

Campinas, 01/12/95

**ACOPLAMENTO Γ -X EM
HETEROESTRUTURAS**

Ximenes Rocha Resende

Orientador: José Antônio Brum

*Este exemplar corresponde
à relação final da Tese de Mestrado
defendida pelo aluno Ximenes Rocha
Resende e aprovada pela
Comissão Julgadora.
Campinas, 19 de dezembro de 1995.
JAB*

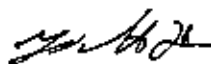
Tese submetida ao Instituto de Física
Gleb Wataghin da Universidade Estadual
de Campinas como pré-requisito para
a obtenção do grau de Mestre em Física

Área de concentração: Física de Estado Sólido
Heteroestruturas Semicondutoras

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE MESTRADO
XIMENES ROCHA RESENDE

DATA: 18.12.95

BANCA EXAMINADORA:



- Prof. Dr. JOSÉ ANTONIO BRUM (Orientador)



- Prof. Dr. LIDERIO CITRÂNGULO IORIATTI JÚNIOR



- Prof. Dr. PETER ALEXANDER BLEINROTH SCHULZ

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Dr. José Antônio Brum, pelo apoio e acompanhamento constantes. À CAPES pelo fornecimento da bolsa. Aos professores e amigos que de forma direta ou indireta participaram da minha formação. À Adriana, que soube entender na maioria das vezes minha ausência, e aos meus pais que desde muito cedo souberam dar valor à minha curiosidade.

Muito Obrigado.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Fundamentação Teórica	7
2.1. Aproximação Adiabática	7
2.2. Aproximação de Campo Auto-consistente	9
2.2.1. <i>Equações de Hartree</i>	9
2.2.2. <i>Equações de Hartree-Fock</i>	10
2.3. Simetria de Translação: Teorema de Bloch	11
2.4 <i>Estados Excitados do Cristal: Excitons</i>	12
3. Modelo de Kane	19
3.1. Método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$	19
3.2. Matriz de Kane	20
4. Heterojunções	24
5. Teoria de Massa Efetiva e Função Envelope	30
5.1. <i>Funções Envelope</i>	31
5.2. <i>Equações Efetivas</i>	34
6. Acoplamento Γ - X no Modelo de Massa Efetiva	38
6.1. <i>Equações Γ-X</i>	38
6.2. <i>Análise de $V_{\Gamma X}$</i>	46

7. Exciton $\Gamma-X$	48
7.1. <i>Hamiltoniano do Exciton $\Gamma-X$</i>	52
7.2. <i>Confinamento nos poços</i>	59
7.3. <i>Diagonalização do Hamiltoniano</i>	61
7.4. <i>Campo Elétrico</i>	62
7.5. <i>Resultados e Discussões</i>	64
8. Conclusões	79
Apêndices	80
Referências	90

Resumo

Neste trabalho, estendemos o formalismo de Massa Efetiva e Função Envelope aplicado ao cálculo de heteroestruturas para incluir acoplamento entre vales de pontos distintos da zona de Brillouin. Em particular, estudamos a simetria do acoplamento Γ - X e aplicamos o formalismo desenvolvido ao problema de Excitons confinados em poços quânticos Γ - X acoplados. Analisamos a transição sistema direto/sistema indireto mediada por um campo elétrico externo e calculamos, em função deste campo, alguns parâmetros que são importantes para a dinâmica excitônica neste materiais: massa efetiva perpendicular à interface, dispersão de estados, força de oscilador.

Abstract

In this work we have extended the Effective Mass and Envelope Function approximation applied to heterostructures to address the problem of mixing among different valleys in the Brillouin zone. We have studied specifically the symmetry of Γ - X mixing and we applied the developed model to treat confined excitons in coupled Γ - X quantum wells. We analysed the transition between direct and indirect system assisted by an external electric field and calculated some parameters, as a function of this field, that are important to excitonic dynamics: effective mass perpendicular to interfaces, dispersion of states, oscillator strength.

Notação e Convenções

$N_E(N_I)$	número total de elétrons (íons) do sistema
$\vec{A}_i$	conjunto de valores de $A_1, A_2, \dots, A_n$
z	direção de crescimento das heteroestruturas
V	volume do cristal
Ω	volume da célula unitária
N	número de células unitárias
$\parallel$	paralelo à direção de crescimento da heteroestrutura
$\perp$	perpendicular à direção de crescimento da heteroestrutura
k_F	vetor de onda de Fermi
ϵ	constante dielétrica
k_B	constante de Boltzmann
T	temperatura
$\vec{\sigma}$	matrizes de Pauli
c	velocidade da luz
$1\Gamma^X$	matriz identidade 2x2
a_0	constante de rede ($\approx 5.6 \text{ \AA}$)
S	área lateral da heteroestrutura
e	carga do elétron

1 Introdução

Desde que Tsu e Esaki[1] sugeriram, pela primeira vez, as potencialidades dos materiais compostos de junções de diferentes semicondutores, muita ênfase na área de Estado Sólido tem sido dada ao estudo das propriedades físicas destes materiais.

Além das aplicações em lasers e dispositivos eletrônicos, as *heteroestruturas*, como são chamadas, podem ser construídas de maneira a propiciar as condições necessárias para o estudo de alguns fenômenos físicos que, em materiais naturais, são mascarados por outros efeitos ou simplesmente não ocorrem. Como exemplo podemos citar o Efeito Hall Quântico, descoberto em 1980 por Klaus von Klitzing *et al.*[2], que acontece devido às propriedades do sistema quase-bidimensional de elétrons que se forma em interfaces de heteroestruturas.

Existem basicamente duas abordagens distintas para o cálculo dos estados eletrônicos nestes materiais: modelos microscópicos e Aproximação de Massa Efetiva e Função Envelope (AMEFE). No primeiro tipo de abordagem, os estados são calculados analogamente ao caso dos semicondutores tipo bulk. Os estados eletrônicos são definidos a partir dos parâmetros microscópicos da estrutura (funções e níveis de energia atômicos). Já na AMEFE, cada camada do material que forma a heteroestrutura é aproximada por um bulk, com suas funções de Bloch bem definidas. O estado eletrônico é escrito como uma combinação linear destas funções de Bloch, e os níveis eletrônicos dependem da dispersão de bandas dos materiais hospedeiros.

No nosso trabalho tratamos de heterojunções dos semicondutores GaAs, AlAs e ligas $Al_xGa_{1-x}As$. Estes materiais são cristais tipo blenda-de-zinco, nos quais os átomos estão dispostos periodicamente como na figura 1.

Como a estrutura é periódica no espaço, sabemos que todos os estados deste material podem ser descritos dentro da zona de Brillouin através do índice n de banda e do vetor de onda k .

Na figura 2 temos a origem do espaço recíproca (centro de zona) representada pela letra Γ . Temos também seis pontos que correspondem aos centros das faces quadradas do octaedro truncado. Estes pontos são representados por X. Tanto no ponto Γ quanto em X, temos extremos da banda de condução para os sistemas GaAs e AlAs.

Nas dispersões da figura 3 percebemos claramente uma faixa de energia onde não existem estados eletrônicos disponíveis (*gap*). Em torno desta região

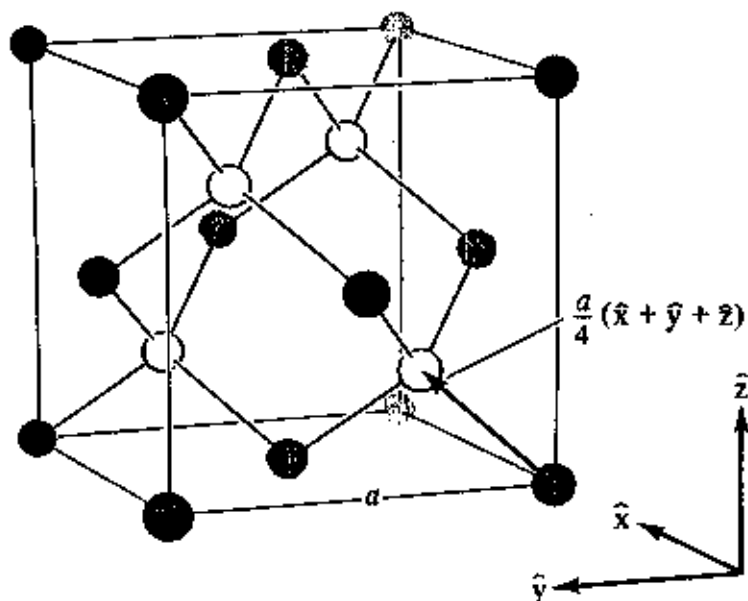


Figura 1: Cubo convencional de cristais tipo blenda-de-zinco. Esta estrutura pode ser vista como uma rede de Bravais cúbica de face centrada (fcc) com dois átomos na base, deslocados um quarto da diagonal principal um em relação ao outro.

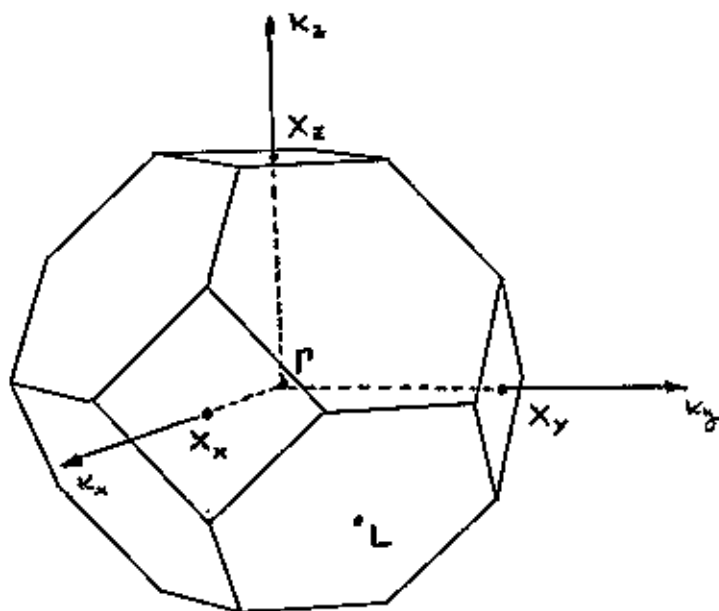


Figura 2: Zona de Brillouin da rede fcc com alguns pontos de alta simetria em destaque.

