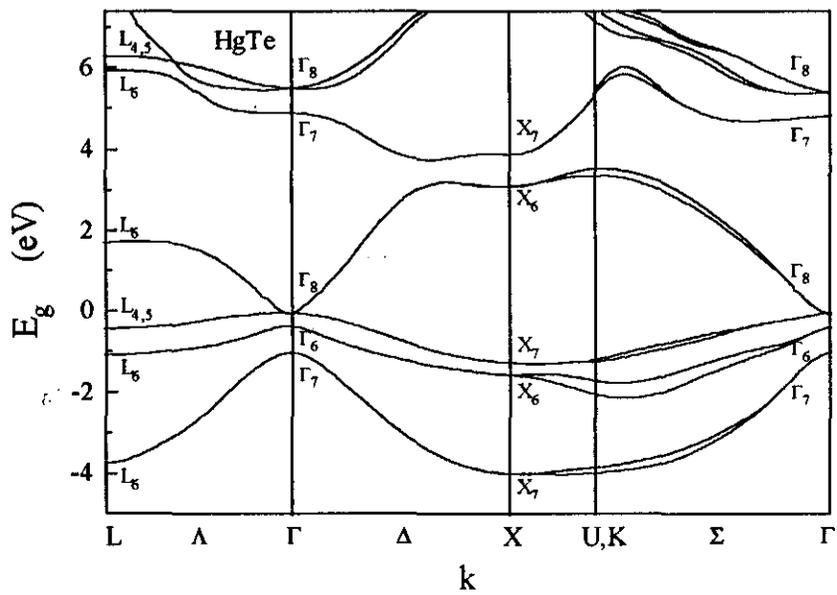


Figura 2-8 Estrutura de banda do HgTe.

degeneradas em $\vec{k} = 0$. A banda com simetria Γ_7 [31,34,40,41] é a banda de buracos separada (*split off*, SO) devido à interação *spin*-órbita. Para estes dois semicondutores ambos os extremos, o da banda de condução e o da banda de valência, ocorrem no ponto de alta simetria Γ [33,34,37]. Como veremos, nas seções subseqüentes, para regiões próximas ao ponto Γ as bandas de condução e de valência apresentam um comportamento parabólico e são simétricas em relação a este ponto [33,37].

A estrutura de banda da liga $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ próximo ao ponto Γ em função da composição, x , para a temperatura de zero Kelvin está ilustrada na Figura 2-9 [37]. A área tracejada da figura mostra como a energia da banda proibida, *gap*, varia com a composição, x [31,34,37,40,41]. Isto é, o *gap* de energia cresce a medida que o valor da composição x aumenta. O lado esquerdo da figura mostra o comportamento semimetal do HgTe e na liga $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ para o qual x é menor que $\cong 0,16$ a zero Kelvin. O ponto Γ_6 , o qual indica o mínimo da banda de condução no CdTe e em outros semicondutores *zincblende*, fica em energia mais baixo que o ponto Γ_8 , o qual representa o máximo da banda de valência no CdTe.

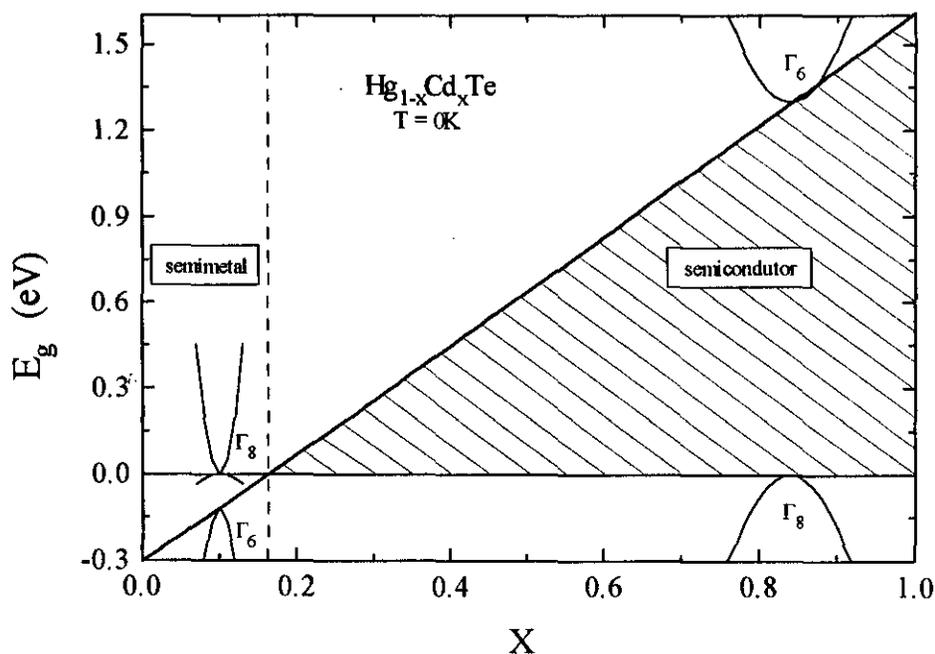


Figura 2-9 Estrutura de banda da liga $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ próximo ao ponto Γ em função da composição, para a temperatura de zero Kelvin.

Assim a energia do *gap* é negativa no HgTe. No gráfico a linha tracejada representa a região próxima ao ponto Γ onde a energia do *gap* começa a ser positiva. Neste ponto o mínimo da banda de condução passa ficar, em energia, acima do máximo da banda de valência. A parte direita da Figura 2-9 ilustra a região próxima ao ponto Γ onde a energia do *gap* é relativamente alta e positiva, região esta que representa o comportamento do CdTe.

Os valores da energia do *gap* dos compostos HgTe e CdTe, para várias temperaturas, estão indicados na Tabela 2-2 [42]. Esta tabela também nos informa entre que valores a energia do *gap* da liga $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ pode variar. O valor da energia do *gap* da liga tem um mínimo igual ao da energia do *gap* do HgTe e um máximo igual ao da energia do *gap* do CdTe, para uma determinada temperatura. Nota-se que a medida que a temperatura aumenta a energia do *gap* diminui de valor para ambos semicondutores.

Tabela 2-2 Valores da energia do *gap* do HgTe e CdTe para várias temperaturas.

T (K)	HgTe (eV)	CdTe (eV)
0	-0,303	1,606
25	-0,294	1,603
50	-0,282	1,599
75	-0,266	1,593
100	-0,248	1,586
300	-0,116	1,529

Encontramos na literatura diferentes expressões para o cálculo da energia do *gap* da liga $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ em função da temperatura e da composição x [42,43]. A que melhor reproduz os nossos dados experimentais é a expressão dada por Weiler [43]

$$E_g(x, T) = -304 + \frac{0,63 T^2}{11 + T} (1 - 2x) + 1858x + 54x^2 \quad (\text{meV}). \quad (2-2)$$

A Figura 2-10 mostra a energia do *gap*, dada pela expressão (2-2), em função da temperatura para três valores de x (0,3; 0,5; 0,7). Para x maior do que 0,5 a energia do *gap* da liga $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ decresce à medida que a temperatura aumenta. A energia do *gap* é

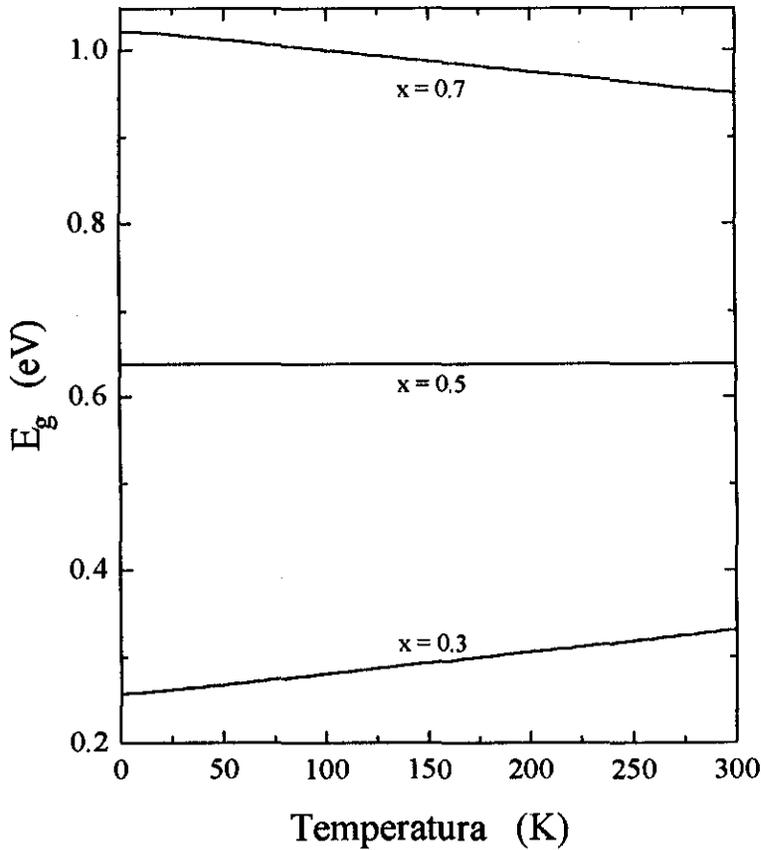


Figura 2-10 Variação da energia do gap em função da temperatura para uma determinada composição x da liga $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$.

independente da temperatura quando x é igual a 0,5. Para valores de x menor do que 0,5 a energia do *gap* da liga aumenta a medida que a temperatura aumenta.

2.1.2.1 Cálculo de Estruturas de Bandas (Modelo de Kane)

O cálculo dos estados eletrônicos e bandas de energia de um sólido consiste em princípio em resolver a equação de Schrödinger

$$\left[\frac{\vec{P}^2}{2m_0} + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2-3)$$

onde \vec{p} é o operador momento, m_0 é a massa do elétron livre, $U(\vec{r})$ é o potencial criado pela rede cristalina, ψ é a função de onda do estado eletrônico, \vec{r} é a posição do vetor, e E é a energia. Esta equação pode ser resolvida para um cristal perfeito, onde os íons estão dispostos regularmente numa rede periódica, usando uma variedades de técnicas bem conhecidas [39]. Discutimos aqui o modelo conhecido na literatura como modelo de Kane [29,30,33]. Uma vantagem desse modelo é que obtem-se expressões analíticas para a função de onda em pontos próximos de $\vec{k} = 0$.

Num cristal perfeito, onde os íons estão dispostos regularmente numa rede periódica, a energia potencial possui a mesma periodicidade ou regularidade desta rede cristalina, isto é, $U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$, para todo \vec{R} da rede de Bravais. Este potencial altera o movimento do elétron no cristal. O comportamento do elétron neste sistema é descrito pelo teorema de Bloch [33]. Isto é, os autoestados $\psi(\vec{r})$ do elétron, dados pela equação de Schrödinger, num sistema onde o potencial segue a periodicidade da rede, tem a forma de uma onda plana vezes uma função com o período da rede de Bravais:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2-4)$$

onde $u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$ para todo \vec{R} da rede de Bravais. É claro que o efeito da rede é modular a função de onda da partícula livre de modo que em lugar de ter-se uma amplitude constante, esta função de onda tenha uma amplitude variável com o período da rede.

Sabemos que os possíveis estados de um elétron de massa m_0 , movendo-se num potencial periódico $U(\vec{r})$ são dados pela equação de Schrödinger (2-3), cuja solução é representada pelo teorema de Bloch (2-4), que descreve o elétron se propagando através da rede cristalina, com vetor de onda \vec{k} . Quando restrito a uma pequena região do espaço recíproco, conhecida como primeira zona de Brillouin, a energia do elétron associado a este vetor de onda é da forma $E_n(\vec{k})$, sendo n o índice que classifica esta função em várias bandas

de energia. Se substituirmos a função de Bloch (2-4) na equação (2-3) podemos deduzir uma equação para a função periódica $u_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r})$, isto é:

$$\underbrace{\left[\frac{p^2}{2m_0} + U(\vec{r}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} (\vec{k} \cdot \vec{p}) \right]}_H u_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2-5)$$

sendo que \vec{p} é o operador momento $-\hbar \vec{\nabla}$. A equação (2-5) representa uma equação de autovalores para $u_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r})$, as quais são ortogonais e normalizadas no pequeno volume de uma célula unitária do cristal. Devido à hermiticidade do operador H a equação (2-5) apresenta um número infinito de soluções com autovalores discretos segundo o índice n . O vetor de onda \vec{k} na equação de autovalores (2-5) aparece apenas como um parâmetro. Assim, para um valor fixo deste parâmetro ($\vec{k} = \vec{k}_0$) a equação é auto-adjunta e admite um conjunto completo de solução, $u_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r})$, sendo útil como base para expansão de função periódicas no espaço real da rede de Bravais. Supõe-se, portanto, que $E_n(\vec{k}_0)$ e $u_{\vec{n}\vec{k}_0}(\vec{r})$ sejam soluções conhecidas que satisfazem a Equação (2-5) no ponto de referência $\vec{k} = \vec{k}_0$. Escrevemos agora a equação de Schrödinger (2-5) em termos do hamiltoniano $H(\vec{k}_0)$,

$$\left[H(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m_0} (k^2 - k_0^2) + \frac{\hbar}{m_0} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{p} \right] u_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2-6)$$

No próximo passo vamos escrever a Equação (2-6) numa representação matricial, para isto, expandimos as funções $u_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r})$ em termos das $u_{\vec{n}'\vec{k}_0}(\vec{r})$ do hamiltoniano $H(\vec{k}_0)$,

$$u_{\vec{n}\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{n}'} c_{\vec{n}'\vec{n}} u_{\vec{n}'\vec{k}_0}(\vec{r}), \quad (2-7)$$

multiplicando a Equação (2-6) a esquerda por $u_{n\vec{k}_0}(\vec{r})$ e integrando sobre a célula unitária obtemos

$$\sum_{n'} \left[\left(E_n(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m_0} (k^2 - k_0^2) \right) \delta_{nn'} + \frac{\hbar}{m_0} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{p}_{nn'} \right] c_{n'n} = E_n(\vec{k}) c_{nm} \quad (2-8)$$

onde

$$\vec{p}_{nn'}(\vec{k}) = \int_{\text{célula unitária}} u_{n\vec{k}_0}^*(\vec{r}) \vec{p} u_{n'\vec{k}_0}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2-9)$$

As Equações de (2-7) a (2-9) definem a representação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ [33]. Elas nos permitem, além de explorarmos os estados na vizinhança de pontos de referência, \vec{k}_0 , calcular as bandas de energia através da zona de Brillouin uma vez que, na dedução do hamiltoniano efetivo, nada nos restringe àquela situação. Nos cálculos feitos até aqui não levamos em conta o *spin* do elétron. A inclusão da interação *spin*-órbita é muito importante, sendo fundamental para comparações com resultados experimentais, uma vez que níveis inicialmente degenerados, podem ser desdobrados com a presença desta interação. Esta interação que se origina do acoplamento do *spin* do elétron com o campo magnético, tem a forma [29,30,31]

$$H_{so} = \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} [\vec{\nabla} U \times \vec{p}] \cdot \vec{\sigma} \quad (2-10)$$

$\vec{\sigma}$ representa as matrizes de Pauli. O campo magnético resulta do fato de quando um elétron se move em um campo elétrico, dado pelo gradiente do potencial cristalino, ele sente um campo magnético devido a efeitos relativísticos [44]. Aplicando o operador H_{so} sobre a parte periódica da função de Bloch, encontramos que o hamiltoniano total do sistema na representação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ é dado por:

$$H_s = \frac{p^2}{2m_0} + U(\vec{r}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} (\vec{k} \cdot \vec{p}) + \underbrace{\frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\vec{\nabla} U \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma}}_{H_1} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{4m_0^2 c^2} (\vec{\nabla} U \times \vec{k}) \cdot \vec{\sigma}}_{H_2}. \quad (2-11)$$

O primeiro termo da interação *spin*-órbita, H_1 , é independente de \vec{k} , o segundo termo, H_2 , é proporcional a \vec{k} e é uma energia adicional associado ao momento do cristal. A magnitude do termo H_2 é muito pequeno comparada à do termo H_1 . Estimativas indicam que o efeito do termo H_2 na energia das bandas é menor que 1% do efeito do termo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ [29,30]. A importância relativa do primeiro termo vem essencialmente do fato de que a velocidade do elétron em órbita atômica é muito maior do que a velocidade de uma partícula no cristal, com vetor de onda \vec{k} [29,30].

A aproximação feita por Kane consiste em: primeiramente em tratar perturbativamente o hamiltoniano na Equação (2-8), através de uma teoria de perturbação introduzida por Löwdin [45] em 1951; e em seguida a diagonalização exata. Na teoria de perturbação desenvolvida por Löwdin, todos os estados são classificados em duas categorias A e B. Na categoria A situam-se os estados em que estamos diretamente interessados, e cujas interações mutuas são comparáveis as energias dos níveis interagentes. Já a categoria B engloba os estados que não estamos interessados, mas supõe-se interagirem fracamente com os estados da classe A. Na seqüência, esta interação que conecta estados entre as duas categorias, é tratada como na teoria de perturbação modificando ou renormalizando as interações entre estados na mesma categoria A. As interações entre os estados na mesma categoria A, até a segunda ordem na perturbação, é da forma

$$h'_{ij} \cong h_{ij} + \sum_m \frac{h_{im} h_{mj}}{E_i - E_m} \quad (2-12)$$

onde i e j pertencem a A, m pertence a B e h_{ij} são os elementos de matriz da Equação (2-8).

Os portadores (elétrons e buracos) nos semicondutores estão na maioria dos casos localizados próximos aos extremos das bandas. Pelo exposto acima, este arranjo contribui em muito, para a simplificação dos cálculos, uma vez que precisamos explorar apenas uma pequena região do espaço \vec{k} , próximos aos extremos, tornando o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ muito atraente para aplicações nesses materiais.

Nos semicondutores em que estamos interessados os extremos das bandas, o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução, ocorrem no ponto Γ onde $\vec{k} = 0$ [33,37]. Na ausência de *spin*, a parte periódica da função de Bloch, para a banda de condução é uma função do tipo *s* [34,46,47], similar ao do orbital atômico, denotada por $|s\rangle$. Este tipo de função nos indica que a função de Bloch tem propriedades de simetria de um orbital de momento angular $L = 0$. Já as funções de Bloch no máximo da banda de valência, têm propriedades de funções atômicas tipo *p* [34,46,47], mostrando que se comportam como um orbital de momento angular $L = 1$, e são denotadas por $|x\rangle, |y\rangle, |z\rangle$, isto é, o hamiltoniano da Equação (2-5) comuta com o momento angular \vec{L} . Entretanto, considerando a interação *spin*-órbita, devemos encontrar uma base na qual esse termo de interação *spin*-órbita seja diagonal para $\vec{k} = 0$. Com a inclusão da interação *spin*-órbita o hamiltoniano H_s da Equação (2-11) não comuta mais com o momento angular \vec{L} , mas comuta com o momento angular total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Assim a base adequada é tal que o momento angular total \vec{J} e sua projeção J_z ao longo do eixo *Z* sejam diagonais nessa base. Esta base é formada pela combinação linear das funções $|s\uparrow\rangle, |s\downarrow\rangle, |x\uparrow\rangle, |x\downarrow\rangle, |y\uparrow\rangle, |y\downarrow\rangle, |z\downarrow\rangle$ e $|z\uparrow\rangle$ e é dada por: $|is\downarrow\rangle, |(x-iy)\uparrow/\sqrt{2}\rangle, |z\downarrow\rangle, |(x+iy)\uparrow/\sqrt{2}\rangle, |is\uparrow\rangle, |-(x+iy)\downarrow/\sqrt{2}\rangle, |z\uparrow\rangle, |(x-iy)\downarrow/\sqrt{2}\rangle$ [30]. O símbolo \uparrow significa que o *spin* é para cima e o \downarrow indica que o *spin* é para baixo. Com esta base podemos calcular os elementos de matriz da expressão (2-11), tomando-se como ponto de referência $\vec{k}_0 = 0$. A matriz é

$$\begin{array}{c}
 |is\downarrow\rangle \quad \left| \frac{x-iy}{\sqrt{2}} \uparrow \right\rangle \quad |z\downarrow\rangle \quad \left| \frac{x+iy}{\sqrt{2}} \uparrow \right\rangle \quad |is\uparrow\rangle \quad \left| -\frac{x+iy}{\sqrt{2}} \downarrow \right\rangle \quad |z\uparrow\rangle \quad \left| \frac{x-iy}{\sqrt{2}} \downarrow \right\rangle \\
 \left[\begin{array}{cccccccc}
 \langle is\downarrow| & E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 & Pk_z & 0 & 0 & -P \frac{k_x + ik_y}{\sqrt{2}} & 0 & P \frac{k_x - ik_y}{\sqrt{2}} \\
 \langle \frac{x-iy}{\sqrt{2}} \uparrow | & 0 & E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \frac{\Delta}{3} & \frac{\sqrt{2} \Delta}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \langle z\downarrow | & Pk_z & \frac{\sqrt{2} \Delta}{3} & E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \langle \frac{x+iy}{\sqrt{2}} \uparrow | & 0 & 0 & 0 & E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\Delta}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \langle is\uparrow | & 0 & 0 & 0 & 0 & E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 & Pk_z & 0 \\
 \langle -\frac{x+iy}{\sqrt{2}} \downarrow | & -P \frac{k_x - ik_y}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \frac{\Delta}{3} & \frac{\sqrt{2} \Delta}{3} & 0 \\
 \langle z\uparrow | & 0 & 0 & 0 & 0 & Pk_z & \frac{\sqrt{2} \Delta}{3} & E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 \\
 \langle \frac{x-iy}{\sqrt{2}} \downarrow | & P \frac{k_x + ik_y}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\Delta}{3}
 \end{array} \right]
 \end{array} \quad (2-13)$$

onde E_c e E_v são os extremos da banda de condução e de valência, respectivamente, na ausência do acoplamento *spin*-órbita. O parâmetro P [30] é proporcional ao elemento de matriz do momento entre a banda de valência e a banda de condução e é definido como

$$P \equiv \frac{\hbar}{im_0} \langle s | p_x | x \rangle = \frac{\hbar}{im_0} \langle s | p_y | y \rangle = \frac{\hbar}{im_0} \langle s | p_z | z \rangle, \quad (2-14)$$

termos como

$$\begin{array}{l}
 \langle s | p_i | j \rangle = 0 \quad i \neq j \\
 \langle s | p_i | s \rangle = \langle i | p_j | l \rangle = 0 \quad (i, j, l = x, y, z)
 \end{array} \quad (2-15)$$

apresentam valores nulos devido a simetria das funções $|s\rangle$, $|x\rangle$, $|y\rangle$ e $|z\rangle$. A constante Δ é a separação em energia devido a interação *spin*-órbita e é definida como [30]

$$\Delta = -\frac{i3\hbar}{4m_0^2 c^2} \left\langle x \left| \left(\vec{\nabla} U \times \vec{p} \right)_y \right| z \right\rangle \quad (2-16)$$

onde

$$\begin{aligned} \langle x | (\vec{\nabla} U \times \vec{p})_y | z \rangle &= \langle y | (\vec{\nabla} U \times \vec{p})_z | x \rangle = \langle z | (\vec{\nabla} U \times \vec{p})_x | y \rangle = 1 \\ \langle x | (\vec{\nabla} U \times \vec{p})_z | y \rangle &= \langle y | (\vec{\nabla} U \times \vec{p})_x | z \rangle = \langle z | (\vec{\nabla} U \times \vec{p})_y | x \rangle = - \end{aligned} \quad (2-17)$$

e

$$\langle s | (\vec{\nabla} U \times \vec{p})_i | j \rangle = 0 \quad (i, j = x, y, z) \quad (2-18)$$

lembrando ainda que

$$\begin{aligned} \sigma_x \uparrow &= \downarrow & \sigma_x \downarrow &= \uparrow \\ \sigma_y \uparrow &= -i \downarrow & \sigma_y \downarrow &= i \uparrow \\ \sigma_z \uparrow &= \uparrow & \sigma_z \downarrow &= -\downarrow \end{aligned} \quad (2-19)$$

Na representação acima observamos que os elementos de matriz do hamiltoniano, \mathbf{H}_{ij} , resultam da interação entre as combinações lineares das funções de onda s e p com as funções de *spin*. Os elementos de matriz, nulos, resultam do fato de não estarmos levando em conta a contribuição da interação de outros estados mais afastadas do fundo da banda com os estados do subespaço s - p . Isto é, os termos dos elementos de matriz de \mathbf{H}_{ij} que resultariam da interação de segunda ordem devido a Löwdin [45] envolvendo a renormalização dos estados fora do subespaço de s - p são nulos.

Vamos escolher a direção do vetor de onda, \vec{k} , paralelo a direção Z . Nesta situação os elementos que dependem de k_x , ou k_y são nulos. Ao escolhermos o vetor de onda, \vec{k} , na direção Z a matriz do hamiltoniano, H_s , terá a seguinte forma nessa base

$$\begin{bmatrix} \mathbf{H} & 0 \\ 0 & \mathbf{H} \end{bmatrix} \quad (2-20)$$

sendo \mathbf{H} uma matriz não nula de 4×4 . Se o vetor de onda, \vec{k} , não estiver na direção Z, o hamiltoniano é mais complicado, mas pode ser transformado na forma da equação (2-20) pela rotação das funções de base [30]. Vamos agora calcular os autovalores da matriz acima no ponto de simetria Γ ($\vec{k} = 0$). A matriz \mathbf{H} a ser diagonalizada é

$$\begin{bmatrix} E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \frac{\Delta}{3} & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\Delta}{3} \end{bmatrix} \quad (2-21)$$

Dois dos autovalores já se encontram na diagonal da matriz os outros dois saem da diagonalização da submatriz, 2×2 . Assim encontramos que os autovalores são:

$$\begin{aligned} E_{EL} &= E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \\ E_{HH} &= E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\Delta}{3} \\ E_{LH} &= E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\Delta}{3} \\ E_{SO} &= E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \frac{2\Delta}{3} \end{aligned} \quad (2-22)$$

Nesta ordem as equações acima são as expressões para as bandas de condução (EL), de buraco pesados (HH), de buracos leves (LH) e do buracos separados (SO). Observamos das Equações (2-22) que com a inclusão do termo da interação *spin*-órbita no hamiltoniano (2-5) a degenerescência da banda de valência acha-se parcialmente levantada, separando-se a banda *split off* das bandas de buraco pesado e de buraco leve. A Figura 2-11 mostra uma representação esquemática da estrutura de bandas para os semicondutores com simetria

zincblende próximo ao ponto Γ . Com a inclusão do efeito da interação *spin*-órbita o máximo da banda de valência ocorre em E'_v , assim, redefinimos a energia do *gap* como sendo a diferença entre o mínimo de energia da banda de condução e o máximo da banda de valência, isto é, $E_g = E_c - E'_v$, onde $E'_v = E_v + \Delta/3$. A curvatura de cada banda é dada pela sua massa efetiva a qual será calculada na seção (2.1.2.1.1). Ao contrário da banda de condução, as massas efetivas para a banda de valência são negativas. Em cada uma das bandas está indicado o tipo de simetria, Γ_j , referente a representação das funções de Bloch [34,43,46,47] e a sua respectiva degenerescência, indicada entre parêntese. Também está mostrado a quebra parcial da degenerescência da banda de valência no ponto Γ devido a interação *spin*-órbita.

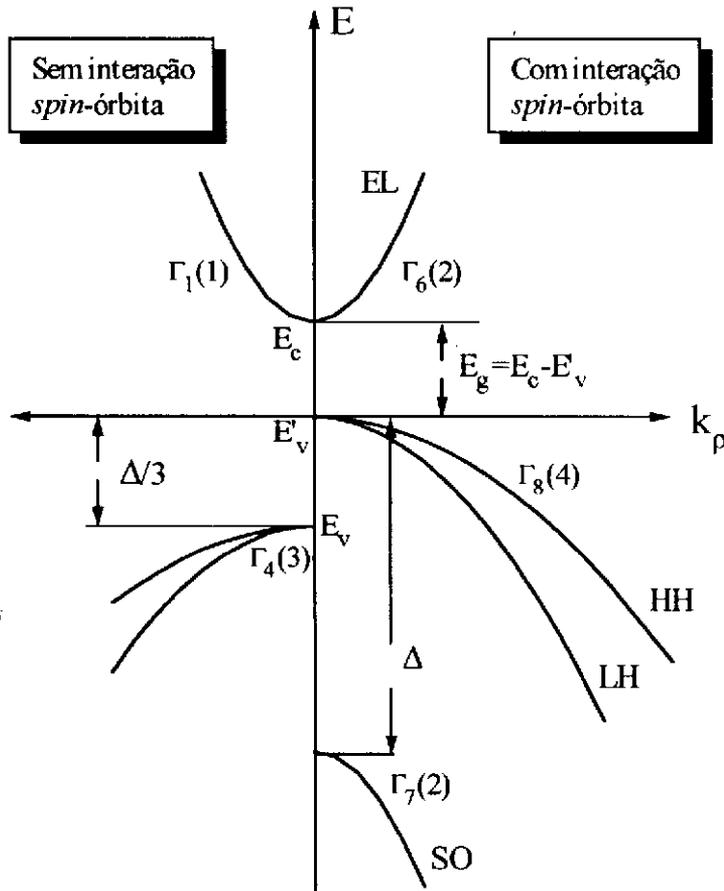


Figura 2-11 Esquema da estrutura de bandas de compostos com simetria *zincblende*, próximo a $k=0$. Γ_j representa a simetria da banda e entre parêntese a sua degenerescência.

Com estas energias, Equações (2-22), podemos calcular as expressões das autofunções correspondentes, as quais são:

$$\begin{aligned}
 u_{\text{EL}} &= \begin{cases} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = i s \uparrow \\ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = i s \downarrow \end{cases} \\
 u_{\text{HH}} &= \begin{cases} \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle = \frac{(x+iy) \uparrow}{\sqrt{2}} \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = \frac{(x-iy) \downarrow}{\sqrt{2}} \end{cases} \\
 u_{\text{TH}} &= \begin{cases} \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{(x+iy) \downarrow}{\sqrt{6}} - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} z \uparrow \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{(x-iy) \uparrow}{\sqrt{6}} - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} z \downarrow \end{cases} \\
 u_{\text{SO}} &= \begin{cases} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{(x+iy) \downarrow}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{3}} z \uparrow \\ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{(x-iy) \uparrow}{\sqrt{3}} - \frac{1}{\sqrt{3}} z \downarrow \end{cases} \quad (2-23)
 \end{aligned}$$

Assim, em $\vec{k} = 0$ o hamiltoniano H_s será diagonal na representação $|\vec{J}, \vec{M}\rangle$, dos autoestados do momento angular total, $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Observa-se que os autoestados são formados por combinações lineares dos orbitais s - p ($L = 0$ e $L = 1$) com as funções de *spin* ($S = 1/2$). Na banda de condução ($L = 0$) existem dois estados, $|1/2, 1/2\rangle$ e $|1/2, -1/2\rangle$, ambos pertencentes à representação Γ_6 , segundo a notação das referências [46,47]. Para a banda de valência ($L = 1$) temos dois estados, $|1/2, 1/2\rangle$ e $|1/2, -1/2\rangle$, pertencentes à Γ_7 , e quatro estados, $|3/2, 3/2\rangle$, $|3/2, -3/2\rangle$, $|3/2, 1/2\rangle$ e $|3/2, -1/2\rangle$ pertencentes à Γ_8 .

2.1.2.1.1 Cálculo das Massas Efetivas

Vamos calcular a massa efetiva das bandas de condução e de valência no ponto Γ próximo a $\vec{k} = 0$. Para isso, escrevemos a matriz H na seguinte forma

$$\begin{bmatrix} E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 & Pk & 0 \\ 0 & E'_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \frac{2\Delta}{3} & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & 0 \\ Pk & \frac{\sqrt{2}\Delta}{3} & E'_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \frac{\Delta}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E'_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \end{bmatrix} \quad (2-24)$$

onde substituímos E'_v por $E'_v - \Delta/3$, ver Figura 2-11. A massa efetiva das bandas de energia sai da relação de dispersão de Kane a qual é dada pelo determinante da matriz H cuja expressão é

$$[E' - E_c][E' - E'_v][E' - E'_v + \Delta] - k^2 P^2 \left[E' - E'_v + \frac{2\Delta}{3} \right] = 0, \quad (2-25)$$

onde $E' = E - \hbar^2 k^2 / 2m_0$. A relação de dispersão de Kane nos indica qual é a forma das bandas de energia em função do vetor de onda. Se observarmos as expressões de energia (2-22), calculadas anteriormente, notamos que todas, de uma maneira geral, apresentam dois termos distintos. Um dos termos é o valor da energia no extremo da banda e o outro é um termo cinético que depende da massa do portador. Desta forma podemos escrever que a energia da banda de condução é dada por

$$E = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{el}}^*}, \quad (2-26)$$

onde o primeiro termo, E_c , corresponde a energia do extremo da banda de condução. E o segundo termo depende da massa efetiva do elétron, m_{EL}^* . Substituindo esta expressão em E' e esta por sua vez na relação de dispersão Equação (2-25) pode-se encontrar facilmente a seguinte relação para a massa efetiva do elétron

$$\frac{1}{m_{EL}^*} = \frac{1}{m_o} + \frac{1}{m_c^*} = \frac{1}{m_o} + \frac{1}{\frac{\hbar^2 E_g [E_g + \Delta]}{2P^2 [E_g + 2\Delta/3]}}. \quad (2-27)$$

A massa do elétron livre, m_o , é muito maior que a massa efetiva do elétron ($m_{EL}^* \cong 10^{-3} m_o$) [48,49] e pela Equação (2-27) conclui-se que m_{EL}^* é semelhante e menor que m_c^* . E quando considerarmos um material semiconductor com energia do *gap* muito maior que a separação do *split off*, por exemplo, GaAs ($E_g \cong 1,5$ eV e $\Delta \cong 0,3$ eV) [37,48,49] encontramos que a expressão para a massa efetiva do elétron é dada por

$$\frac{m_{EL}^*}{m_o} \cong \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_o P^2} E_g. \quad (2-28)$$

Se o material semiconductor possui uma energia do *gap* muito menor que a separação do *split off*, como por exemplo, HgCdTe ($E_g \cong 0,2$ eV e $\Delta \cong 1$ eV) [37,48] a expressão para a massa efetiva do elétron neste caso é escrita como

$$\frac{m_{EL}^*}{m_o} \cong \frac{3\hbar^2}{16\pi^2 m_o P^2} E_g. \quad (2-29)$$

Seguindo o mesmo procedimento descrito acima podemos deduzir a expressão para a massa efetiva do buraco leve, m_{LH}^* . Neste caso, devemos tomar a energia da banda dos buracos leves como sendo $E = E'_v - \hbar^2 k^2 / 2m_{LH}^*$. O sinal negativo indica que a massa efetiva desta

banda é negativa. Assim, obtemos que a expressão para a massa efetiva do buraco leve é dada por

$$\frac{m_{\text{LH}}^*}{m_0} \cong \frac{3\hbar^2}{16\pi^2 m_0 P^2} E_g. \quad (2-30)$$

Comparando as expressões (2-29) com a (2-30), nota-se que a massa efetiva do buraco leve é semelhante a massa efetiva do elétron para o caso em que a energia do *gap* do material semiconductor é muito menor do que a energia de separação do *split off* (caso do HgCdTe). De modo análogo encontramos que a massa efetiva do *split off* é dada pela expressão

$$\frac{m_{\text{SO}}^*}{m_0} \cong \frac{3\hbar^2 [E_g + \Delta]}{8\pi^2 m_0 P^2}, \quad (2.31)$$

simplesmente tomando $E = E_v' - \Delta - \hbar^2 k^2 / 2m_{\text{LH}}^*$. A massa efetiva do *split off* é mais que o dobro da massa efetiva do elétron ou do buraco leve para o caso do material semiconductor com energia do *gap* muito menor que a energia de separação do *split off*.