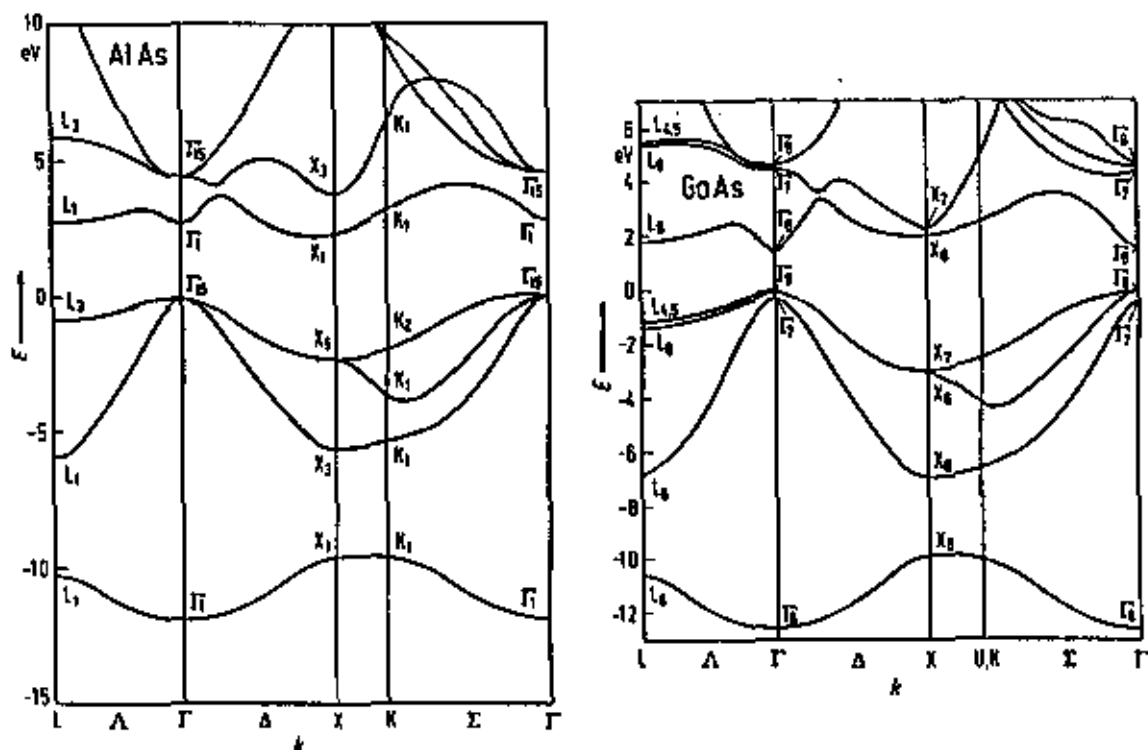


Figura 3: Estrutura de bandas para AlAs (à esquerda) e para GaAs (à direita) em direções de alta simetria.

de energia temos, acima, a banda de condução e, abaixo, a banda de valência. Sem o acoplamento spin-órbita do hamiltoniano, a banda de valência é composta de 6 dispersões degeneradas no centro de zona, originadas pelos orbitais ligantes tipo p . Quando consideramos o termo de spin-órbita, parte desta degenerescência é quebrada e a banda de valência passa a ser composta de uma banda de buraco leve e uma de buraco pesado, degeneradas em Γ , e da banda de split-off deslocada para energias mais baixas em relação às duas primeiras.

Vemos que tanto para GaAs quanto para AlAs, a banda de valência possui máximo no centro de zona. Este fato é na verdade uma propriedade de todos os semicondutores III-V. Já o mínimo da banda de condução acontece em pontos da zona de Brillouin que dependem do material. No caso do GaAs este ponto também é o ponto Γ e, portanto, dizemos que possui *gap direto*. No AlAs, o mínimo da banda acontece nos vales X e dizemos que o material tem *gap indireto*. Na realidade a banda de condução dos semicondutores está acoplada com as bandas superiores[3] e isto leva à estrutura tipo *camel's back* em torno do ponto X [4], isto é, o mínimo não acontece exatamente em X mas em um ponto um pouco deslocado em direção ao centro de zona. No nosso trabalho não consideraremos este efeito e, portanto, assumiremos que o mínimo acontece em X .

Se calcularmos as funções de Bloch destes semicondutores através de um modelo Tight-binding simples[5], veremos que estas funções das bandas de

valência, próximas a Γ , são formadas predominantemente pelos orbitais ligantes tipo p . Em consequência, as dispersões destas bandas são anisotrópicas, ou seja, a massa efetiva dos buracos depende da direção considerada. Por sua vez, as funções de Bloch da banda de condução, em torno do centro de zona, são formadas pelos orbitais anti-ligantes tipo s e portanto a dispersão correspondente é isotrópica. Já nos vales X , os estados eletrônicos são formados pelos orbitais anti-ligantes s e anti-ligantes p , e as dispersões são anisotrópicas. A superfície de energia constante no espaço recíproco em torno de X é um elipsóide de revolução com eixos principais nas direções $\langle 100 \rangle$ e nos planos perpendiculares.

Na heteroestrutura, os estados eletrônicos próximos ao gap são formados principalmente pelas funções de Bloch da banda de condução e de valência. Estas funções em torno de Γ são combinadas e dão origem a níveis tipo Γ . Analogamente as funções de Bloch em torno dos vales X dão origem a níveis eletrônicos de carácter indireto, tipo X . Em princípio não existem motivos para supor que as funções de Bloch próximas deste dois pontos não se acoplam na heteroestrutura, uma vez que elas são autoestados do material bulk e não da heteroestrutura. De fato este acoplamento existe e pode ser medido experimentalmente. Através da escolha apropriada dos parâmetros da heteroestrutura ou da aplicação de perturbações externas (campo elétrico, campo magnético, pressão, etc) pode-se aproximar energeticamente os níveis Γ e X e com isso reforçar a influência do acoplamento $\Gamma-X$.

Os primeiros trabalhos teóricos sobre o acoplamento $\Gamma-X$ foram realizados por Osbourn[6] e Mailhiot *et al.*[7] mas, somente em 1986, indícios experimentais deste acoplamento foram obtidos por Mendez *et al.*[8] através de medidas de tunelamento ressonante em dupla barreira. Estes autores obtiveram picos na curva de probabilidade de transmissão em função da voltagem aplicada que foram atribuídos ao canal $\Gamma - X - \Gamma$, no qual os estados propagativos tipo Γ são espalhados na interface para estados tipo X confinados nas barreiras, que por sua vez são espalhados de volta para estados propagativos tipo Γ . Depois deste trabalho experimental apareceu na literatura uma série de artigos nos quais os autores abordavam o acoplamento $\Gamma-X$ por meio de cálculos microscópicos[9, 10, 11].

As primeiras tentativas de descrever este fenômeno dentro da AMEFE foram realizadas por Ando e Akera[12, 13, 14]. Neste trabalhos o acoplamento $\Gamma-X$ na heteroestrutura é implementado através das condições de contorno apropriadas nas interfaces para as funções envelope Γ e X . Com-

parando os resultados deste formalismo com cálculos de Tight-binding, os autores puderam extrair os valores dos parâmetros de acoplamento. Contudo, algumas características do acoplamento não eram descritas por Ando e Akera¹, e somente com o trabalho de Aleiner e Ivchenko[15] estes problemas foram sanados.

Paralelamente aos cálculos teóricos, alguns trabalhos experimentais foram surgindo nos quais se media a intensidade do acoplamento, utilizando para isso um campo elétrico aplicado sobre o sistema[16]. Pressão hidrostática[17] e campos magnéticos[18, 19] também foram utilizados para controlar a intensidade deste acoplamento. Através de medidas absolutas de absorção em superredes, Voliotis *et al.*[20] estimaram recentemente este valor.

No nosso trabalho consideramos um potencial de interface que acopla os vales Γ e X na heteroestrutura. Conseguimos obter dentro da AMEFE, apenas considerando a simetria espacial deste potencial de interface, as mesmas características do acoplamento $\Gamma-X$ que aquelas obtidas por cálculos microscópicos. Em seguida aplicamos o formalismo desenvolvido para calcular os estados excitônicos de uma heteroestrutura com poços Γ e X acoplados e caracterizamos a transição entre sistema direto (função de onda tipo Γ) e sistema indireto (função de onda tipo X) mediada por uma campo elétrico externo.

Este trabalho está dividido em capítulos da seguinte maneira: no capítulo 2 resumimos as aproximações que são feitas sobre o hamiltoniano original do cristal, de modo a tornar tratável o cálculo dos estados eletrônicos. Também introduzimos o conceito de *Exciton de Wannier* e desenvolvemos a equação efetiva para materiais tipo bulk. No capítulo 3 discutimos o modelo de Kane que fornece as dispersões dos bulks em torno dos pontos extremos da estrutura de bandas. O conhecimento das dispersões em torno destes pontos do espaço recíproco é muito útil para construir os estados eletrônicos da heteroestrutura pois, como mostramos no capítulo 4, as equações efetivas das funções envelope podem ser obtidas a partir da matrix de Kane, cujos autovalores dão as dispersões das bandas. No capítulo 4 apresentamos as hipóteses básicas da AMEFE e desenvolvemos o sistema de equações efetivas que são obedecidas pelas funções envelope. No capítulo 5 apresentamos o formalismo que desenvolvemos para incorporar o acoplamento $\Gamma-X$ no modelo de massa

¹Como, por exemplo, a dependência do sinal do termo de acoplamento em função do número de monocamadas entre interfaces.

efetiva. O capítulo 6 contém uma descrição do sistema onde aplicamos o nosso modelo de acoplamento $\Gamma-X$ para o cálculo do exciton, bem como resultados e discussões. Finalmente apresentamos, no último capítulo, as conclusões do nosso trabalho.

2 Fundamentação Teórica

O cristal é um sólido composto de átomos ordenados periodicamente no espaço. Podemos, a grosso modo, dividi-lo em dois sistemas: sistema eletrônico (elétrons de valência) e rede (íons). Resolver *ab-initio* a dinâmica do cristal é, no escopo da Mecânica Quântica, resolver o hamiltoniano do sistema considerando todos os seus operadores. Este hamiltoniano se escreve

$$H = \sum_{i=1}^{N_E} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{j=1}^{N_I} \frac{\mathbf{P}_j^2}{2M_j} + V_{EE}(\tilde{\mathbf{r}}) + V_{II}(\tilde{\mathbf{R}}) + V_{EI}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{R}}) \quad (1)$$

onde V_{EE} é o potencial de interação entre elétrons, V_{II} é o termo equivalente para os íons e V_{EI} é o potencial que acopla os íons aos elétrons. Na maioria dos fenômenos físicos de interesse em Estado Sólido, os sistemas envolvidos possuem um número muito grande de graus de liberdade (sistemas macroscópicos ou mesoscópicos), o que torna intratável o problema matemático de diagonalização do hamiltoniano. Em consequência desta dificuldade, sugeriu-se isolar os graus de liberdade relevantes para o fenômeno de interesse e tratar o resto do sistema como uma perturbação. Ainda assim algumas aproximações preservam um carácter bastante geral para os problemas e simplificam de maneira significativa o tratamento do sistema. Duas destas aproximações mais conhecidas são: *Aproximação Adiabática* e *Aproximação de Campo Auto-consistente*.

2.1 Aproximação Adiabática

Esta aproximação foi desenvolvida por Born e Oppenheimer para o problema de moléculas[21] e posteriormente estendida para sólidos[22]. A aproximação adiabática consiste em dividir o hamiltoniano total em sistema eletrônico e em sistema de íons, tomando como justificativa a diferença de massa entre eles. Como a massa dos íons é algumas ordens de grandeza superior à massa dos elétrons, um pequeno deslocamento na configuração dos íons faz com que os elétrons se reorganizem em um tempo característico relativamente curto, durante o qual os íons praticamente não respondem ao movimento eletrônico. Esta diferença da dinâmica dos dois sistemas possibilita tratar a evolução temporal dos elétrons através de um hamiltoniano efetivo, onde as coordenadas dos íons entram como parâmetros. Podemos

separar do hamiltoniano em (1) os termos que contenham as coordenadas eletrônicas e, no potencial de interação V_{EI} , substituir as variáveis dinâmicas dos íons $\tilde{\mathbf{R}}$ por parâmetros $\tilde{\mathbf{R}}_0$ que especificam a configuração dos mesmos. Escrevendo o operador eletrônico efetivo, temos

$$H_{\tilde{\mathbf{R}}_0}^{el} = \sum_{i=1}^{N_E} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V_{EE}(\tilde{\mathbf{r}}) + V_{EI}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{R}}_0) \quad (2)$$

Uma vez escolhido o conjunto de valores $\tilde{\mathbf{R}}_0$ teremos especificado completamente $H_{\tilde{\mathbf{R}}_0}^{el}$. Podemos, em princípio, diagonalizar este hamiltoniano e obter seus autoestados que dependerão das coordenadas dos íons. Na prática, a sua resolução é uma tarefa impossível pois para cada conjunto de $\tilde{\mathbf{R}}_0$ teremos uma configuração diferente para o sistema eletrônico. Isto é contornado na *aproximação estática* onde, ao invés de resolvermos o hamiltoniano para todas as configurações $\tilde{\mathbf{R}}_0$, fixamos as coordenadas dos íons como sendo suas posições médias, isto é, o cristal assume a simetria da rede de Bravais. Naturalmente esta configuração depende das condições termodinâmicas (temperatura, pressão, etc.) e também da interação com o sistema eletrônico. Na aproximação adiabática chega-se ao mesmo hamiltoniano efetivo quando escolhemos a posição média dos íons, $\tilde{\mathbf{R}}_0$, para as coordenadas dos mesmos.

Em posse dos autoestados de $H_{\tilde{\mathbf{R}}_0}^{el}$ podemos usá-los para definir o hamiltoniano dos íons. A função de onda total do sistema, dentro da aproximação estática, é escrita como o produto direto das funções de onda eletrônica $\Psi(\tilde{\mathbf{r}})$ e iônica $\Theta(\tilde{\mathbf{R}})$

$$\Phi_{\alpha\beta}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{R}}) = \Psi_{\alpha}(\tilde{\mathbf{r}})\Theta_{\beta}(\tilde{\mathbf{R}}) \quad (3)$$

onde α e β denotam conjuntos completos de autoestados de $H_{\tilde{\mathbf{R}}_0}^{el}$ e do hamiltoniano efetivo para os íons, respectivamente. Embora a função de onda total possa ser escrita como produto das funções de onda dos dois sistemas, vemos que ainda persiste uma correlação entre eles pois o estado dos íons será determinado pelo estado eletrônico, através do índice α . Em outras palavras, para cada configuração eletrônica α teremos um hamiltoniano H_{α}^{ions} para os íons, que pode ser deduzido simplesmente aplicando o hamiltoniano total (1) sobre o estado acima[23]

$$H_{\alpha}^{ions} = \sum_{j=1}^{N_I} \frac{\mathbf{P}_j^2}{2M_j} + V_{II}(\tilde{\mathbf{R}}) + \langle V_{EI}^{\alpha} \rangle(\tilde{\mathbf{R}}) \quad (4)$$

onde a interação com os elétrons está inteiramente contida no último termo

$$\langle V_{EI}^{\alpha} \rangle(\tilde{\mathbf{R}}) = \langle \Psi_{\alpha} | V_{EI}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{R}}) - V_{EI}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{R}}_0) | \Psi_{\alpha} \rangle \quad (5)$$

Em geral, apenas os dois primeiros termos à direita da equação (4) são resolvidos exatamente, enquanto que o termo de acoplamento acima é tratado perturbativamente. A energia total do sistema consiste na soma das energias dos elétrons e íons, $E_{\alpha\beta} = E_{\alpha}^{el} + E_{\alpha\beta}^{ions}$. Temos finalmente os dois problemas separados: primeiro resolvemos $H_{\tilde{\mathbf{R}}_0}^{el}$ e depois, usando as soluções eletrônicas como parâmetros de entrada, resolvemos H_{α}^{ions} . Desta forma determinamos os estados aproximados do problema.

Os argumentos que sustentam a aproximação adiabática ou estática são argumentos qualitativos que, por si só, não conferem validade às aproximações, mas em conjunto com a corroboração experimental, comprovam a sua aplicabilidade.

Como estamos interessados em estudar apenas propriedades eletrônicas, abandonaremos a dinâmica do sistema iônico e continuaremos na próxima seção com o hamiltoniano da equação (2).

2.2 Aproximação de Campo Auto-consistente

Embora a aproximação adiabática tenha simplificado bastante o hamiltoniano ao separar a rede dos elétrons, ainda temos o problema de muitos corpos. A interação coulombiana entre os elétrons faz com que a dinâmica seja correlacionada, tornando as equações extremamente complexas. Muitos modelos foram desenvolvidos para tratar o efeito de correlação e atualmente muita ênfase tem sido dada aos fenômenos característicos de muitos corpos. Ponto de partida para entender estes sistemas são os modelos de Hartree e Hartree-Fock.

2.2.1 Modelo de Hartree

Este modelo consiste basicamente no *ansatz* de escrever a função de onda eletrônica como produto tensorial das funções de onda de cada elétron[24].

Estas funções de uma-partícula são obtidas minimizando a energia total do sistema

$$|\Psi\rangle = \prod_i |\psi_i\rangle \quad (6)$$

$$\delta\langle\Psi|H|\Psi\rangle = 0 \quad (7)$$

Para incorporar a ortonormalidade das funções $|\widetilde{\psi}_i\rangle$ no cálculo variacional, são introduzidos multiplicadores de Lagrange ϵ_i e posteriormente estes são identificados como auto-energias de um-elétron². As funções de onda obedecem

$$\left\{ \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_{el}(\mathbf{r}, \widetilde{\mathbf{R}}_0) + \sum_{j=1}^i \langle \psi_j | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \psi_j \rangle \right\} |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle \quad (8)$$

A soma acima é feita sobre todos os estados ocupados, com exceção do próprio $|\psi_i\rangle$. A energia total do sistema é dada por

$$E^{el} = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \psi_i \psi_j | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \psi_i \psi_j \rangle \quad (9)$$

O segundo termo da equação acima tem, como efeito, cancelar parte da interação de pares de elétrons que entra duplamente na somatória das energias ϵ_i . A equação (8) pode ser entendida como um problema autoconsistente. O potencial de interação coulombiano que aparece em (8) depende das funções $|\widetilde{\psi}_i\rangle$, que são soluções da própria equação. Escolhido um conjunto inicial $|\psi_i\rangle_0$, calculamos o potencial coulombiano, resolvemos o sistema de equações acopladas (ou, equivalentemente, de autovalores), e obtemos um novo conjunto de funções $|\widetilde{\psi}_i\rangle_1$. A operação se repete até a convergência ser atingida, isto é, a diferença entre as somas das energias $\sum_n \epsilon_n^{(i)}$ e $\sum_n \epsilon_n^{(i+1)}$ ser insignificante, onde as somas limitam-se aos estados n de interesse. Desta forma, obtemos os estados eletrônicos na aproximação de Hartree.

2.2.2 Modelo de Hartree-Fock

Sabemos que partículas idênticas são indistinguíveis. Formalmente isto leva a uma restrição sobre o espaço de configuração das partículas e pode

²Teorema de Koopman

ser demonstrado que, para $\mathcal{R}^3$ ou dimensões superiores, a função de onda, definida de forma univalente, deve ser simétrica ou antissimétrica em relação à permutação de partículas[25]. Os elétrons são férmions e, portanto, possuem função de onda antissimétrica. Esta propriedade de sistemas fermiônicos não é considerada no *ansatz* de Hartree (equação 6). Fock[26], por sua vez, estendeu este modelo para levar em conta o efeito da estatística dos elétrons. No modelo de Hartree-Fock a função de onda é antissimetrizada usando-se determinantes de Slater. Analogamente à aproximação de Hartree, minimiza-se a energia do sistema e obtém-se a equação para os estados $|\psi_i\rangle$

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} + V_{eI}(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{R}}_0) + \sum_{j=1} \langle \psi_j | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \psi_j \rangle \right\} |\psi_i\rangle + \sum_j V_{ij}(\mathbf{r}) |\psi_j\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle \quad (10)$$

$$\text{com } V_{ij}(\mathbf{r}) = \langle \psi_j | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \psi_i \rangle$$

A primeira somatória inclui a interação coulombiana entre o elétron no estado $|\psi_i\rangle$ e os demais. Este termo é chamado de *interação direta*. Já a segunda somatória, que aparece aqui mas não no modelo de Hartree, acopla os diversos estados $|\psi_j\rangle$. Este termo de carácter não local é chamado de *interação de troca* e surge devido à estatística dos elétrons. Slater[27] sugeriu a aproximação do termo de troca por um potencial proporcional a raiz cúbica da densidade de carga, eliminando desta maneira a complicação adicional devido ao carácter não-local da interação. Substituindo o potencial de troca por um termo proporcional a $\rho^{1/3}$ recuperamos a equação de autovalor usual que, como no caso de Hartree, pode ser resolvida auto-consistentemente.

Finalmente, transformamos o problema original de muitos elétrons em um problema autoconsistente de uma partícula. A partir desta aproximação podemos tratar o sistema eletrônico de forma apropriada.

2.3 Simetria de Translação: Teorema de Bloch

Dentro das aproximações adiabática e estática, os elétrons “enxergam” íons fixos em posições de equilíbrio que formam a rede de Bravais. Consequentemente, a interação elétron-íon tem simetria de translação por vetores desta rede. Da mesma forma, a interação elétron-elétron, que na

equação (10) foi substituída pelo campo auto-consistente, será invariante também sob translações da rede. Em 1928, Bloch, analisando estas simetrias do cristal, conseguiu explicar qualitativamente a diferença entre isolantes e condutores[28]. Ele partiu da análise de Fourier da equação de Schrödinger e mostrou o aparecimento de um gap de energia na estrutura de níveis que determina, juntamente com o número de elétrons por célula unitária, a natureza do sólido. Bloch demonstrou que a função de onda eletrônica, sujeita a potenciais periódicos, pode ser escrita como

$$\langle \mathbf{r} | \psi_{nk} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (11)$$

onde $u_{nk}(\mathbf{r})$ é uma função com a mesma periodicidade da rede. Este resultado é conhecido como Teorema de Bloch. O vetor de onda $\mathbf{k}$ aparece como um número quântico no espaço recíproco que, no esquema de zona reduzida, é definido dentro da primeira zona de Brillouin do cristal. Este vetor e o índice de banda n definem os chamados estados de Bloch $|nk\rangle$ e, nesta representação, identificam todos os estados eletrônicos do cristal.

2.4 Estados Excitados: Excitons

As equações de Hartree-Fock são úteis para o cálculo apenas do estado fundamental do cristal, pois se baseam na minimização da energia total do sistema. Os estados excitados são, em geral, muito mal descritos por estas equações, principalmente para materiais semicondutores, que possuem gap finito. Nestes materiais, as excitações de mais baixa energia desempenham um papel fundamental em muitas propriedades do cristal. Historicamente o estudo destas excitações começou com Frenkel em 1931[29]. Ele propôs a existência de estados excitados do sistema eletrônico que não participavam da condução elétrica. Estas excitações do cristal são chamadas de *excitons*. Os excitons podem ser entendidos como excitações elementares formadas por pares de elétrons e buracos que interagem através do potencial coulombiano. O movimento reduzido destes pares de partículas é quantizado em níveis hidrogenóides enquanto que seu centro de massa se propaga como uma partícula livre.

As equações de Hartree-Fock não prevêm a formação dos excitons pois superestimam a repulsão entre os elétrons ao escrever a função de onda como um único determinante de Slater. Em um cálculo exato, esta função de onda

é uma combinação linear de vários determinantes com todas as possíveis ocupações dos estados de uma-partícula. Mas para o cálculo do exciton trunca-se a base de estados de muitos-corpos. Apenas estados correspondentes a excitações de pares elétron-buraco são considerados, isto é, ao invés de tratar a interação entre N elétrons trata-se a interação entre duas quase-partículas.