Os termos nulos no hamiltoniano (2-24) resultam do fato de estarmos desprezando os efeitos das bandas mais distantes. Deste modo podemos dizer que o hamiltoniano (2-24) não está totalmente completo. Observa-se que o estado do buraco pesado está desacoplado dos demais estados (banda de condução, buraco leve e *split off*), sendo que os demais estados estão acoplados entre si. Assim, com este hamiltoniano podemos obter boas expressões para a massa efetiva dos elétrons, dos buracos leves e do *split off*, mas não para a massa efetiva dos buracos pesados, pois não estamos incluindo os efeitos das bandas mais distantes.

2.2 Poços Quânticos

2.2.1 Estrutura de Banda

Nós vimos na seção (2.1) que o material semicondutor *bulk* apresenta bandas contínuas de energia tanto para a banda de condução como para a banda de valência. Nesta seção veremos como o efeito de confinamento afeta a estrutura de bandas do semicondutor.

As heteroestruturas semicondutoras do tipo poço quântico são formadas por uma camada de um material semicondutor *A* entre duas outras de um segundo material semicondutor *B* [34,35]. Estas camadas finas, crescidas epitaxialmente [50-52], formam uma estrutura, a qual consiste de poços separados por barreiras, isto é, camadas com *gap* de energia diferente. O material semicondutor que forma o poços apresentam uma *gap* de energia menor do que o da barreira [34,35].

Estudamos o comportamento dos portadores, elétrons e buracos, em uma heteroestrutura tipo poço quântico, sob a condição de banda plana (*flat band*) [32,36], isto é, considerando a ausência total de cargas nas heteroestruturas. Cargas podem modificar o potencial cristalino nas regiões próximas as interfaces para o qual o método de massa efetiva perde a sua validade, sendo necessárias teorias microscópicas para descrever tais heteroestruturas [36]. A função de onda para este tipo de heteroestrutura [34-36,53] pode ser escrita como:

$$\Psi^{(j)}(\vec{r}) = \sum_n^N F_n^{(j)}(\vec{r}) u_n^{(j)}(\vec{r}) \quad (2-32)$$

onde a designação *j* refere-se as regiões do sistema ocupadas pelos materiais *A* e *B*, *j*=1 refere-se ao material do poço e *j*=2 ao material da barreira. O índice *n* varre todos os estados

especificados pelas funções $u_n(\vec{r})$ que são as combinações lineares do momento angular total \vec{J} , definidas em (2-23). $F_n^{(j)}(\vec{r})$ é a função envelope que se estende por várias células unitárias e que descreve um comportamento não periódico. Se considerarmos que as heteroestruturas são formadas com semicondutores de estrutura cristalina muito semelhante, os dois semicondutores, A e B , da heteroestrutura praticamente apresentam a mesma estrutura de banda. Deste modo, as funções de Bloch, $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$, não diferem muito de um material para outro [34-36]. Particularmente, para os materiais A e B que compõem a mesma heteroestrutura, supõe-se que elas sejam iguais

$$u_n^{(A)}(\vec{r}) = u_n^{(B)}(\vec{r}) = u_n(\vec{r}). \quad (2-33)$$

As funções envelope, entretanto, terão seu comportamento espacial modificado de acordo com as condições da heteroestrutura que forma o poço. A ela serão imposta as condições de continuidade para um poço quântico unidimensional [34-36,54] na direção Z , tomada como a direção de crescimento das camadas semicondutoras. Nesta direção Z , o movimento dos elétrons é alterado pelas camadas semicondutoras, devido ao fato destes ficarem basicamente confinados à camada de energia do *gap* menor, poço, entre as duas camadas de energia do *gap* maior, barreira. Por outro lado, o movimento de portadores paralelamente ao plano das camadas não é substancialmente modificado. Consideramos ainda que os materiais A e B possuem o mesmo parâmetro de rede e que a heteroestrutura é perfeita. Desse modo garantimos a invariância translacional do sistema no plano XY [34-36]. Com isso, podemos rescrever as funções envelopes em cada região j do sistema na forma

$$F_n^{(j)}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_p \cdot \vec{\rho}} F_n^{(j)}(z) \quad (2-34)$$

onde $\vec{\rho} = (x, y)$ é a componente bidimensional do vetor \vec{r} , no plano XY das camadas, e o vetor de onda no plano é $\vec{k}_p = (k_x, k_y)$. Substituindo a expressão (2-34) na Equação (2-32), obtém-se

$$\Psi^{(j)}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_p \cdot \vec{\rho}} \sum_n^8 F_n^{(j)}(z) u_n^{(j)}(\vec{r}) \quad (2-35)$$

O resultado desta aproximação é que a equação de Schrödinger é convertida num conjunto de n equações diferenciais ordinárias acopladas para a função envelope [34-36,53]. Este conjunto de n equações diferenciais acopladas pode ser escrita de uma forma geral como

$$\left\{ \mathbf{H}^{(j)}(\vec{k}_p, k_z) - E\mathbf{I} \right\} \mathbf{F}^{(j)} = 0. \quad (2-36)$$

onde \mathbf{F} é o vetor coluna com elementos $F_1^{(j)}(z) - F_n^{(j)}(z)$, \mathbf{H} é uma matriz ($n \times n$) que descreve a estrutura de banda do cristal, como por exemplo, o hamiltoniano de Kane estudado na seção (2.1), \mathbf{I} é uma matriz identidade com a mesma dimensão de \mathbf{H} , E é a energia correspondente ao estado $\Psi^{(j)}(\vec{r})$ com o zero de energia no extremo da banda de valência no poço. No semicondutor *bulk*, o símbolo k_j é interpretado como uma componente do vetor \vec{k} que rotula as funções de Bloch. Nas heteroestruturas, o símbolo k_j na direção do confinamento é interpretado como um operador diferencial $-i \partial / \partial z$ [34-36].

Devemos acrescentar às Equações (2-36) as condições de contorno as quais descrevem o comportamento das funções envelope na interface entre os semicondutores que formam a heteroestrutura. A primeira condição de continuidade nos diz que a função envelope deve ser contínua em todo o espaço, em particular, através da interface, z_i , assim temos [34-36]

$$F_n^{(A)}(z_i) = F_n^{(B)}(z_i). \quad (2-37)$$

Outro conjunto de condições de contorno, relacionando as derivadas destas funções com as massa efetiva, se faz necessário para a solução do problema [34-36]. Estas condições de contorno podem ser obtidas integrando-se as equações de massa efetiva (2-36), através de uma

pequena região de espessura ε em torno da interface. No limite de $\varepsilon \rightarrow 0$, o resultado da integração da Equação (2-36) através da interface dá

$$\mathbf{M}^{(A)} \mathbf{F}^{(A)}(z = z_i) = \mathbf{M}^{(B)} \mathbf{F}^{(B)}(z = z_i) \quad (2-38)$$

onde $\mathbf{M}^{(A),(B)}$ são matrizes $(n \times n)$ em função de z e $\partial/\partial z$, onde n é o número de extremos que são considerados nas funções de onda $\psi^{(j)}(\vec{r})$. Esta condição de contorno garante a continuidade de fluxo de probabilidade nas interfaces. Para o modelo de uma banda, a Equação (2-38) reduz-se à condição de contorno usada por BenDaniel-Duke [54] que estabelece

$$\frac{1}{m_n^{(A)}} \frac{\partial}{\partial z} F_n^{(A)}(z_i) = \frac{1}{m_n^{(B)}} \frac{\partial}{\partial z} F_n^{(B)}(z_i), \quad (2-39)$$

onde $m_n^{(A),(B)}$ representa a massa efetiva da barreira ou do poço.

No caso de heteroestruturas onde uma camada fina de um semiconductor A está confinada entre duas camadas de um material semiconductor B, formando um poço isolado na direção Z as funções envelope devem cair a zero para grandes valores de z

$$F(|z| \rightarrow \infty) = 0, \quad (2-40)$$

Neste caso portanto, k_z é real em A e imaginário em B.

Em heteroestruturas do tipo poços quânticos múltiplos a largura da barreira deve ser tal que a função de onda possa ir a zero dentro da barreira. Quando a largura da barreira não for suficiente para que a função de onda se anule antes de alcançar o próximo poço, haverá uma superposição das funções de onda dos poços vizinhos. Neste caso a heteroestrutura é dita ser do tipo superrede [34,35].

Para encontrar as soluções da equação (2-36), quando se considera o hamiltoniano completo de Kane, é necessário recorrer-se a métodos numéricos como o apresentado por Cohen [31,36]. Segundo ele as soluções desta equação são obtidas através de expansões das funções envelopes num conjunto completo, cujas funções satisfazem às condições de contorno apropriadas. Para viabilizar a utilização prática deste procedimento, esta expansão é truncada para um número finito de funções, que é determinado pelo critério de convergência dos autovalores do hamiltoniano projetado nessa base [36].

Podemos calcular as subbandas de energia em um poço quântico isolado, no ponto Γ , utilizando o modelo de um poço quântico unidimensional de barreiras finitas, como descritos em textos de mecânica quântica [55]. Consideramos um poço de largura L_z com uma barreira de altura V_o e aplicamos à função de onda as condições de contorno (2-37) e (2-38) em $z = -L_z/2$ e $z = L_z/2$. Neste caso as energias das subbandas são dadas pelas raízes das equações transcendentais

$$\begin{aligned} k_p \operatorname{tag}(k_p L_z/2) &= k_b && \text{para estados pares} \\ k_p \operatorname{cotag}(k_p L_z/2) &= -k_b && \text{para estados ímpares} \end{aligned} \quad (2-41)$$

onde $k_p^2 = 2m_p E / \hbar^2$ e $k_b^2 = 2m_b (V_o - E) / \hbar^2$. m_p é a massa efetiva no poço e m_b a massa efetiva na barreira. As soluções E_n devem ser tais que sejam menores que a altura da barreira de modo que $n = 1 + \operatorname{int}(\sqrt{\alpha})$, onde $\alpha = V_o / E_o$ e $E_o = \hbar^2 / (8m_p L_z^2)$.

2.2.2 Densidade de Estados

Devido a este confinamento quântico na direção de crescimento Z obtemos níveis discretos de energia. Entretanto os elétrons são “livres” nas direções X e Y . Deste modo os

elétrons não podem mais ter qualquer valor de energia dentro da banda de condução, mas seguem a uma densidade de estados $\rho(E)$ discreta com saltos finitos de um nível a outro.

Consideremos um semicondutor de dimensões transversais L_x, L_y . Para uma partícula onde seu movimento é livre ao longo das direções X e Y , a relação entre a energia e o vetor de onda paralelo a este espaço bidimensional é dado por [34]

$$E_p = \frac{\hbar^2 k_p^2}{2m}, \quad (2-42)$$

onde o vetor de onda paralelo, k_p , é definido como $k_p^2 \equiv k_x^2 + k_y^2$. Se considerarmos que a partícula tem uma degenerescência de *spin* igual a 2, o número de estados com energia entre E_p e $E_p + dE_p$ é dado por [34]

$$N(E_p)dE_p = 2 \frac{2\pi k_p dk_p}{2\pi} \frac{2\pi}{L_x L_y} = \frac{S k_p dk_p}{\pi} \quad (2-43)$$

onde $S = L_x L_y$ é a área do semicondutor. Deste modo, se substituirmos a derivada da expressão da energia (2-42) na relação acima encontramos que a densidade de estados por unidade de superfície é dado por

$$\rho(E_p) dE_p = \frac{N(E_p) dE_p}{S} = \frac{m}{\pi\hbar^2} dE_p. \quad (2-44)$$

O valor da densidade de estados é nula para valores de $E_p < 0$, pois não existe estados para valores negativos de E_p , uma vez que a energia E_p é sempre positiva. Se definirmos a função escada [56] como

$$S(x) = \begin{cases} 1 & \text{se } x \geq 0 \\ 0 & \text{se } x < 0 \end{cases} \quad (2-45)$$

então podemos escrever

$$\rho(E_p) dE_p = \frac{m}{\pi\hbar^2} S(E_p) dE_p. \quad (2-46)$$

A relação deduzida para a densidade de estados por unidade de área aplica-se para cada estado quântico, pois a densidade de cada estado é dada por esta expressão. Tomamos E como a energia total do sistema dada por $E = E_n + E_p$, onde E_n é um dos autovalores do poço quântico unidimensional. Assim, a densidade de estados, como função da energia total, é dada então pela soma sobre todos os n estados

$$\rho(E) = \sum_n \frac{m}{\pi\hbar^2} S(E - E_n). \quad (2-47)$$

Se dividirmos a Equação (2-47) acima pela largura do poço, L_z , obteremos a expressão da densidade de estado por unidade de volume

$$\rho_v(E) = \sum_n \frac{m}{\pi\hbar^2 L_z} S(E - E_n). \quad (2-48)$$

Quando o valor da energia total, E , for igual ao da energia de confinamento, E_n , de um estado n qualquer, a expressão acima torna-se idêntica a da densidade de estados por unidade de volume para o caso do *bulk*. A qual é dada por [34]

$$\rho_{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (2-49)$$

Isto é facilmente comprovado, através de uma manipulação algébrica simples, ao escrevermos na Equação (2-48) L_z em termos da energia de confinamento. Na Figura 2-12 estão representadas a densidade de estados para os casos bi e tridimensional. Nota-se que a densidade de estados para o caso bidimensional apresenta saltos de amplitude finita onde a energia passa de uma subbanda a outra. Tal comportamento contrasta com o da variação suave de $\rho_{3D}(E)$ o qual é proporcional a raiz quadrada da energia. A redução de dimensionalidade, de três para dois, é evidenciada pelo aumento de singularidades no comportamento da densidade de estado. A medida que a largura do poço quântico aumenta diminui-se a distância entre os níveis E_n e a densidade de estados do caso bidimensional tende a aproximar-se ao do tridimensional.

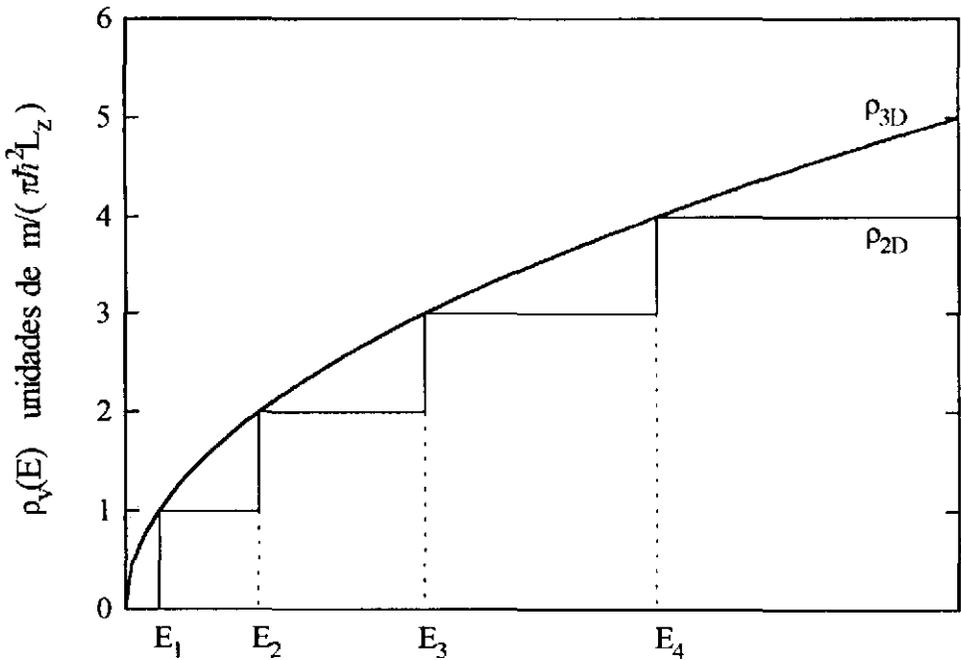


Figura 2-12 Densidade de estados versus energia do poço quântico.

2.2.3 Regras de Seleção para Transições Ópticas

Após os cálculos dos estados eletrônicos e suas respectivas energias em heteroestruturas de semicondutores podemos avaliar as transições ópticas entre estes estados. Nos deteremos no estudo das transições ópticas nas quais o vetor de onda \vec{k} é conservado (transição vertical), isto é, $\vec{k}_{inicial} = \vec{k}_{final}$. A probabilidade de transição ópticas, entre o estado inicial, ψ_{ini} , e o estado final, ψ_{fin} , induzidas por fótons de energia $\hbar\omega$ e com polarização $\hat{\epsilon}$, é proporcional ao elemento de matriz do dipolo da força do oscilador

$$\langle \psi_{fin} | \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} | \psi_{ini} \rangle \quad (2-50)$$

definido na Equação (A-19) (veja apêndice A). Em poços quânticos as transições são classificadas em dois tipos: interbanda e intersubbanda [14,34-36]. Transições interbanda ocorrem entre um estado da banda de valência e um estado da banda de condução. Transições intersubbanda ocorrem entre duas subbandas da mesma banda, por exemplo subbandas 1 e 2 da banda de condução.

Como vimos nas seções precedentes a função de onda, ψ_{ni} , que descreve um estado quantizado no poço quântico, Equação (2-35), é dada pelo produto da função de Bloch no *bulk*, $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$, pela função envelope $F_i(z)$. Os índices i, n da função de onda, ψ_{ni} , denotam a i -ésima subbanda da n -ésima banda.

Usando a aproximação de que a função envelope varia pouco em uma célula unitária o elemento de matriz do dipolo da força do oscilador (2-50) entre o estado inicial $|ni\rangle$ e final $|lj\rangle$ é dado por

$$\langle \psi_{lj} | \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} | \psi_{ni} \rangle = \langle F_j | F_i \rangle \langle u_{l\vec{k}} | \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} | u_{n\vec{k}} \rangle + \langle u_{l\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle \langle F_j | \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} | F_i \rangle. \quad (2-51)$$

As regras de seleção deduzidas a seguir são válidas somente para pontos próximos de $\vec{k} = 0$, para regiões onde $\vec{k} \neq 0$ estas regras não se aplicam, pois nestas regiões haverá a misturas das funções que descrevem os estados quantizados do semiconductor.

2.2.3.1 Transição Interbanda

Para a dedução das regras de seleção das transições interbanda, basearemos nossa análise na equação (2-51), que representa a expressão dos elementos de matriz do dipolo da força do oscilador, conectando um dos estados da banda de valência (HH, LH, SO) a um dos estados da banda de condução (EL) descrito pelas funções de onda ψ_m e ψ_l , respectivamente. Portanto, para haver transição de uma banda a outra temos que ter sempre $l \neq n$, pois estes índices indicam as bandas que estão sendo levadas em consideração. Como estamos tratando de transições ópticas onde o vetor de onda \vec{k} é conservado o produto do segundo termo, na expressão (2-51), das funções de Bloch $\langle u_{\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle = 0$, pois as funções de Bloch são ortonormais para um mesmo valor de vetor de onda \vec{k} . O que permite rescrever a equação (A-19) na forma

$$f = \frac{2}{m_0 \hbar \omega} \left| \langle F_j(z) | F_i(z) \rangle \right|^2 \left| \langle u_{\vec{k}}(\vec{r}) | \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} | u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \rangle \right|^2. \quad (2-52)$$

Se as funções envelope fossem ortogonais o fator $\langle F_j | F_i \rangle = \delta_{ij}$ garantiria transições só do tipo 1 para 1, 2 para 2, 3 para 3, etc. Mas isto não é completamente verdade, pois uma das F é uma função envelope do buraco, F_i , e a outra sendo do elétron, F_j . No entanto, devemos observar que devido ao sistema em questão possuir simetria de inversão em relação ao centro do poço, as funções envelope apresentam paridade definida, podendo ser classificadas em pares ou ímpares, quanto a substituição de z por $-z$. Assim transições de uma subbanda par para outra ímpar e vice-versa são estritamente proibidas. Transições do tipo 1 para 3, ou 2 para

4, etc. não são completamente proibidas, mas são bem mais fracas que as do tipo 1 para 1, 2 para 2, etc. Em conseqüência deduz-se a bem conhecida regra de seleção

$$|j - i| = 2m \quad (m = 0, 1, 2, \dots) \quad (2-53)$$

entre o i -ésimo estado de valência e o j -ésimo estado de condução.

Da análise do segundo fator na expressão da força do oscilador em (2-52), $\langle u_{i\vec{k}} | \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} | u_{j\vec{k}} \rangle$, deduz-se um segundo tipo de seleção, associado com a direção de polarização da luz, $\hat{\epsilon}$. Utilizando as funções de Bloch obtidas em um modelo de Kane o resultado para os módulos quadrados dos elemento de matriz em $\vec{k} = 0$ são dados por

$$\begin{aligned} \left| \langle u_{EL} | \epsilon_{x,y} \cdot p_{x,y} | u_{HH} \rangle \right|^2 &= \frac{3p^2}{6} \\ \left| \langle u_{EL} | \epsilon_{x,y} \cdot p_{x,y} | u_{LH} \rangle \right|^2 &= \frac{p^2}{6} \\ \left| \langle u_{EL} | \epsilon_z \cdot p_z | u_{HH} \rangle \right|^2 &= 0 \\ \left| \langle u_{EL} | \epsilon_z \cdot p_z | u_{LH} \rangle \right|^2 &= \frac{4p^2}{6} \end{aligned} \quad (2-54)$$

Das expressões acima, duas situações se apresentam com relação a polarização da luz: polarização perpendicular a direção Z e polarização paralela a direção Z. Em ambos os casos, as transições dependem da simetria das funções de Bloch. Vamos analisar, a seguir, estas duas situações:

a) Polarização da luz perpendicular a direção Z - Do ponto de vista experimental, esta situação, corresponde a uma onda eletromagnética propagando-se ao longo da direção de crescimento das camadas dos poços quânticos. A direção Z é definida como sendo a direção de crescimento destas camadas. Convém salientar que esta é a situação mais comumente utilizada em experimentos. Das relações acima, observamos que em princípio, todas as transições são

possíveis dependendo, apenas, das regras de paridade, discutidas acima. Nota-se que as transições interbanda HHn→ELn, em $\vec{k} = 0$, têm maior probabilidade de ocorrerem do que os demais. Ela são três vezes maiores do que as transições dos buracos leves (LH).

b) Polarização da luz paralela a direção Z - Na visão experimental, esta situação corresponde a uma onda eletromagnética que se propaga no plano das camadas dos poços quânticos. Através das relações (2-54), vê-se que para esta polarização não existe transição das subbandas do buraco pesados (HH) para as subbandas do elétron (EL) independente da regra de seleção associada a paridade. Portanto, transições do tipo HHn→ELn, em $\vec{k} = 0$, são proibidas, enquanto que, para os demais estados de valência, buraco leves (LH) e *split off* (SO), essas transições são permitidas.

2.2.3.2 Transições Intersubbanda

Transições intersubbandas são aquelas que ocorrem entre subbandas da mesma banda, como por exemplo, dentro da banda de condução. Portanto, os índices l e n , da expressão (2.51), devem ser iguais ($l = n$), uma vez que eles especificam entre quais bandas esta ocorrendo a transição. Devemos lembrar que estamos considerando transições verticais e assumimos que as funções de Bloch estejam normalizadas, portanto, $\langle u_{n\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle = 1$. Como as funções de Bloch também apresentam paridade, o elemento de matriz do dipolo para as funções de Bloch é nulo

$$\langle u_{n\vec{k}} | \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | u_{n\vec{k}} \rangle = 0, \quad (2-55)$$

pois o operador momento tem paridade ímpar. Com essas considerações a força do oscilador é rescrita para a transição intersubbanda como sendo

$$f = \frac{2}{m_0 \hbar \omega} \left| \langle F_j(z) | \vec{\epsilon} \cdot \vec{p} | F_i(z) \rangle \right|^2 \quad (2-56)$$

Da análise do elemento de matriz do dipolo da força do oscilador, percebe-se que para as polarizações X e Y

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial x} F_i(z) \\ \frac{\partial}{\partial y} F_i(z) \end{array} \right\} = 0, \quad (2-57)$$

pois a função envelope $F_i(z)$ só é função de z . Portanto só existe transição intersubbanda para luz polarizada na direção Z. Além disto, devido à simetria do poço, as funções envelope, $F_i(z)$, têm paridade definida de acordo com o índice i . Ao derivarmos a função envelope, $F_i(z)$, trocamos a sua paridade e o elemento de matriz do dipolo da força do oscilador assumira os seguintes valores

$$\langle F_j(z) | \frac{\partial}{\partial z} | F_i(z) \rangle \begin{cases} = 0, & \text{se } i + j = \text{par} \\ \neq 0, & \text{se } i + j = \text{impar} \end{cases} \quad (2-58)$$

portanto, a força do oscilador, f , só será diferente de zero se as funções envelope $F_i(z)$ e $F_j(z)$ tiverem paridade diferentes. Considerando que apenas a subbanda EL1 dos elétrons está ocupada, só existirá transição da subbanda EL1 para as subbandas (EL2, EL4, EL6, etc.). No entanto, se quebrarmos a simetria do poço com a aplicação de um campo elétrico as transições da subbanda EL1 para as subbandas (EL3, EL5, EL7, etc.) passam a ser permitidas.

2.2.4 Massas Efetivas no Poço e na Barreira

Nesta seção vamos calcular a massa efetiva, de um determinado subnível na banda de condução, tanto no poço (região II) com na barreira (regiões I e III), mostrado na Figura 2-13. E também efetuaremos este mesmo cálculo da massa efetiva para um subnível na banda de valência tanto para a região do poço como para a barreira. Na Figura 2-13 acha-se representado o diagrama esquemático de energia das bandas de condução e de valência para

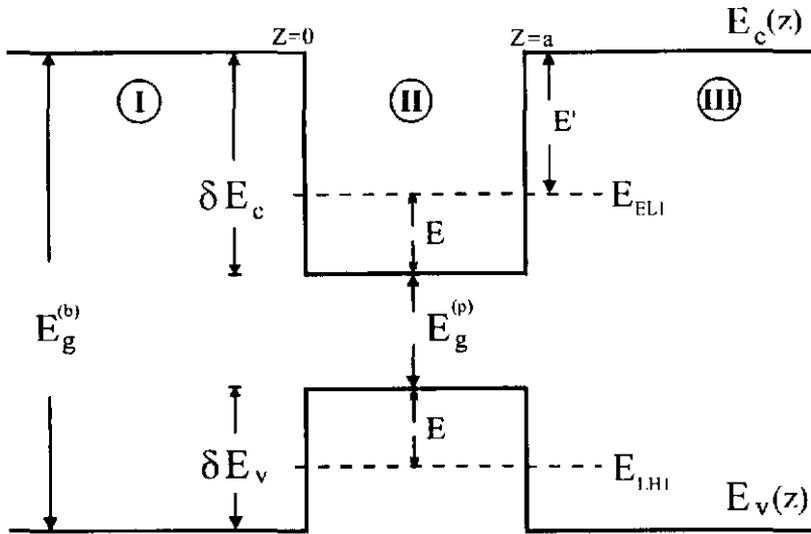


Figura 2-13 Representação esquemática para dois níveis de energia de um poço quântico, um na banda de valência e outro na banda de condução.

um poço quântico de HgCdTe com os respectivos subníveis de energia, E_{ELI} e E_{LHI} . E_g^p e E_g^b são as energias de lacuna, *gap*, do poço e da barreira respectivamente. δE_c e δE_v são as descontinuidades de energia no poço da banda de condução e de valência respectivamente. O *gap* de energia no poço e na barreira é dada pela expressão (2-2)

$$E_g^i(x_i, T) = -304 + \frac{0,63 T^2}{11 + T} (1 - 2x_i) + 1858x_i + 54x_i^2 \quad (\text{meV}) \quad (2-59)$$

onde T é temperatura em Kelvin, x_i ($i = p, b$) é a concentração de cádmio no material $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ do poço ou da barreira. A descontinuidade no poço de valência [57] e no de condução são dada por:

$$\begin{aligned} \delta E_v &= (x_b - x_p) VBO, \\ \delta E_c &= E_g^b - E_g^p - \delta E_v \end{aligned} \quad (2-60)$$

onde VBO é o *valence band offset* para poços quânticos de HgTe - CdTe, o qual é da ordem de 400 meV [58].

As expressões para a massa efetiva no poço e na barreira, levando em consideração a não parabolicidade das bandas de energia, são deduzidas da relação de dispersão de Kane Equação (2-25). Lembrando que nesta relação de dispersão o zero de energia é tomado no topo da banda de valência, vamos escrever agora esta relação de dispersão para o um subnível qualquer da banda de condução tomado desta vez o zero de energia na base da banda de condução. Deste modo, a relação de dispersão de Kane para a região II é

$$E(E + E_g^p)(E + E_g^p + \Delta) = k^2 P^2 \left(E + E_g^p + \frac{2\Delta}{3} \right) \quad (2-61)$$

que pode ser rescrita como

$$E = \frac{k^2 P^2}{3} \left[\frac{2}{E + E_g^p} + \frac{1}{E + E_g^p + \Delta} \right]. \quad (2-62)$$

Usando o fato que $E = \hbar^2 k^2 / 2m_{EL}^p$, e em comparação com (2-62) temos que a expressão da massa efetiva para a banda de condução na região II é

$$\frac{m_o}{m_{EL}^p} = \frac{16\pi^2 m_o P^2}{3\hbar^2 E_g^p} \left[\frac{E_g^p}{E + E_g^p} + \frac{E_g^p}{2(E + E_g^p + \Delta)} \right]. \quad (2-63)$$

Para a barreira, temos que $0 < E' < E_g^b$, assim podemos escrever a relação de Kane (2-25) para a região I ou III como

$$E_g^b - E' = \frac{\beta^2 P^2}{3} \left[\frac{2}{E'} + \frac{1}{E' + \Delta} \right] \quad (2-64)$$

onde nós tomamos $k = i\beta$. Comparando a expressão acima (2-64) com $E = \hbar^2 \beta^2 / 2m_{EL}^b$, e escrevendo $E' = E + \delta E_v + E_g^p$, encontramos que a expressão da massa efetiva para a banda de condução na região I ou III é dada por

$$\frac{m_o}{m_{EL}^b} = \frac{16\pi^2 m_o P^2}{3h^2 E_g^p} \left[\frac{E_g^p}{E + E_g^p + \delta E_v} + \frac{E_g^p}{2(E + E_g^p + \delta E_v + \Delta)} \right] \quad (2-65)$$

A seguir apresentamos as expressões da massa efetiva, no poço e na barreira, para um subnível, E_{LH} , localizado na banda de valência como indicado pela Figura 2-13. O procedimento para se deduzir estas expressões é análogo ao método descrito acima para um subnível da banda de condução. Portanto temos

$$\begin{aligned} \frac{m_o}{m_{LH}^p} &= \frac{16\pi^2 m_o P^2}{3h^2 E_g^p} \left[\frac{E_g^p}{E + E_g^p} - \frac{E E_g^p}{2(E + E_g^p)(\Delta - E)} \right], \\ \frac{m_o}{m_{LH}^b} &= \frac{16\pi^2 m_o P^2}{3h^2 E_g^p} \left[\frac{E_g^p}{E + E_g^p + \delta E_c} + \frac{E_g^p(\delta E_v - E)}{2(E + E_g^p + \delta E_c)(\Delta + \delta E_v - E)} \right]. \end{aligned} \quad (2-66)$$

As expressões (2-63), (2-65) e (2-66) deduzidas acima nos dão a massa efetiva dos elétrons e buracos na direção Z para as regiões do poço e da barreira. Elas serão utilizadas para o cálculo da força do oscilador explicado no capítulo 3.

2.3 Pontos Quânticos

2.3.1 Estrutura de Banda

Nesta seção descrevemos o formalismo para a determinação da estrutura de bandas e autoestados em estruturas do tipo ponto quântico através de uma solução aproximada para as funções envelope, análogo ao feito para os poços quânticos. O método é baseado na reformulação do hamiltoniano $\vec{k} \cdot \vec{p}$ do *bulk* seção (2.1.2.1) na base dos autoestados do momento angular total [27,28].

Os pontos quânticos são estruturas que apresentam confinamento quântico tridimensional. Em nossos cálculos consideramos que os pontos quânticos possuem a forma de uma esfera de raio a_{qd} muito maior que o parâmetro de rede do material semiconductor que forma a estrutura e sendo da ordem do raio de Bohr dos portadores fotoexcitados. Vamos supor numa primeira aproximação que o potencial de confinamento seja dado pelo potencial de um poço esférico infinito. Adicionando este potencial $U(\vec{r})$ ao hamiltoniano podemos encontrar os autoestados e os autovalores deste sistema. Assim, devido a simetria do problema a solução da equação de Schrödinger é assumida tendo a forma [28]

$$\psi(\vec{r}) = F_L(\vec{R}) u_j(\vec{r}) \quad (2-67)$$

onde $F_L(\vec{R})$ é uma função envelope com simetria esférica que substitui a onda plana do caso do poço quântico [veja Equações (2-32) e (2-34)] e $u_j(\vec{r})$ são as funções de Bloch. O vetor \vec{r} representa uma posição qualquer em uma célula unitária e o vetor \vec{R} varre várias células unitárias. Note que as funções de Bloch se comportam como uma onda portadora enquanto as funções $F_L(\vec{R})$ como uma modulação na amplitude da onda. No caso em que a modulação varia lentamente comparada com a portadora, tudo se comporta como se tivéssemos dois subespaços, um associado a \vec{R} (espaço da função envelope) e outro associado a \vec{r} (espaço de Bloch) [27,28]. Como

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(kr) Y_l^{m*}(\theta_k, \varphi_k) Y_l^m(\theta_r, \varphi_r) \quad (2-68)$$

[59] podemos usar como base as seguintes funções ortonormalizadas (função envelope em coordenadas esféricas) [27,28]

$$F(\rho, \theta, \phi) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} i^{L_r} h_{L_r}(k\rho) Y_{L_r, m}(\theta, \phi) \quad (2-69)$$

onde $h_{L_R} = j_{L_R} + in_{L_R}$ são as funções esféricas de Hankel e $Y_{L_R, m}$ os harmônicos esféricos. L_R é o número quântico associado ao momento angular referente ao potencial esférico. Como as funções de Bloch são autoestados do momento angular \vec{J} , então definiremos um *momento angular total* como $\vec{F} = \vec{L}_R + \vec{J} = \vec{L}_R + \vec{L}_r + \vec{S}$. Como veremos a seguir o momento angular total \vec{F} é uma constante do movimento.