Naturalmente as funções de Bloch são usadas como base de funções de uma-partícula, pois já incluem parte da interação eletrônica através da aproximação de campo auto-consistente. O hamiltoniano, na representação de operadores fermiônicos, se escreve

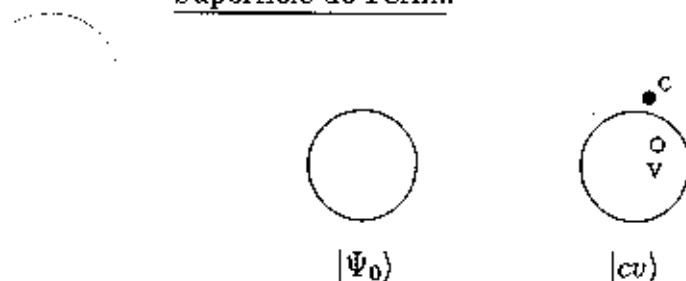
$$H^{el} = \sum_{k_1 k_2} \langle k_1 | h | k_2 \rangle a_{k_1}^\dagger a_{k_2} + \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2} \sum_{k_3 k_4} \langle k_1 k_2 | V | k_3 k_4 \rangle a_{k_1}^\dagger a_{k_2}^\dagger a_{k_4} a_{k_3} \quad (12)$$

Aqui os k 's são abreviações dos números quânticos de banda n , vetor de onda k e spin σ . O primeiro termo do hamiltoniano contém potenciais de uma-partícula. Está incluída aí a interação elétron-rede estática. O segundo termo descreve a interação coulombiana $V = e^2/|r - r'|$ entre os elétrons. As excitações elétron-buraco consideradas são descritas pelos estados

$$|cv\rangle = a_c^\dagger a_v |\Psi_0\rangle \quad (13)$$

onde $|\Psi_0\rangle$ é o estado fundamental do cristal (banda de valência preenchida). Em $|cv\rangle$, um elétron é retirado da banda de valência com número quântico k_v e colocado na banda de condução com k_c .

Superfície de Fermi:



O elétron fora da superfície de Fermi é espalhado devido à interação com os elétrons restantes e, portanto, estas excitações possuem um tempo de

vida finito. O estado estacionário do sistema será uma combinação destas excitações

$$|\Psi_{exc}\rangle = \sum_{cv} \phi(cv)|cv\rangle \quad (14)$$

A equação de autovalores pode ser obtida aplicando-se o hamiltoniano (12) sobre o estado acima. Obtemos assim

$$\sum_{c'v'} \phi(c'v') \langle cv|H^{el}|c'v'\rangle = E\phi(cv) \quad (15)$$

O elemento de matriz da somatória é composto de termos de uma-partícula e outros de duas-partículas, que são calculados no apêndice A. Usando os resultados obtidos podemos expressar este elemento como

$$\begin{aligned} \langle cv|H^{el}|c'v'\rangle &= \langle cv'|V|vc'\rangle - \langle cv'|V|c'v\rangle \\ &+ \left\{ \langle c|h|c'\rangle + \sum_k^{k_F} \{ \langle ck|V|c'k\rangle - \langle ck|V|k'c'\rangle \} \right\} \delta_{v'v} \\ &- \left\{ \langle v'|h|v\rangle + \sum_k^{k_F} \{ \langle v'k|V|vk\rangle - \langle v'k|V|kv\rangle \} \right\} \delta_{c'c} \\ &+ \left\{ \sum_k^{k_F} \langle k|h|k\rangle + \frac{1}{2} \sum_k^{k_F} \sum_{k'}^{k_F} \{ \langle kk'|V|kk'\rangle - \langle kk'|V|k'k\rangle \} \right\} \delta_{v'v} \delta_{c'c} \end{aligned} \quad (16)$$

Como o hamiltoniano possui simetria de translação, o vetor de onda total é um bom número quântico. Podemos, em consequência disto, resolver o problema dentro de sub-espacos determinados por este vetor de onda. O estado $|vc\rangle$ terá momento total $k_c - k_v$ ³. Apenas estados $|vc\rangle$ e $|v'c'\rangle$ que satisfaçam $k_c - k_v = k_{c'} - k_{v'}$ são acoplados pelo hamiltoniano. Esta relação entre os vetores de onda implica em

$$\delta_{c'c} \iff \delta_{v'v} \quad (17)$$

Podemos com isto reescrever o elemento de matriz como

³Os buracos contribuem com spin e momento negativos em relação ao elétron.

$$\begin{aligned}
\langle cv|H^{el}|c'v'\rangle &= \langle cv'|V|vc'\rangle - \langle cv'|V|c'v\rangle \\
&+ \left\{ \langle c|h|c\rangle + \sum_k^{k_F} \{ \langle ck|V|ck\rangle - \langle ck|V|kc\rangle \} \right\} \delta_{v'v} \delta_{c'c} \\
&- \left\{ \langle v|h|v\rangle + \sum_k^{k_F} \{ \langle vk|V|vk\rangle - \langle vk|V|kv\rangle \} \right\} \delta_{v'v} \delta_{c'c} \\
&+ \left\{ \sum_k^{k_F} \langle k|h|k\rangle + \frac{1}{2} \sum_k^{k_F} \sum_{k'}^{k_F} \{ \langle kk'|V|kk'\rangle - \langle kk'|V|k'k\rangle \} \right\} \delta_{v'v} \delta_{c'c}
\end{aligned} \tag{18}$$

Cada termo desta equação pode ser interpretado através da aproximação de Hartree-Fock. O último termo desta expressão contém somatórias que podem ser identificadas como a energia do estado fundamental do cristal E_0^N . O antepenúltimo termo corresponde à diferença entre a energia do sistema com $N+1$ elétrons (um dos quais na banda de condução com número quântico k_c) e com N elétrons: $E^{N+1}(k_c) - E_0^N$. Já o penúltimo termo é a diferença $E_0^N - E^{N-1}(k_v)$. Reescrevendo, temos

$$\begin{aligned}
\langle cv|H^{el}|c'v'\rangle &= \{E^{N+1}(k_c) + E^{N-1}(k_v) - E_0^N\} \delta_{v'v} \delta_{c'c} \\
&+ \langle cv'|V|vc'\rangle - \langle cv'|V|c'v\rangle
\end{aligned} \tag{19}$$

os índices $\{c, c', v, v'\}$ carregam também o número quântico de spin. Explicitando esta dependência e assumindo que o potencial V seja escalar, isto é, não atue sobre os spins, teremos

$$\begin{aligned}
\langle k_c \sigma_c k_v \sigma_v | H^{el} | k'_c \sigma'_c k'_v \sigma'_v \rangle &= \{E^{N+1}(k_c) + E^{N-1}(k_v) - E_0^N\} \delta_{k'_v k_v} \delta_{k'_c k_c} \delta_{\sigma'_c \sigma_c} \delta_{\sigma'_v \sigma_v} \\
&+ \langle k_c k'_v | V | k_v k'_c \rangle \delta_{\sigma'_c \sigma'_v} \delta_{\sigma_v \sigma_c} \\
&- \langle k_c k'_v | V | k'_c k_v \rangle \delta_{\sigma'_c \sigma_c} \delta_{\sigma'_v \sigma_v}
\end{aligned} \tag{20}$$

O elemento de matrix pode ser tabelado da seguinte forma, para todos os possíveis valores de spin ($\sigma_c \sigma_v, \sigma'_c \sigma'_v$):

$\langle H^{el} \rangle$	$\uparrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$
$\uparrow\uparrow$	A+B	B	0	0
$\downarrow\downarrow$	B	A+B	0	0
$\uparrow\downarrow$	0	0	A	0
$\downarrow\uparrow$	0	0	0	A

$$\text{com } A = \{E^{N+1}(k_c) + E^{N-1}(k_v) - E_0^N\} \delta_{k'_v k_v} \delta_{k'_c k_c} - \langle k_c k'_v | V | k'_c k_v \rangle$$

$$B = \langle k_c k'_v | V | k_v k'_c \rangle$$

Tendo em vista a tabela acima podemos fazer uma transformação de base no espaço de spin de modo a diagonalizar parte do Hamiltoniano. Os estados da nova base são escritos como,

$$\begin{aligned} |M=0\rangle &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}\{| \uparrow\uparrow \rangle + | \downarrow\downarrow \rangle\} \\ |M=1\rangle &\equiv | \uparrow\downarrow \rangle \\ |M=2\rangle &\equiv | \downarrow\uparrow \rangle \\ |M=3\rangle &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}\{| \uparrow\uparrow \rangle - | \downarrow\downarrow \rangle\} \end{aligned} \quad (21)$$

Estes elementos $M = 0, 1, 2, 3$ são todos autoestados do operador de spin total S^2 . Como este operador comuta com o hamiltoniano⁴, seus autoestados serão também autoestados de H^{el} . O estado $M = 0$ corresponde ao singlete. Já $M = 1, 2, 3$ correspondem às componentes do tripleto. Assim, ao escrever o hamiltoniano nesta base, desacoplamos os sub-espacos de spin. O elemento de matriz é dado por

$$\langle k_c k_v; M | H | k'_c k'_v; M' \rangle = \{A + 2B\delta_{M,0}\} \delta_{M'M} \quad (22)$$

que nos permite reescrever a equação (15) como

⁴Há conservação do spin total do sistema.

$$\{E^{N+1}(k_c) + E^{N-1}(k_v) - E_0^N\} \phi^M(k_c k_v) + \sum_{k'_c k'_v} \phi^M(k'_c k'_v) C^M(k_c k_v, k'_c k'_v) = (E + E_0^N) \phi^M(k_c k_v) \quad (23)$$

onde definimos $C^M(k_c k_v, k'_c k'_v) = 2\langle k_c k'_v | V | k_v k'_c \rangle \delta_{M,0} - \langle k_c k'_v | V | k'_c k_v \rangle$.

É importante notar nestas equações que somente o estado singlete do exciton carrega o termo de troca $\langle k_c k'_v | V | k_v k'_c \rangle$. Em geral, o termo de troca é muito menor que o termo direto e não o levaremos em consideração neste trabalho. A análise deste termo pode ser encontrada na ref.[31]. Para os estados do tripleto podemos escrever que

$$\{E^{N+1}(k_c) + E^{N-1}(k_v)\} \phi^M(k_c k_v) - \sum_{k'_c k'_v} \phi^M(k'_c k'_v) \langle k_c k'_v | V | k'_c k_v \rangle = (E + E_0^N) \phi^M(k_c k_v) \quad (24)$$

Nesta etapa é útil distinguir dois tipos de excitons: aqueles em que a interação de coulomb entre elétron e buraco no meio cristalino é bastante forte e portanto possuem um raio pouco maior que as distâncias interatômicas, e aqueles em que o raio é bem maior que esta distância e, portanto, não sentem as variações microscópicas do potencial cristalino, mas sim um potencial espacial médio. Aqueles são chamados de *Excitons de Frenkel* e estes últimos de *Excitons de Wannier*. No apêndice B mostramos que, para excitons de Wannier, a transformada de Fourier da equação (24) pode ser calculada na aproximação de massa efetiva e reescrita como

$$\left\{ E^{N+1}(-i\nabla_e) + E^{N-1}(+i\nabla_h) - \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \right\} \Psi_{exc}^M(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = (E + E_0^N) \Psi_{exc}^M(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \quad (25)$$

Nesta equação a banda de condução $E^{N+1}(k_c)$ e de valência $E^{N-1}(k_v)$ aparecem como operadores sobre a função de onda excitônica

$$\Psi_{exc}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \equiv \sum_{\mathbf{k}_v \mathbf{k}_c} \phi^M(\mathbf{k}_c \mathbf{k}_v) e^{i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}_e - i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}_h} \quad (26)$$

No caso de heterojunções de materiais, a simetria de translação na direção de crescimento (z) da estrutura é quebrada. A componente do vetor de

onda total do exciton nesta direção já não é um bom número quântico e os estados estacionários são formados por combinações de funções de onda com diferentes K_z 's. No entanto, assume-se que a equação (25) continua válida para cada um dos materiais. A descontinuidade dos potenciais cristalinos entra nesta equação através dos parâmetros efetivos que descrevem a banda de condução e de valência. A constante dielétrica ϵ também é função do material.

3 Modelo de Kane

Em muitas aplicações em semicondutores, as perturbações externas excitam apenas estados próximos aos extremos das bandas de valência e de condução (próximos ao gap). Neste caso, modelos aproximativos relativamente simples podem ser desenvolvidos para estudar os semicondutores. Estes estados são também os mais relevantes para calcularmos os estados em heteroestruturas.

Medidas experimentais da estrutura de bandas nos pontos de mínimos e máximos, onde a densidade de estados é relativamente alta, são de fácil acesso e caracterizam muito bem os estados correspondentes a estes pontos. Cálculos de Tight-binding semi-empíricos (referência [33], por exemplo), aliados às medidas experimentais, fornecem informações sobre a simetria das funções de Bloch em toda a zona de Brillouin.

Complementando aproximações do tipo Tight-binding, alguns outros métodos foram desenvolvidos para o cálculo apenas dos estados próximos a pontos de alta simetria ou extremos de banda. Um dos métodos mais importantes para este fim é o chamado método $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ [34], que tem sido usado desde as primeiras tentativas de entender a estrutura eletrônica dos materiais[35, 36, 37].

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

O hamiltoniano dos elétrons no cristal pode ser escrito como

$$H^{el} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{4m^2c^2} \mathbf{p} \cdot (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V) \quad (27)$$

onde apenas a correção relativística de acoplamento spin-órbita foi incluída[38]. O potencial entre o elétron e a rede estática, assim como a interação entre elétrons via aproximação de campo auto-consistente, estão representados no hamiltoniano acima por $V(\mathbf{r})$. Aplicando este hamiltoniano na função de Bloch (equação 11) e operando explicitamente as derivadas sobre a onda plana, obtemos

$$\{H_0^{el} + W(\mathbf{k})\} u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (28)$$

com

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

$$W(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \hbar \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}}{m} + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V) \quad (29)$$

$$(30)$$

A equação (28) é definida dentro da célula unitária e com condições de contorno periódicas. H_0^{el} é o hamiltoniano original, agora aplicado sobre $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. $W(\mathbf{k})$ é uma termo adicional dependente de $\mathbf{k}$, que aparece na equação devido à aplicação da derivada sobre a onda plana da função de Bloch. O hamiltoniano em (28) é chamado de hamiltoniano $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$. Luttinger e Kohn demonstraram que o conjunto de soluções $\{u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}); n = 1, 2, \dots\}$ desta equação para um valor qualquer de $\mathbf{k}$ forma uma base completa[39]. Ou seja, podemos expandir as soluções de (28) para qualquer $\mathbf{k}$ em termos da base gerada pelas soluções em Γ , por exemplo. Tratando o termo adicional $W(\mathbf{k})$ como perturbação, os estados de Bloch próximos a estes extremos podem ser calculados. Em geral, perturbação de segunda ordem é usada e o tensor de massa efetiva aparece nas equações.

3.2 Matriz de Kane

Em 1957 Kane[40] introduziu um método diferente para resolver a equação (28). Ele utilizou o método de L wdin[41] para tratar a perturbação $W(\mathbf{k})$. Neste método, os estados do sistema são classificados em dois tipos: aqueles que são fortemente acoplados entre si através da perturbação, e aqueles fracamente acoplados. Kane considerou que apenas as funções de Bloch das bandas $\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$ no centro de zona pertenciam ao primeiro tipo, enquanto que o restante das bandas eram classificadas como do segundo tipo. Em seguida diagonalizou exatamente o hamiltoniano (28) no subespaço de $\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$. No modelo de Kane, a interação das bandas deste subespaço com as bandas remotas é tratada como perturbação. Este método é muito útil para descrever os estados dentro da zona de Brillouin próximos à origem do espaço recíproco.

Através do cálculo de Tight-binding, sabemos que as funções de Bloch no extremo da banda de condução (valência) são predominantemente uma combinação linear anti-ligante (ligante) dos orbitais atômicos tipo s (p) do

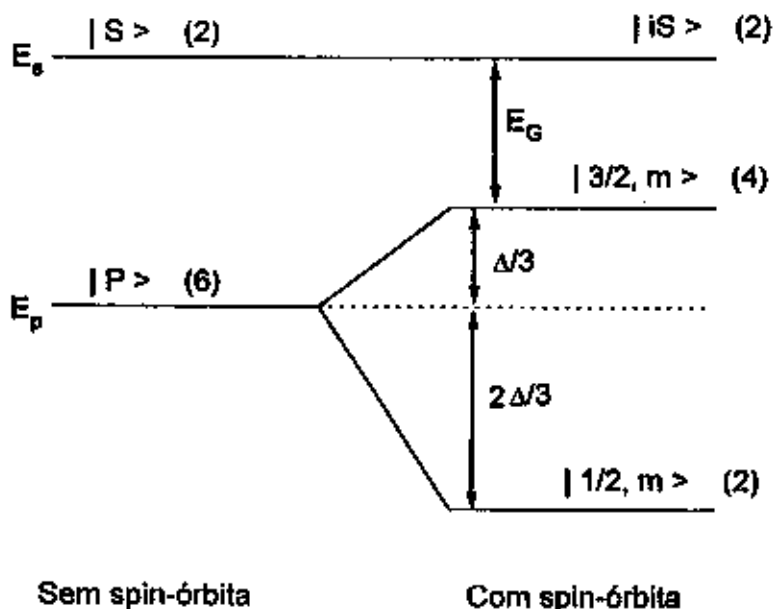


Figura 4: Níveis de energia dos extremos de banda sem e com interação spin-órbita. E_G é a energia de gap do material e Δ a separação entre as bandas de buraco leve/pesado e a banda de split-off. O número entre parênteses indica a degenerescência do nível.

cátion e do ânion. Quando incluímos a interação spin-órbita, os estados de valência que são degenerados em spin, se misturam, originando autoestados do pseudo-momento angular total $\mathbf{J}$.

Considerando a simetria destes estados e seus níveis de energia, a matriz do hamiltoniano neste subespaço se escreve como na figura 5[42], onde $k_{\pm} = (k_x \pm ik_y)/\sqrt{2}$ e P é o elemento de matriz de Kane:

$$P = -\frac{i}{m}\langle S|p_x|X\rangle = -\frac{i}{m}\langle S|p_y|Y\rangle = -\frac{i}{m}\langle S|p_z|Z\rangle$$

Pode ser demonstrado que o termo de spin-órbita fora do centro de zona, que aparece em $W(\mathbf{k})$, é muito menor que os dois outros termos de $W(\mathbf{k})$. Por isto ele foi desprezado no cálculo dos elementos de matriz da figura 5. Definindo o termo

$$\lambda(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (31)$$

e diagonalizando esta matriz, obtemos o seguinte conjunto de equações que descrevem as dispersões $E(\mathbf{k})$ das bandas $\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$

	$ iS \uparrow\rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$ iS \downarrow\rangle$	$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$
$\langle iS \uparrow $	$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}} P \hbar k_z$	$P \hbar k_z$	$\frac{1}{\sqrt{3}} P \hbar k_z$	0	$-\frac{1}{\sqrt{3}} P \hbar k_z$	0	$-\sqrt{\frac{2}{3}} P \hbar k_z$
$\langle \frac{3}{2}, \frac{1}{2} $	$-\sqrt{\frac{2}{3}} P \hbar k_z$	$-\epsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$	0	0	$\frac{P}{\sqrt{3}} \hbar k_z$	0	0	0
$\langle \frac{3}{2}, \frac{3}{2} $	$P \hbar k_z$	0	$-\epsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$	0	0	0	0	0
$\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} $	$\frac{1}{\sqrt{3}} P \hbar k_z$	0	0	$-\epsilon_0 - \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$	$\sqrt{\frac{2}{3}} P \hbar k_z$	0	0	0
$\langle iS \downarrow $	0	$\frac{P}{\sqrt{3}} \hbar k_z$	0	$\sqrt{\frac{2}{3}} P \hbar k_z$	$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}} P \hbar k_z$	$P \hbar k_z$	$\frac{1}{\sqrt{3}} P \hbar k_z$
$\langle \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} $	$-\frac{1}{\sqrt{3}} P \hbar k_z$	0	0	0	$-\sqrt{\frac{2}{3}} P \hbar k_z$	$-\epsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$	0	0
$\langle \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} $	0	0	0	0	$P \hbar k_z$	0	$-\epsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$	0
$\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} $	$-\sqrt{\frac{2}{3}} P \hbar k_z$	0	0	0	$\frac{P}{\sqrt{3}} \hbar k_z$	0	0	$-\epsilon_0 - \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$

Figura 5: Matriz do hamiltoniano. O zero de energia é tomado como sendo no fundo da banda de condução. Os vetores de base estão ordenados da seguinte forma: $|iS \uparrow\rangle, |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |iS \downarrow\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$ e $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$.

$$\lambda(\mathbf{k}) = -E_G \quad (32)$$

$$\lambda(\mathbf{k})\{\lambda(\mathbf{k}) + E_G\}\{\lambda(\mathbf{k}) + E_G + \Delta\} = \hbar^2 k^2 P^2 \{\lambda(\mathbf{k}) + E_G + 2\Delta/3\} \quad (33)$$

onde cada uma delas é duplamente degenerada. O primeiro fato a ser ressaltado é que as dispersões independem da orientação do vetor $\mathbf{k}$. Dependem apenas do seu módulo $k = |\mathbf{k}|$. Isto significa que o modelo de Kane, na sua forma mais simples sem inclusão das bandas remotas, leva a dispersões isotrópicas. Na verdade, os semicondutores III-V apresentam anisotropia⁵. Outro aspecto falho do modelo de Kane, na sua forma simples, se refere à dispersão do buraco pesado (equação 32), que é igual a dispersão de elétron livre.

Estes problemas são corrigidos se incluímos a interação dos estados do subespaço em torno do gap com as outras bandas. Podemos desenvolver uma hamiltoniano efetivo, dentro de $\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$, que inclui a interação com estas bandas remotas perturbativamente[42], seguindo o modelo de Löwdin.

As dispersões em (33) são uma boa aproximação para a estrutura real na região em torno do centro de zona. A diferença entre a dispersão real, e a

⁵Principalmente nas bandas de valência.