Os dois subespaços \vec{R} e \vec{r} estão acoplados através da energia cinética dos portadores, $\frac{\vec{p}^2}{2m_0}$, onde m_0 é a massa do elétron livre e \vec{p} o momento total, igual a soma do momento da *partícula* associado ao subespaço \vec{R} com o momento da *partícula* associado ao subespaço \vec{r} . Assim, $\vec{p} = \vec{p}_R + \vec{p}_r$. Deste modo podemos rescrever o hamiltoniano do sistema em função deste dois subespaços da seguinte forma [28]

$$H = \frac{p_r^2}{2m_0} + \frac{p_R^2}{2m_0} + \frac{\vec{p}_R \cdot \vec{p}_r}{m_0} + U(\vec{r}) + U_{\text{esf}} + \frac{\hbar}{4m_0^2 c^2} (\vec{\nabla} U \times \vec{p}_r) \cdot \vec{\sigma}. \quad (2-70)$$

onde U_{esf} é o potencial esférico. Se representarmos este hamiltoniano na base de Bloch, Equação (2-4), o elemento de matriz $\vec{p}_R \cdot \vec{p}_r$ se tornará o termo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ da teoria convencional da estrutura de banda [28], ver Equação (2-5). O termo $p_r^2/2m_0$ representará a energia incorporada ao extremo da banda dando [28] origem ao primeiro termo do hamiltoniano da Equação (2-5). O termo $p_R^2/2m_0$ representará a energia cinética dos portadores [28] o qual originará o terceiro termo do hamiltoniano da Equação (2-5).

Para o problema ficar completamente definido a função de onda $\psi(\vec{r})$ deve satisfazer as condições de contorno do ponto quântico. Para o caso de confinamento quântico ideal, considerando o potencial infinito, deve satisfazer a relação

$$\psi(r \geq a_{\text{qd}}) = 0 \quad (2-71)$$

isto é, a função de onda deve se anular para valores de r igual ou maior ao raio do ponto quântico. No capítulo 4 apresentamos estudos feitos em microcristalitos semicondutores embutidos num material de fase amorfa (matriz vítrea). Existem dois fortes argumentos a favor desta condição de contorno. Um seria a magnitude do *gap* de energia do vidro (da ordem de 3 eV), que aproxima-se do potencial de uma barreira infinita. Outro é que, fora dos microcristalitos o material é amorfo. Isto faz a função de onda perder rapidamente a coerência e se localize. Deste modo a condição (2-71) descreve bem a situação física para estes materiais estudados.

Para encontrar os autovalores e as autofunções do hamiltoniano (2-6) devemos em primeiro lugar achar a base em que a hamiltoniano acima seja diagonal. O hamiltoniano da expressão (2-70) não comuta com o momento angular $\vec{J} = \vec{L}_r + \vec{S}$ e nem com o \vec{L}_R , mas comuta com o momento angular total dado pela soma dos dois momento, $\vec{F} = \vec{L}_R + \vec{J}$ [27,28]. O módulo do momento angular total \vec{F} pode variar de $L_R + J$ à $|L_R - J|$. Na Tabela 2-3 estão indicados os possíveis valores para o momento angular total \vec{F} , para $L_R \leq 3$.

Tabela 2-3 Possíveis valores para o momento angular total \vec{F} , para $L_R \leq 3$. Regiões sombreadas representam estados pares e as não sombreadas estados ímpares.

	$L_R = 0$	$L_R = 1$	$L_R = 2$	$L_R = 3$
$J = 1/2$ Banda de Condução ($L_r = 0$)	1/2	1/2	3/2	5/2
$J = 1/2$ Banda de <i>Split Off</i> ($L_r = 1$)	1/2	1/2	3/2	5/2
$J = 3/2$ Banda de Valência ($L_r = 1$)	3/2	1/2	1/2	3/2
		3/2	3/2	5/2
		5/2	5/2	7/2
			7/2	9/2

A paridade dos autoestados é dada pela soma dos módulos dos momentos angulares, $L_R + L_I$. Os estados correspondentes aos valores de F nas regiões sombreadas são pares e os outros ímpares.

Assim, o subespaço $F = 1/2$, de acordo com a paridade, é dado por combinações lineares das componentes $|J, L_R\rangle$, as quais são:

$$F = \frac{1}{2} \begin{cases} \text{par} & \rightarrow \left| \frac{1}{2}, 0 \right\rangle_c + \left| \frac{3}{2}, 1 \right\rangle_v + \left| \frac{1}{2}, 1 \right\rangle_{so} \\ \text{ímpar} & \rightarrow \left| \frac{1}{2}, 1 \right\rangle_c + \left| \frac{3}{2}, 2 \right\rangle_v + \left| \frac{1}{2}, 0 \right\rangle_{so} \end{cases} \quad (2-72)$$

Já o subespaço $F = 3/2$, em relação a paridade, é dado por combinações lineares das componentes:

$$F = \frac{3}{2} \begin{cases} \text{par} & \rightarrow \left| \frac{1}{2}, 2 \right\rangle_c + \left| \frac{3}{2}, 1 \right\rangle_v + \left| \frac{3}{2}, 3 \right\rangle_v + \left| \frac{1}{2}, 1 \right\rangle_{so} \\ \text{ímpar} & \rightarrow \left| \frac{1}{2}, 1 \right\rangle_c + \left| \frac{3}{2}, 0 \right\rangle_v + \left| \frac{3}{2}, 2 \right\rangle_v + \left| \frac{1}{2}, 2 \right\rangle_{so} \end{cases} \quad (2-73)$$

Levando em conta a paridade de cada um dos subespaços ($F = 1/2$, $F = 3/2$), o hamiltoniano (2-70) projetado nestes dois subespaço através da transformação unitária [ver equação 15 da referência [28]] pode ser decomposta em blocos como:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{H}_{F=1/2}^{\ell=0} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{H}_{F=1/2}^{\ell=1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{H}_{F=3/2}^{\ell=0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{H}_{F=3/2}^{\ell=1} \end{bmatrix} \quad (2-74)$$

uma vez que estados com diferente momento angular total \vec{I} não são acoplados. Os dois primeiros subblocos $\mathbf{H}_{F=1/2}^{\ell=0}$ e $\mathbf{H}_{F=1/2}^{\ell=1}$ pertencem ao subespaço $F = 1/2$ e os dois últimos $\mathbf{H}_{F=3/2}^{\ell=0}$ e $\mathbf{H}_{F=3/2}^{\ell=1}$ ao subespaço $F = 3/2$, sendo a paridade do mesmo indicada pelo índice ℓ . $\ell = 0$ indica que a paridade dos vetores da base que forma o subespaço é par e $\ell = 1$ indica que a paridade destes vetores de base é ímpar. Cada um dos dois primeiros subblocos pertencentes ao subespaço $F = 1/2$ é formada por uma matriz de dimensão 3×3 . Já os dois últimos subblocos pertencentes ao subespaço $F = 3/2$ são constituídos por uma matriz de dimensão 4×4 . Para descrevermos a estrutura de banda nos pontos quânticos temos primeiramente que diagonalizar as matrizes dos subblocos de (2-74). A forma destas matrizes bem como o método para a sua diagonalização estão descritas no Apêndice B.

Quando diagonalizamos estas matrizes, obtemos para o subespaço $F = 1/2$ autovalores correspondentes ao elétrons de condução (EL), buracos leves (LH) e *split off* (SO). Os quais são dados por

$$E_{\text{EL}} = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \left[1 + \frac{E_p}{3} \left(\frac{2}{E_{\text{EL}}} + \frac{1}{E_{\text{EL}} + \Delta} \right) \right], \quad (2-75)$$

$$E_{\text{LH}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \left[\frac{2E_p}{3(E_{\text{LH}} - E_g)} - (\gamma_1 + 2\gamma_2) \right], \quad (2-76)$$

$$E_{\text{SO}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \left[\frac{E_p}{3(E_{\text{SO}} - E_g)} - \gamma_1 \right] - \Delta. \quad (2-77)$$

onde $E_p = 2P^2 m_0$ [26] e os termos em k^2 no denominador foram desprezados. No cálculo da expressão da energia e nos demais consideramos o zero de energia no topo da banda de valência.

Com a diagonalização das matrizes do subespaço $F = 3/2$ obtemos o autovalor correspondente ao buraco pesado, o qual é dado por

$$E_{\text{HH}} = -(\gamma_1 - 2\gamma_2) \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}, \quad (2-78)$$

e também os autovalores correspondentes ao elétron de condução, buraco leve e *split off* cujas expressões são iguais às calculadas para o subespaço $F = 1/2$. Note que o autovalor correspondente ao autoestado do buraco pesado aparece pela primeira vez no subespaço $F = 3/2$, pois no subespaço $F = 1/2$ não estão presentes vetores de base do estado dos buracos pesados.

A determinação da estrutura de banda nos pontos quânticos usando este formalismo é análogo ao dos poços quânticos. Os autovalores do hamiltoniano devem ser calculados dentro do ponto quântico [28]. Requeremos também que a função de onda seja regular na origem e nula na superfície. As condições de contorno combinadas com as relações de dispersão de energia (2-75), (2-76), (2-77) e (2-78) determinam os autovalores para o ponto quântico.

A condição de contorno (2-71) é satisfeita quando a parte radial da função envelope se anular para $\rho = a_{\text{qd}}$. Na Tabela 2-4 estão indicadas as condições de contorno para os autoestados dos subespaços $F = 1/2$ e $F = 3/2$ com paridade par ou ímpar, nos casos dos elétrons de condução, *split off*, buracos leves e buracos pesados.

Tabela 2-4 Condições de contorno para os autoestados dos dois subespaços.

	$F = 1/2$		$F = 3/2$	
	Par	Ímpar	Par	Ímpar
EL	$j_0(k_{\text{EL}} a_{\text{qd}}) = 0$	$j_1(k_{\text{EL}} a_{\text{qd}}) = 0$	$j_2(k_{\text{EL}} a_{\text{qd}}) = 0$	$j_1(k_{\text{EL}} a_{\text{qd}}) = 0$
SO	$j_1(k_{\text{SO}} a_{\text{qd}}) = 0$	$j_0(k_{\text{SO}} a_{\text{qd}}) = 0$	$j_1(k_{\text{SO}} a_{\text{qd}}) = 0$	$j_2(k_{\text{SO}} a_{\text{qd}}) = 0$
LH	$j_1(k_{\text{LH}} a_{\text{qd}}) = 0$	$j_2(k_{\text{LH}} a_{\text{qd}}) = 0$	$9j_1(k_{\text{HH}} a_{\text{qd}})j_3(k_{\text{LH}} a_{\text{qd}}) +$	$j_0(k_{\text{HH}} a_{\text{qd}})j_2(k_{\text{LH}} a_{\text{qd}}) +$
HH			$j_1(k_{\text{LH}} a_{\text{qd}})j_3(k_{\text{HH}} a_{\text{qd}}) = 0$	$j_0(k_{\text{LH}} a_{\text{qd}})j_2(k_{\text{HH}} a_{\text{qd}}) = 0$

Nota-se que para o subespaço $F = 3/2$ os autovetores definidos como $|LH\rangle$ e $|HH\rangle$ (ver apêndice B) não satisfazem as condições de contorno independentemente, e os autoestados do ponto quântico são misturas destes dois estados. Isto é, nos pontos quântico não podemos mais falar em autoestado de buraco pesado ou de buracos leves, pois o potencial de confinamento dos pontos quânticos hibridizam estas bandas. Estes são os estados de buracos com mais baixa energia de confinamento.

A Figura 2-14 mostra o cálculo da dispersão de energia dos elétrons de condução e dos buracos em função do raio do ponto quântico. Os valores dos parâmetros usados nos cálculos são: parâmetros de Luttinger $\gamma_1 = 6,5$ e $\gamma_2 = 2,0$; elemento de matriz de Kane $E_p = 17,4$ eV; energia do *gap* do CdTe $E_g = 1,606$ eV e a energia de separação do *split off* $\Delta = 1$ eV [48]. Os parâmetros de Luttinger calculados através das massas efetivas dos buracos leves e pesados $0,1m_0$ e $0,4m_0$ [37], respectivamente. Em nossa notação os autoestados são identificados com a seguinte notação: ELn_F^{ℓ} , LHn_F^{ℓ} , MHn_F^{ℓ} , SON_F^{ℓ} , onde a paridade, ℓ , par e ímpar será designada pelos símbolos “+” e “-”, respectivamente. O índice F indica qual o subespaço do autoestado e n informa a ordem da seqüência das raízes de Bessel. Os estados dos elétrons com mais baixa energia são os pertencentes ao subespaço $F = 1/2$ com paridade par e ímpar, respectivamente, os quais nós denotamos por $EL1_{1/2}^+$ e $EL1_{1/2}^-$, como mostra a Figura 2-14. O próximo estado em energia é o do subespaço $F = 3/2$ de paridade par denotado por $EL1_{3/2}^-$. Para os buracos, os estados com energia de confinamento mais baixa, mais próximos do topo da banda de valência, são os caracterizados pela mistura dos autovetores $|LH\rangle$ e $|HH\rangle$ do subespaço $F = 3/2$, identificados em ordem crescente de energia como $MH1_{3/2}^-$, $MH1_{3/2}^+$, $MH2_{3/2}^-$ e $MH2_{3/2}^+$. A estes autoestados seguem-se os dos buracos leves com paridade par e ímpar e os do *split off* com paridade ímpar e par, ambos do subespaço $F = 1/2$, como pode ser visto na Figura 2-14.

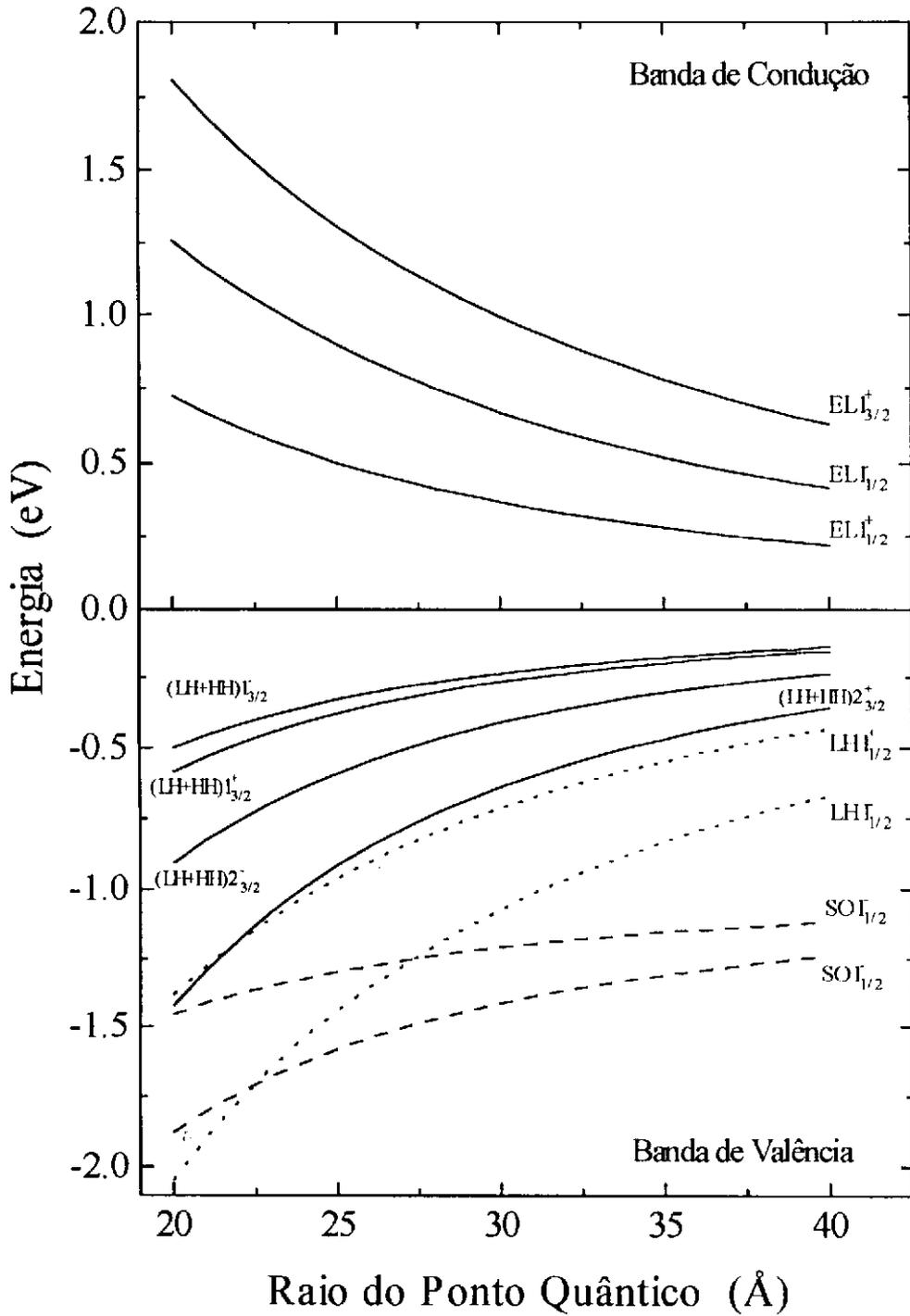


Figura 2-14 Dispersão de energia das bandas de condução e de valência em função do raio do ponto quântico.

2.3.2 Regra de Seleção para Transições Ópticas

Como foi visto na seção (2.2.3) a probabilidade de transição óptica entre o estado inicial da banda de valência e o estado final da banda de condução é proporcional ao elemento de matriz do dipolo da força do oscilador dado pela expressão (2-50)

$$\langle \psi_{\text{fin}} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \vec{\mathbf{p}} | \psi_{\text{ini}} \rangle. \quad (2-79)$$

Este elemento de matriz nos garante que teremos transição entre estados com paridade diferente (ímpar para par ou par para ímpar). Transições entre estados de mesma paridade não são permitidas, devido ao fato do operador momento da expressão (2-79) possuir paridade ímpar. Vale lembrar que os estados envolvidos na transição apresentam paridade definida segundo $\ell = L_{\text{r}} + L_{\text{t}}$. Conhecendo a função de onda completa do estado inicial e final podemos determinar a intensidade, força do oscilador, destas transições.

CAPÍTULO 3

POÇOS QUÂNTICOS DE HgCdTe*

Neste capítulo apresentamos as medidas de absorção intersubbanda fotoinduzidas em poços quânticos múltiplos de telureto de mercúrio cádmio não dopados, bem como a análise dos resultados. Os primeiros estudos de transição intersubbanda foram obtidos por West e Eglash [14] através de medidas de absorção óptica em poços quânticos de GaAs/AlGaAs dopados ($4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ elétrons por poço). Eles mostraram que a força do oscilador para transições entre as duas primeiras subbandas de condução é de 12,2 para um poço de 82 Å e de 11,93 para um poço de 65 Å, e que este resultado concorda com as estimativas teóricas baseadas na aproximação de massa efetiva. Estas medidas foram feitas com a radiação infravermelha incidindo na amostra em ângulo de Brewster. Resultados similares foram apresentados por Levine *et al.* [15] em poços quânticos de GaAs/AlAs dopados. Eles mediram uma forte absorção intersubbanda em 8,2 μm da ordem de 95% da radiação incidente. A força do oscilador medida para esta transição foi de 16,5 considerando um poço de 51 Å com uma dopagem da ordem $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ elétrons por poço. Lobentanzer *et al.* [16] observaram uma

* Parte deste trabalho foi publicado em *Photoinduced intersubband transition in undoped HgCdTe multiple quantum wells*, C. R. de Oliveira, A. M. de Paula, C. L. Cesar, L. C. West, C. Roberts, R. D. Feldman, R. F. Austin, M. N. Islam, and G. E. Marques, *Appl. Phys. Lett.* 66 (22), 29 may 1995.

forte absorção intersubbanda em poços quânticos de GaInAs/AlInAs dopados ($4,2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ elétrons por poço). Eles mediram uma força de oscilador da ordem de 21 em geometria proposta por West e Eglash. Olszakier *et al.* [17] realizaram medidas de absorção intersubbanda fotoinduzidas em poços quânticos de GaAs/AlGaAs não dopados. Os elétrons foram fotoinduzidos por um laser de Ar^+ ($\lambda = 5145 \text{ \AA}$). Eles alegam ter observado um aumento na força do oscilador da ordem 25 vezes quando comparado com poços dopados, o qual foi atribuído a efeitos excitônicos [17]. Entretanto suas medidas depende de vários parâmetros que eles não mediram, apenas estimaram, e podem apresentar grandes erros.

As nossas medidas experimentais mostram uma linha de absorção com um alargamento assimétrico para baixas energias. Alargamento este que não pode ser explicado através de teorias simples de aproximação de massa efetiva. Para solucionar este problema tivemos que recorrer a modelos mais sofisticados, como o descrito na seção (2.2). Deste modo, as energias de transição foram calculadas pelo modelo completo $8 \times 8 \vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane [31,36]. Mostramos também, baseados neste modelo, que para simular os resultados experimentais é necessário considerar massas efetivas no plano diferentes para a primeira e a segunda subbanda de condução. No ajuste do espectro consideramos também um alargamento não homogêneo Γ . Obtivemos também uma concordância entre a força do oscilador calculada e os resultados experimentais, sem a necessidade de considerar efeitos excitônicos. Os nossos resultados são consistentes com outros encontrados na literatura [14-16].

Por último, apresentamos medidas de absorção óptica em poços quânticos de HgCdTe não dopados na faixa de comprimento de onda de $1 \mu\text{m}$ a $6 \mu\text{m}$. Observamos, além dos degraus típicos de confinamento quântico, um aumento acentuado na intensidade de absorção na faixa de $1 \mu\text{m}$ a $2 \mu\text{m}$. A energia onde este aumento se inicia corresponde a uma transição da primeira subbanda de buracos para o contínuo dos elétrons. Em um modelo simples esta transição deveria ser muito fraca. Usando o modelo completo de Kane percebemos que as subbandas dos elétrons tendem a se cruzar ao atingirem o limite de barreira, misturando-se, e

dando origem a uma mudança na curva de dispersão de energia (aumento da massa efetiva) que pode explicar nossos resultados experimentais.

3.1 Amostras

As amostras de poços quânticos múltiplos, estudada nesta tese, foram crescidas no AT&T Bell Laboratories, em Holmdel NJ. Estas amostras de poços quânticos múltiplos, não dopadas, foram crescida sobre um substrato de GaAs por epitaxia por feixe molecular MBE (Molecular Beam Epitaxy). Inicialmente foi crescida uma camada de 0.3 μm de ZnTe, em seguida uma camada de 2 μm de CdTe, seguida pelos poços quânticos múltiplos de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{CdTe}$. Os dados experimentais analisados neste trabalho resultam de duas amostras de poços quânticos múltiplos (MQW) constituídas de 50 períodos de $\text{Hg}_{0,60}\text{Cd}_{0,40}\text{Te}$ com uma espessura de 80 Å (poço) para uma amostra, e de $\text{Hg}_{0,83}\text{Cd}_{0,27}\text{Te}$ com espessura de 100 Å (poço) para a outra amostra, intercalados por camadas de $\text{Hg}_{0,15}\text{Cd}_{0,85}\text{Te}$ com espessura de 100 Å (barreira). A largura da barreira deve ser tal que permita o confinamento das funções de onda dentro do poço, conforme explicado no capítulo 2.

3.2 Medidas de Absorção Intersubbanda e Discussões

A transição intersubbanda, segundo a seção (2.2.3.2), só pode ser observada em geometrias especiais devido a regra de seleção que só permite a transição se a luz estiver com a polarização na direção Z, ou seja, a direção de crescimento das camadas semicondutoras, veja Figura 3-1. Além disso a absorção da luz entre as duas primeiras subbandas de condução está na região de 10 μm . Isto é, na região do infravermelho.

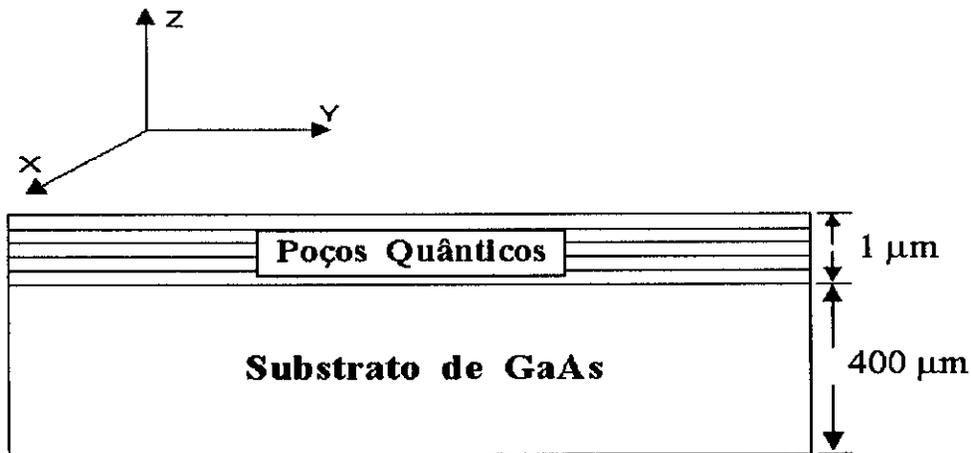


Figura 3-1 Geometria das amostras em relação ao eixo de coordenadas.

Assim para podermos observar a transição intersubbanda devemos ter uma luz infravermelha (IR) com polarização na direção Z se propagando no plano XY ao longo dos poços quânticos. E a menos que se tivesse um guia de ondas especial, é praticamente impossível injetar luz de comprimento de onda da ordem de $10\ \mu\text{m}$ em uma região de espessura da ordem de $1\ \mu\text{m}$. A Figura 3-2 ilustra a forma de resolver este problema. A luz IR, que entra pela superfície lateral que foi polida à 45° , percorre um caminho em zig-zag dentro da amostra devido sofrer reflexão total, e emerge na outra face também polida à 45° . A focalização da luz IR na face polida forma um cone de 120° o qual muda para um cone de 30° dentro do substrato de GaAs. Uma vantagem desse cone de luz é de eliminar as franjas de interferência de Fabry-Perot. O comprimento das amostras ($2\ \text{mm}$) é tal que luz a IR sofre duas reflexões internas, passando quatro vezes através dos poços quânticos múltiplos como pode ser visto na Figura 3-2. Desta forma é possível obter uma boa fração de luz com polarização na direção Z nos poços quânticos. Esta geometria comparada com a de ângulo de Brewster [14] favorece a absorção intersubbanda, embora ainda exista uma certa quantidade de luz com polarização na direção Y .

O espectro de absorção fotoinduzido foi obtido através de um espectrômetro de transformada de Fourier. A luz IR é focalizada na face inclinada da amostra com um condensador de feixe (*6X Spectra Tech Beam Condenser*) e polarizada com o IGP225 CPS. A amostra foi montada em um criostato pequeno (*micro-miniature refrigerator* da MMR

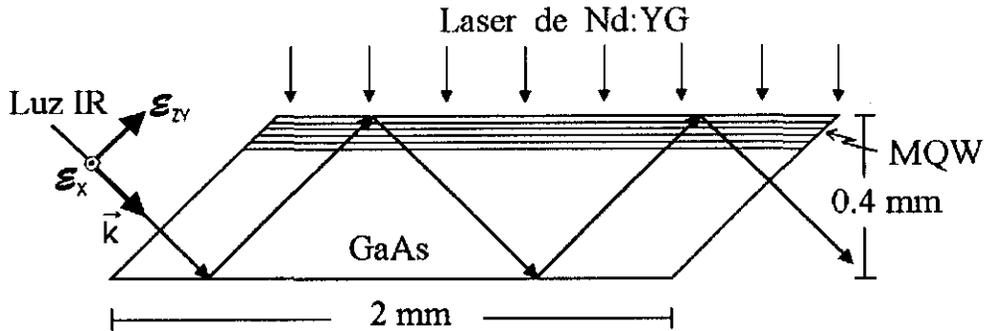


Figura 3-2 Detalhes do caminho da luz IR dentro da amostra e da luz de bombeio.

Technologies Inc. [60]). Este era o único criostato que podia ser colocado dentro do condensador de feixe. Como estas amostras não são dopadas, isto é, não há elétrons livres na primeira subbanda da banda de condução, é necessário fotogerar os elétrons para haver a transição intersubbanda. Para fotogerar os portadores foi utilizado um laser de Nd:YAG de 5W CW ($\lambda = 1,064 \mu m$). A luz do laser foi levada para dentro do criostato através de uma fibra ótica e incidia sobre a superfície da amostra de MQW produzindo um feixe de 3 mm de diâmetro com 2 W de potência. Estimamos a densidade de elétrons fotogerados pelo laser $n_o = (1-R)P\tau/(h\nu A)$ (reflexão na superfície da amostra $R \cong 25\%$, potência $P = 2$ W, vida média dos portadores $\tau = 3$ ns, energia do fóton de excitação $h\nu = 1,2$ eV e área $A = \pi \times 0,15^2 \text{ mm}^2$) da ordem de $n_o = 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Outro ponto positivo desta montagem é de se poder medir a absorção com o laser ligado e desligado e a de medir a absorção para as duas polarizações, X e ZY, sem ter que mexer na posição da amostra. Evitando assim ruídos desnecessários na medida da absorção.

O espectro de absorção é obtido pela diferença do espectro tirado com o laser desligado (referência) do espectro tirado com o laser ligado. A Figura 3-3 mostra os espectros de absorção fotoinduzida obtidos para a amostra de 100 Å a temperatura ambiente na região de 100 a 450 meV para ambas as polarizações X e ZY. No eixo vertical do espectro está representado a intensidade de absorção, $\alpha(E) = \log(\text{laser desligado}/\text{espectro-laser ligado})$. A variação na transmissão devido ao bombeio do laser é dado por

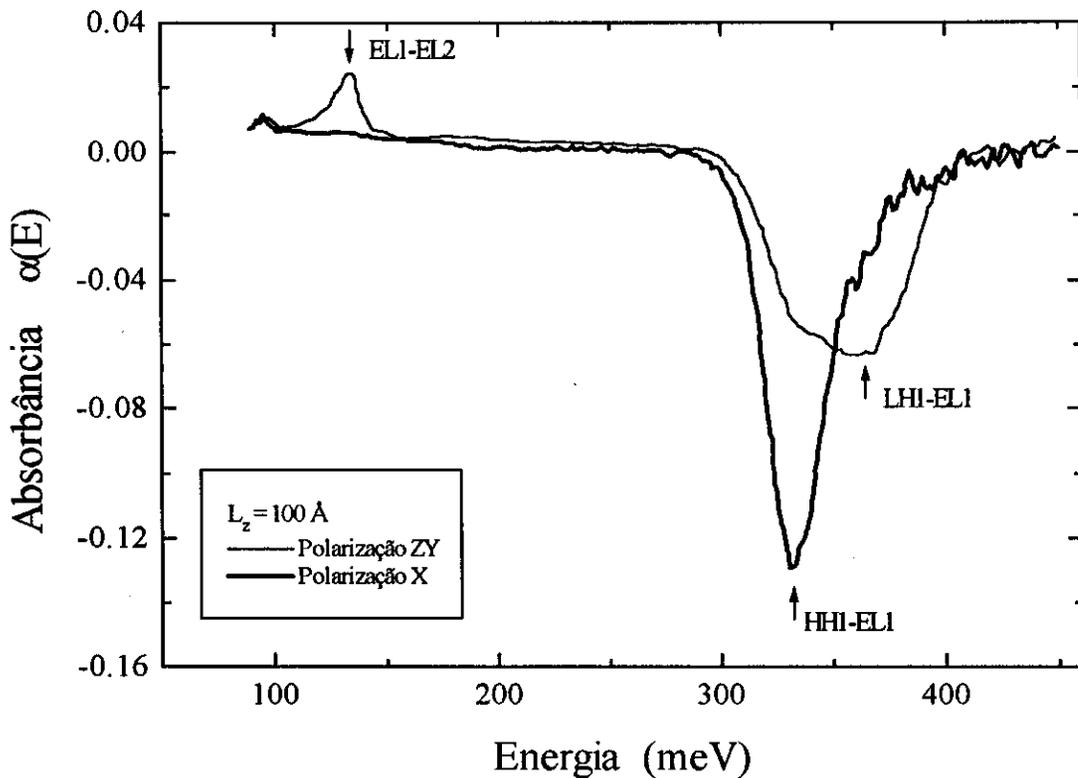


Figura 3-3 Espectro de absorção fotoinduzido medido à temperatura ambiente para a luz com a polarização na direção ZY (linha fina) e na direção X (linha grossa).

$$I_{\text{lig}} = I_{\text{nlig}} e^{-\Delta\alpha l} \quad (3-1)$$

portanto,

$$\alpha(E) = \log(e) \Delta\alpha l, \quad (3-2)$$

onde $\Delta\alpha$ é a carga fotoinduzida na absorção e l é o comprimento do caminho óptico. Como vemos, a luz IR que incide nos poços quânticos de largura L_z sob um ângulo de 45° ($\theta = 45^\circ$) passa quatro vezes ($B = 4$) através dos poços ($W = 50$), deste modo o comprimento do caminho óptico é dado por

$$I = \frac{L_z W B}{\cos\theta} \quad (3-3)$$

O valor de $\alpha(E)$ será positivo se houver um incremento na absorção devido a luz de bombeio do laser, negativa se houver uma diminuição da absorção e zero se não houver nem uma mudança na absorção. No caso da transição intersubbanda $\alpha(E)$ é positivo para a polarização ZY como pode ser visto na Figura 3-3. Na região de 100 a 200 meV podemos ver claramente a transição intersubbanda a qual desaparece na polarização X. O fato da transição intersubbanda não aparecer no espectro para a luz com polarização na direção X, é a assinatura da regra de seleção desta transição. O leve acréscimo para baixas energias em ambas as polarizações é devido a absorção de fonons no substrato de GaAs. Ainda na Figura 3-3 podemos observar na região de 300 a 450 meV um decréscimo de absorção na absorção interbanda. Nota-se que os dois espectro de absorção para as duas polarização estão deslocados em energia, o de polarização ZY está situado na região de mais alta energia que o espectro de polarização X. Este fato vem das regras de seleção, seção (2.2.3), para as transições dos buracos pesados (HH) e buracos leves (LH). Em princípio, a transição dos buracos pesados (HH) é proibida para a luz com polarização na direção Z, enquanto que a transição dos buracos leves (LH) é enriquecida por um fator de 4 vezes. A transição HH é permitida na polarização X. Estas regras de seleção são validas em $k = 0$. Para regiões com valores não nulo para k estas regras de seleção mudam com a mistura dos estados HH e LH.