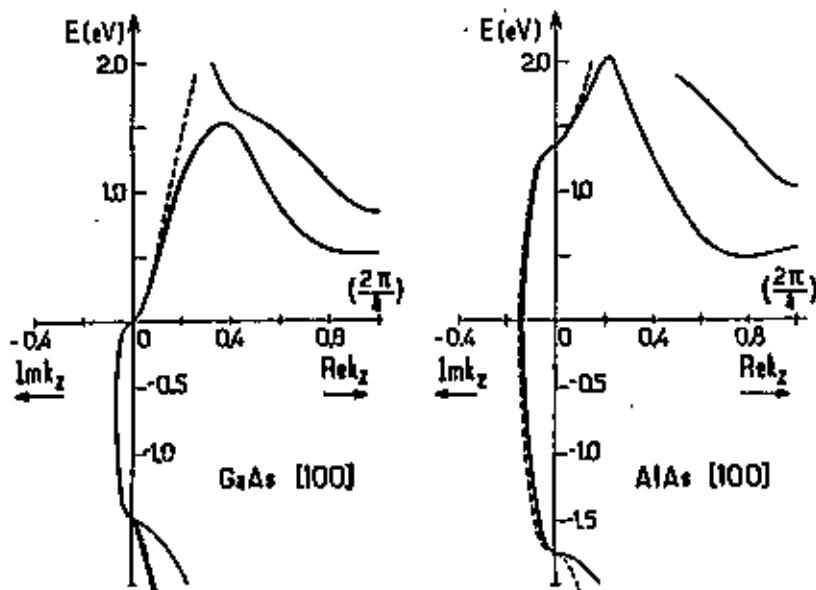


Figura 6: Comparação entre as dispersões do modelo de Kane (curvas pontilhadas) e do cálculo de Tight-binding (curvas cheias). Valores imaginários de k_z correspondem a estados evanescentes.

dispersão no modelo de Kane, cresce à medida em que aumentamos $|k|$. Isto acontece porque o termo adicional $W(k)$, que acopla Γ_6 , Γ_7 e Γ_8 , aumenta e passa a ser comparável à diferença de energia entre estas bandas e as bandas remotas. Consequentemente o acoplamento entre este subespaço e as outras bandas se torna mais forte e a truncagem em Γ_6 , Γ_7 e Γ_8 passa a não descrever apropriadamente as dispersões.

Na figura 6, a estrutura de banda do GaAs e do AlAs, dada por Kane, é comparada ao resultado equivalente obtido pelo método Tight-binding[43].

Vemos que para k 's pequenos (reais ou imaginários) as dispersões, dadas por (33), são muito boas. De forma que os estados próximos ao ponto Γ são bem caracterizados por este modelo. Conhecer bem estes estados é de fundamental importância ao tratar as heteroestruturas semicondutoras. Nestes materiais os estados eletrônicos são construídos a partir das funções de Bloch dos materiais hospedeiros. Tanto as soluções propagativas do bulk, quanto as evanescentes, contribuem para a heteroestrutura pois, neste materiais, as novas condições de contorno fazem com que ambos os tipos de funções de onda tenham significado físico.

4 Heterojunções

Com o advento das técnicas modernas de crescimento de materiais (por exemplo, MBE⁶ e MOCVD⁷), tornou-se possível a fabricação de estruturas compostas de junções de diversos cristais. Estes novos materiais são chamados de *heteroestruturas*. Nos casos em que a diferença entre as constantes de rede dos vários cristais que formam a heteroestrutura é pequena, os defeitos cristalinos que aparecem no material, devido ao descasamento destas constantes, podem ser bastante minimizados. Estes defeitos aumentam a largura de linha dos níveis eletrônicos (ou equivalentemente, diminuem o tempo de vida dos elétrons nos estados correspondentes) e com isto prejudicam o estudo destes materiais.

As propriedades eletrônicas das heteroestruturas podem ser controladas através dos parâmetros das amostras: material hospedeiro, larguras de camadas, dopagens, etc.

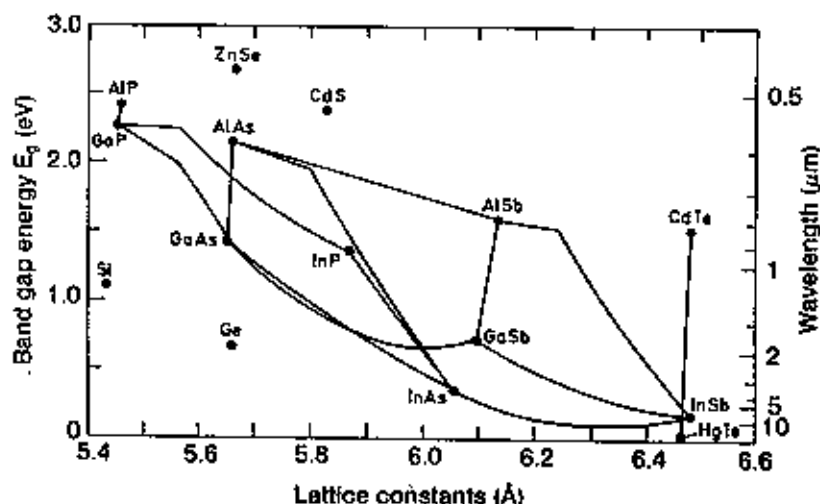


Figura 7: Gap e constante de rede para alguns semicondutores de interesse.

Os semicondutores GaAs e AlAs possuem parâmetros de rede muito próximos, com um descasamento em torno de 0.1% (Ver gráfico da figura 7). São, portanto, excelentes candidatos para compor heteroestruturas livres de defeitos. De fato, a maior parte da pesquisa realizada em nanoestruturas

⁶Molecular-Beam Epitaxy

⁷Metalorganic Chemical Vapor Deposition

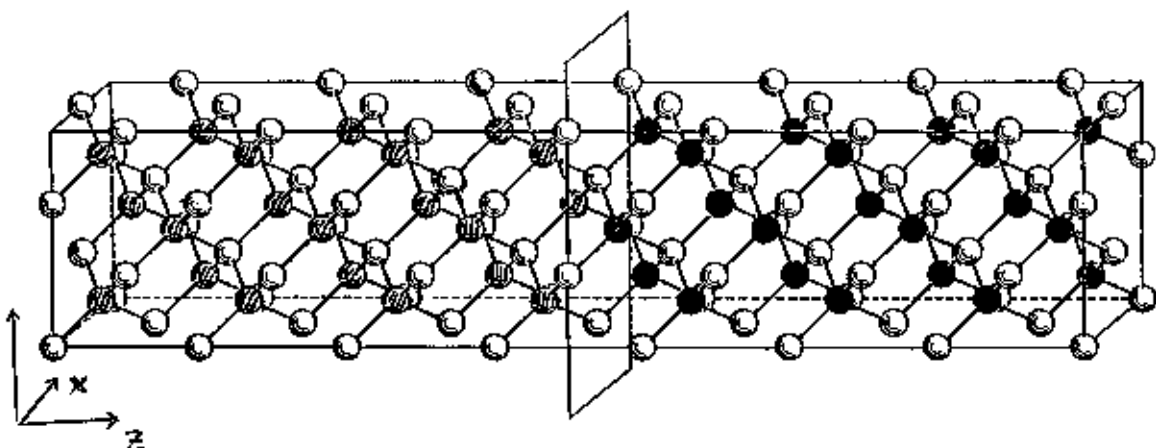


Figura 8: Interface entre GaAs e AlAs. A direção de crescimento é a (100) (por convenção aqui, eixo z). Círculos vazios representam o ânion comum As, círculos cheios os átomos de Ga e círculos hachurados os átomos de Al.

turas utiliza, como materiais hospedeiros, estes materiais e também a liga $Al_xGa_{1-x}As$, tratada dentro da aproximação de cristal virtual. No nosso trabalho também estudamos sistemas que são compostos por estes semicondutores.

A região espacial de transição entre materiais que formam a estrutura é chamada de *heterojunção*. As heterojunções, em amostras de alta qualidade, podem ter largura de apenas algumas monocamadas. Durante o crescimento da amostra, existe difusão de átomos de um material para o outro, que se traduz em flutuações das larguras das camadas dos hospedeiros e na formação de ilhas na região de interface. Mas estes defeitos de desordem podem ser minimizados durante o processo de crescimento através da interrupção dos fluxos dos gases que são usados para compor os materiais[44]. Desta forma, amostras com interfaces relativamente abruptas podem ser crescidas pelos métodos mencionados acima. Na figura 8 mostramos uma heterojunção ideal entre GaAs e AlAs.

As interfaces quebram a simetria de translação espacial na direção de crescimento. O hamiltoniano da heteroestrutura reflete esta nova simetria e, em decorrência, o teorema de Bloch, na direção z , não é mais válido. Isto significa que as funções de Bloch dos bulks se misturam para formar os estados

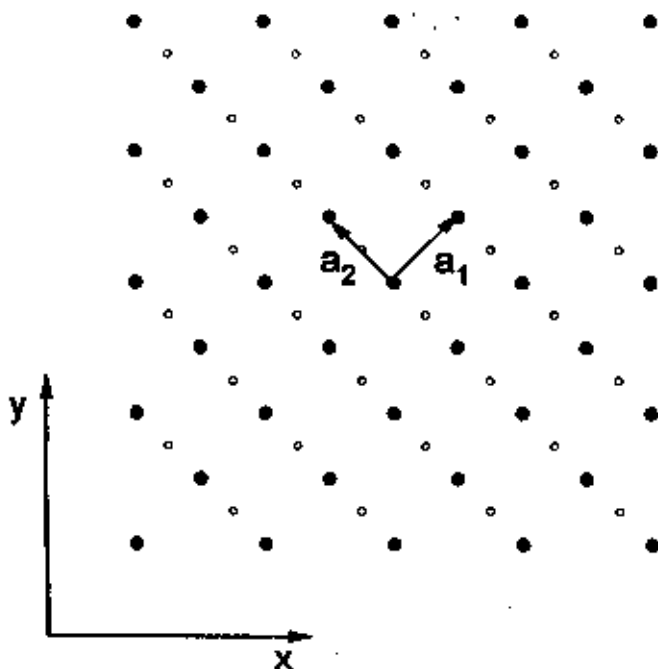


Figura 9: Rede de Bravais no plano xy . Os vetores unitários são $\mathbf{a}_1 = a/2(1, 1, 0)$ e $\mathbf{a}_2 = a/2(-1, 1, 0)$. Os vetores da rede são $\mathbf{\Lambda} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$, onde n_1 e n_2 são inteiros.

estacionários do novo material. A periodicidade no plano perpendicular a z se mantém. Isto implica em dizer que os vetores de onda k_x e k_y continuam sendo bons números quânticos do sistema. A junção da figura 8 define uma rede de Bravais no plano xy , conforme podemos observar pela figura 9.

O teorema de Bloch, aplicado ao plano perpendicular, nos diz que o estado eletrônico $|\varphi\rangle$ pode ser escrito como

$$\langle \mathbf{r} | \varphi \rangle = \frac{1}{\sqrt{S}} e^{i\mathbf{k}_\perp \cdot \boldsymbol{\rho}} \xi_{\mathbf{k}_\perp}(\boldsymbol{\rho}, z) \quad (34)$$

com

$$\xi_{\mathbf{k}_\perp}(\boldsymbol{\rho} + \mathbf{\Lambda}, z) = \xi_{\mathbf{k}_\perp}(\boldsymbol{\rho}, z) \quad (35)$$

nestas expressões $\boldsymbol{\rho}$ é o vetor posição no plano xy e S é a área perpendicular da heteroestrutura. A função $\xi_{\mathbf{k}_\perp}(\boldsymbol{\rho}, z)$ pode ser escrita na base de funções de Bloch (equação 11) dos materiais hospedeiros

$$\xi_{\mathbf{k}_\perp}(\boldsymbol{\rho}, z) = \sum_{M=\text{GaAs, AlAs}} \sum_n \sum_{k_z} \phi_n^M(k_z) \langle \mathbf{r} | n\mathbf{k}_\perp k_z \rangle \quad (36)$$

onde aparecem a somatória sobre os materiais, sobre as bandas e sobre a componente k_z do vetor de onda. A componente perpendicular $\mathbf{k}_\perp$ está restrita à zona de Brillouin da heteroestrutura (*mini-zona de Brillouin*).

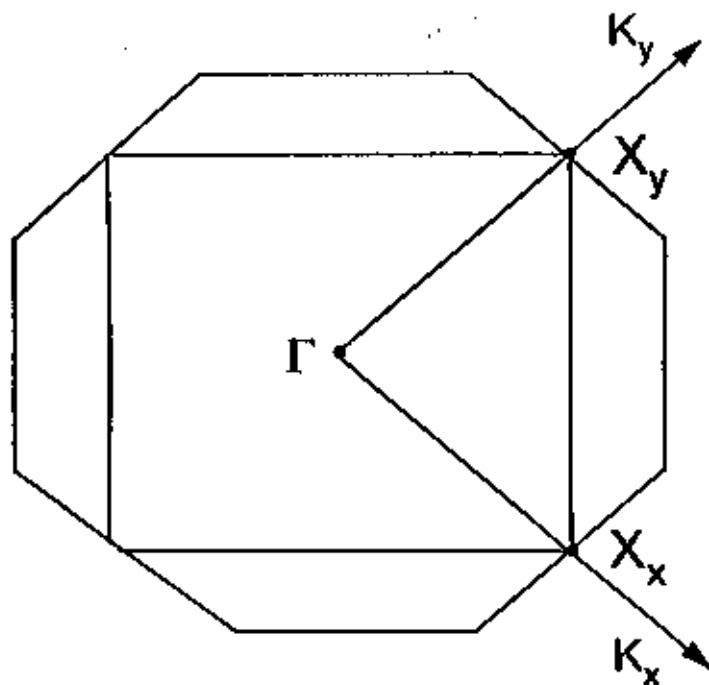


Figura 10: Zona de Brillouin da heteroestrutura (quadrado interno) e intersecção da zona de Brillouin do bulk com o plano $k_x k_y$ (octágono externo).

Os estados do bulk contidos na zona de Brillouin original são rebatidos para dentro da mini-zona e, aqueles que caem no mesmo ponto $k_{\perp}$, são misturados na combinação linear em (36). No caso de um *poço quântico*⁸, toda a zona de Brillouin do bulk colapsa para o plano $k_x k_y$, mantendo invariante o vetor de onda perpendicular de cada estado. Nas *superredes*⁹, a zona de Brillouin é dobrada para a mini-zona através dos vetores da nova rede recíproca, mantendo novamente os vetores $k_{\perp}$ inalterados. Desta forma, todos os estados do bulk são empacotados dentro da mini-zona de Brillouin da heteroestrutura (figuras 10 e 11).

Através de argumentos de simetria espacial, percebemos que apenas os estados de bulk com $k_x = k_y = 0$ serão acoplados com os estados no ponto Γ . Isto acontece em particular com os estados em X_x e $-X_x$, no extremo de zona. A intensidade deste acoplamento é, em geral, fraca. Contudo seus efeitos serão importantes quando a separação em energia dos estados for pequena. Em alguns sistemas de interesse (GaAs/AlAs, por exemplo) este acoplamento é forte o suficiente para ser observado experimentalmente.

Como os pontos X_x e X_y podem ser unidos por uma reta vertical em k_x , eles também serão acoplados pelas interfaces, no processo de dobramento de

⁸Sanduiches de materiais.

⁹Sequência periódica de poços quânticos.

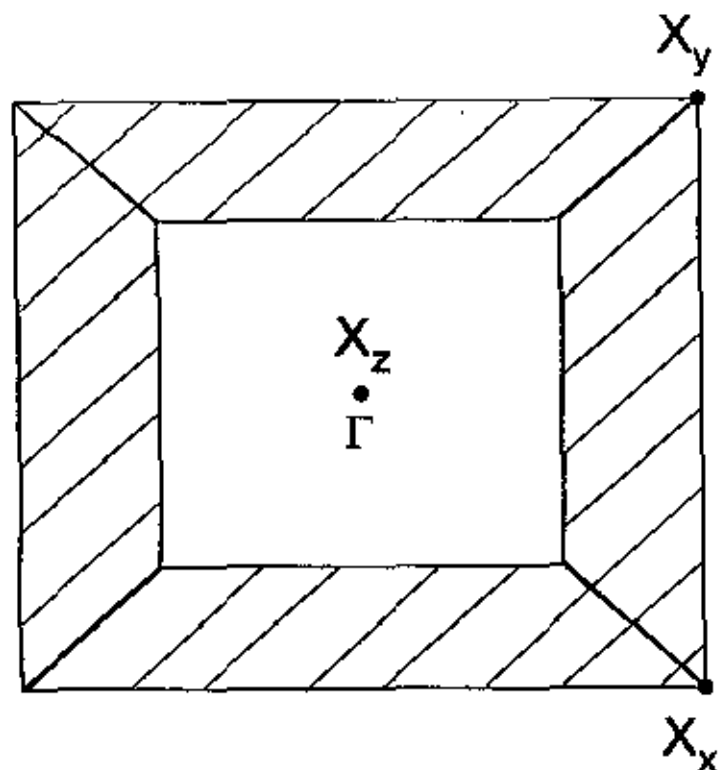


Figura 11: Estados dos bulks empacotados dentro da mini-zona de Brillouin.

bandas (ver figura 12).

É importante notar que, se a heteroestrutura é crescida em uma outra direção, toda a análise feita aqui é válida mas o acoplamento se dará entre estados distintos. Por exemplo, se a direção de crescimento fosse (111), então os estados no ponto Γ se acoplarão com aqueles em L.

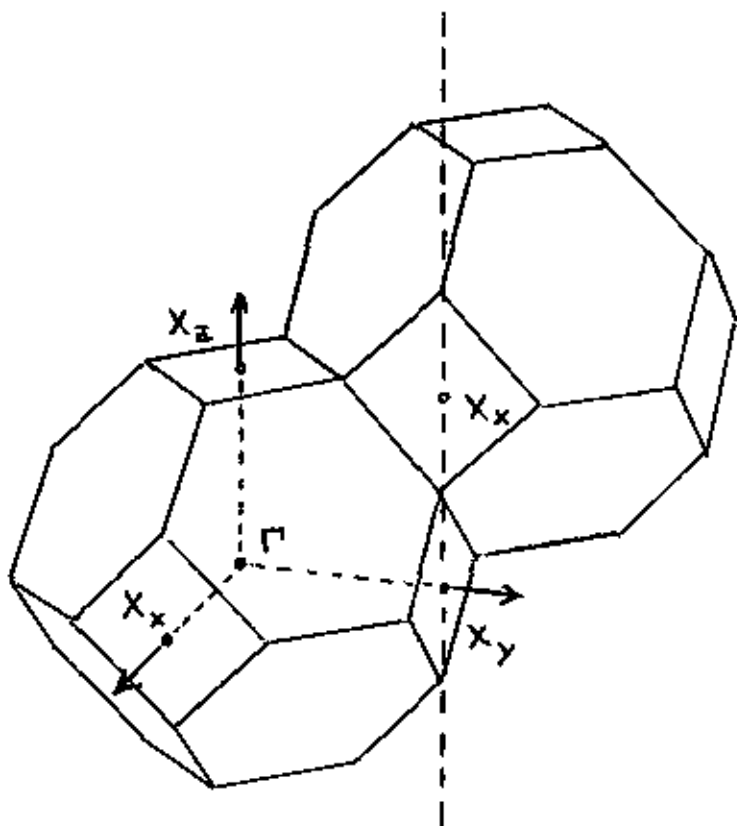


Figura 12: Zonas de Brillouin vizinhas. Alguns pontos de alta simetria são mostrados. Na heteroestrutura os pontos Γ e X se acoplam, bem como X_x e X_y .

5 Aproximação de Massa Efetiva e Função Envelope

Desde o surgimento das primeiras heteroestruturas após o célebre artigo de L. Esaki e Tsu[1], muitos esforços têm sido realizados no sentido de compreender as propriedades eletrônicas destes materiais. Os primeiros cálculos teóricos foram baseados na descrição do sistema a partir de sua composição microscópica. O método de *Tight-binding empírico* foi muito utilizado para este fim[45, 46]. Nele, a heteroestrutura é modelada como sendo um material tipo bulk, com uma célula unitária composta de vários átomos. Os níveis eletrônicos da estrutura são formados a partir dos orbitais atômicos. No princípio, pelo fato das células unitárias conterem um número muito grande de átomos, esta abordagem teórica pareceu limitada às superredes com períodos curtos apenas. No entanto, Chang e Schulman mostraram como contornar este problema intrínscico do Tight-binding[47].

Outro método utilizado também para descrever as nanoestruturas é o chamado método de *pseudo-potencial*[48, 49]. Tal como o Tight-binding, este método parte da descrição microscópica do material.

Embora estes métodos microscópicos sejam capazes de descrever os estados em toda a mini-zona de Brillouin, eles apresentam, em contrapartida, algumas limitações que restringem sua aplicabilidade. Eles, por exemplo, são de difícil aplicação para cálculos auto-consistentes em heteroestruturas que possuam dopagens. Também não se aplicam, de maneira natural, ao estudo destes materiais na presença de campos externos.

Em oposição à abordagem microscópica, existe outro formalismo que se apóia fortemente na descrição da heteroestrutura através dos parâmetros dos materiais hospedeiros. Este formalismo é chamado de *Aproximação de Massa Efetiva e Função Envelope* (AMEFE). Nele, os estados do material são descritos em termos das funções de Bloch em torno de um ponto de alta simetria da zona de Brillouin dos cristais constituintes (ponto Γ , usualmente). Antes de ser aplicada às heteroestruturas, a AMEFE já era utilizada em diversos problemas relativos ao bulk. Luttinger e Kohn utilizaram-na para descrever os estados eletrônicos do bulk na presença de campos externos[39]. A AMEFE foi também usada para calcular os níveis ligados de impurezas rasas em semicondutores¹⁰, bem como para descrever o movimento relativo

¹⁰Este problema, aliás, esteve na origem do desenvolvimento da aproximação de massa

de excitons¹¹.

Smith e Mailhot resumem, em seu trabalho[50], os métodos teóricos geralmente adotados para tratar os sistemas de baixa dimensionalidade, em particular as superredes. Neste trabalho, os autores dão ênfase à diferenciação das duas abordagens possíveis no escopo dos modelos empíricos: cálculos microscópicos (supercell approach) e cálculos através da AMEFE (boundary conditions approach). No nosso trabalho, vamos utilizar a AMEFE.

5.1 Funções Envelope

A seguir, deduziremos a forma geral das funções de onda para heteroestruturas na presença de um campo externo, que no hamiltoniano será representado por $U(\mathbf{r})$

$$H^{Het} = H^A Y(\mathbf{r} \in A) + H^B Y(\mathbf{r} \in B) + U(\mathbf{r}) \quad (37)$$

Na expressão acima, as funções Y 's assumem o valor 1 se o argumento é verdadeiro e 0, caso contrário. As letras A e B denotam os diferentes materiais hospedeiros. As várias camadas que constituem a heteroestrutura são consideradas como bulks na AMEFE. Assume-se que suas propriedades físicas são determinadas pelos estados de Bloch.

Como no modelo de Kane[34], o subespaço relevante para descrever os níveis eletrônicos em torno do gap é formado pelos estados próximos aos extremos das bandas Γ_6, Γ_7 e Γ_8 . A expansão da função de onda $\varphi(\mathbf{r})$ da heteroestrutura é então escrita como

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_n \sum_{\mathbf{k}} \phi_n^A(\mathbf{k}) \psi_{n\mathbf{k}}^A Y(\mathbf{r} \in A) + \sum_n \sum_{\mathbf{k}} \phi_n^B(\mathbf{k}) \psi_{n\mathbf{k}}^B Y(\mathbf{r} \in B) \quad (38)$$

onde $\psi_{n\mathbf{k}}^{A,B}$ são as funções de Bloch dos hospedeiros A,B e $n=\Gamma_6, \Gamma_7$ e Γ_8 . No caso de um potencial genérico $U(\mathbf{r})$, mesmo a simetria translacional no plano xy é quebrada, e a somatória sobre os $\mathbf{k}$'s incluem termos com diferentes componentes perpendiculares. Se o potencial depende só da coordenada z, então a simetria no plano xy é recuperada e a somatória sobre os vetores de onda se reduz à somatoria sobre k_z . Ainda, se desligamos a perturbação

efetiva.