A Figura 3-4 mostra o espectro de absorção fotoinduzido para a polarização ZY medido para amostra de 80 Å. O espectro foi medido para duas temperaturas, 145 K e 300 K. Nota-se que quando houve um aumento da temperatura ocorreu uma diminuição do valor da energia de transição intersubbanda. Ao contrário, para a transição interbanda houve um aumento da energia. Este comportamento do HgCdTe com a temperatura pode ser explicado pela Figura 2-10. Na Figura 2-10 observa-se que a medida que aumenta a temperatura o *gap* de energia da liga também aumenta, para $x < 0,5$. Isto é, a variação da energia do *gap* da liga é praticamente linear com a temperatura. As massas efetivas das bandas também mudam com a

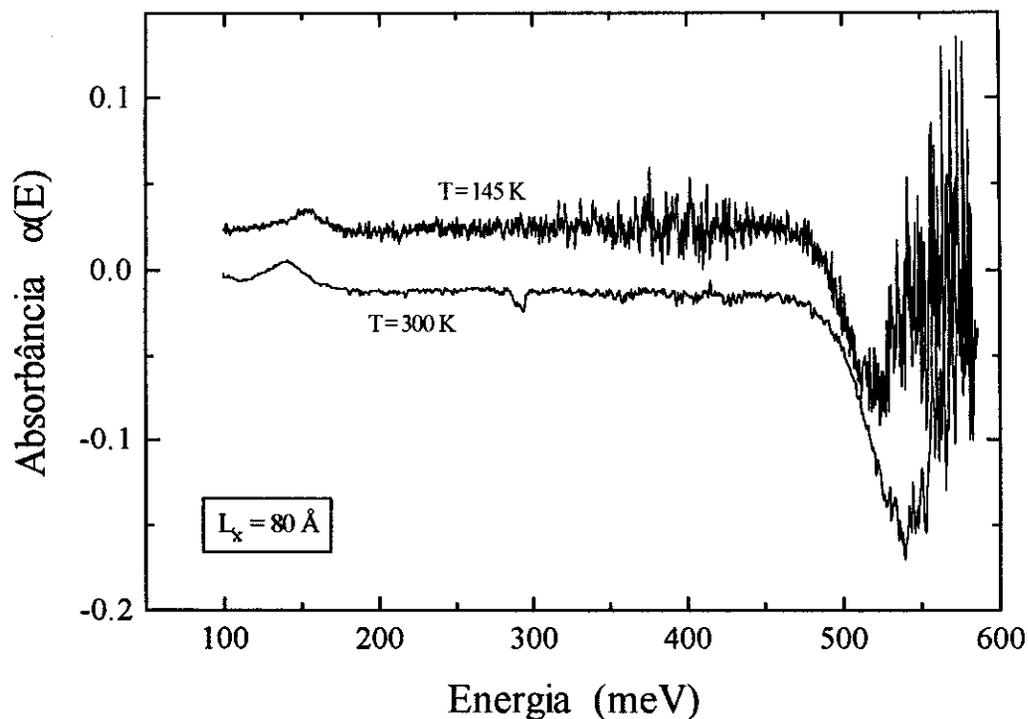


Figura 3-4 Espectros de absorção fotoinduzido medido para duas temperaturas diferentes (145 K e 300 K) para a amostra de 80 Å. O espectro de 145 K está deslocado verticalmente para melhor visualização.

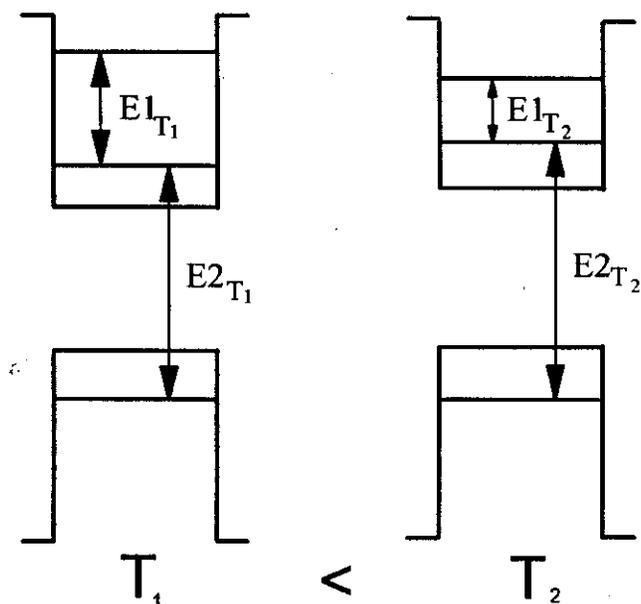


Figura 3-5 Representação esquemática para ilustrar a variação da posição dos níveis de energia em função da temperatura para um poço quântico de HgCdTe. A temperatura T_1 é menor que T_2 .

temperatura, pois elas dependem linearmente com o *gap* de energia. Assim, as massas efetivas variam linearmente com a temperatura. Já a energia de confinamento vai com o inverso da temperatura. Portanto, através do comportamento dessas grandezas (*gap* de energia, massa efetiva, energia de confinamento) com a temperatura podemos dizer que: quando há um aumento da temperatura estas grandezas atuam no sentido de aproximar as subbandas da banda de condução e deixando estas subbandas mais distantes das subbandas da banda de valência. A Figura 3-5 ilustra bem este comportamento do HgCdTe com a temperatura.

3.2.1 Ajuste da Transição Intersubbanda

Mostramos na Figura 3-6 o espectro de absorção fotoinduzido na região de energia da transição intersubbanda com a polarização na direção ZY para as duas amostras de MQWs estudadas. Para a mostra de 80 Å o espectro foi medido em duas temperaturas, 145 K e 300 K, e para amostra de 100 Å somente a 300 K. Nessa Figura nós utilizamos o espectro na polarização X para subtrair a contribuição dos fonons do espectro na polarização ZY. Na Figura 3-6 todos os espectros estão na mesma escala, mas deslocados verticalmente para uma melhor visualização dos mesmos. Nota-se claramente, em cada espectro, um alargamento assimétrico para a região das baixas energias. Este alargamento assimétrico (“cauda” para baixas energias) não pode ser explicada por um modelo simples de aproximação de massa efetiva. Pois neste modelo tanto a massa da primeira subbanda como a da segunda subbanda seriam iguais, desse modo, resultaria que a energia da transição intersubbanda teria apenas um único valor não importando qual o valor \vec{k} . Nós mostraremos que esta “cauda” para baixas energias pode ser explicada pela diferença de massa efetiva no plano entre a primeira e a segunda subbanda de condução.

Com objetivo de determinar o valor das massas efetivas das duas primeiras subbandas da banda do elétrons, nós calculamos a estrutura de banda do poço quântico baseado no modelo completo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane com oito bandas [31,36]. Para a amostra de 100 Å tomamos

$x_p = 0,26$, $x_b = 0,80$ e $VBO = 350$ meV. Para a amostra de 80 \AA tomamos $x_p = 0,386$, $x_b = 0,86$ e $VBO = 360$ meV. O parâmetro de Kane $P = 7,3 \times 10^{-8}$ cm eV [58] e a energia de separação do *split off* $\Delta = 1$ eV [58]. As energia de transição calculadas por este modelo estão dentro de 5 meV em relação aos dados experimentais.

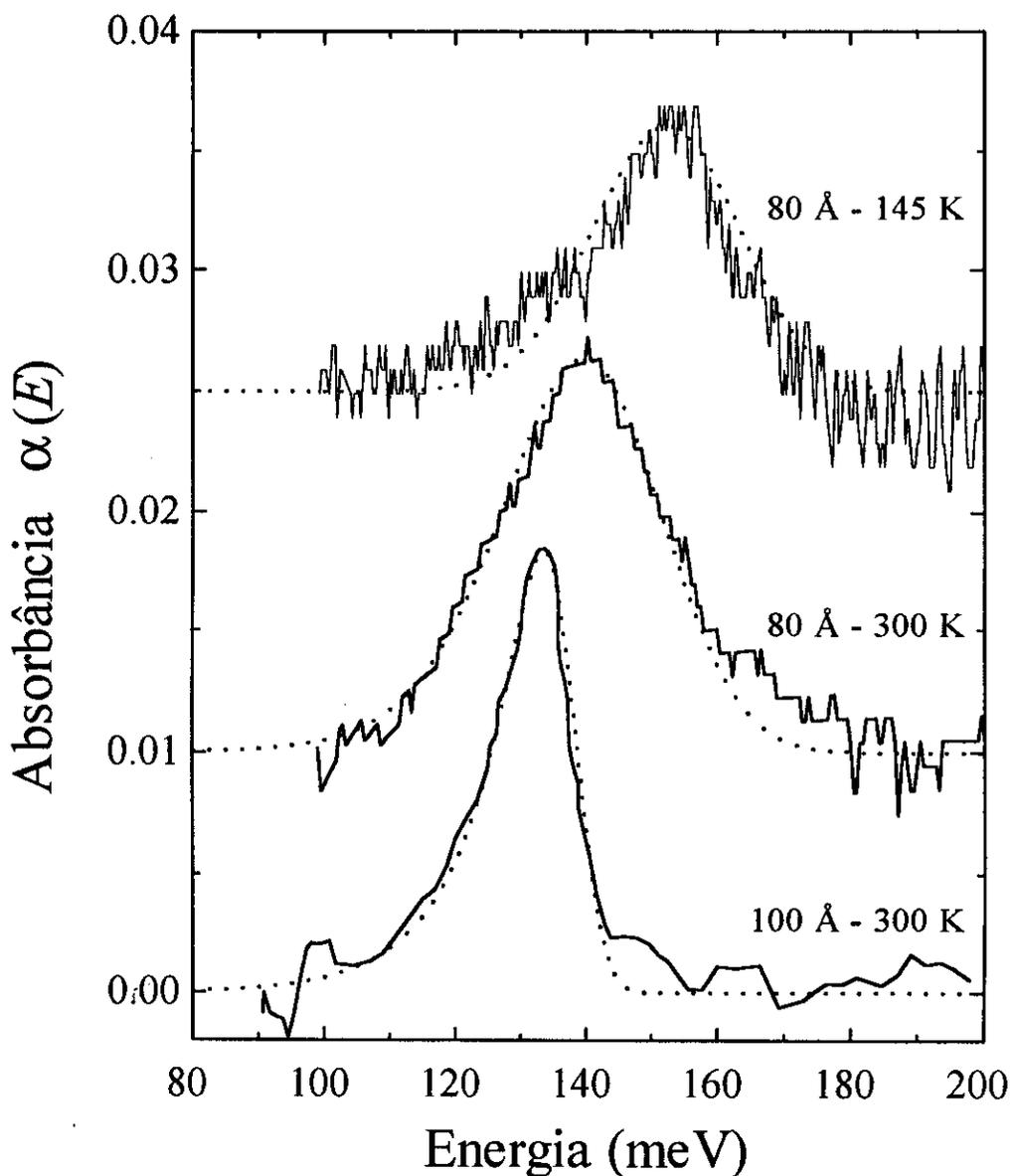


Figura 3-6 Espectros de absorção intersubbanda fotoinduzidos medidos (linhas sólidas) para a amostra de 100 \AA à 300 K e 300 K e 145 K para a amostra de 80 \AA . Linhas pontilhadas representam o ajuste teórico. Todos os espectros estão na mesma escala, mas deslocados na vertical para melhor visualização.

A Figura 3-7 mostra a estrutura da banda de condução, linhas sólidas, para as duas amostras em estudo. Observa-se que para valores de k_p pequenos as subbandas são praticamente parabólicas embora apresentem massas efetivas diferentes. Nota-se claramente o desvio do comportamento parabólico das subbandas para valores k_p maiores do que 5. Para obtermos o valor da massa efetiva no plano da primeira e da segunda subbanda, nós fizemos o ajuste de uma parábola, linhas pontilhadas, para cada uma das subbandas em consideração. O ajuste foi feito apenas para a região com valores pequenos de k_p . Lembrando que a parábola do ajuste é dada por $E = \hbar^2 k^2 / 2m_i$, onde m_i representa a massa efetiva no plano da subbanda em questão. Os valores da massa efetiva da primeira e da segunda subbanda de condução obtidos através deste ajuste estão listados na Tabela 3-1. Observa-se que a massa efetiva da segunda subbanda é mais pesada do que a da primeira subbanda. E, como consequência, a magnitude da energia da transição intersubbanda para um determinado valor de k_p é sempre menor do que seu valor em $k_p = 0$, e decresce a medida que aumenta o valor de k_p . Deste modo a “cauda” para região das baixas energias pode ser explicada pela diferença no valor da massa efetiva no plano entre a primeira e a segunda subbanda da banda dos elétrons.

Tabela 3-1 Valores calculados de massa efetiva no plano e da energia de transição intersubbanda. E parâmetros obtidos do ajuste do espectro da absorção intersubbanda.

	m_{EL1}	m_{EL2}	E_o (meV) calculado	E_o (meV) ajuste	n_o (10^{10} cm $^{-2}$) ajuste	Γ (meV) ajuste
80 Å - 145K	0,056	0,081	148	156	0,9	15
80 Å - 300K	0,056	0,081	140	146	1,5	15
100 Å - 300K	0,039	0,061	132	138	0,6	5

Os espectros de absorção na transição intersubbanda foram ajustados pela expressão (3-2), onde $\Delta\alpha$ é dado pela expressão (A-28), assim o ajuste é dado por [8]

$$\alpha(E) = \log(e) \frac{e_c^2 \hbar m_o}{4\epsilon_o n m_o c} \frac{\sin^2 \theta}{\cos \theta} W B f_{12} \frac{\mu}{m_{EL1} k_B T} e^{-\frac{\mu(E_o - E)}{m_{EL1} k_B T}} \quad (3-4)$$

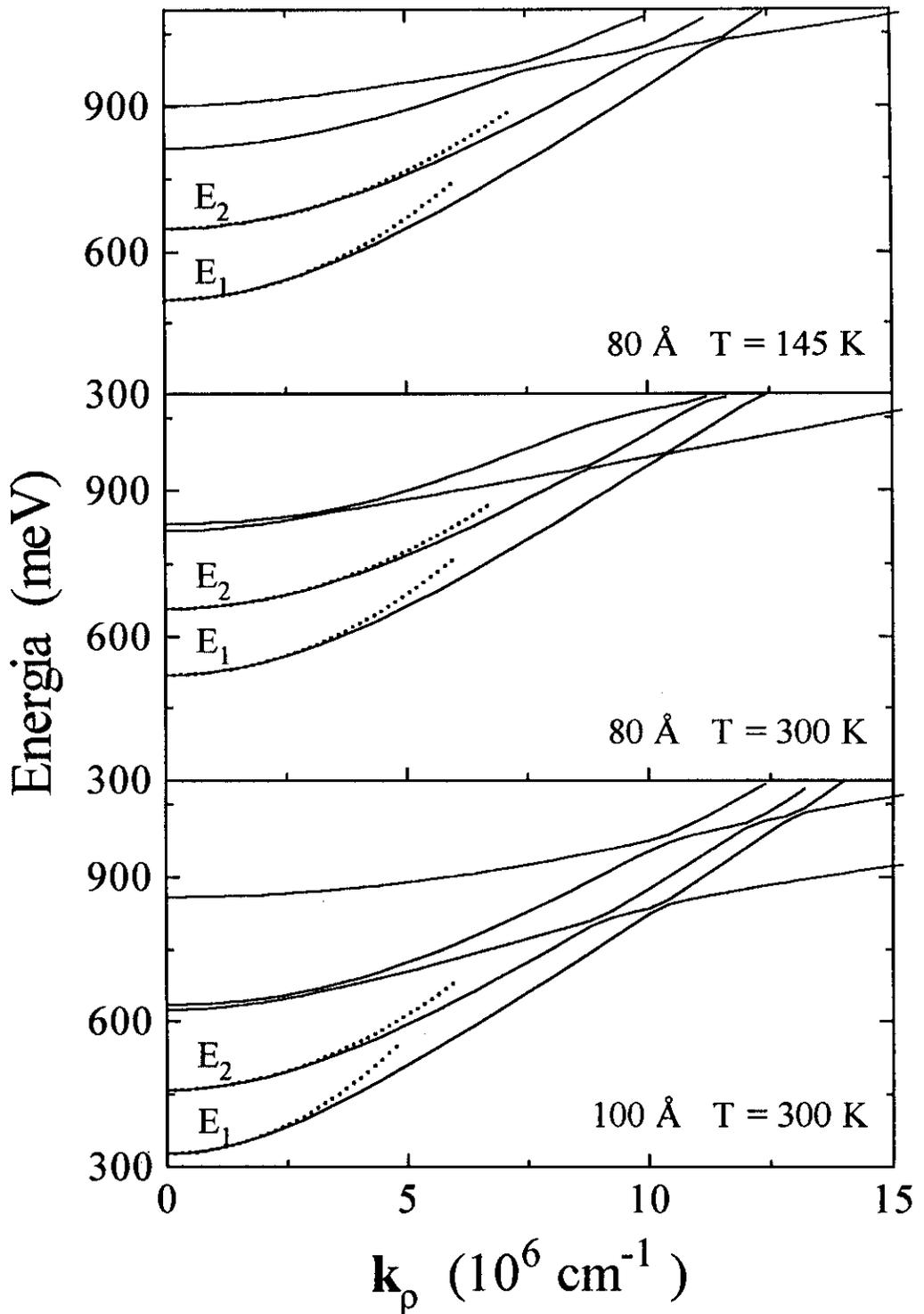


Figura 3-7 Estrutura da banda de condução calculada pelo 8×8 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane (linhas sólidas). Linhas pontilhadas representam as parábolas de ajuste para se obter a massa efetiva no plano para a primeira e a segunda subbanda.

onde e_e é a magnitude da carga do elétron, n_o é densidade de portadores foto gerados, $n = 3$ é o índice de refração do HgCdTe (média entre o poço e a barreira), f_{12} é a força do oscilados da intersubbanda, os demais parâmetros já foram definidos nas seções precedentes. Como está discutido no Apêndice A o fator exponencial vem da distribuição de Boltzmann (A-16), com $\mu^{-1} = m_{EL1}^{-1} - m_{EL2}^{-1}$, onde m_{EL1} e m_{EL2} são as massas efetivas no plano para a primeira e segunda subbandas, respectivamente, listadas na Tabela 3-1. Para ajustarmos o lado do espectro de mais alta energia foi considerado também um alargamento não homogêneo através da convolução da Equação (3-4) com uma gaussiana de área unitária com largura Γ dada por

$$G = \frac{\exp(-E/\Gamma)^2}{\sqrt{\pi} \Gamma} \quad (3-5)$$

onde Γ é um parâmetro fenomenológico sobre a largura de linha.

A força do oscilador para a transição intersubbanda é dada por $f_{12} = 2m_o\omega\langle z \rangle^2/\hbar$, com $\langle z \rangle = |\langle \psi_2 | z | \psi_1 \rangle|$, onde $\hbar\omega$ é a energia da transição intersubbanda e ψ_1 e ψ_2 são as funções de onda do elétron para a primeira e a segunda subbanda de condução [14]. Para avaliar $\langle z \rangle$ nós calculamos as funções de onda da primeira e da segunda subbanda dos elétrons e massas efetivas na direção Z considerando um poço quântico unidimensional de barreira finita δE_c com largura a . O valor em energia da altura da barreira do poço de condução δE_c dado pela expressão (2-60) foi obtida usando a expressão (2-59) da energia do *gap* do HgCdTe como função de x e da temperatura, e considerando a altura do poço de valência dada também pela expressão (2-60). O procedimento feito para o cálculo de $\langle z \rangle$ está mostrado no Apêndice A.

Na Tabela 3-2 estão listados os valores das massas efetivas na direção Z, tanto para a região da barreira como para a do poço, calculadas para as duas amostras em estudo pelo procedimento descrito no Apêndice A. Também é apresentado o valor da barreira para a banda de condução δE_c nas respectivas amostras de HgCdTe. Com estes parâmetros calculamos a

força do oscilador para a transição intersubbanda entre a primeira e a segunda subbanda de condução, cujos valores também estão apresentados na Tabela 3-2

Tabela 3-2 Parâmetros usado no cálculo da força do oscilador.

	Poço		Barreira		δE_c (meV)	f_{12}
	m_{EL1z}	m_{EL2z}	m_{EL1z}	m_{EL2z}		
80 Å -145K	0,046	0,058	0,058	0,072	642	16,6
80Å - 300K	0,047	0,059	0,061	0,073	580	16,0
100Å - 300K	0,033	0,045	0,049	0,060	613	24,5

As curvas calculadas na Figura 3-6 foram obtidas somente com o ajuste dos três parâmetros: energia de transição intersubbanda E_o , densidade de portadores n_o e o parâmetro fenomenológico Γ sobre a largura de linha. Os valores dos parâmetros para os quais obtivemos bons ajustes estão listados na Tabela 3-1. Fatores tais como a flutuação da concentração de Cd nas camadas, x , e irregularidades na interface entre as camadas dos poços e barreiras, contribuem para o alargamento não homogêneo [16]. A não parabolicidade das bandas eletrônicas também contribui para o alargamento da linha da transição intersubbanda, pois elas causam diferentes transições de energia para diferentes regiões do espaço \vec{k} . Nota-se na Tabela 3-1 que a largura de linha para a amostra de 100 Å é menor do que a de 80 Å. Deste modo, podemos dizer que a amostra de 100 Å é de melhor qualidade que a de 80 Å. Os valores da densidade de portadores n_o necessários para o ajuste dos dados experimentais concordam com o valor estimado dentro de no máximo um fator de dois. Esta pequena diferença pode ser explicada por pequenas variações na potência do laser de bombeio ou por variações na vida média dos portadores para diferentes temperatura da amostra.

Observamos também que o ajuste reproduz muito bem a “cauda” na região das baixas energias da transição intersubbanda quando levado em conta a diferença de massa no plano obtida pelo método de aproximação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane. Salientamos novamente que este resultado

experimental não pode ser explicado se não levarmos em consideração a diferença da massa efetiva no plano.

Os valores do parâmetro fenomenológico Γ são menores do que os valores necessários para o ajuste do espectro de absorção para a transição interbanda com este procedimento de convolução. Por exemplo, para a amostra de 100 Å nós ajustamos o espectro de absorção interbanda para duas temperaturas, 300 K e 12 K (ver referência [58]) com $\Gamma = 18$ meV e $\Gamma = 11$ meV respectivamente. Esta diferença na largura de linha se deve ao fato da energia do *gap* ser mais sensível as flutuações de x do que as subbandas de energia. As flutuações na energia do *gap* aparecem diretamente nas transições interbanda, enquanto que variações na energia das subbandas ocorrem através de variações de suas massas efetivas. Nós estimamos uma variação de 2 meV para a energia de transição intersubbanda enquanto que a transição interbanda varia de 11 meV usando o modelo não parabólico da referência [57,58]. Assim, a obtenção de $\Gamma = 5$ meV para a transição intersubbanda é consistente com a de $\Gamma = 18$ meV para a absorção interbanda.

Através de nossos cálculos mostramos que a força do oscilador calculada concorda com os valores experimentais. Comparando os valores que obtivemos para a força do oscilador com os outros trabalhos da literatura [14-17], apresentados na introdução deste capítulo, notamos que eles estão dentro da faixa de valores da grande maioria dos trabalhos apresentados. Salientamos ainda que as medidas de absorções intersubbandas podem ser explicadas pelo cálculo da força do oscilador sem a contribuição de éxcitons. Embora medidas de absorção intersubbanda através da geração de elétrons na banda de condução via o bombeamento de fótons em amostra de poços quânticos não dopadas de GaAs/AlGaAs [17] tenham indicado um possível aumento da força do oscilador devido aos éxcitons, não podemos afirmar que este resultado é errado porque no nosso caso de poços de HgCdTe as contribuições excitônicas são fracas, conforme mostraram Cesar *et al.* [58,61]. Nestes trabalhos os espectros de absorção destas amostras de poços quânticos múltiplos de HgCdTe não apresentam picos resolvidos de éxcitons nem mesmo para baixa temperaturas. Contudo, existe uma forte contribuição Coulombiana devido a éxcitons ionizados [61]. Também é esperado um espalhamento muito

fraco comparado com o GaAs [58,62]. Portanto estes dois efeitos tendem a minimizar a contribuição dos éxcitons nos espectros de absorção. Entretanto os dados experimentais e teóricos apresentados no trabalho de Olszakier [17] são muito mais especulativos do que decisivos para demonstrar a influência de efeitos excitônicos.

Resumindo nós apresentamos resultados experimentais de absorção intersubbanda fotoinduzida em poços quânticos múltiplos de HgCdTe não dopados que mostram uma linha de absorção com um alargamento assimétrico para baixas energias. Mostramos que para ajustarmos os dados experimentais foi necessário considerar um modelo teórico (Kane) [31,36] que levasse em conta a não parabolicidade das bandas de energia, e que a força do oscilador calculada concorda com os valores experimentais. Salientamos ainda que os excelentes ajustes entre os espectros medidos e teóricos mostram que os poços quânticos múltiplos de HgCdTe podem ser descritos pelo modelo de um poço quadrado na aproximação das funções envelope.

3.3 Absorção Interbanda Acima de 1.5 μm

Na Figura 3-8 apresentamos medidas de absorção óptica em poços quânticos múltiplos de HgCdTe não dopados. A Figura 3-8 mostra as medidas do espectro na faixa de 1-6 μm (1200 meV a 200 meV) para a amostra de 100 Å. Na parte de baixa energia do espectro (200 meV a 600 meV) observa-se os degraus típicos do confinamento quântico. Além destes degraus de confinamento quântico, nota-se um aumento acentuado na intensidade da absorção na faixa de 1 a 2 μm (1200 meV a 600 meV). Este aumento inicia-se em energia próximo a energia da barreira do poço para elétrons.

Utilizando-se um modelo que inclui um alargamento fenomenológico, o fator de Sommerfeld e, considerando a não parabolicidade das bandas de energia, Cesar *et al* [58] obtiveram bons ajustes para o espectro na faixa de baixa energia 200 meV a 600 meV (6 a

2 μm). Entretanto, este modelo não explica o aumento acentuado na intensidade de absorção na faixa de 1 a 2 μm .

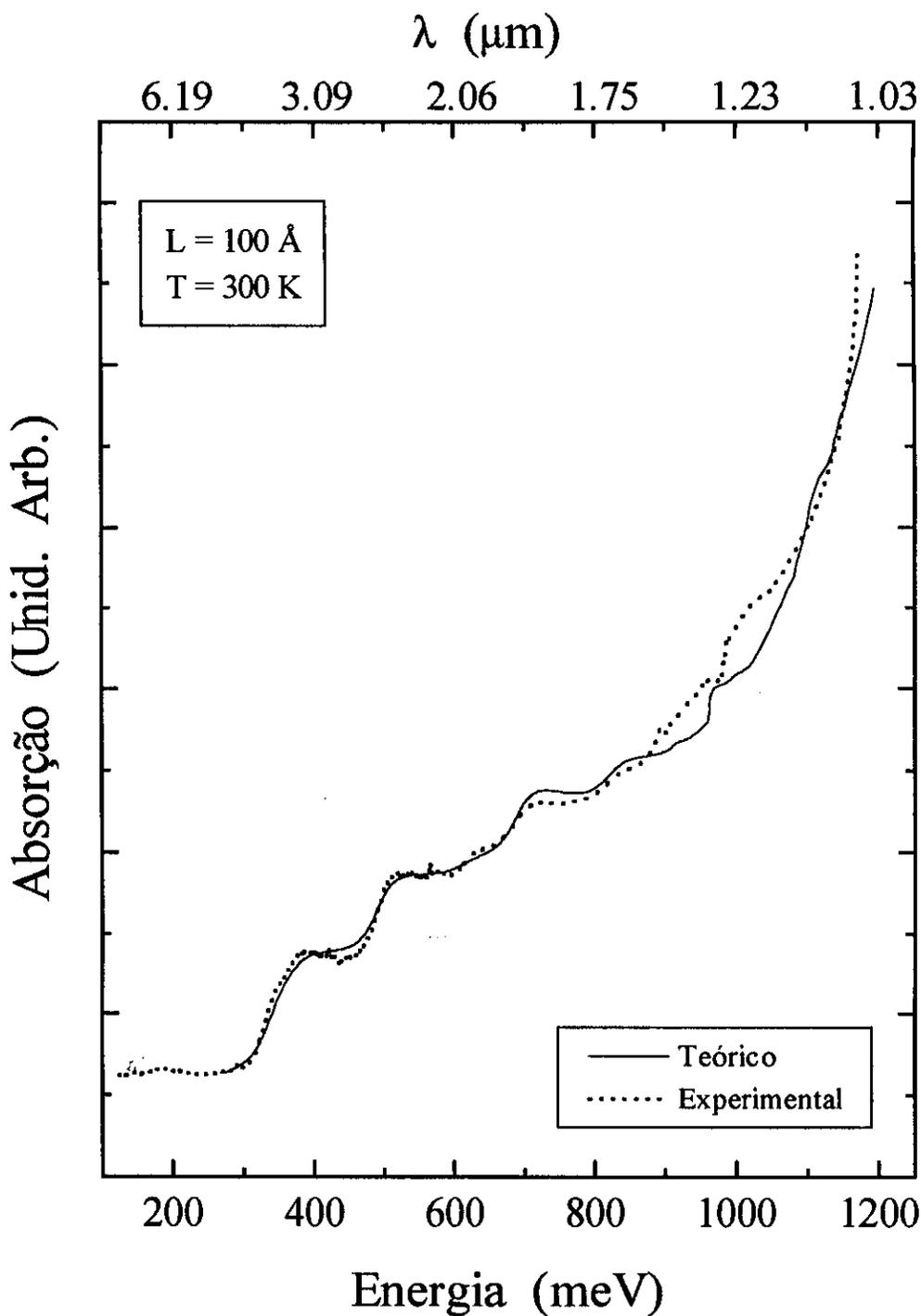


Figura 3-8 Comparação do espectro de absorção calculado (linha sólida) com o espectro medido (linha pontilhada) para a amostra de 100 Å.

Para explicar este aumento acentuado na intensidade de absorção partimos para um modelo mais sofisticado, baseado no método $8 \times 8 \vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane [31,36]. Primeiramente calculamos a estrutura de bandas que melhor reproduz os dados experimentais na região dos 3 μm . No cálculo da estrutura de bandas consideramos um poço de $x = 0,26$ de largura de 100 Å e a composição da barreira $x = 0,80$. Tomamos a VBO igual a 350 meV e o parâmetro de Kane $P = 7,3 \times 10^{-8} \text{ cm eV}$ e a energia do *split off* igual a 1 eV. As energias calculadas estão dentro de 5 meV em relação aos dados experimentais. A estrutura de bandas para este poço quântico está representada na Figura 3-9. Para a banda de condução estão representadas as 5 primeiras subbandas e para a banda de valência as 7 primeiras subbandas.

Na banda de condução para valores de \vec{k} menores do 5, as subbandas são praticamente parabólicas embora apresentem massas efetivas diferentes. Para valores \vec{k} maiores do que 5 elas se desviam muito do regime parabólico, situação esta que é muito mais evidente para as subbandas de valência. As bandas de valência apresentam uma estrutura muito mais complexa do que a banda de condução, o que é devido, principalmente, à degenerescência dos estados Γ_8 . Observa-se que as subbandas de valência apresentam uma forte não parabolicidade, mesmo para valores de \vec{k} muito pequenos. Este comportamento é contrário ao que ocorre com essas bandas nos semicondutores *bulk*, que são parabólicas de acordo com a análise feita no capítulo 2.

O desvio do regime parabólico, nestas heteroestruturas, é devido em grande parte ao confinamento da partícula na região do poço, onde os estados são confinados numa série de níveis discretos, dando origem às várias subbandas com diferentes massas efetivas. Como resultado das diferentes curvaturas, estas subbandas interagem fortemente para valores não nulo de \vec{k} , dando origem a uma região de anticruzamento entre estas subbandas. Nota-se que os pontos de anticruzamento das subbandas de condução ocorrem em energia próximo ao topo da barreira do poço para elétrons. Estas interações, que se originam dos termos fora da diagonal do hamiltoniano de (2-36), são responsáveis, também, pela ocorrência de massas efetivas positivas nas subbandas de valência. Toda essa complexidade das subbandas é

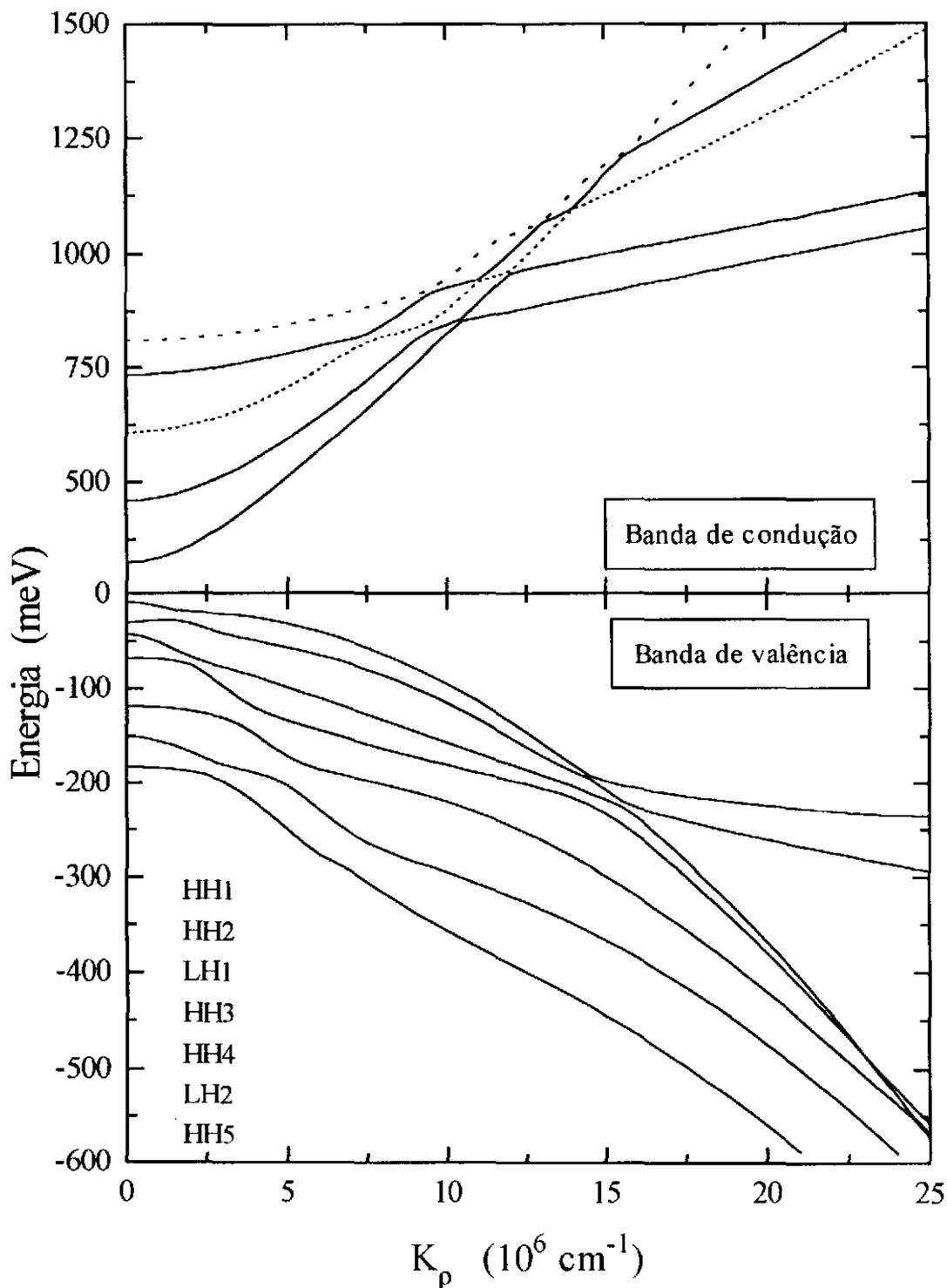


Figura 3-9 Estrutura de banda calculada pelo método $8 \times 8 \bar{k} \cdot \bar{p}$ de Kane para a amostra de 100 Å.

fundamental para a explicação das transições ópticas.

O coeficiente de absorção [63,64] para transições eletrônicas entre o j -ésimo estado da banda de valência e o i -ésimo estado de condução pode ser escrito como

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar}{L_z n m_0 c} \sum_{i,j} \int \frac{d^3 k}{2\pi^2} f_{ij}(\vec{k}) \mathcal{L}[\Delta E_{ij}(\vec{k}) - \hbar\omega, \Gamma_i], \quad (3-6)$$

onde L_z é a largura do poço quântico do material com índice de refração n . A função de linha destas transições, $\mathcal{L}[x]$, é uma Lorentziana com um alargamento intrínseco Γ_i e f_{ij} fornece a força do oscilador da transição entre os respectivos estados. A Figura 3-8 mostra a comparação do espectro de absorção calculado com o medido. Nota-se a excelente concordância do espectro calculado com o medido para toda a faixa de observação. Esta concordância só foi atingida após levarmos em conta a contribuição de 20 subbandas no cálculo do coeficiente de absorção e considerando uma largura de linha de $\Gamma=18$ meV. Para ajustarmos a curva teórica com a experimental não levamos em conta a contribuição dos éxcitons. Pois como já foi dito, os espectros de absorção desta amostra não apresentam picos resolvidos de éxcitons nem mesmo para baixas temperaturas [58,61]. Deste modo, utilizando-se um modelo mais sofisticado, baseado no método $8 \times 8 \vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane [31,36], obtivemos um bom ajuste para toda a faixa medida do espectro. Este modelo descreve muito bem a complexidade das subbandas, as quais apresentam massas efetivas diferentes devido aos efeitos de acoplamento e hibridização.

CAPÍTULO 4

PONTOS QUÂNTICOS DE CdTe EM VIDROS*

Neste capítulo apresentamos uma breve explanação sobre a técnica de fabricação das amostras de vidro dopado com semicondutores. Em seguida mostramos nossas medidas de absorção, fotoluminescência e fotoluminescência de excitação. Estudaremos a influência de fatores como a dispersão de tamanho sobre os espectros medidos destas amostras. Mostramos também que os espectros de fotoluminescência de excitação exibem linhas bem mais resolvidas que os espectros de absorção, as quais são somente sugeridas pelo espectro de absorção usual [18], e que, ao variarmos o valor da energia de detecção do PLE, fomos capazes de separar o espectro de absorção de apenas um certo tamanho de pontos quânticos dentro da distribuição de tamanho dos mesmos. Finalmente a partir dos espectros de fotoluminescência de excitação e, assumindo o modelo de estrutura de bandas apresentado no capítulo 2 para os pontos quânticos, mostramos uma excelente concordância entre as energias de transição medidas e calculadas.

* Parte deste trabalho foi publicado em: 1) *Photoluminescence excitation spectroscopy as a probe of the quantum dot size distribution in CdTe-doped-glasses*, C. R. M. de Oliveira, A. M. de Paula, F. O. Plentz Filho, J. A. Medeiros Neto, L. C. Barbosa, O. L. Alves, E. A. Menezes, J. M. M. Rios, H. L. Fragnito, C. H. Brito Cruz, and C. L. Cesar, International Quantum Electronics Conference (IQEC), p.124, may, 1994.

2) *Probing of the quantum dot size distribution in CdTe-doped glasses by photoluminescence excitation spectroscopy*, C. R. M. de Oliveira, A. M. de Paula, F. O. Plentz Filho, J. A. Medeiros Neto, L. C. Barbosa, O. L. Alves, E. A. Menezes, J. M. M. Rios, H. L. Fragnito, C. H. Brito Cruz, and C. L. Cesar, Appl. Phys. Lett. 66 (4), p. 439, 1995.

4.1 Fabricação dos Vidros

Os vidros dopados com semicondutores são materiais compostos, formados pela interdispersão entre dois grupos de materiais, um amorfo, denominado matriz vítrea, e um cristalino, composta por elementos semicondutores. A composição da matriz vítrea corresponde tipicamente a um vidro borossilicato [18]. Simplificadamente, o processo de fabricação se inicia com a mistura proporcional dos dois grupos de materiais diferentes. Esta mistura é colocada num forno, no qual a temperatura pode variar de 1100 a 1400 °C, e permanece ali até que ocorra todo o processo da fusão. Durante este processo a solução líquida é agitada para que seus componentes se misturem homogeneamente. Após a fusão, a mistura é resfriada rapidamente até a temperatura ambiente para que o material semicondutor esteja distribuído uniformemente pela matriz. Até esta etapa não há a formação dos nanocristalitos de semicondutores, embora os elementos semicondutores já estejam embutidos na matriz vítrea, na forma de uma solução sólida supersaturada. Para a formação dos nanocristalitos é necessário submeter o vidro a um tratamento térmico posterior.

O tratamento térmico dá início ao crescimento dos nanocristalitos no vidro, em nosso caso de CdTe. Esta etapa é importante, pois ela é que determinará as características, tamanho e dispersão, dos nanocristalitos semicondutores. De uma maneira geral, a fração volumétrica ocupada pelos nanocristalitos é da ordem de 1% a 2% do volume total do vidro [18,19]. No tratamento térmico ocorrem dois processos: o primeiro processo compreende a etapa de nucleação e crescimento [18,24] e o segundo processo é o da coalescência ou *coarsening* [18,24].

No processo da nucleação ocorre a formação de pequenas estruturas cristalinas precipitadas em uma nova fase originada a partir de uma fase já existente e separada desta por uma superfície bem definida [18]. A característica principal do estágio de nucleação é que as partículas pequenas formadas por flutuações térmicas crescerão se o seu raio R for maior que o raio crítico [18] $R_c = 2\sigma/\Delta G_v$, onde σ é a energia livre na interface por unidade de área e

ΔG_v é a energia livre do *bulk* por unidade de volume. Partículas com raio menor que o raio crítico são redissolvidas no meio. Neste estágio a distribuição do tamanho dos raios dos nanocristalitos, em torno do raio crítico (médio), é dado por uma gaussiana [18,24]

$$P(R) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\Delta R} \exp\left[-\frac{(R-R_c)^2}{2\Delta R^2}\right] \quad (4-1)$$

onde a função $P(R)$ é a probabilidade de flutuação, normalizada, do raio R em torno do raio crítico (médio). A dispersão (largura de linha) da distribuição é dada por $2\Delta R$ onde

$$\Delta R^2 = \frac{3kT}{8\pi\sigma} \quad (4-2)$$

O processo de crescimento dos nanocristalitos após a nucleação é descrito por [18]

$$R^2 = c_1 t + R_0^2 \quad (4-3)$$

onde R é o raio do nanocristalito após um tempo t de tratamento térmico, R_0 é o raio inicial do nanocristalito semelhante ao raio crítico e c_1 é o coeficiente de crescimento. Um ponto importante dessa etapa é que o raio do nanocristalito é proporcional a raiz quadrada do tempo de tratamento. O tamanho dos nanocristalitos dispersos na matriz vítrea, como vimos, não é uniforme [65]. O tamanho e a distribuição de tamanho é controlado principalmente pela temperatura do tratamento térmico e pelo tempo em que a amostra é submetida ao tratamento [18,19,24]. A temperatura de tratamento térmico pode variar de 500 °C a 800 °C. De uma maneira simples, podemos dizer que, para uma determinada temperatura, quanto maior for o tempo de tratamento térmico, maior será o tamanho médio dos nanocristalitos formados.

Se prolongarmos muito o tempo de tratamento (horas) não teremos mais material semiconductor na forma atômica, dissolvido na matriz vítrea. Isto faz com que o equilíbrio termodinâmico seja deslocado de tal forma que os nanocristalitos menores começam a se

redissolver na matriz vítrea, e fornecer assim material para que os nanocristalitos maiores continuem crescendo. Esta fase do tratamento térmico é denominada de coalescência ou *coarsening* [18,24]. Nessa etapa também existe um raio crítico tal que o nanocristalito estará em equilíbrio com a solução, definido como [18,24] $R_c^3 = 4\alpha Dt/9$, onde α é o coeficiente determinado pela tensão superficial [$\alpha = 2\sigma v^2 C_e / kT$, v é o volume atômico e C_e é a concentração de equilíbrio do semiconductor no limite de solubilidade] e D o coeficiente de difusão do meio [$D = D_0 \exp(-\Delta E_{coal}/RT)$, ΔE_{coal} é a energia de ativação da coalescência]. Assim, quando o raio R dos nanocristalitos for maior que o raio crítico, $R > R_c$, eles crescerão e se $R < R_c$ os mesmos serão redissolvidos na matriz vítrea. Neste processo de crescimento competitivo a dispersão do tamanho do raio dos nanocristalitos é descrito pela distribuição assimétrica de Lyfshitz-Slezov [66]

$$P(u) = \begin{cases} 3^4 2^{-5/3} e u^2 (u+3)^{-7/3} \left(\frac{3}{2}-u\right)^{-11/3} \exp\left(\frac{2u}{3}-1\right)^{-1} & \text{para } u < \frac{3}{2} \\ 0 & \text{para } u > \frac{3}{2} \end{cases} \quad (4-4)$$

onde $u = R/R_c$. Todos estes processos acham-se amplamente discutidos nas referências [18,18,24,67].

Encontramos na literatura vários trabalhos [18,20,21] que apresentam resultados de medidas de microscopia eletrônica de transmissão para determinar a distribuição no tamanho dos nanocristalitos. Todos estes trabalhos levam à conclusão de que o tamanho dos nanocristalitos seguem a distribuição gaussiana quando o tratamento é realizado a temperatura relativamente baixa durante tempos mais curtos, enquanto que a distribuição de Lyfshitz-Slezov [66] ocorre para tempos muito longos de tratamento térmico a baixa temperatura ou para tempos um pouco menores a temperaturas mais altas.

As quatro amostras de vidro dopadas com CdTe estudadas por nós foram fabricadas no Laboratório de Materiais Vítreos do nosso grupo na UNICAMP. Elas provêm de uma mesma amostra submetida à diferentes tempos de tratamento térmico 25, 50, 95, 170 min, a uma temperatura de 580 °C. A composição química da matriz vítrea destas amostras é formada por: 38% de SiO₂; 13% de B₂O₃; 42% Na₂CO₃ e 14% ZnO. Sendo a matriz vítrea dopada com CdO e Te, que com o tratamento térmico originam os nanocristalitos de CdTe. A densidade de nanocristalitos de CdTe é da ordem de 1% do volume total do vidro. As amostras com tempo de tratamento térmico mais longo apresenta nanocristalitos com raio médio maiores. Estas amostras de vidro foram polidas de modo que todas apresentam espessuras variando entre 0,5 e 0,7 mm.

4.2 Caracterização das Amostras

Nesta seção utilizamos o modelo de aproximação de massa efetiva [65] para explicar o espectro de absorção. Mostramos ser necessário resolver melhor os picos de absorção dos espectros medidos, pois estes espectros aparentam apresentar um pico cujo valor em energia corresponde a uma transição proibida pelo modelo de aproximação de massa.

4.2.1 Níveis Confinados de Energia: Modelo Simples

As primeiras investigações teóricas de efeito de confinamento em vidros dopados com semicondutores fora realizadas por Efros e Efros [65]. Os níveis de energia confinados são explicados por eles através de teoria simples de aproximação da massa efetiva considerando uma partícula em um potencial esférico infinito. Neste modelo as funções envelopes são dadas por

$$F_{n,l,m}(\vec{r}) = j_l(k_{n,l}r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (4-5)$$

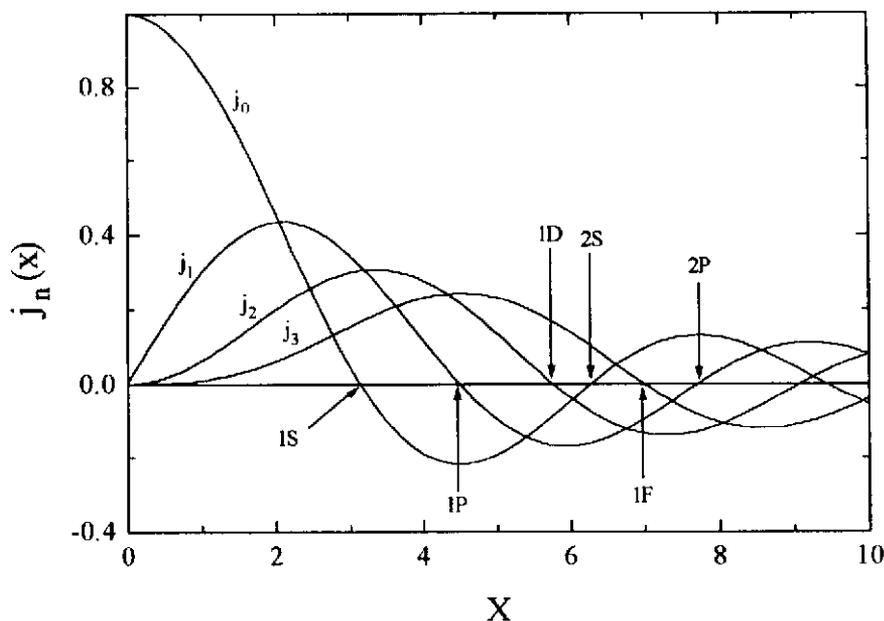


Figura 4-1 Representação das quatro primeiras funções de Bessel esféricas.

onde j_l são as funções de Bessel esféricas, $Y_{l,m}$ os harmônicos esféricos, n é o número principal de quantização orbital, l dá a simetria angular da função envelope e m é a projeção de l numa determinada direção. Na superfície do ponto quântico ($r = a_{qd}$) a parte radial da função envelope deve se anular, assim as funções de Bessel esféricas se anulam quando $k_{n,l} a_{qd} = r_{n,l}$, onde $r_{n,l}$ são as raízes de Bessel, algumas dessas raízes são: $r_{10} = \pi$; $r_{11} = 4,4934$; $r_{12} = 5,7635$; $r_{20} = 2\pi$; $r_{21} = 7,7253$; $r_{22} = 9,0950$; $r_{30} = 3\pi$. Os estados nl_i são normalmente identificados com a seguinte notação: $1S_i$, $1P_i$, $1D_i$, etc. onde i informa se o estado é de condução ou de valência. Mostramos na Figura 4-1 as quatro primeiras funções de Bessel esféricas e a identificação das respectivas raízes na notação acima. Para este modelo simples as energias de confinamento dos elétrons e dos buracos são dadas por

$$E_{n,l}^{EL} = E_g + \frac{\hbar^2 r_{n,l}^2}{2m_{EL}^* a_{qd}^2} \quad (4-6)$$

$$E_{n,l}^h = \frac{\hbar^2 r_{n,l}^2}{2m_b^* a_{qd}^2} \quad (4-7)$$

onde m_b^* é a massa efetiva dos buracos pesados (HH) ou dos buracos leves (LH). Neste modelo as transições permitidas entre os estados são aquelas que preservam n e l , ou seja, $\Delta n = 0$ e $\Delta l = 0$ [65].

4.2.2 Espectros de Absorção

O estudo dos efeitos de confinamento quântico foram realizados nas quatro amostras descritas na seção (4.1). As primeiras medidas realizadas para a caracterização das amostras foram as de espectro de absorção óptica. Os espectros de absorção à temperatura ambiente destas amostras estão apresentados na Figura 4-2. Estas medidas foram realizadas num

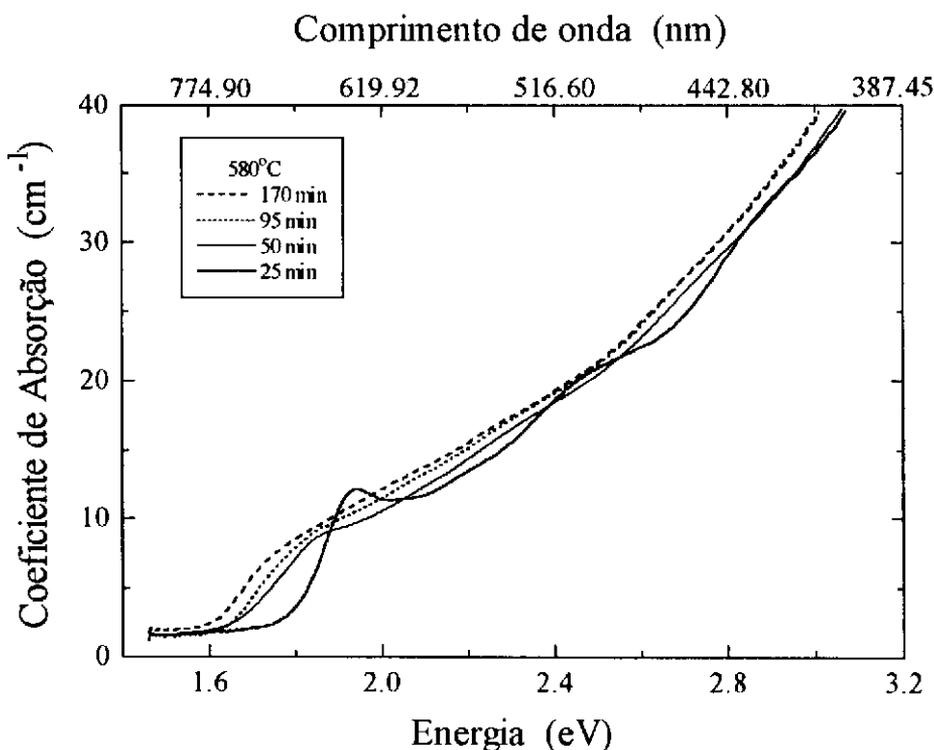


Figura 4-2 Evolução do espectro de absorção, à temperatura ambiente, em função do tempo de tratamento para as amostras de vidros dopadas com CdTe tratadas à 580 °C durante 25, 50, 95 e 170 min.

espectrofotômetro λ -9 (Perkin-Elmers) com aquisição de dados digitalizada. Observando os espectros da Figura 4-2 vemos que o início da absorção nas amostras encontra-se em energias bem maiores que a energia do *gap* do CdTe. É bastante claro também, que a medida que cresce o tempo do tratamento térmico há um deslocamento dos espectros para a região de menor energia ou de maior comprimento de onda, em direção ao valor do *gap* do CdTe (1,5 eV). Além disto, conforme os espectros se deslocam para energias menores, as curvas de absorção das amostras vão ficando cada vez mais suaves.

O deslocamento para o vermelho dos espectros absorção são evidências experimentais claras do efeito do confinamento nos nanocristalitos, os pontos quânticos [18,19]. Pois se assumimos que o deslocamento dos espectros está relacionado ao tamanho dos nanocristalitos nas amostras, de modo que o deslocamento se dá para energias maiores nos nanocristalitos menores e para energias menores nos nanocristalitos maiores. Assim, concluímos que as amostras estão se comportando qualitativamente como o previsto pelos modelos de crescimento de nanocristalitos em matriz vítrea. Ou seja, o tamanho do nanocristalito cresce com o aumento do tempo de tratamento térmico.

Como vimos nas seções (2.3) e (4.2.1) os níveis de energia nos pontos quânticos são extremamente dependentes do seu tamanho. Deste modo, é de se esperar que a dispersão de tamanho também exerça uma forte influência nos espectros de absorção. Devido a não uniformidade no tamanho dos nanocristalitos os espectros de absorção das quatro amostra apresentam picos de absorção alargados ao invés de apresentarem picos isolados e estreitos como no caso de um sistema ideal de pontos quânticos. Nota-se pela Figura 4-2 que os espectros medidos para as amostras 50 min, 95 min e 170 min apresentam picos de absorção bem mais alargados do que a amostra de 25 min. Isto indica que a dispersão no tamanho dos nanocristalitos na amostra de 25 min é menor que nas demais. Este alargamento é conhecido como alargamento não homogêneo. Nas amostra de vidro dopadas com semicondutores o alargamento não homogêneo, proveniente da dispersão de raios dos nanocristalitos, predomina sobre o homogêneo, devido a um forte acoplamento elétron-fônon [67].

Para calcularmos o raio médio dos nanocristalitos em cada amostra utilizamos o seguinte procedimento: determinamos a posição da primeira transição no espectro de absorção no máximo do pico para as amostras que apresentam esta estrutura, ou seja, no ponto em que a derivada do espectro de absorção é nulo; e para as amostras com espectro sem estrutura (tempos de tratamento grande) no ponto intermediário entre os dois pontos de inflexão que a derivada apresenta no início do espectro. O valor em energia para a primeira transição pelos espectros de absorção são: 1,94 eV; 1,81 eV; 1,76 eV e 1,72 eV para as amostras 25, 50, 95 e 170 min, respectivamente. Determinado o valor de energia da primeira transição podemos calcular o raio médio através das expressões (4-6) e (4-7). Nos cálculos consideramos que a energia do *gap* do CdTe à temperatura ambiente seja igual a 1,5 eV [37]. Os valores obtidos para o raio médio são: 3,3 nm; 3,9 nm; 4,3 nm e 4,6 nm para as amostras 25, 50, 95, 170 min, respectivamente. Salientamos ainda que o efeito de confinamento nestas amostra com CdTe é favorecido porque o raio de Bohr do éxciton neste material é da ordem de 70 Å, muito maior que o raio médio dos nanocristalitos [18].

Na Figura 4-3 mostramos o espectro de absorção da amostra de 25 min com algumas das energias de transição calculadas pelo modelo de aproximação de massa efetiva [65] descrito resumidamente na seção 4.2.1. Na Figura 4-3 nota-se um pico quase imperceptível na região de 2,03 eV. Este valor de energia coincide com o da transição $1P_{HH}-1S_{EL}$. Lembrando que esta transição é proibida pelas regras de seleção do modelo de massa efetiva [65], pois não preserva o número quântico l . Tsuda [68], analisou o espectro de absorção em função do alargamento não homogêneo introduzido pela distribuição não uniforme de tamanho dos nanocristalitos. Para conseguir um bom ajuste do espectro medido ele teve que incluir no cálculo da curva de absorção a contribuição da energia correspondente à transição $1P_{HH}-1S_{EL}$.

Resolvendo melhor os picos de absorção, podemos esclarecer se o pico de absorção, cujo valor em energia coincide com o da transição $1P_{HH}-1S_{EL}$, proibida pelas regras de seleção do modelo de massa efetiva [65], está presente ou não no espectro medido. A dificuldade em avaliar e identificar a posição dos picos no espectro de absorção é devida ao alargamento não homogêneo. Os espectros de fotoluminescência de excitação eliminam parte deste alargamento

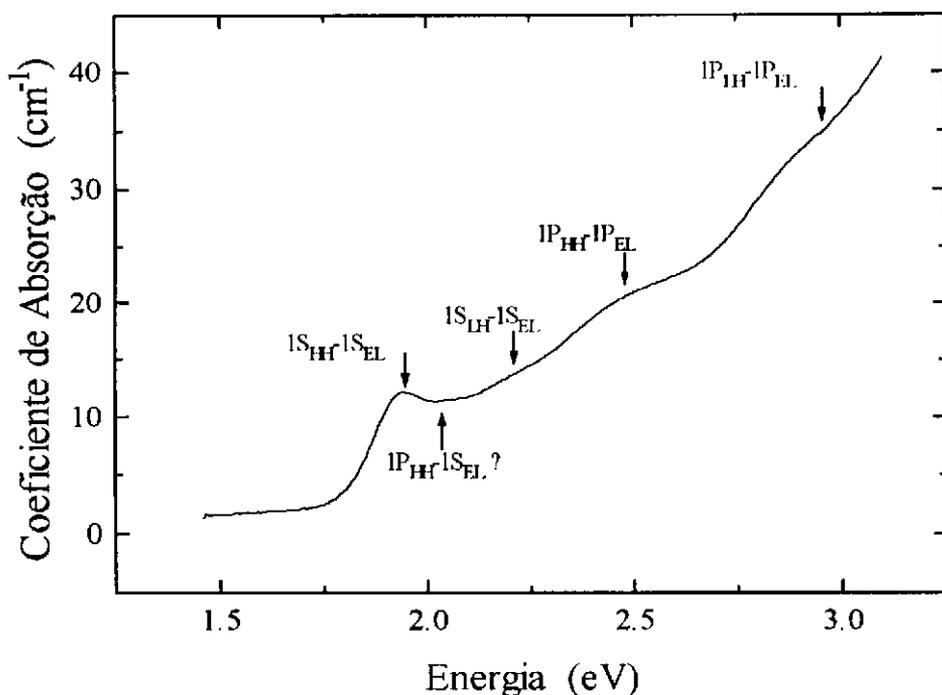


Figura 4-3 Espectro de absorção da amostra de 25 min com a identificação de algumas linhas de transição. A transição $1P_{HH}-1S_{EL}$ é proibida pelas regras de seleção do modelo simples.

não homogêneo. Assim, motivado pelo interesse em resolver melhor os picos de absorção dos espectros medidos fomos realizar medida de fotoluminescência de excitação (PLE) nas quatro amostras.

4.3 Técnica de PL e PLE

Para entendermos a técnica de fotoluminescência de excitação (PLE), vamos primeiramente ver em que consiste a técnica de fotoluminescência (PL). A técnica de medida de fotoluminescência consiste essencialmente na excitação de elétron e buraco nas bandas de condução e de valência de um sólido cristalino, respectivamente, através da absorção de luz monocromática (normalmente luz de laser), a qual incide na superfície do sólido cristalino. O feixe incidente deve conter fótons com energia maior que a do *gap* do semiconductor, suficiente para levar elétrons da banda de valência para a banda de condução. Posteriormente esses

elétrons e buracos eventualmente se recombinam por emissão espontânea de luz, emitindo fótons característicos do material. Essa luz emitida é então coletada e analisada espectralmente. A recombinação se dá em geral entre os elétrons do fundo da banda de condução e os buracos do topo da banda de valência, com emissão de fótons de $\hbar\omega$ com energia em torno de E_g . Esta técnica pode ser dividida em dois grupos, medidas com resolução temporal e medidas estáticas. Em medidas com resolução temporal são usados lasers pulsados, ou seja, lasers que produzem um pulso de luz com uma certa largura temporal bem definida, e a luminescência é analisada espectralmente e em função do tempo após o pulso de luz do laser ser absorvido. Nesse caso obtém-se informações sobre os tempos envolvidos nos vários processos de relaxação de energia desses portadores fotoexcitados. Em medidas estáticas são usados lasers contínuos ou fonte de luz branca (tipo lâmpadas incandescentes), e a luminescência é analisada espectralmente. Neste trabalho relatamos medidas estáticas de PL feitas em vidros dopados com semicondutores. Medidas de fotoluminescência estáticas fornecem informações sobre as estruturas de bandas do material semiconductor em estudo. Essas técnicas são muito utilizadas para estudar as propriedades eletrônicas e bandas de energia em semicondutores, para se obter *gaps* de energia, posição de níveis de impurezas, etc.

Já a técnica de fotoluminescência de excitação consiste em variar-se a energia da luz usada para excitar os elétrons e buracos, e mede-se a intensidade da luminescência num determinado valor fixo em energia, dentro do espectro PL. Sendo que a energia do feixe luminoso de excitação deve ser maior que o valor da energia de detecção. Elétrons e buracos relaxam, trocando energia com a rede e então populando os estados de mais baixa energia. Os tempos de relaxação de energia são normalmente bem menores que os tempos de recombinação. Como a intensidade da luminescência é proporcional às densidades de elétrons e buracos, que por sua vez são proporcionais à intensidade da luz absorvida, obtém-se um espectro análogo ao espectro de absorção da amostra. A vantagem da técnica de PLE sobre as medidas de absorção é principalmente devido a sua maior sensibilidade. Além disso, nos espectros de absorção, a espessura da amostra é importante, o que pode dificultar muito as medidas em estruturas semicondutoras, uma vez que estas são normalmente crescidas sobre substratos espessos. Espectros de PLE apresentam medidas precisas de todos os níveis de

energia da amostra estudada. A PLE ainda apresenta mais uma vantagem sobre a técnica de fotoluminescência, pois esta só permite a observação das transições de mais baixa energia, devido a rápida relaxação de energia dos elétrons e buracos. Como vemos o PLE é uma técnica de se fazer medidas de absorção.

4.4 Montagem Experimental

O esquema do arranjo experimental utilizado para realização das medidas de PL e PLE, apresentadas neste trabalho, está representado na Figura 4-4. As medidas de fotoluminescência e de fotoluminescência de excitação foram feitas utilizando-se uma fonte de luz branca (lâmpada de Xenônio de 1000 W) onde faixas estreitas de comprimento de onda são selecionadas através de um monocromador. O monocromador se faz necessário uma vez que a técnica de PLE necessita de uma fonte de luz de excitação com comprimento de onda variável.

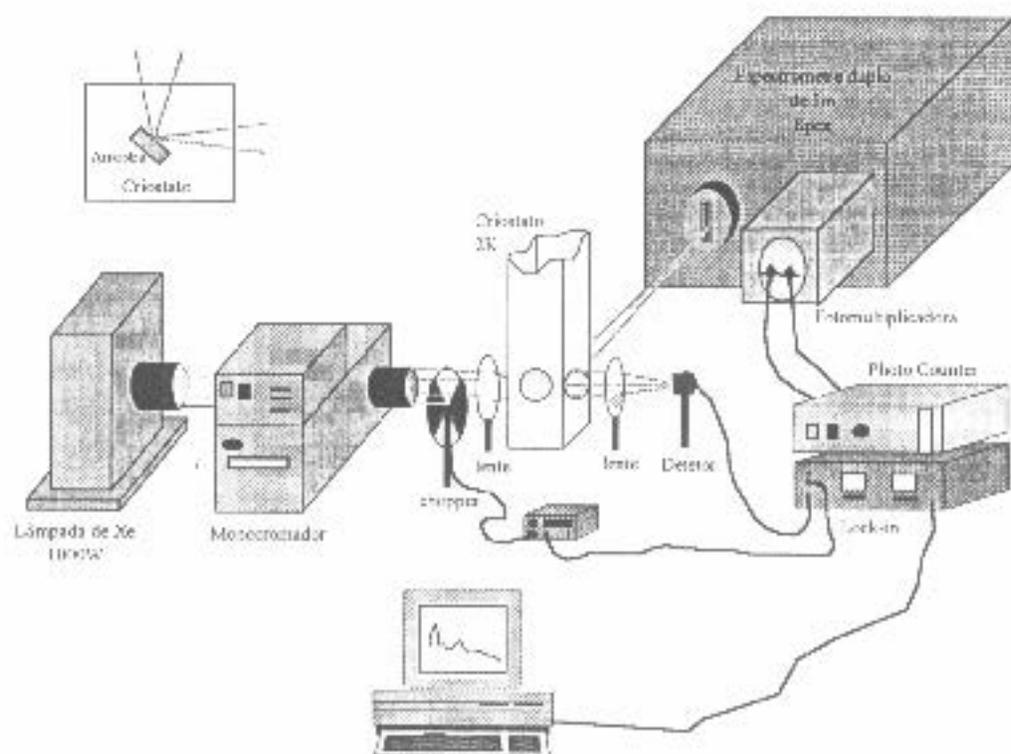


Figura 4-4 Diagrama esquemático da montagem experimental utilizada para as medidas de fotoluminescência, PL, e de fotoluminescência de excitação, PLE.

Nas medidas de PL fixamos o comprimento de onda do feixe de excitação 514 nm através do monocromador. O feixe de luz de excitação, com comprimento de onda selecionado pelo monocromador, é modulado por um interruptor mecânico, *chopper*. Este feixe de luz é então focalizado por uma lente acromática sobre a amostra numa área circular de aproximadamente 0,5 mm de diâmetro. A amostra é mantida fixa dentro do criostato onde podemos controlar a temperatura desde 2 K até 300 K. Para medidas a baixa temperatura à 2 K a amostra fica imersa em Hélio líquido. A luminescência, sinal de PL ou PLE, é coletada e focalizada por uma lente de máquina fotográfica na fenda de entrada de um espectrômetro duplo modelo Spex 1402 de 1 m, com grade de 1200 linhas/mm. A fotoluminescência é então dispersada pelo espectrômetro e detectada por uma fotomultiplicadora. O detetor utilizado na saída do espectrômetro foi uma fotomultiplicadora modelo RCA31034 polarizada a 1500 V e resfriada. O sinal da fotomultiplicadora é medido através de um contador de fótons (PhotoCounter). Utilizamos também um detetor modelo Ophir que monitorava o sinal da lâmpada para normalizar o sinal de PLE. O controle de varredura de comprimento de onda do monocromador e do espectrômetro bem como a aquisição dos dados do lock-in (sinal de normalização do PLE) e do contador de fótons (dados de PL e PLE) foram feitos por um computador tipo PC via uma interface paralela analógica-digital.

4.5 Resultados Experimentais e Discussões

Através da montagem experimental indicada na Figura 4-4 realizamos medidas de fotoluminescência (PL) para as quatro amostras. As medidas foram feitas à temperatura de 2 K com excitação da fonte luminosa em 514 nm. Mostramos na Figura 4-5 os espectros medidos de fotoluminescência. O valor em energia da região onde se encontra o pico principal do espectro de PL para as amostras de 170, 95, 50 e 25 min é respectivamente, 1,68 eV (739,99 nm), 1,74 eV (714,00 nm), 1,78 eV (695,99 nm) e 1,88 eV (659,99 nm). Nota-se aqui o mesmo comportamento observado nos espectros de absorção, Figura 4-2, do deslocamento dos espectros para a região de menor energia ou maior comprimento de onda para as amostra com maior tempo de tratamento.

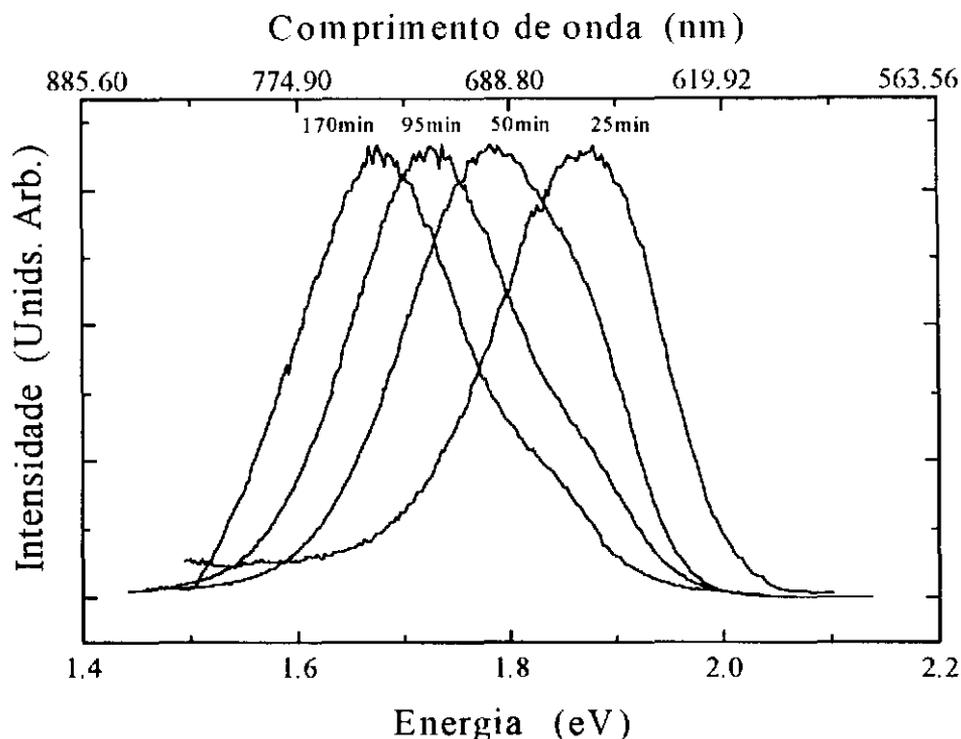


Figura 4-5 Espectros de fotoluminescência das quatro amostras medido à temperatura de 2 K com excitação em 514 nm.

A Figura 4-6 mostra o espectro de fotoluminescência e de absorção juntos para a amostra de vidro dopado com semicondutor com o tempo de tratamento térmico de 170 min. O espectro de absorção foi medido a temperatura ambiente e esta deslocado por 0,174 eV [37,65] para podermos comparar com o espectro da fotoluminescência medido a 2 K. Nota-se que o espectro de fotoluminescência mostra um pico bem intenso na região de 1,7 eV e um “ombro” na região 1.85 eV. Está claro pela Figura que o ombro no espectro da fotoluminescência está situado na subida do espectro de absorção e que o pico mais intenso da fotoluminescência está na região onde praticamente não há absorção pela amostra. Isto indica que a diferença de energia entre as subbandas da recombinação dos portadores do pico mais intenso é menor do que a do ombro. Sabe-se que nestes nanocristalitos, devido a impurezas e defeitos na superfície, são gerados níveis abaixo e acima das subbandas principais os quais são conhecidos como *traps* de superfície [69-72]. Na Figura 4-7 estão ilustrado o primeiro nível de energia confinado da banda de condução e de valência e os seus respectivos níveis de *traps* para dois pontos quânticos de diferente tamanho. Nota-se que a energia de transição entre os *traps* é

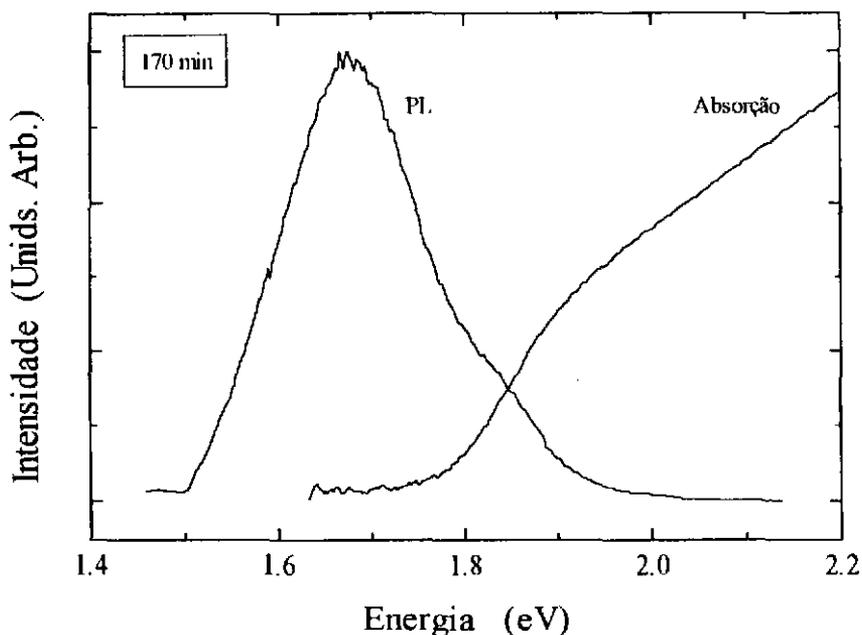


Figura 4-6 Espectro de fotoluminescência e de absorção da amostra de 170 min. O espectro de absorção medido à temperatura ambiente está deslocado por 0,174 eV para ser comparado com o espectro de fotoluminescência.

menor que entre as subbandas principais. Devemos lembrar ainda que os portadores fotoexcitados nos pontos quânticos são rapidamente capturados pelos *traps* de superfície, numa escala de tempo na ordem de 100 fs [68-72], enquanto que a recombinação destes portadores nos *traps* é da ordem de 100 μ s [67-72]. Isto indica que o pico mais intenso na fotoluminescência é devido a recombinações de portadores nos *traps* de superfície e que o ombro é devido a recombinação dos portadores entre as subbandas principais.

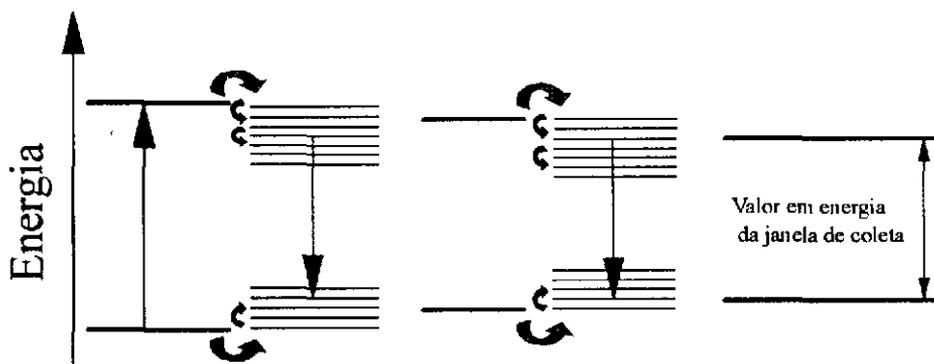


Figura 4-7 Diagrama esquemático mostrando o primeiro nível de energia (linhas grossa) confinado da banda de condução e de valência e os seus respectivos níveis de *traps* (linhas finas) para dois pontos quânticos de diferente tamanho.

Nós apresentaremos a seguir os espectros bem como a análise dos resultados experimentais obtidos através da técnica de medida PLE. Estas medidas de PLE foram realizadas com as amostras fixas num criostato de imersão a hélio líquido a uma temperatura de 2 K utilizando para isso o arranjo experimental descrito na seção (4.4). Nós obtivemos uma série de espectros de fotoluminescência de excitação para as quatro amostras de vidro, dopado com CdTe, simplesmente variando a energia de detecção (janela de coleta) ver Figura 4-7, sobre toda a faixa espectral da curva de luminescência.

Os espectros de PLE obtidos, mostram picos bem mais resolvidos do que os espectros da absorção óptica, pois como veremos esta técnica permite isolar o espectro de pontos quânticos de certo tamanho de outros. Neste sentido, os espectros de PLE eliminam parte do alargamento não homogêneo observados nos espectros de absorção óptica. Mostramos na Figura 4-8 a comparação entre o espectro de PLE e o de absorção para as amostras de 170 min e 25 min. Nota-se que o espectro de PLE da amostra de 170 min apresenta uma estrutura de picos bem mais definidos, enquanto a curva do espectro de absorção é extremamente suave. Deste modo, a técnica de PLE possibilita um melhor entendimento do confinamento quântico nestas amostra e da distribuição de tamanho dos pontos quânticos.

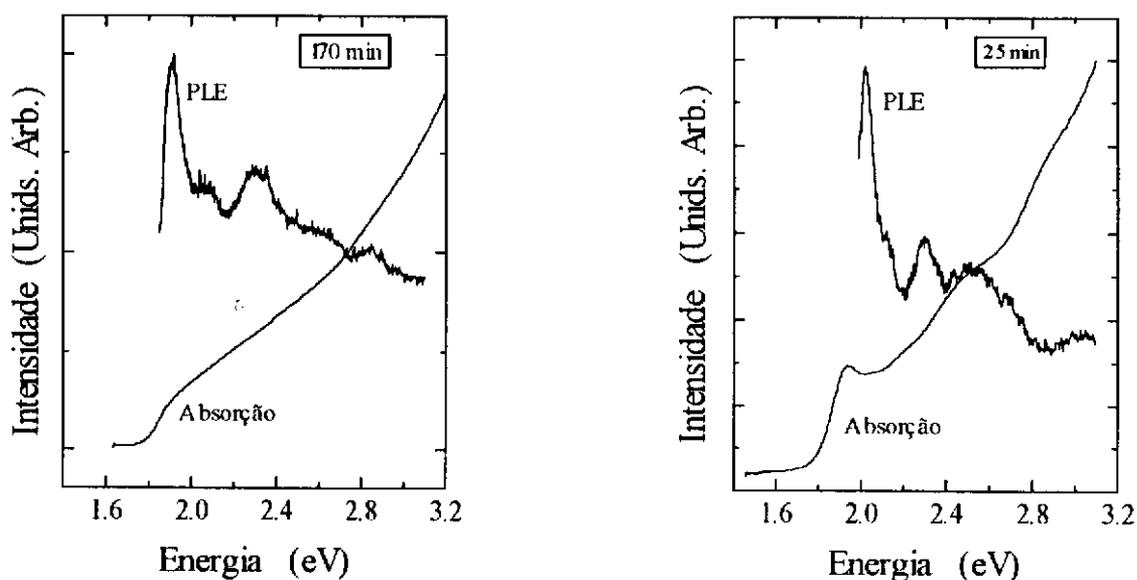


Figura 4-8 Comparação dos espectros de PLE e de absorção para as amostras de vidro dopado de 170 min e 25 min.

A Figura 4-9a mostra o espectro de PLE para a mostra de 170 min, com a janela de coleta situada na região de altas energia do espectro da fotoluminescência em 1,82 eV (680 nm). Observa-se que o espectro de PLE apresenta picos bem resolvidos. Ao deslocarmos a janela de coleta para a região de baixas energia do espectro de PL em 1,49 eV (830 nm), por exemplo, obtemos o espectro de PLE ilustrado na Figura 4-10a. Neste caso o espectro de PLE não apresenta mais aquela estrutura de picos bem definidos, mas mostra um espectro com picos bem alargado. Para entendermos por que os espectros de PLE são diferentes para a mesma amostra temos que levar em consideração dois pontos. O primeiro é que o PLE detecta a fotoluminescência vinda de todos os pontos quânticos com energia da primeira transição banda a banda maior, nunca menor, que o valor da energia de detecção, como está ilustrado na Figura 4-7. E o segundo é que a energia da transição é inversamente proporcional ao quadrado do raio do nanocristalito. Deste modo, os nanocristalitos de menor raio são responsáveis pela região das altas energias da fotoluminescência enquanto os de maiores raios pela região das baixas energias da PL. Assim, quando posicionamos a janela de coleta no lado das altas energia do pico da fotoluminescência estamos sondando, através das medidas de PLE, uma distribuição de tamanho de pontos quânticos menor. E por estarmos observando menos nanocristalitos, ver Figura 4-9b, o espectro de PLE apresenta linhas bem mais resolvidas que quando observamos na região de baixas energias. Ao medirmos o espectro de PLE com a janela posicionada no lado das baixas energia do pico da PL estamos observando um número muito grande de partículas, ver Figura 4-10b, fazendo com que o espectro de PLE seja bem alargado. Deste modo nós podemos obter diferentes espectros de PLE, para a mesma amostra, simplesmente variando a energia da janela de coleta. Ou seja estamos investigando a distribuição de tamanho de pontos quânticos dentro da mesma amostra.

Mostramos na Figura 4-11 uma série dos espectros de PLE para as quatro amostras estudadas. Observamos destes espectros de PLE que a medida que variamos a energia de detecção sobre toda a faixa espectral da curva de fotoluminescência obtemos para a mesma amostra espectros de PLE diferentes. Para uma mesma amostra os espectros de PLE sofrem um deslocamento para o azul quando a energia de detecção é aumentada. Nota-se claramente que os espectros de PLE vão apresentando uma estrutura com picos cada vez mais bem

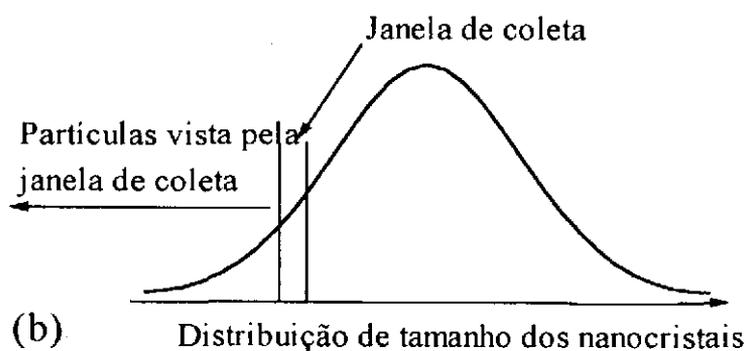
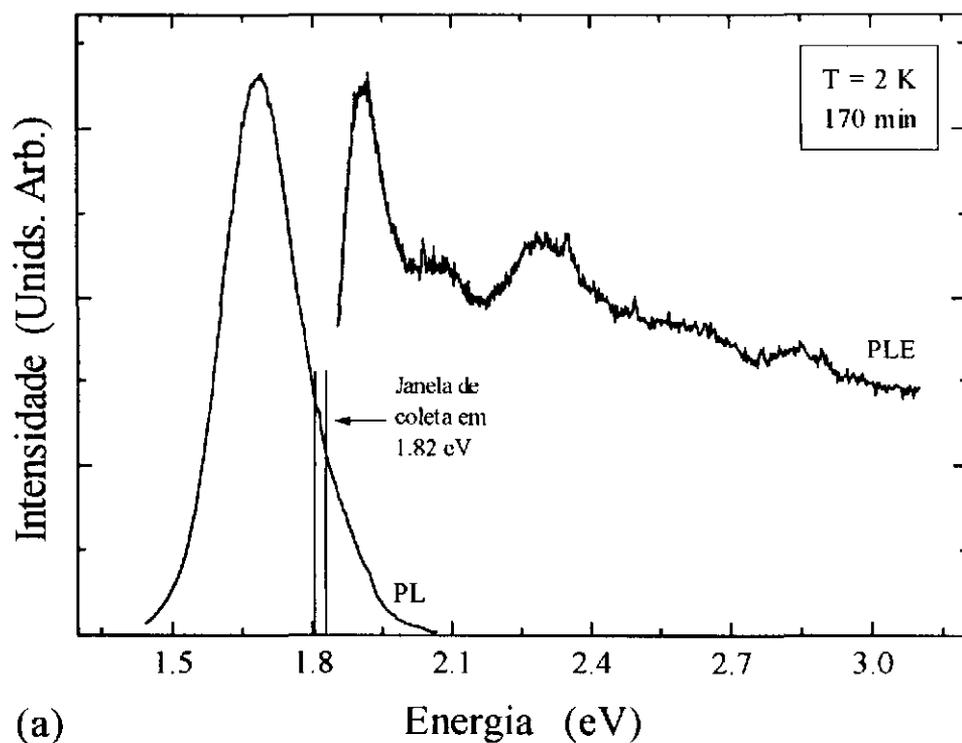


Figura 4-9 (a) Espectro de PLE da amostra de 170 min medido com a janela de coleta na cauda das altas energias do espectro de PL. (b) Ilustração das partículas observadas pela janela de coleta do item (a).

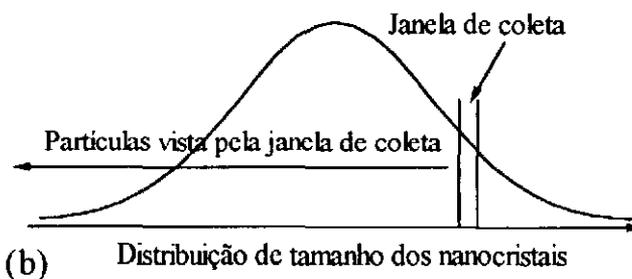
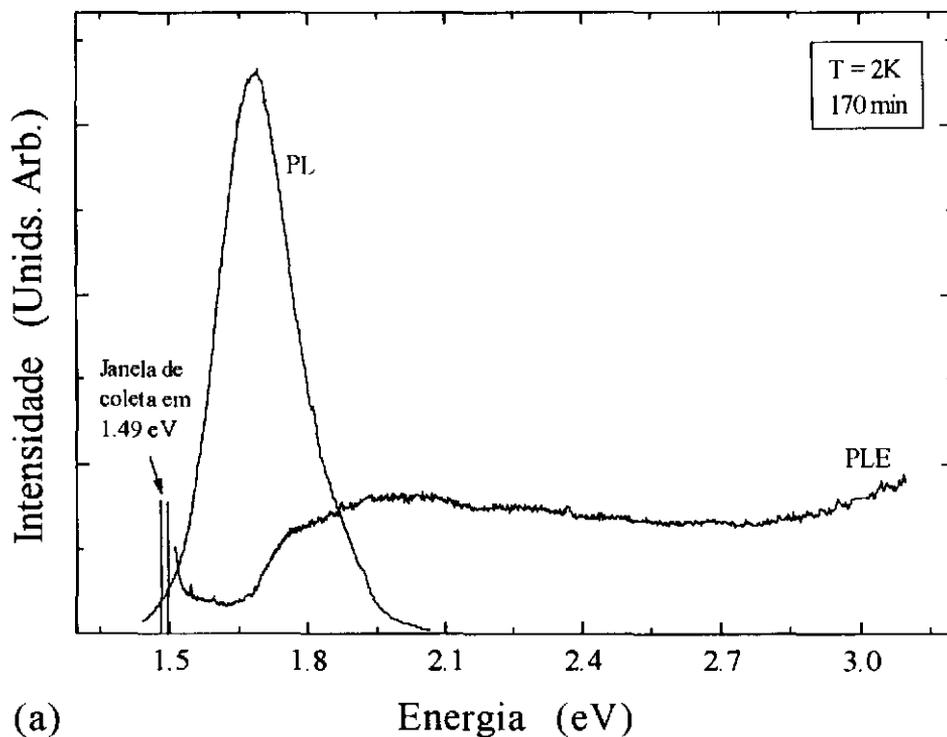


Figura 4-10 (a) Espectro de PLE da amostra de 170 min medido com a janela de coleta na cauda das baixas energias do espectro de PL. (b) Ilustração das partículas observadas pela janela de coleta do item (a).

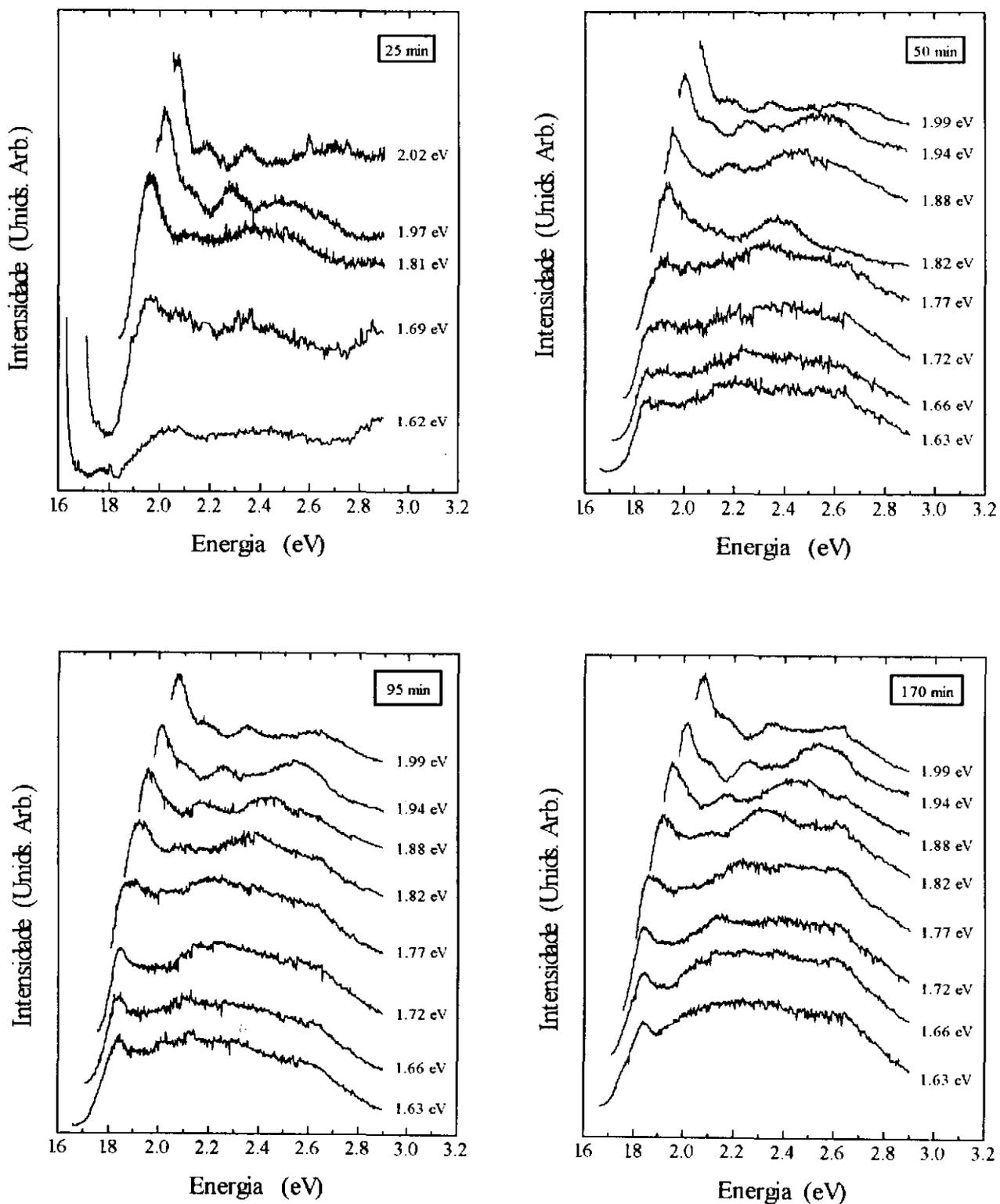


Figura 4-11 Espectros de fotoluminescência de excitação das quatro amostras à temperatura de 2 K.

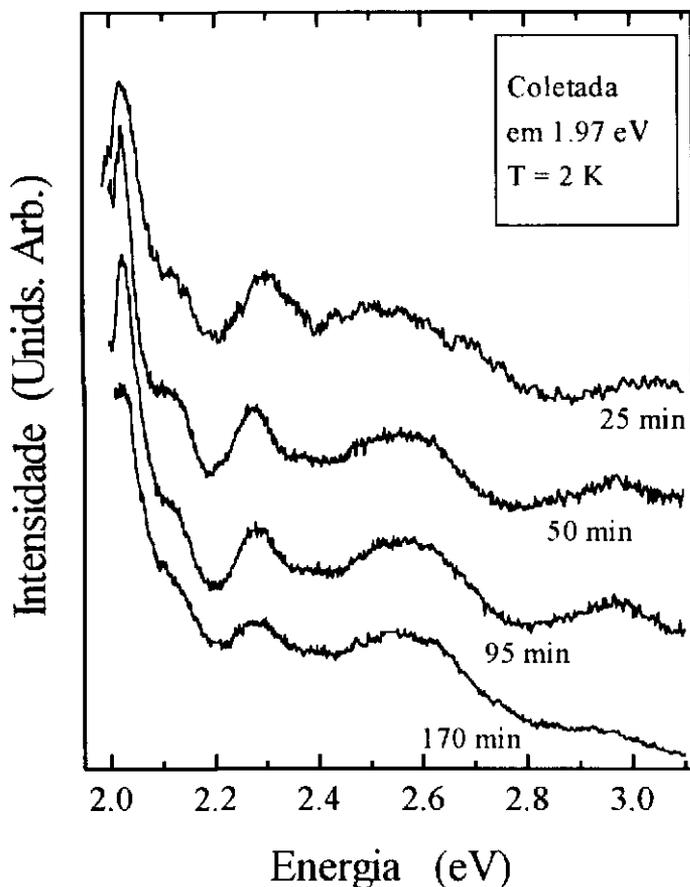


Figura 4-12 Espectros de fotoluminescência de excitação das amostras de 25, 50, 95 e 170 min medidas em 1,97 eV.

definidos ao variarmos a energia de detecção, da região de baixas energias para a região de altas energias, do espectro de fotoluminescência. Isto é, para valores de energias de detecção baixo estamos observando muitos nanocristalitos com raios diferentes, e para valores altos de energia de detecção observamos um número muito pequeno de nanocristalitos, como esta ilustrado na parte *b* das Figuras 4-9 e 4-10.

Cada uma das quatro amostras apresentam distribuições de tamanho de nanocristalitos, pontos quânticos, com raios médios diferentes. Entretanto, os espectros de PLE para a mesma energia de detecção são similares para todas as amostras. A Figura 4-12 mostra o espectro de PLE medido em 1,97 eV (630 nm) para as quatro amostras. Vê-se que todos os espectros são similares. Portanto, os espectros da Figura 4-12 nos diz que estamos sondando pontos quânticos de mesmo tamanho nas diferentes amostra.

Vimos assim, que com a espectroscopia de fotoluminescência de excitação podemos observar apenas a absorção dos nanocristalitos que luminescem em um certo comprimento de onda. Desta forma fomos capazes de distinguir o espectro de absorção de apenas um certo tamanho de pontos quânticos dentro da distribuição de tamanho dos mesmos.

4.4.1 Níveis Confinados de Energia

A Figura 4-13 apresenta os espectros de PLE medidos em 1,82 eV (680 nm) e 1,97 eV (630 nm) para a amostra de 170 min. Ambos os espectros mostram picos bem resolvidos. E como era de se esperar temos dois espectros diferentes para a mesma amostra. As setas verticais indicam as energias de transições calculadas pelo modelo de massa efetivas [65] Equações (4-6) e (4-7). Em nossos cálculos, das energias de transições, utilizamos as seguintes massas efetivas: $m_{EL}^* = 0,1m_0$ para os elétrons; $m_{HH}^* = 0,4m_0$ para os buracos pesados e $m_{LH}^* = m_{EL}^*$ para os buracos leves. Nos cálculos das energias de transições (setas verticais) nós tivemos que variar um pouco o raio dos pontos quânticos para que estas energias coincidissem com as energias medidas (picos dos espectros de PLE). Assim, para o espectro de PLE medido em 1,82 eV (680 nm) o raio médio da distribuição de tamanho de pontos quânticos é de 40 ± 1 Å, e para o espectro medido em 1,97 eV (630 nm) o raio médio da distribuição é de 34 ± 1 Å.

Os tipos de transição que aparecem na Figura 4-13 indicadas pelas setas verticais (da esquerda para a direita) são: $1S_{EL}-1S_{HH}$, $1S_{EL}-1P_{HH}$, $1S_{EL}-1S_{LH}$, $1P_{EL}-1P_{HH}$ e $1S_{EL}-1S_{SO}$ para o espectro medido em 1,97 eV (630 nm); e $1S_{EL}-1S_{HH}$, $1S_{EL}-1P_{HH}$, $1S_{EL}-1S_{LH}$, $1P_{EL}-1P_{HH}$, $1P_{EL}-1P_{LH}$ e $1S_{EL}-1S_{SO}$ para o espectro medido em 1,82 eV (680 nm). A maioria das energias de transições calculadas (setas verticais) pelo modelo de aproximação de massa efetiva apresentam uma concordância bastante razoável com os valores de energia medidos (picos do espectro de PLE). Observa-se que ao lado da primeira transição $1S_{EL}-1S_{HH}$, aparece uma outra com menor amplitude e com uma energia ligeiramente maior. Essa transição identificada, em termos de energia, como sendo do estado $1S_{EL}$ para o estado $1P_{HH}$ não é prevista por este

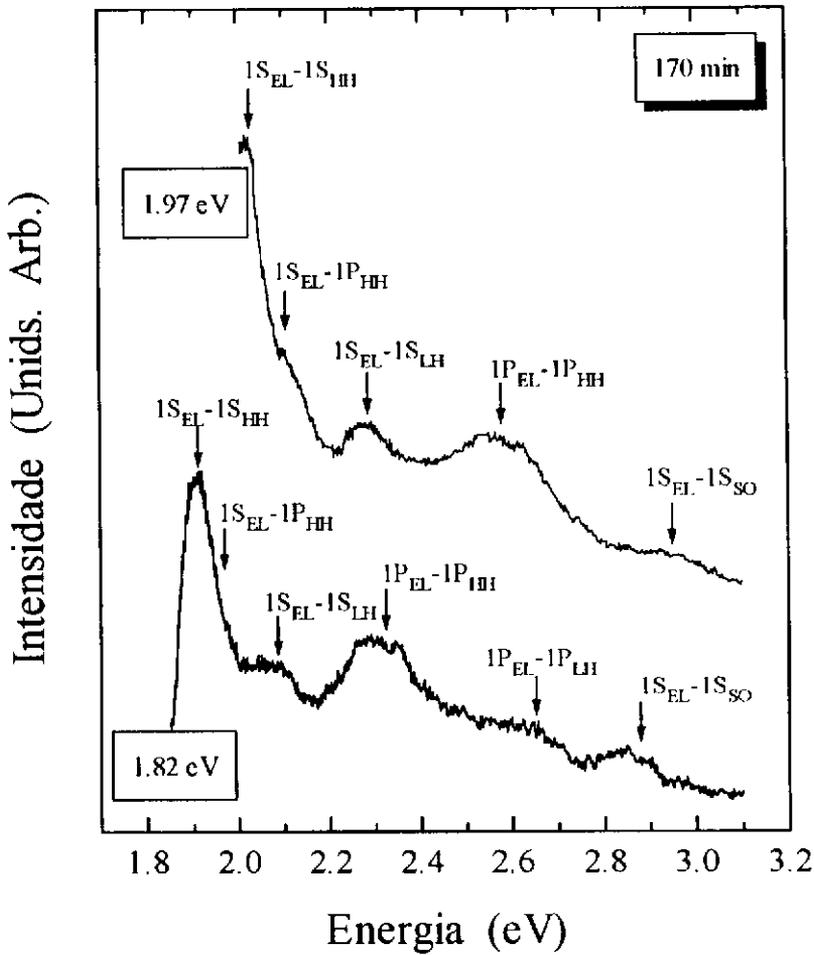


Figura 4-13 Espectros de PLE da amostra de 170 min medidos em 1,82 eV e 1,97 eV. As setas verticais indicam as energias de transição calculadas pelo modelo de aproximação de massa efetiva.

modelo. Se considerarmos as regras de seleção para o modelo de massa efetiva esta transição, $1S_{EL}-1P_{IHH}$, é proibida pois não preservam l .

Com a inegável presença da transição proibida nos espectros de PLE, podemos dizer que o modelo de aproximação de massa efetiva proposto por Efros [65] falha na previsão desta transição. Para podermos explicar as transições observadas nos espectros de PLE tivemos que recorrer a modelos de confinamento quântico em semicondutores muito mais sofisticados e precisos como o que foi apresentado na seção (2-3) do capítulo 2 [27,28].

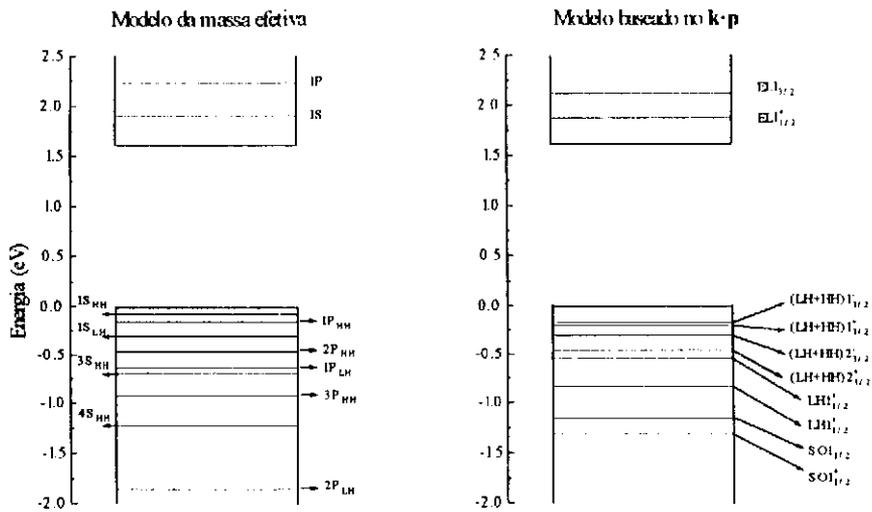


Figura 4-14 Comparação dos níveis de energia confinados calculados pelo modelo de aproximação de massa efetiva considerando uma partícula em um potencial esférico infinito [65] e pelo modelo baseado na aproximação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane [27,28].

Mostramos na Figura 4-14 a comparação dos níveis de energia calculados pelo modelo de aproximação de massa efetiva [65] (seção (4.2.1)) e pelo modelo de função envelope modificada de Sercel e Vahala [27,28] baseado na aproximação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane, discutido na seção (2-3). Os níveis de energia do ponto quântico foram calculados pelas expressões (4-6) e (4-7) para o modelo simples de massa efetiva e para o modelo de Sercel e Vahala pelas expressões (2-75) a (2-78) obedecendo as condições de contorno da Tabela 2-4. Nos cálculos dos níveis de energias consideramos um ponto quântico de raio igual 35 nm. Em nossos cálculos utilizamos valor da massa efetiva dos elétrons e dos buracos leves como sendo $0,1m_0$ e a dos buracos pesados igual a $0,4m_0$ [37]. A energia do *gap* do CdTe como $E_g = 1,606$ eV, a energia de separação do *split off* de $\Delta = 1$ eV e o elemento de matriz de Kane $E_p = 17,4$ eV [48,49]. Os parâmetros de Luttinger $\gamma_1 = 6,5$ e $\gamma_2 = 2,0$ [31,73], ambos calculados com base nos valores das massas dos buracos leves e pesados. Ao compararmos os primeiros níveis de energia das bandas de condução e valência calculados pelos dois modelos notamos que os níveis de energia baseados na aproximação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane apresentam valores mais baixos que os da massa efetiva. Como pode ser visto pela Figura 4-14. Isto indica que para termos os

mesmos valores de energia da banda de condução para os dois modelos temos que considerar, no modelo de Sercel e Vahala [27,28], pontos quânticos de raio menor do que o da massa efetiva. Deste modo, o modelo baseado na aproximação da massa efetiva sobre estima o valor do raio do ponto quântico.

Seguindo o mesmo procedimento descrito na seção (4.2.2) calculamos o raio médio dos nanocristalitos para as quatro amostras, só que desta vez os cálculos foram feitos com base na teoria de níveis de energia discutidos na seção (2.3). Os valores obtidos são: 3,5 nm; 4,2 nm; 4,5nm e 4,9 nm, respectivamente, para as amostra de 25, 50, 95 e 170 min. Estes valores obtidos são um pouco maiores que os calculados pela aproximação da massa efetiva e estão de acordo com a Figura 4-14. Como pode se ver pela Figura 4-14 a energia da primeira transição interbanda no modelo de massa efetiva é um pouco menor que a do modelo baseado na aproximação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane [27,28]. Assim, só teremos o mesmo valor para a primeira energia de transição interbanda se considerarmos raios maiores para o modelo baseado na aproximação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane.

Para compararmos as energias de transições, calculadas (pelo modelo de função envelope modificada de Sercel e Vahala [27,28] baseado na aproximação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane) e medidas, nós primeiramente fizemos uma calibração do tamanho dos raios dos pontos quânticos sondados para cada espectro de PLE medido. O procedimento feito na calibração foi o seguinte: medimos a energia da primeira transição nos espectros de PLEs e calculamos o raio do ponto quântico necessário para que ocorra aquela transição através da expressões (2-75)-(2-78) levando sempre em conta as condições de contorno da Tabela 2-4. Feito o casamento da primeira energia de transição entre o calculado e o medido, todas as demais energias de transições calculadas ajustam-se extremamente bem as medidas sem nenhum ajuste a mais. Lembrando que no modelo de massa efetiva era necessário um pequeno ajuste no tamanho dos raios dos pontos quânticos para haver o casamento das energias de transições calculadas com as medidas.

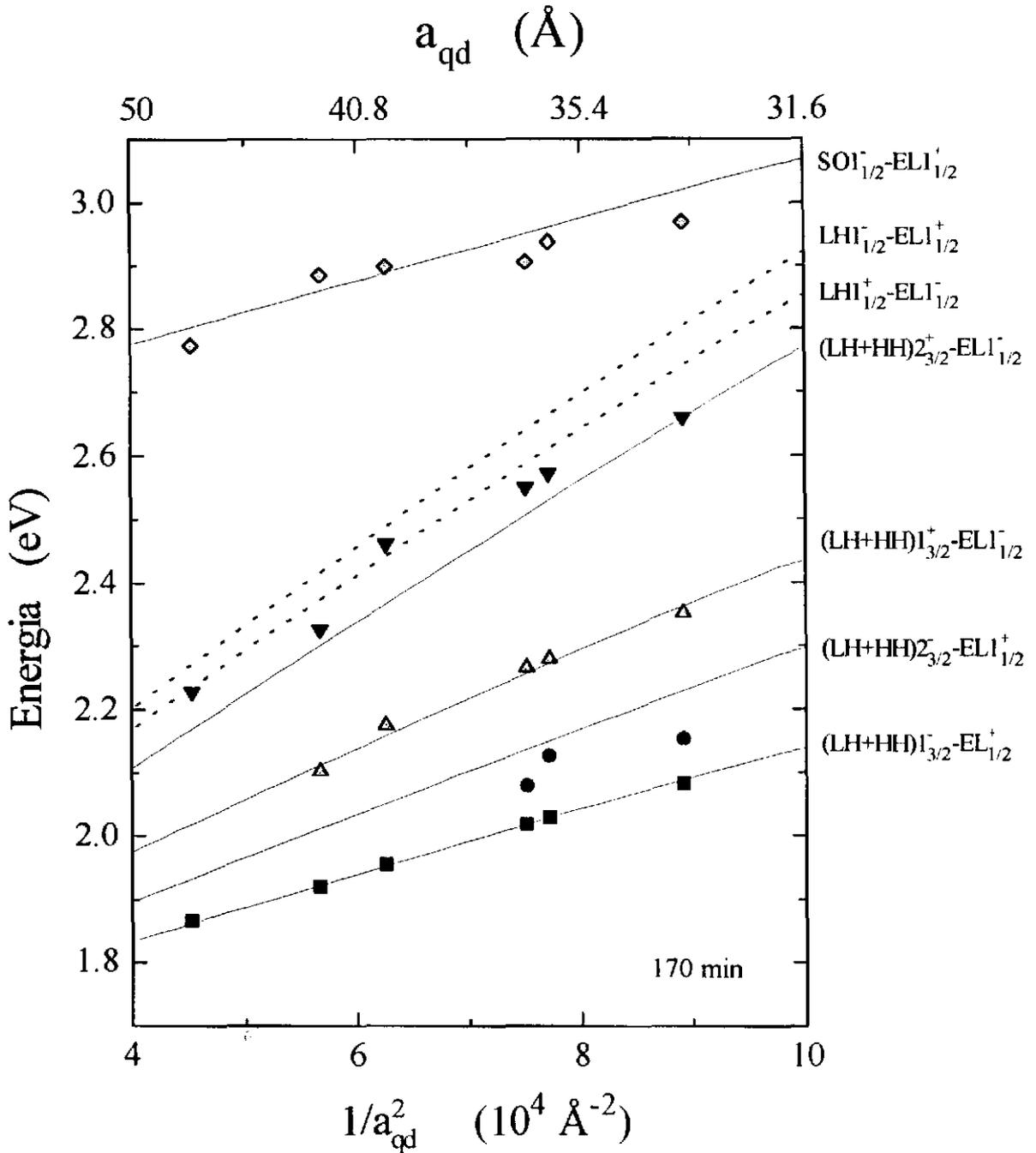


Figura 4-15 Energias de transição calculadas como função do inverso do quadrado do raio a_{qd} do ponto quântico (linhas sólidas). Os símbolos (quadrados, círculos, triângulos para cima, triângulos para baixo e diamantes) são as energias de transição medidas dos espectro de PLE para a amostra de 170 min.

Através do modelo proposto por Sercel e Vahala [27,28], discutido na seção (2-3), conseguimos calcular com boa precisão os níveis de energia confinados e explicar as regras de seleção mesmo para as transições que pareciam proibidas, mas presentes nos espectros de PLE. Esta excelente concordância entre as energias de transições calculadas e as medidas é mostrada como exemplo para a amostra de 170 nm através da Figura 4-15. Estão representado na Figura 4-15 as energias de transição interbanda calculadas como função do inverso do quadrado do raio do ponto quântico. Os símbolos (quadrados, círculos, triângulos para cima, triângulos para baixo e diamantes) são as energias de transições medidas obtidas da série de espectros de PLE para a amostra de 170 nm.

Com base na seção (2.3.2) as transições ópticas permitidas neste novo modelo [27,28] são as que ocorrem entre estados com paridades diferentes (ímpar para par ou par para ímpar). Transições entre estados com mesma paridade não são permitidas. Assim, com este modelo conseguimos explicar todas as transições ópticas observadas. Já para o modelo simples de aproximação de massa efetiva [65] é necessário considerar transições proibidas (que não conservam l) para descrever completamente os espectros.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentamos o estudo dos efeitos de confinamento quântico em estruturas semicondutoras do grupo II-VI que apresentam confinamento unidimensional e tridimensional. As estruturas com confinamento unidimensional são formadas por poços quânticos múltiplos de telureto de mercúrio e cádmio não dopadas crescidas no AT&T Bell Laboratories. Já as estruturas com confinamento tridimensional são formadas por nanocristalitos semicondutores de CdTe embutidos numa matriz vítrea fabricados no laboratório de materiais vítreos de nosso grupo.

5.1 Poços Quânticos

Vimos que os efeitos de confinamento quântico, nas heteroestruturas de poços quânticos, provocam a transformação dos níveis contínuos de energia que existem nas bandas de condução e de valência em estados discretos na direção de crescimento das camadas. Esta quantização dos estados nos permitiu observar transições intersubbanda entre duas primeiras subbandas de condução. Observamos a transição intersubbanda fotoinduzida, vista na

polarização ZY, e não vista na polarização X em poço quânticos múltiplos de HgCdTe não dopados. Confirmando as regras de seleção apresentadas na seção (2.2.3). As medidas experimentais de absorção intersubbanda fotoinduzida mostram uma linha de absorção com um alargamento assimétrico para baixas energias. Alargamento este que não podia ser explicado através de teorias simples de aproximação de massa efetiva. Deste modo, recorreremos a modelos mais sofisticados, o qual foi apresentado na seção (2.2), que levasse em conta a não parabolicidade das bandas de energia. Fizemos os cálculos das energias de transição utilizando o modelo completo $8 \times 8 \vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane [31,36], e mostramos que para simular os resultados experimentais era necessário considerar massas efetivas no plano diferente para cada uma das subbandas de condução. No ajuste da linha de absorção intersubbanda consideramos também um alargamento não homogêneo Γ . Obtivemos também uma concordância entre a força do oscilador calculada e os resultados experimentais, sem a necessidade de considerar efeitos excitônicos. Os nossos resultados se apresentaram consistentes com outros encontrados na literatura. Por estarmos usando amostras não dopadas fomos capazes de explicar tão bem a posição da transição bem como a forma de sua linha.

Foi apresentado também medidas de absorção óptica em poços quânticos de HgCdTe não dopados que mostravam, além dos degraus típicos de confinamento quântico, um aumento acentuado na intensidade de absorção na faixa de 1 μm a 2 μm . Utilizando o modelo completo de Kane [31,36] mostramos que a energia onde este aumento se inicia corresponde a uma transição da primeira subbanda de buracos para o contínuo dos elétrons. Vimos que para esta energia, que corresponde a altura da barreira, as subbandas dos elétrons tendem a se cruzar dando origem a uma mudança na curva de dispersão de energia. Deste modo, utilizando este modelo que leva em conta a não parabolicidade das bandas conseguimos uma excelente concordância do espectro calculado com o medido para toda a faixa de observação.

Devido aos excelentes ajustes entre os espectros medidos e teóricos mostram que os poços quânticos múltiplos de telureto de mercúrio e cádmio podem ser descritos pelo modelo de um poço quadrado na aproximação das funções envelope.

5.2 Pontos Quânticos

O material semiconductor CdTe foi escolhido por apresentar o raio de Bohr do éxciton bastante grande, da ordem de 70 Å, favorecendo assim a presença dos efeitos de confinamento quântico. Uma vez que o tamanho médio dos nanocristalitos é da ordem de 35 Å. Os resultados apresentados neste trabalho sobre os vidros dopados fazem parte de uma série de estudos que o nosso grupo têm realizado no sentido de esclarecer os efeitos de confinamento quânticos nestes nanocristalitos.

O estudo dos efeitos de confinamento em pontos quânticos de CdTe foi realizado por medidas de absorção óptica, fotoluminescência e fotoluminescência de excitação. Estas medidas mostram picos característicos devido aos níveis de energia confinados. Os primeiros estudos teóricos descrevem esses níveis de energia usando teorias simples de aproximação de massa efetiva [65,74]. Neste trabalho foi apresentado cálculos de níveis de energia e transições ópticas em pontos quânticos usando o modelo de função envelope modificada de Sercel e Vahala [27,28] baseado na aproximação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane. As medidas de fotoluminescência de excitação foram realizadas com objetivo de resolver melhor os espectros de absorção óptica. Os espectros de fotoluminescência de excitação mostram picos bem mais resolvidos do que os de absorção óptica. Nós mostramos que o modelo simples de aproximação de massa efetiva considerando uma partícula em um poço esférico infinito não explica todas as transições observadas. Transições proibidas, pelas regras de seleção, seriam necessárias para descrever completamente os espectros. Os resultados obtidos nos permitiu usar modelos de confinamento quântico em semicondutores mais sofisticados e precisos como o modelo baseado na aproximação $\vec{k} \cdot \vec{p}$ de Kane. Conseguiu-se calcular com boa precisão todas as transições medidas e explicar as regras de seleção mesmo para as transições que pareciam proibidas, mas presentes nos espectros de PLE.

Vimos também que a técnica de espectroscopia fotoluminescência de excitação permite que observemos apenas a absorção dos nanocristalitos que luminescem em um certo

comprimento de onda. Desta forma fomos capazes de observar apenas o espectros de absorção de nanocristalitos de determinado tamanho dentro da distribuição de tamanho dos mesmos.

Com o novo modelo além de explicarmos os espectros de PLE, ajudamos a compreender os resultados obtidos por Tsuda [68] na sua tese de doutorado, de experiências de bombeio e prova. Nesta tese demonstrou-se que havia um decaimento dos buracos para o nível mais baixo em tempos da ordem de 60 fs, o que é muito rápido. Ocorre que no modelo anterior a separação entre os níveis de buracos é da ordem de 100 meV, ou seja, a energia de uns 5 fonons, e por isto esperava-se um tempo mais longo, mesmo considerando decaimentos medidos pela superfície. No novo modelo a energia de separação entre os dois níveis de buracos já é da ordem de 20 meV (1 fônnon), o que explica a taxa rápida de transferência de portadores de um nível a outro. Atualmente, Ricardo Menotti orientado pelo prof. Brito Cruz, tem usado os resultados deste novo modelo para explicar com muito mais precisão os resultados de Tsuda.

APÊNDICE A

A.1 Transição Óptica Entre Estados Eletrônicos

Para descrevermos a transição óptica entre dois estados eletrônicos precisamos considerar a interação do campo de radiação com os elétrons. Esta interação será descrita através do vetor potencial \vec{A} . Da teoria eletromagnética sabemos que o campo elétrico está relacionado com o vetor potencial e o campo magnético através das expressões

$$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \quad (\text{A-1})$$

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{\nabla} \times \vec{A}, \quad (\text{A-2})$$

tomamos o vetor potencial na forma de uma onda plana

$$\vec{A} = A_0 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t) \hat{\epsilon} = \frac{A_0}{2} \left[e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} + e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right] \hat{\epsilon} \quad (\text{A-3})$$

onde $\hat{\epsilon}$ é um vetor unitário da polarização na direção do campo elétrico e \vec{q} é o vetor de onda da radiação incidente cujo módulo é

$$|\vec{q}| = \frac{n\omega}{c} \quad (\text{A-4})$$

onde c é a velocidade da luz, n é o índice de refração do material e ω é frequência da radiação incidente.

A interação com a radiação é encontrada ao substituirmos o operador momento, \vec{p} , por $\vec{p} + e\vec{A}$, no hamiltoniano da equação de Schrödinger, onde e é a magnitude da carga do elétron. Expandindo o termo $(\vec{p} + e\vec{A})^2$, desprezando o termo que depende do quadrado do vetor potencial, e assumindo que o campo elétrico é transversal, o que nos permite escrever $\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}$, temos que o hamiltoniano de interação é dado por

$$H' \cong \frac{e}{m_0} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (\text{A-5})$$

onde o operador \vec{p} é indicado como $-i\hbar\vec{\nabla}$. A probabilidade de que um elétron de um estado inicial $\psi_{\text{ini}}(\vec{k}, \vec{r})$ com vetor de onda \vec{k} faça uma transição para um estado final $\psi_{\text{fin}}(\vec{k}', \vec{r})$ com vetor de onda \vec{k}' pode ser obtido da equação que relaciona a amplitude de probabilidade dependente do tempo $a_m(t)$ e a matriz dos elementos do operador perturbativo [55]

$$i\hbar \frac{da_f}{dt} = \sum_m H'_{fm}(t) a_m(t). \quad (\text{A-6})$$

A probabilidade de transição em primeira ordem na teoria de perturbação dependente do tempo é dada por [55]

$$\begin{aligned} W(\omega, t, \vec{k}, \vec{k}') &= \left| a_{\text{ini}\vec{k}, \text{fin}\vec{k}'}(t) \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t H'_{\text{ini}\vec{k}, \text{fin}\vec{k}'}(t') dt' \right|^2 = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' \int_{\mathcal{V}} d^3r \psi_{\text{fin}}^*(\vec{k}, \vec{r}) \frac{e}{m_0} \vec{A} \cdot \vec{p} \psi_{\text{ini}}(\vec{k}', \vec{r}) \right|^2 \end{aligned} \quad (\text{A-7})$$

As expressões para as funções de onda do estado inicial, ψ_{ini} , e final, ψ_{fin} são

$$\begin{aligned}\Psi_{ni}(\vec{k}, \vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i\frac{E_i(\vec{k})}{\hbar}t} e^{i\vec{k}\cdot\vec{p}} F_i(z) u_n(\vec{k}, \vec{r}), \\ \Psi_{nj}(\vec{k}', \vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i\frac{E_f(\vec{k}')}{\hbar}t} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{p}} F_j(z) u_i(\vec{k}', \vec{r}),\end{aligned}\quad (\text{A-8})$$

onde N é o número de células unitárias no volume do cristal que entra como um fator de normalização das funções. A Equação (A-3) do vetor potencial tem dois termos: o primeiro termo corresponde a absorção estimulada e o segundo termo corresponde a emissão estimulada [39]. Para os nossos propósitos ignoraremos o termo da emissão estimulada. Inserindo as expressões (A-3) e (A-8) na Equação (A-7) obtemos a probabilidade de transição

$$W(\omega, t, \vec{k}, \vec{k}') = \frac{e^2 A_0^2}{4\hbar^2 m_0^2} \left| \int_0^t dt' \exp\left[i \frac{E_f(\vec{k}') - E_i(\vec{k}) - \hbar\omega}{\hbar} t' \right] \right|^2 |M|^2 \quad (\text{A-9})$$

onde a integral espacial é

$$M = \frac{1}{N} \int_z dz \int_{xy} dx dy \exp\left[i(\vec{k} - \vec{k}' + \vec{q}) \cdot \vec{\rho} \right] F_j^*(z) u_i^*(\vec{k}', \vec{r}) \hat{\varepsilon} \cdot \vec{p} F_i(z) u_n(\vec{k}, \vec{r}). \quad (\text{A-10})$$

A integral no tempo é facilmente calculada e a expressão (A-6) pode ser escrita como

$$W(\omega, t, \vec{k}, \vec{k}') = \frac{e^2 A_0^2}{4\hbar^2 m_0^2} |M|^2 \frac{\text{sen}^2\left[t(E_f - E_i - \hbar\omega)/2\hbar \right]}{\left[(E_f - E_i - \hbar\omega)/2\hbar \right]^2}. \quad (\text{A-11})$$

Para tempos suficientemente longos para que a transição possa ser completada, a expressão acima é linear com o tempo porque neste limite $\text{sen}^2 xt/x^2 \pi t$ tem a propriedade da função delta de Dirac [59]. E usando o fato de que $\delta(ax) = (1/|a|)\delta(x)$ [59] podemos escrever que a probabilidade de transição por unidade de tempo é

$$\frac{dW}{dt} = \frac{\pi e^2 A_0^2}{2\hbar m_0^2} |M|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (\text{A-12})$$

A equação acima nos diz que a probabilidade de um elétron fazer uma transição de um estado inicial com energia E_i para um estado final com energia E_f é zero a menos que a energia do fóton, $\hbar\omega$, seja igual a diferença de energia entre os dois estados. Isto é, a energia deve ser conservada.

Passamos avaliar agora a integral da parte espacial, M . Sabemos que as funções de Bloch são periódicas em \vec{R} (vetor da rede de Bravais). Escrevemos $\vec{p} = \vec{R} + \vec{p}'$, assim a integral sobre o volume do cristal pode ser tomada como uma soma de integrais sobre a célula unitária, portanto temos

$$M = \frac{1}{N} \sum_R e^{i(\vec{k}-\vec{k}'+\vec{q})\cdot\vec{R}} \int_{\text{célula}} dx dy dz e^{i(\vec{k}-\vec{k}'+\vec{q})\cdot\vec{p}'} F_j^* u_i^* \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} F_i u_n \dots \quad (\text{A-13})$$

A integral espacial, M , acima será zero a menos que $\vec{k} - \vec{k}' + \vec{q} = \vec{K}$, onde \vec{K} é o vetor da rede recíproca. Na primeira zona de Brillouin o vetor da rede recíproca é nulo [75]. Portanto esta relação pode ser vista como um lei de conservação do momento: momento inicial do elétron mais o momento do fóton é igual ao momento final do elétron. O módulo do vetor de onda do fóton $|\vec{q}| = 2\pi/\lambda$ ($\lambda \approx 6000\text{\AA}$) é desprezível em comparação com o módulo do vetor \vec{k} , que é da ordem de $|\vec{k}| \approx \pi/a$ ($a \approx 6\text{\AA}$). Com base nestas considerações assumimos que o vetor de onda inicial é igual ao vetor de onda final, $\vec{k} = \vec{k}'$, o que indica que apenas transições vertical são permitidas com a perturbação (A-5). Para o caso da conservação do vetor de onda a soma sobre R em (A-13) é simplesmente igual ao número de células unitárias no cristal, N , assim a expressão para M toma a seguinte forma

$$M = \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \int_{\Omega} d\Omega F_j^* u_i^* \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} F_i u_n = \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \langle \Psi_{\text{fin}} | \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} | \Psi_{\text{ini}} \rangle. \quad (\text{A-14})$$

Ao substituírmos a expressão de M acima na equação (A-12) encontramos que a probabilidade de transição por unidade de tempo é dada por

$$\frac{dW}{dt} = \frac{\pi e^2 A_o^2}{2\hbar m_o^2} \left| \langle \psi_{fin} | \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} | \psi_{ini} \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}. \quad (A-15)$$

Para obter a probabilidade de transição total por unidade de tempo por unidade de volume induzidas por fótons de energia $\hbar\omega$, devemos somar (A-15) sobre todos os possíveis valores de \vec{k} . Levando em conta que a probabilidade de que o estado inicial esteja ocupado é dada por f_i , e que a probabilidade do estado final estar vazio é $(1 - f_f)$; e supomos que a população de portadores segue a distribuição de Boltzmann (a distribuição de Fermi-Dirac tende para a distribuição de Boltzmann quando se considera que o número de portadores por área, n_o , é muito pequeno comparado com o produto de $k_B T$ com a densidade de estados em 2D). Esta distribuição é dada por

$$f_i = \frac{\pi n_o \hbar^2}{m_i k_B T} e^{-\frac{\hbar^2 k^2}{2m_i k_B T}}. \quad (A-16)$$

Assim a probabilidade de transição por unidade de volume por unidade de tempo ou taxa de transição por unidade de volume é

$$T = \frac{1}{L_x L_y L_z} \frac{2L_x L_y}{(2\pi)^2} \int_{\Omega_k} \frac{dW}{dt} f_i (1 - f_f) dk \quad (A-17)$$

onde L_x, L_y, L_z são as dimensões do semiconductor. Substituindo (A-15) em (A-17) tem-se

$$T = \frac{1}{L_z} \frac{e^2 A_o^2 \omega}{4m_o} f \int_{\Omega} f_i (1 - f_f) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) k dk \quad (A-18)$$

onde f é a força do oscilador definida como

$$f \equiv \frac{2}{m_0 \hbar \omega} \left| \langle \psi_{\text{fin}} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \vec{p} | \psi_{\text{ini}} \rangle \right|^2. \quad (\text{A-19})$$

O coeficiente de absorção, α , pode ser obtido de (A-18) através da relação

$$\alpha = \frac{T}{\Phi} \quad (\text{A-20})$$

onde Φ é o fluxo, isto é, o número de fótons que cruzam uma unidade de área na unidade de tempo. De (A-20) pode-se ver que o coeficiente de absorção tem unidade de comprimento. O fluxo, Φ , pode ser determinado pela média do vetor de Poynting, \vec{S} , o qual é a energia que atravessa a unidade de área na unidade de tempo, por

$$\Phi = \frac{\langle \vec{S} \rangle}{\hbar \omega} = \frac{\langle \vec{E} \times \vec{H} \rangle}{\hbar \omega} \quad (\text{A-21})$$

Das equações (A-1), (A-2) e (A-3)

$$\begin{aligned} \vec{E} &= -A_0 \omega \hat{\mathbf{e}} \sin(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t) \\ \vec{H} &= -\frac{A_0}{\mu_0} (\vec{q} \times \hat{\mathbf{e}}) \sin(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t) \end{aligned} \quad (\text{A-22})$$

Fazendo a média no vetor de Poynting e usando (A-4) temos

$$\langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{2} |\vec{q}| \frac{\omega A_0^2}{\mu_0} = \frac{1}{2} n \epsilon_0 c \omega^2 A_0^2. \quad (\text{A-23})$$

Usando (A-18), (A-21), e (A-23) em (A-20), encontramos que o coeficiente de absorção para transição entre o estado inicial e o estado final é

$$\alpha = \frac{e^2 \hbar}{4\pi\epsilon_0 n c m_0} \frac{1}{L_z} f \int \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) f_i (1 - f_f) k dk. \quad (\text{A-24})$$

Vamos calcular agora o coeficiente de absorção para a transição entre o primeiro subnível e o segundo subnível da banda de condução, induzidas por fótons de energia $E = \hbar\omega$. Esta transição é conhecida como transição intersubbanda. Para este tipo de transição vamos considerar que somente o primeiro subnível da banda de condução esteja ocupado, assim a distribuição de população no segundo subnível é $f_f = 0$. Já a distribuição de população do primeiro subnível é dada pela expressão (A-16). As energias do primeiro subnível, E_i , e do segundo subnível, E_f , são dadas respectivamente por

$$\begin{aligned} E_i &= E_1 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{EL1}}}, \\ E_f &= E_2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{EL2}}} \end{aligned} \quad (\text{A-25})$$

onde $m_{\text{EL1}} < m_{\text{EL2}}$. O argumento da função delta em (A-24) é

$$E_f - E_i - \hbar\omega = \underbrace{E_2 - E_1}_{E_0} - \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} - \frac{\hbar\omega}{E} \quad (\text{A-26})$$

onde E_0 é a diferença de energia entre os dois subníveis em $\vec{k} = 0$, $\mu^{-1} = m_{\text{EL1}}^{-1} - m_{\text{EL2}}^{-1}$. Usando

o fato que $\delta[f(x)] = \delta(x - x_0) \left| \frac{df}{dx} \right|_{x_0}$ [59] temos que a função delta em (A-24) é dada por

$$\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) = \frac{\delta(k - k_0)}{\frac{\hbar^2 k_0}{\mu}} \quad (\text{A-27})$$

onde $\hbar^2 k_o^2 / 2\mu = E_o - E$. Substituímos os dados acima em (A-24) encontramos que o coeficiente de absorção da transição intersubbanda induzidas por fótons de energia $E = \hbar\omega$ é

$$\alpha(E) = \frac{e^2 \hbar N_o}{4\epsilon_o n m_o c} f_{12} \frac{\mu}{m_{EL1} k_B T} e^{-\frac{\mu(E_o - E)}{m_{EL1} k_B T}} \quad (\text{A-28})$$

onde N_o é o densidade de portadores, número de portadores por unidade de volume.

A.2 Cálculo do Elemento de Matriz da Transição Intersubbanda

Para avaliar $\langle z \rangle = |\langle \psi_2 | z | \psi_1 \rangle|$ nós calculamos as funções de onda da primeira e da segunda subbanda dos elétrons e massas efetivas na direção Z considerando um poço quântico unidimensional de barreira finita δE_c com largura a . A Figura A-1 representa a situação física em questão.

Como as funções de onda ψ do estado inicial e final são na verdade as funções envelope o problema se reduz a resolver a equação de Schrödinger para as funções envelope na direção de crescimento das camadas como descritos em textos de Mecânica Quântica [55]. Dentro da barreira as funções envelope devem se anular rapidamente como foi discutido na seção (2.2), assim a solução para este sistema é

$$\begin{aligned} F_{\text{I}} &= A e^{\beta z} & z < 0 \\ F_{\text{II}} &= B \cos kz + C \sen kz & 0 \leq z \leq a \\ F_{\text{III}} &= D e^{-\beta z} & a < z \end{aligned} \quad (\text{A-29})$$

onde os vetores de onda são dado por

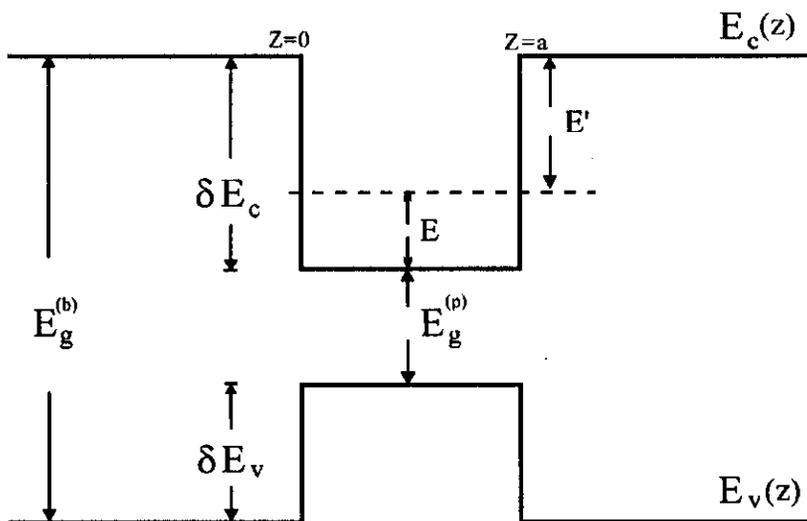


Figura A-1 Representação esquemática de um nível de energia para um poço quântico finito.

$$\begin{aligned}
 \beta &= \sqrt{\frac{2m_b E''}{\hbar^2}} = \frac{\pi}{a} \sqrt{\frac{\delta E_c - E}{E_{ob}}} & E_{ob} &= \frac{\hbar^2}{8m_b a^2} \\
 k &= \sqrt{\frac{2m_p E}{\hbar^2}} = \frac{\pi}{a} \sqrt{\frac{E}{E_{op}}} & E_{op} &= \frac{\hbar^2}{8m_p a^2}.
 \end{aligned}
 \tag{A-30}$$

Como foi discutido na seção (2.2) a função envelope F e $\frac{1}{m_i} \frac{dF}{dz}$ deve ser contínuas na interface do poço com a barreira, onde m_i ($i = p, b$) é a massa efetiva do poço ou da barreira. Sob estas condições a solução da função de onda do estado inicial e do estado final dos elétrons é

$$\Psi_1 = \frac{1}{A} \begin{cases} \text{I} - e^{\beta z} \\ \text{II} - \frac{\cos k \left(\frac{a}{2} - z \right)}{\cos \frac{ka}{2}} \\ \text{III} - e^{-\beta(z-a)} \end{cases} \quad \Psi_2 = \frac{1}{B} \begin{cases} \text{I} - e^{\beta z} \\ \text{II} - \frac{\text{sen} k \left(\frac{a}{2} - z \right)}{\text{sen} \frac{ka}{2}} \\ \text{III} - e^{-\beta(z-a)} \end{cases} \tag{A-31}$$

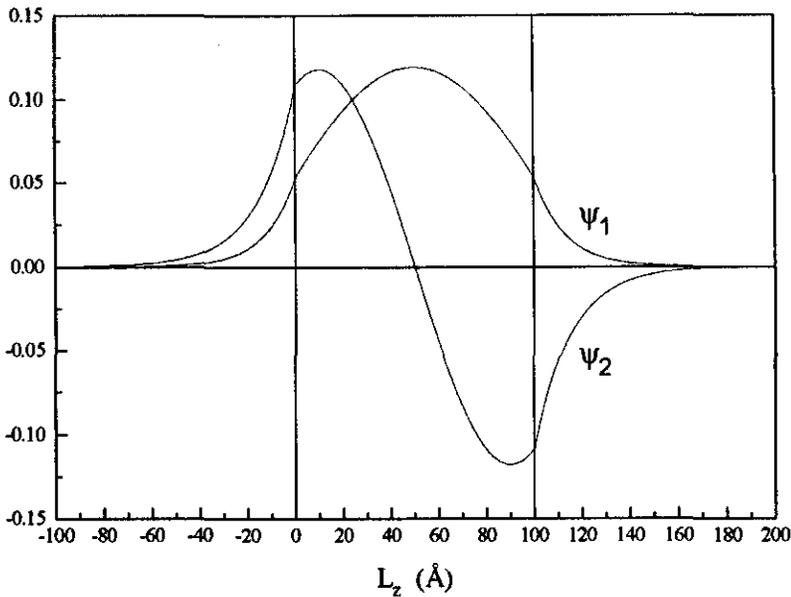


Figura A-2 Representação das duas primeiras funções de onda para um poço quântico de largura de 100 Å.

onde A e B são as constantes de normalização dadas por

$$A = \sqrt{\frac{2k \cos^2 \frac{ka}{2} + \beta \sin ka + \beta ka}{2k\beta \cos^2 \frac{ka}{2}}} \quad \text{e} \quad B = \sqrt{\frac{2k \sin^2 \frac{ka}{2} - \beta \sin ka + \beta ka}{2k\beta \sin^2 \frac{ka}{2}}} \quad (\text{A-32})$$

Para o cálculo das expressões do vetor de onda para o poço, k , e para a barreira, β , é necessário conhecer o valor da massa efetiva na direção Z para as duas primeiras subbandas da banda dos elétrons tanto para a região do poço como para a região da barreira. Estas massas efetivas na direção Z foram obtidas através do cálculo das subbandas de energias para um poço quadrado unidimensional levando em conta a não parabolicidade das bandas de energia [57]. Na avaliação das massas efetivas seguimos o seguinte procedimento: primeiramente calculamos a energia das subbandas utilizando a massa efetiva na região de $\vec{k} = 0$. Substituímos o valor destas energia nas Equações (2-63) e (2-65) para gerar novos valores de massa efetivas. Estas massas são repassadas novamente na expressão do modelo do poço quadrado, equação (2-41),

a fim de calcularmos novos valores de energia. E este processo é repetido até a auto-consistência ser atingida. Como exemplos destes cálculos mostramos na Figura A-2 as duas primeiras funções de onda de um poço quântico quadrado unidimensional de altura de 642 meV e largura de 100 Å. Na Tabela 3-2 estão apresentados os valores das massas efetivas na direção Z para estes dois primeiros níveis. O $\langle Z \rangle$ calculado para este sistema é de 26 Å e a força do oscilador calculada de 24,5 considerando uma energia de transição intersubbanda de 138 meV.

APÊNDICE B

DIAGONALIZAÇÃO DAS MATRIZES

Neste apêndice descrevemos o método para diagonalização das matrizes dos subblocos de (2-74) para os subespaços $F = 1/2$ e $F = 3/2$. Também determinamos as condições de contorno que os autoestados devem satisfazer para calcularmos a estrutura de banda nos pontos quânticos. As matrizes dos dois primeiros subblocos do subespaço $F = 1/2$ apresentam a mesma forma e são formadas pelos vetores de base enumerados em (2-72) de acordo com a sua paridade ($\ell = 0$ paridade par e $\ell = 1$ paridade ímpar) são dadas por [27,28]

$$\begin{array}{c}
 \left\langle \frac{1}{2}, \ell \right\rangle_c \\
 \left\langle \frac{3}{2}, \ell + 1 \right\rangle_v \\
 \left\langle \frac{1}{2}, |\ell - 1| \right\rangle_{so}
 \end{array}
 \left[\begin{array}{ccc}
 E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & -i\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k & -i\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k \\
 i\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k & E_v - (\gamma_1 - 2\gamma_2)\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 \\
 i\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k & 0 & E_v - \Delta - \gamma_1\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}
 \end{array} \right] \quad (B-1)$$

onde os termos dependentes de k^2 fora da diagonal foram desprezados. P é o elemento de matriz de Kane [30]. E_c e E_v são os extremos da banda de condução e de valência. γ_1 e γ_2 são parâmetros de Luttinger modificados [27,28,76]. A correção nos parâmetros originais de Luttinger se faz necessário, pois no seu trabalho [73] ele tratou a banda de condução como sendo uma banda distante e aqui estamos considerando explicitamente o seu acoplamento.

Para diagonalizar esta matriz utilizamos o método de Rashba [77] e deste modo podemos encontrar os autovalores da matriz. Primeiramente devemos rescrever a matriz (B-1) acima numa forma tal que obtemos uma matriz de 2×2 .

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{C} \\ \mathbf{C}^+ & \mathbf{B} \end{bmatrix} \quad (\text{B-2})$$

onde o elemento \mathbf{A} é a matriz formada pelo elemento (1,1) de (B-1), \mathbf{C} é a matriz linha composta pelos elementos (1,2), (1,3), \mathbf{C}^+ é a matriz transposta conjugada de \mathbf{C} , e \mathbf{B} é uma matriz 2×2 formada pelos elementos (2,2), (2,3), (3,2) e (3,3). Para encontrarmos os autovalores temos que resolver o sistema de equação

$$\mathbf{H} \vec{f} = E \vec{f} \quad (\text{B-3})$$

onde \vec{f} é uma matriz coluna de componentes vectoriais \vec{f}_c e \vec{f}_v . Sendo que cada uma destas componentes vetores é dada por

$$\vec{f}_c = [f_1] \quad \text{e} \quad \vec{f}_v = \begin{bmatrix} f_2 \\ f_3 \end{bmatrix}. \quad (\text{B-4})$$

Substituindo (B-2) em (B-3) e fazendo as multiplicações matriciais obtemos

$$\begin{cases} \mathbf{A} \vec{f}_c + \mathbf{C} \vec{f}_v = E \vec{f}_c \\ \mathbf{C}^+ \vec{f}_c + \mathbf{B} \vec{f}_v = E \vec{f}_v \end{cases} \quad (\text{B-5})$$

resolvendo o sistema primeiramente para \vec{f}_c obtemos

$$\left[\mathbf{A} + \mathbf{C}(\mathbf{E} - \mathbf{B})^{-1} \mathbf{C}^+ \right] \vec{f}_c = E \vec{f}_c. \quad (\text{B-6})$$

Substituindo os elementos da matriz (B-2) em (B-6) encontramos que a energia da banda de condução ou dos elétrons é dada por

$$E_{\text{EL}} = E_{\text{g}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \left[1 + \frac{E_{\text{p}}}{3} \left(\frac{2}{E_{\text{EL}}} + \frac{1}{E_{\text{EL}} + \Delta} \right) \right], \quad (\text{B-7})$$

onde $E_{\text{p}} = 2P^2 m_0$ [26] e os termos em k^2 no denominador foram desprezados. No cálculo da expressão da energia e nos demais consideramos o zero de energia no topo da banda de valência. O autovetor da banda de condução é dado por $\vec{f}_{\text{c}} = \left| \frac{1}{2}, 0 \right\rangle_{\text{v}}$. Deste modo, a condição de contorno (2-71) é satisfeita quando a parte radial da função envelope se anula para $\rho = a_{\text{qd}}$, que neste caso são: $j_0(k_{\text{EL}} a_{\text{qd}}) = 0$ para estados com paridade par e $j_1(k_{\text{EL}} a_{\text{qd}}) = 0$ para estados ímpares.

Agora resolvemos o sistema (B-5) para \vec{f}_{v} , de modo que obtemos

$$\left[\mathbf{C}^+ (E - \mathbf{A})^{-1} \mathbf{C} + \mathbf{B} \right] \vec{f}_{\text{v}} = E \vec{f}_{\text{v}}, \quad (\text{B-8})$$

onde o coeficiente de \vec{f}_{v} , $\left[\mathbf{C}^+ (E - \mathbf{A})^{-1} \mathbf{C} + \mathbf{B} \right]$, é uma matriz 2×2 . Novamente aplicamos o método de diagonalização de Rashba a esta matriz 2×2 . E lembrando que a componente vetorial \vec{f}_{v} é dada por (B-4). Resolvendo este novo sistema em termos de f_2 e f_3 encontramos que a energia para a banda do buraco leve (LH) é dada por

$$E_{\text{LH}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \left[\frac{2E_{\text{p}}}{3(E_{\text{LH}} - E_{\text{g}})} - (\gamma_1 + 2\gamma_2) \right]. \quad (\text{B-9})$$

Sendo que a condição de contorno (2-71) é satisfeita quando $j_1(k_{\text{LH}}a_{\text{qd}}) = 0$ para estados com paridade par e $j_2(k_{\text{LH}}a_{\text{qd}}) = 0$ para estados com paridade ímpar. Já a energia da banda do *split off* é dada por

$$E_{\text{SO}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \left[\frac{E_p}{3(E_{\text{SO}} - E_g)} - \gamma_1 \right] - \Delta. \quad (\text{B-10})$$

A condição de contorno (2-71) é satisfeita quando $j_1(k_{\text{SO}}a_{\text{qd}}) = 0$ para estados com paridade par e $j_0(k_{\text{SO}}a_{\text{qd}}) = 0$ para estados ímpares.

Vamos agora analisar os dois últimos subblocos do hamiltoniano (2-74) referente ao subespaço $F = 3/2$. As matrizes deste subespaço são formadas pelos vetores de base indicados em (2-73) de acordo com a paridade de cada subbloco. Primeiramente começamos com o de estados com paridade ímpar, $\mathbf{H}_{F=3/2}^{\ell=1}$, o qual é dado por [28]

$$\begin{array}{c} \text{c} \left\langle \frac{1}{2}, 1 \right| \\ \text{v} \left\langle \frac{3}{2}, 0 \right| \\ \text{v} \left\langle \frac{3}{2}, 2 \right| \\ \text{so} \left\langle \frac{1}{2}, 2 \right| \end{array} \left[\begin{array}{cccc} \left| \frac{1}{2}, 1 \right\rangle_{\text{c}} & \left| \frac{3}{2}, 0 \right\rangle_{\text{v}} & \left| \frac{3}{2}, 2 \right\rangle_{\text{v}} & \left| \frac{1}{2}, 2 \right\rangle_{\text{so}} \\ E_{\text{c}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & i\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k & -i\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k & -i\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k \\ -i\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k & E_{\text{v}} - \gamma_1 \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 2\gamma_2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 2\gamma_2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \\ i\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k & 2\gamma_2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & E_{\text{v}} - \gamma_1 \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & -2\gamma_2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \\ i\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k & 2\gamma_2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & -2\gamma_2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & E_{\text{v}} - \Delta - \gamma_1 \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \end{array} \right]. \quad (\text{B-11})$$

Através da redefinição de dois vetores da base definido como $|LH\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\frac{3}{2},0\right\rangle_v - \left|\frac{3}{2},2\right\rangle_v\right)$

e $|HH\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left|\frac{3}{2},0\right\rangle_v + \left|\frac{3}{2},2\right\rangle_v\right)$ transformamos a matriz (B-11) na seguinte

$$\begin{array}{c}
 {}_c\left\langle\frac{1}{2},1\right| \\
 \langle LH| \\
 \langle HH| \\
 {}_{so}\left\langle\frac{1}{2},2\right|
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \left|\frac{1}{2},1\right\rangle_c \\
 |LH\rangle \\
 |HH\rangle \\
 \left|\frac{1}{2},2\right\rangle_{so}
 \end{array}
 \begin{bmatrix}
 E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & i\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k & 0 & -i\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k \\
 -i\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k & E_v - (\gamma_1 + 2\gamma_2)\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & E_v - (\gamma_1 - 2\gamma_2)\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 \\
 i\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k & 0 & 0 & E_v - \Delta - \gamma_1\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}
 \end{bmatrix},
 \quad (B-12)$$

onde os termos dependentes de k^2 fora da diagonal foram desprezados. Novamente utilizamos o método de Rashba [77] para diagonalizarmos a matriz e encontrarmos os seus autovalores. O sistema a ser resolvido é idêntico ao (B-3) só que agora a componente vetorial $\vec{f}_v = [f_2, f_3, f_4]$. O autovalor da banda de condução calculado para este subespaço é igual ao obtido anteriormente para o subespaço $F = 1/2$, Equação (B-7). A condição de contorno também é a mesma do subespaço anterior com paridade ímpar. O autovalor calculado para o estado do buraco pesado é dado por

$$E_{HH} = -(\gamma_1 - 2\gamma_2)\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}. \quad (B-13)$$

As expressões do autovalor do buraco leve e do *split off* também são iguais às calculadas para o subespaço $F = 1/2$, as quais são dadas pelas expressões (B-9) e (B-10)

respectivamente. Mas a condição de contorno não é a mesma a daquele subespaço, pois os autovetores são diferentes. A condição de contorno (2-71) para o *split off* é satisfeita quando $j_2(k_{\text{SO}}\alpha_{\text{qd}}) = 0$ para estados com paridade ímpar. A parte radial do autoestado do buraco pesado e do buraco leve é dada respectivamente por $\frac{1}{\sqrt{2}}(j_0(k_{\text{HH}}\alpha_{\text{qd}}), j_2(k_{\text{HH}}\alpha_{\text{qd}}), 0)$ e por $\frac{1}{\sqrt{2}}(j_0(k_{\text{LH}}\alpha_{\text{qd}}), -j_2(k_{\text{LH}}\alpha_{\text{qd}}), 0)$, deste modo, a condição de contorno (2-71) não pode ser aplicada para cada um dos estados isolado, pois estes autoestados LH e HH nos pontos quânticos não são estados independentes, e sim uma combinação linear destes dois estados. Assim, para estes dois autoestados devemos ter uma combinação linear da parte radial das respectivas autofunções, desta forma temos

$$\phi_E = A\phi_E^{\text{HH}} + B\phi_E^{\text{LH}}. \quad (\text{B-14})$$

A condição de contorno (2-71) requer que ϕ_E se anule na superfície do ponto quântico, isto implica em

$$\begin{cases} A j_0(k_{\text{HH}}\alpha_{\text{qd}}) + B j_0(k_{\text{LH}}\alpha_{\text{qd}}) = 0 \\ A j_2(k_{\text{HH}}\alpha_{\text{qd}}) - B j_2(k_{\text{LH}}\alpha_{\text{qd}}) = 0 \end{cases} \quad (\text{B-15})$$

Para que o sistema (B-15) com variáveis A e B tenha solução diferente da trivial, o determinante dos coeficientes das variáveis deve ser nulo, deste modo, a condição de contorno (2-71) para o buraco pesado e para o buraco leve com paridade ímpar é satisfeita quando

$$j_0(k_{\text{HH}}\alpha_{\text{qd}})j_2(k_{\text{LH}}\alpha_{\text{qd}}) + j_0(k_{\text{LH}}\alpha_{\text{qd}})j_2(k_{\text{HH}}\alpha_{\text{qd}}) = 0. \quad (\text{B-16})$$

O subbloco $\mathbf{H}_{F=3/2}^{\ell=0}$ de estados com paridade par do subespaço $F = 3/2$ do hamiltoniano (2-74) é dado por [28]

$$\begin{array}{c}
\left\langle \frac{1}{2}, 2 \right\rangle_c \\
\left\langle \frac{3}{2}, 1 \right\rangle_v \\
\left\langle \frac{3}{2}, 3 \right\rangle_v \\
\left\langle \frac{1}{2}, 1 \right\rangle_{so}
\end{array}
\left[
\begin{array}{cccc}
E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & i\sqrt{\frac{1}{15}}P\hbar k & -i\sqrt{\frac{3}{5}}P\hbar k & -i\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k \\
-i\sqrt{\frac{1}{15}}P\hbar k & E_v - \left(\gamma_1 - \frac{8\gamma_2}{5}\right)\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & \frac{6\gamma_2}{5}\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & \frac{2\gamma_2}{\sqrt{5}}\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \\
i\sqrt{\frac{3}{5}}P\hbar k & \frac{6\gamma_2}{5}\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & E_v - \left(\gamma_1 + \frac{8\gamma_2}{5}\right)\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & \frac{6\gamma_2}{5}\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \\
i\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k & \frac{2\gamma_2}{\sqrt{5}}\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & -\frac{6\gamma_2}{5}\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & E_v - \Delta - \gamma_1\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}
\end{array}
\right]
\quad (B-17)$$

Procedendo da mesma maneira ao do subbloco de paridade ímpar, redefinimos dois vetores de base como $|LH\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}}\left(\left|\frac{3}{2}, 1\right\rangle_v - 3\left|\frac{3}{2}, 3\right\rangle_v\right)$ e $|HH\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}}\left(3\left|\frac{3}{2}, 1\right\rangle_v + \left|\frac{3}{2}, 3\right\rangle_v\right)$, com isso transformamos o subbloco (B-17) na matriz

$$\begin{array}{c}
\left\langle \frac{1}{2}, 2 \right\rangle_c \\
\langle LH | \\
\langle HH | \\
\left\langle \frac{1}{2}, 1 \right\rangle_{so}
\end{array}
\left[
\begin{array}{cccc}
E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & i\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k & 0 & -i\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k \\
-i\sqrt{\frac{2}{3}}P\hbar k & E_v - (\gamma_1 + 2\gamma_2)\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 & 0 \\
0 & 0 & E_v - (\gamma_1 - 2\gamma_2)\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & 0 \\
i\sqrt{\frac{1}{3}}P\hbar k & 0 & 0 & E_v - \Delta - \gamma_1\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}
\end{array}
\right]
\quad (B-18)$$

Notamos que esta matriz (B-18) é idêntica a matriz obtida para o caso $F = 3/2$ com estados ímpares, ver matriz (B-12). Então os autovalores das bandas de condução, buraco leve,

buraco pesado e *split off* são os mesmos já obtidos, mas os autovetores são diferentes. O autovetor base para a banda de condução é $\left| \frac{1}{2}, 2 \right\rangle_v$, assim a condição de contorno (2-71) é satisfeita quando para $j_2(k_{\text{EL}}\alpha_{\text{qd}}) = 0$. Já para o *split off* a condição de contorno é assegurada se $j_1(k_{\text{SO}}\alpha_{\text{qd}}) = 0$, a qual é a mesma para o caso do subespaço $F = 1/2$ com paridade par. Neste subespaço a parte radial da autofunção do buraco pesado e a do buraco leve é $\phi_E^{\text{HH}} = \frac{1}{\sqrt{10}}(3j_1(k_{\text{HH}}\alpha_{\text{qd}}), j_3(k_{\text{HH}}\alpha_{\text{qd}}))$ e $\phi_E^{\text{LH}} = \frac{1}{\sqrt{10}}(j_1(k_{\text{LH}}\alpha_{\text{qd}}), -3j_3(k_{\text{LH}}\alpha_{\text{qd}}))$ respectivamente. Como estes dois estados estão acoplados a condição de contorno (2-71), seguindo o mesmo procedimento para estados com paridade ímpar, requer que a combinação linear deste dois estado se anule na superfície do ponto quântico, isto é

$$9j_1(k_{\text{HH}}\alpha_{\text{qd}})j_3(k_{\text{LH}}\alpha_{\text{qd}}) + j_1(k_{\text{LH}}\alpha_{\text{qd}})j_3(k_{\text{HH}}\alpha_{\text{qd}}) = 0. \quad (\text{B-19})$$

Como se percebe para os pontos quânticos não podemos falar em estados de buracos leves ou de buracos pesados, pois o potencial de confinamento hibridiza estas bandas. Assim para encontrarmos os autoestados de buracos do ponto quântico temos que satisfazer as condições de contorno (B-16) para estados com paridade ímpar e (B-19) para estados com paridade par. Uma vez conhecida a energia E dos buracos do ponto quântico, as constantes A e B da expressão (B-14) podem ser determinadas, especificando as amplitudes dos estados dos buracos pesados (HH) e dos buracos leves (LH).

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Cotter, *High-contrast ultrafast phase conjugation in semiconductor-doped glasses*, Ultrafast phenomena V, edited by G. R. Fleming and A. E. Siegman, Springer-Verlag, p. 274, 1986.
- [2] C. B. de Araújo, *Optoeletrônica ultra-rápida: o chaveamento da luz*, Ciência Hoje, vol. 9, p. 36, 1989.
- [3] A. Y. Cho, *Growth of periodic structures by the molecular-beam method*, Appl. Phys. Lett., vol. 19, p. 467, 1971.
- [4] M. Razeghi and J. P. Duchemin, *Recent advances in MOCVD growth of $IN_xGA_{1-x}As_yP_{1-y}$ alloys*, J. Cryst. Growth, vol. 70, p. 145, 1984.
- [5] W. T. Tsang, *Chemical beam eiptaxy of InP and GaAs*, Appl. Phys. Lett., vol. 45, p. 1234, 1984.
- [6] J. N. Schulman and T. C. McGill, *The CdTe/HgTe superlattice: proposal for a new infrared material*, Appl. Phys. Lett., vol. 34, p. 663, 1979.
- [7] J. N. Schulman and T. C. McGill, *Complex band struture and superlattice electronic state*, Phys. Rev. B, vol. 23, p. 4149, 1981.
- [8] L. C. West, C. W. Roberts, J. P. Dunkel, T. K. Gaylord, G. N. Henderson, E. Anemogiannis, E. N. Glytsis, and M. T. Asom, "Quantum well mid-infrared lasers based on above-barrier transitions", in *Nonlinear Optics for High-Speed Electronics and Optical Frequency Conversion*, Nasser Peygambarian, Henry Everitt, Robert C. Eckardt, Dennis D. Lowenthal, Editors, Proc. SPIE 2145, p. 132, 1994.
- [9] C. Yongping, Z. Guazhen, G. Yaqian, G. Shaoling, C. Jianxiang and T. Diagyuan, *Composition dependence of hot electron effect in $Hg_{1-x}Cd_xTe$* , Semicond. Sci. Technol., vol. 5, p. s304, 1990.
- [10] B. A. Weber and S. M. Kulpa, *Detection of NMMW radiation with mercury cadmium telluride*, Fourth Int. Conference on infrared and millimeter wavve and their applications, p. 148, 1979.
- [11] M. N. Islam, L. F. Mollenauer, and K. R. German, in *Coferece on lasers and electro-optics technical digest series 1987* (Optical Society of America, Washington, DC, 1987), vol. 14, p. 14.

- [12] B. F. Levine, K. K. Choi, C. G. Bethea, J. Walker, and R. J. Malik, *New 10 μ m infrared detector using intersubband absorption in resonant tunneling GaAlAs*, Appl. Phys. Lett., vol. 50, p. 1092, 1987.
- [13] K. K. Choi, B. F. Levine, C. G. Bethea, J. Walker, and R. J. Malik, *Multiple quantum well 10 μ m GaAs/Al_xGa_{1-x}As infrared detector with improved responsivity*, Appl. Phys. Lett., vol. 50, p. 1814, 1987.
- [14] L. C. West, S. J. Eglash, *First observation of an extremely large-dipole infrared transition within the conduction band of a GaAs quantum well*, Appl. Phys. Lett., vol. 46, p. 1156, 1985.
- [15] B. F. Levine, R. J. Malik, J. Walker, K. K. Choi, C. G. Bethea, D. A. Kleinman, and J. M. Vandenberg, *Strong 8.2 μ m infrared intersubband absorption in doped GaAs/AlAs quantum well waveguides*, Appl. Phys. Lett. vol. 50, p. 273, 1987.
- [16] H. Lobentzner, W. König, W. Stolz, K. Ploog, T. Elsaesser, and R. J. Bäuerle, *Intersubband absorption in a modulation-doped Ga_{0.47}In_{0.53}As/Al_{0.48}In_{0.52}As multiple quantum well structure*, Appl. Phys. Lett., vol. 53, p. 571, 1988.
- [17] M. Olszakier, E. Ehrenfreund, E. Cohen, J. Bajaj, and G. J. Sullivan, *Photoinduced intersubband Absorption in undoped multi-quantum-well structure*, Phys. Rev. Lett., vol. 62, p. 2997, 1989.
- [18] J. A. de Medeiros Neto, *Desenvolvimento e caracterização de nanoestruturas do tipo CdTe_xS_{1-x} em vidros borossilicatos*, Tese de doutorado, Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP, janeiro, 1992.
- [19] J. A. Medeiros Neto, L. C. Barbosa, C. L. Cesar, O. L. Alves and F. Galembeck, *Quantum size effects on CdTe_xS_{1-x} semiconductor-doped glass*, Appl. Phys., Lett. vol. 56, p. 2715, 1991.
- [20] Y. Fuyu and J. M. Parker, *Quantum size effects in heat treated Cd(S,Se) doped glasses*, Materials Lett., vol. 6, p. 233, 1988.
- [21] B. G. Potter and J. H. Simmons, *Quantum size effects in optical properties of CdS-glass composites*, Phys. Rev. B, vol. 37, p. 10838, 1988.
- [22] A. Ekimov and A. Onushchenko, *Quantum size effect in the optical spectra of semiconductor microcrystals*, Sov. Phys. Semicond., vol. 16, p. 775, 1982.
- [23] A. S. Duarte, *Desenvolvimento de um sistema de medição do índice de refração não-linear*, Tese de mestrado, Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP, dezembro, 1992.

- [24] L. Liu and S. H. Risbud, *Quantum-dot size-distribution analysis and precipitation stages in semiconductors doped glasses*, J. Appl. Phys., vol. 68, p. 28, 1990.
- [25] L. Liu and S. H. Risbud, *Analysis of TEM image contrast of quantum-dot semiconductor clusters in glasses*, Phi. Mag. Lett., vol. 61, p. 327, 1990.
- [26] A. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kundryavtsev, T. V. Yazeva, A. V. Rodina and Al. L. Efros, *Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions*, J. Opt. Soc. Am. B, vol. 10, p. 100, 1993.
- [27] K. J. Vahalla and P. C. Sercel, *Application of a total-angular-momentum basis to quantum-dot band structure*, Phys. Rev. Lett. B, vol. 65, p. 239, 1990.
- [28] P. C. Sercel and K. J. Vahalla, *Analytical formalism for determining quantum-wire and quantum dot band structure in the multiband envelope function approximation*, Phys. Rev. B, vol. 42, p. 3690, 1990.
- [29] E. O. Kane, *Energy band structure in p-type germanium and silicon*, J. Phys. Chem. Solids, vol. 1 p. 82, 1956.
- [30] E. O. Kane, *Band structure of indium antimonide*, J. Phys. Chem. Solids, vol. 1 p. 249, 1957.
- [31] A. M. Cohen and G. E. Marques, *Electronic structure of zinc-blende-structure semiconductor heterostructures*, Phys. Rev. B vol. 41, p. 10608, 1990.
- [32] L. J. Sham and M. Nakayama, Phys. Rev. B, vol. 20, p. 734, 1979.
- [33] E. O. Kane, *Energy band theory*, Handbook on Semiconductors, edited by T. S. Moss, North-Holland, New York, vol. 1, p. 193, 1982.
- [34] G. Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*, Halsted Press, New York, 1988.
- [35] G. Bastard and J. A. Brum, *Electronic states in semiconductor heterostructures*, IEEE J. Quant. Electr., vol. 22, p. 1625, 1986.
- [36] A. M. Cohen, *Cálculo de estrutura eletrônica e absorção em poços quânticos semicondutores*, Tese de Doutorado 1990.
- [37] O. Madelung, M. Wschulz and H. Weiss, editors, *Semiconductors: Physics of II-VI and I-VII Compounds, Semimagnetic Semiconductors*, volume 17(b) of *Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1982.

- [38] K. Seeger, *Semiconductor physics an introduction*, Springer Series in Solid-State Sciences 40
- [39] C. M. Wolfe, N. Holonyak Jr. and G. E. Stillman, *Physical properties of semiconductors*, Prentice Hall, New Jersey, 1989.
- [40] J. M. Berroir, Y. Guldner and M. Voos, *HgTe-CdTe superlattices: magneto-optics and band structure*, IEEE J. Quant. Electr., vol. 22, p. 1793, 1986.
- [41] P. W. Kruse, *The emergence of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ as a modern infrared sensitive material*, Semiconductors and semimetals, edited by R. W. Willardson and A. C. Beer, vol. 18, p. 1, 1981.
- [42] J. Brice and P. Capper, eds., *Properties of mercury cadmium telluride*, EMIS Datareviews Series N° 3, INSPEC (Institute of Electrical Engineers, Survey, England, 1987).
- [43] M. H. Weiler, *Magneto-optical properties of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ alloys*, Semiconductors and semimetals, edited by R. W. Willardson and A. C. Beer, vol. 16, p. 180, 1981.
- [44] J. D. Jackson, *Eletrodinâmica classica*, Ed. Guanabara Dois, 1983.
- [45] P. Löwdin, *A note on the quantum-machanical pertubation theory*, J. Chem. Phys., vol. 19, p. 1396, 1951.
- [46] R. H. Parmenter, *Symmetry properties of the energy bands f zinblende structure*, Phys. Rev., vol. 100, p. 573, 1955.
- [47] G. Dresselhaus, *Spin-orbits coupling effects in zinblende structure*, Phys. Rev. vol. 100, p. 580, 1955.
- [48] P. Lawaetz, *Valence-band parameters in cubic semiconductors*, Phys. Rev. B, vol. 4, p. 4, 1971.
- [49] R. W. Miles, *Electron effective massin HgCdTe*, EMIS Datareviews Series RN 15640, INSPEC (Institute of Electrical Engineers, Survey, England, 1986).
- [50] A. Y. Cho, *Growth of periodic structures by the moleculares-beam method*, Appl. Phys. Lett., Vol. 19, p. 467, 1971.
- [51] M. Razeghi and J. P. Duchemin, *Recent advances in MOCVD growth of $IN_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ alloys*, J. Cryst. Growth. vol. 70, p. 145, 1984.
- [52] W. T. Tsang, *Chemical beam epitaxy of InP and GaAs*, Appl. Phys. Lett., vol. 45, p. 1234, Dec., 1984.

- [53] R. Eppenga, M. F. H. Schuurmans and S. Colak, *New $k\cdot p$ theory for GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs - type quantum wells*, Phys. Rev. B, vol. 36, p. 1554, 1987.
- [54] D. J. BenDaniel and C. B. Duke, *Space-charge effects on electron tunneling*, Phys. Rev. vol. 152, p. 683, 1966.
- [55] L. I. Schiff, *Quantum mechanics*, Tokyo: International student edition, third ed. 1968.
- [56] E. Bultkov, *Fisica matemática*, Ed. Guanabara Dois, 1978.
- [57] C. L. Cesar, M. N. Islam, R. D. Feldman, R. Spitzer, R. F. Austin, A. E. DiGiovanni, J. Shah, J. Orenstein, *Room-temperature confinement and photoluminescence near 3 μ m from HgCdTe multiple quantum wells*, Appl. Phys. Lett., vol. 54, p. 745, 1989.
- [58] C. L. Cesar, M. N. Islam, R. D. Feldman, R. F. Austin, D. S. Chemla, L. C. West and A. E. DiGiovanni, *Detailed characterization of HgCdTe/CdTe multiple quantum wells*, Appl. Phys. Lett., vol. 56, p. 283, 1990.
- [59] A. Messiah, *Quantum mechanics*, Ed. by John Wiley & Sons, INC. - New York, vol. 1, 1970.
- [60] W. A. Little, *Microminiature refrigeration-small is better*, Physica B & C, vol. 109&110, p. 2001, 1982.
- [61] R. D. Feldman, R. F. Austin, C. L. Cesar, M. N. Islam, C. E. Soccolich, Y. Kim, and A. Ourmazd, *HgCdTe/CdTe multiple quantum wells: growth, stability, and optical properties*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 216, p. 113, 1991.
- [62] C. L. Cesar, M. N. Islam, C. E. Soccolich, R. D. Feldman, R. F. Austin, and K. R. German, *Femtosecond KCl:Li and RbCl:Li color center lasers near 2.8 μ m with HgCdTe multiple quantum well saturable absorber*, Opt. Lett., vol. 15, p. 1147, 1990.
- [63] A. M. Cohen, S. R. Aladim, and G. E. Marques, *Hybridization and strain effects on the optical absorption of quantum wells*, Surf. Sci., vol 267, p. 464, 1992.
- [64] A. M. Cohen, S. R. Aladim, and G. E. Marques, *Electric field effects on modulated reflectance*, Semicond. Sci. Technol., vol. 8, p. 1786, 1993.
- [65] A. L. Éfros and A. L. Éfros, *Interband absorption of light in a semiconductor sphere*, Sov. Phys. Semicond., vol. 16, p. 772, 1982.
- [66] M. Lyfshitz and V. V. Slezov, *Kinetics of Diffusive decomposition of super saturated solid solutions*, Sov. Phys. JETP, vol. 35, p. 331, 1959.

- [67] J. Rios, *Relaxação ultra-rápida em vidros dopados com CdTe*, Tese de doutorado, Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP, janeiro, 1993.
- [68] S. Tsuda, *Espectroscopia de femtossegundos em vidros dopados com CdS_xSe_{1-x} e pontos quânticos de CdTe*, Tese de doutorado, Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP, fevereiro, 1994.
- [69] P. Roussignol, D. Ricard, C. Flytzabis, and N. Neuroth, *Phonon broadening and spectral hole burning in very small semiconductor particles*, Phys. Rev. Lett., vol. 62, p. 312, 1989.
- [70] M. G. Bawendi, W. L. Wilson, L. Rothberg, P. J. Carrol, T. M. Jedju, M. L. Steigerwald, and L. E. Brus, *Electronic structure and photoexcited-carrier dynamics in nanometer-size CdTe cluster*, Phys. Rev. Lett., vol. 65, p. 1623, 1990.
- [71] M. G. Bawendi, P. J. Carroll, W. L. Wilson, and L. E. Brus, *Luminescence properties of CdSe quantum crystallites: resonance between interior and surface localized states*, J. Chem. Phys. vol. 96, p. 946, 1992.
- [72] V. Esch, B. Fluegel, G. Khitrova, H. M. Gibbs, X. Jiajin, K. Kang, S. W. Koch, L. C. Liu, S. H. Risbud, and N. Peyghambarian, *State filling, coulomb, and trapping effects in the optical nonlinearity of CdTe quantum dots in glass*, Phys. Rev. B, vol. 42, p. 7450, 1990.
- [73] J. M. Luttinger, *Quantum theory of cyclotron resonance in semiconductors: general theory*, Phys. Rev., vol 102, p. 1030, 1956.
- [74] L. E. Brus, *Electron-electron and electron-hole interaction in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state*, J. Chem. Phys., vol. 80, p. 4403, 1984.
- [75] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics*, Ed. by Saunder college publishing, 1976.
- [76] C. P. Pidgeon and R. N. Brown, *Interband magnet-absorption and faraday rotation in InSb*, Phys. Rev., vol. 146, p. 575, 1966.
- [77] E. I. Rashba and V. I. Sheka, *Combined resonance in electron InSb*, Sov. Phys. Solid State, vol. 3, p. 1357, 1961.