¹¹Ver Fundamentação Teórica, Estados excitados: Excitons.

$U(\mathbf{r})$, esta somatória se restringe a alguns pontos da dispersão dos materiais. Estes pontos do espaço recíproco satisfazem a seguinte relação:

$$E_{\mathbf{k}_\perp} = E_n^{A,B}(k_z^{n|A,B}, \mathbf{k}_\perp) \quad (39)$$

onde o termo da direita representa a dispersão da banda de índice n e E é uma determinada autoenergia da heteroestrutura. Os estados de Bloch evanescentes, que são soluções da equação (39) com $k_z^{n|A,B}$ imaginários também entram na somatória em (38).

Voltemos agora para o problema original com $U(\mathbf{r})$ genérico. No apêndice C mostramos que, quanto mais lentamente variável é o potencial externo, menor é o acoplamento entre as funções de Bloch. Isto significa que, se $U(\mathbf{r})$ varia lentamente dentro da célula unitária, os coeficientes $\phi_n^{A,B}(\mathbf{k})$ são significativos somente quando o vetor $\mathbf{k}$ correspondente está situado próximo ao ponto da zona de Brillouin em torno do qual construímos os estados $\varphi(\mathbf{r})$'s. Assumindo, a partir deste ponto, que estamos tratando de potenciais externos lentamente variáveis, podemos substituir a parte periódica $u_{n\mathbf{k}}$ das funções de Bloch que aparecem em (38) pelo seu valor em Γ , sem cometer erros significativos

$$u_{n\mathbf{k}}^{A,B}(\mathbf{r}) \approx u_{n\Gamma}^{A,B}(\mathbf{r}) \quad (40)$$

Usando esta aproximação na equação (38), temos

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{r}) = & \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \left\{ \sum_{\mathbf{k}} \phi_n^A(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right\} u_{n\Gamma}^A(\mathbf{r}) Y(\mathbf{r} \in A) \\ & + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \left\{ \sum_{\mathbf{k}} \phi_n^B(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right\} u_{n\Gamma}^B(\mathbf{r}) Y(\mathbf{r} \in B) \end{aligned} \quad (41)$$

Os termos entre chaves só envolvem somatórias de ondas planas com vetores de onda pequenos. Consequentemente estas funções variam lentamente no espaço. Definindo a função envelope

$$F_n^{A,B}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \phi_n^{A,B}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (42)$$

podemos reescrever o estado $\varphi(\mathbf{r})$ como

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sqrt{\Omega} \sum_n F_n^A u_{n\Gamma}^A(\mathbf{r}) Y(\mathbf{r} \in A) + \sqrt{\Omega} \sum_n F_n^B u_{n\Gamma}^B(\mathbf{r}) Y(\mathbf{r} \in B) \quad (43)$$

Nesta etapa introduzimos mais uma das suposições da AMEFE. Assumimos que no centro de zona, os estados de mesma simetria, i.e. mesmo índice de banda, nos diferentes materiais, são iguais. Isto equivale a escrever

$$u_{n\Gamma}^A = u_{n\Gamma}^B \quad (44)$$

para todos os valores no índice n , dentro do subespaço considerado. A suposição acima se verifica para um conjunto bastante amplo de junções entre semicondutores III-V e II-VI. A validade desta aproximação pode ser testada indiretamente através do elemento de matriz de Kane¹² P , que por sua vez é obtido experimentalmente através de medidas da massa efetiva eletrônica. Na tabela abaixo seguem os valores deste elemento de matriz para alguns semicondutores típicos

Elemento de Matriz de Kane (Tabela 1)

	GaAs	AlAs	$Al_{0.2}Ga_{0.8}As$	InP	InAs	InSb	GaSb
$2mP^2(eV)$	25.7 ^a	21.1 ^a	24.8 ^a	17 ^b	21.11 ^b	22.49 ^b	22.88 ^b

a - Ref.[42]

b - Ref.[51]

Com exceção de InP, todos os semicondutores listados acima possuem elementos de matriz de Kane próximos entre si. Esta tabela mostra que a equação (44) é válida para junções destes materiais. Uma consequência desta suposição sobre as funções de Bloch dos materiais homopêneos é manifestada diretamente sobre as condições de contorno das funções envelope nas interfaces. A função de onda total do elétron deve, claramente, ser contínua

$$\varphi^A|_{interface} = \varphi^B|_{interface} \quad (45)$$

o que pode ser reescrito como

$$\sum_n \left\{ F_n^A(\mathbf{r}) - F_n^B(\mathbf{r}) \right\} u_{n\Gamma}(\mathbf{r}) \Big|_{interface} = 0 \quad (46)$$

¹²Este elemento de matriz foi definido na seção Modelo de Kane.

Nesta equação, a igualdade em (44) já foi usada. Como as funções $u_{n\Gamma}$'s são linearmente independentes, a única possibilidade de satisfazer identicamente a equação acima é se impusermos a continuidade das funções envelope. Isto é,

$$F_n^A(\mathbf{r})\Big|_{interface} = F_n^B(\mathbf{r})\Big|_{interface} \quad (47)$$

para cada banda n . Podemos usar a equação (44) e escrever a função envelope, definida em toda a estrutura, como $F_n(\mathbf{r}) = F_n^A(\mathbf{r})Y(\mathbf{r} \in A) + F_n^B(\mathbf{r})Y(\mathbf{r} \in B)$ de modo a simplificar a expressão da função de onda eletrônica:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sqrt{N} \sum_n F_n(\mathbf{r}) u_{n\Gamma}(\mathbf{r}) \quad (48)$$

que é, finalmente, a expressão final na AMEFE. A função de onda total é escrita como o produto de uma função lentamente variável no espaço (função envelope) por uma rapidamente variável (parte periódica da função de Bloch). Embora a aproximação em (44) tenha levado à expressão final para $\varphi(\mathbf{r})$, ela não é essencial. Smith e Mailhiot desenvolveram outro formalismo de massa efetiva e função envelope em que esta condição é relaxada[50, 52]. Contudo, os resultados obtidos por este formalismo não diferem significativamente daqueles obtidos assumindo a condição (44) que, por levar a um formalismo mais simples, é amplamente adotada.

5.2 Equações Efetivas

Resta agora deduzir as equações efetivas para estas funções envelope. Podemos obtê-las minimizando a energia total do sistema

$$\langle H \rangle = \langle \varphi | H^{Het} | \varphi \rangle = \int d^3r \varphi^*(\mathbf{r}) H^{Het} \varphi(\mathbf{r}) \quad (49)$$

que define um funcional $\langle H \rangle$ sobre as possíveis F_n 's e F_n^* 's. A minimização deste funcional está sujeita à restrição de normalização da função de onda

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = \int d^3r \varphi^*(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) \quad (50)$$

Esta condição pode ser incluída em $\langle H \rangle$ através da introdução do multiplicador de Lagrange E . O novo funcional $\langle H' \rangle$ se escreve como

$$\langle H' \rangle [\tilde{F}_n^*, \tilde{F}_n^*] = \langle \varphi | H^{Het} | \varphi \rangle - E \langle \varphi | \varphi \rangle \quad (51)$$

que pode ser minimizado usando-se o cálculo variacional usual

$$\frac{\delta \langle H' \rangle}{\delta F_n^*} = 0 \implies \frac{\delta \langle \varphi | H^{Het} | \varphi \rangle}{\delta F_n^*} = E \frac{\delta \langle \varphi | \varphi \rangle}{\delta F_n^*} \quad (52)$$

Esta última equação já lembra uma equação de autovalor em E. Na verdade, pode-se mostrar que a minimização de (49), sujeita à condição (50), é matematicamente equivalente a um problema de autovalores, onde o parâmetro de Lagrange é identificado como sendo os autovalores[53]. Os funcionais envolvidos na expressão acima são calculados no apêndice D e reescritos abaixo

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = \int d^3r \sum_n F_n^*(r) F_n(r) \quad (53)$$

$$\begin{aligned} \langle \varphi | H^{Het} | \varphi \rangle &= \int d^3r \sum_n \left\{ E_{n\Gamma}(z) F_n^* F_n + F_n^* \frac{p^2}{2m} F_n + F_n^* U F_n \right\} \\ &+ \int d^3r \frac{1}{m} \sum_n \sum_{n'} \mathbf{p}_{nn'} \cdot (F_n^* \mathbf{p} F_{n'}) \end{aligned} \quad (54)$$

Nesta equação, os parâmetros dos materiais hospedeiros aparecem através de $E_{n\Gamma}(z)$, extremos de banda no centro de zona, e através dos momentos de dipólo $\mathbf{p}_{nn'}$. Substituindo estes resultados na equação (52) e prosseguindo com o cálculo variacional, temos

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} + E_{n\Gamma}(z) + U(r) \right\} F_n(r) + \frac{1}{m} \sum_{n'} \mathbf{p}_{nn'} \cdot \mathbf{p} F_{n'}(r) = E F_n(r) \quad (55)$$

para cada índice de banda n. A expressão acima representa um conjunto de 8 (Γ_6, Γ_7 e Γ_8) equações diferenciais acopladas envolvendo as funções envelope, o potencial externo lentamente variável e os extremos de banda $E_{n\Gamma}(z)$. A equação acima poderia também ter sido obtida da matriz de Kane através da substituição do vetor de onda pelo operador correspondente. Este fato revela a importância do modelo de Kane para a descrição das heteroestruturas.

Podemos aprimorar o cálculo dos estados próximos ao gap considerando o acoplamento do subespaço Γ_6, Γ_7 e Γ_8 com as bandas remotas. Este acoplamento é considerado perturbativamente, tal como no modelo de Kane. Seguindo o método utilizado por Bastard[42], reescrevemos o hamiltoniano em (37) já incluindo a excursão sobre as bandas remotas. O desenvolvimento subsequente é similar ao apresentado nas equações anteriores. Procedendo desta maneira, pode-se mostrar que a expressão (55) se reescreve como

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} + E_{n\Gamma}(z) + U(\mathbf{r}) \right\} F_n(\mathbf{r}) + \sum_{n'} \left\{ \frac{1}{m} \mathbf{p}_{nn'} \cdot \mathbf{p} F_{n'}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^{xyz} \frac{p_\alpha p_\beta}{M_{nn'}^{\alpha\beta}} F_{n'}(\mathbf{r}) \right\} = E F_n(\mathbf{r}) \quad (56)$$

O último termo à esquerda desta equação surge como consequência da interação com as bandas remotas. Aparece aqui o tensor de massa efetiva $M_{nn'}^{\alpha\beta}$, definido como

$$\frac{1}{M_{nn'}^{\alpha\beta}} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m} \sum_{\nu \notin \Gamma_6 \Gamma_7 \Gamma_8} \frac{\langle n | p_\alpha | \nu \rangle \langle \nu | p_\beta | n' \rangle}{\bar{E} - E_{\nu\Gamma}(z)} \quad (57)$$

$\bar{E}$ é uma energia média entre as bandas do subespaço em torno do gap. A equação final (56) é válida para toda a heteroestrutura. As informações microscópicas dos materiais hospedeiros estão todas contidas nos parâmetros $E_{n\Gamma}(z)$ e $M_{nn'}^{\alpha\beta}$, que agora são escritas como funções de z , descontínuas nas interfaces. Da forma que a equação (56) foi escrita, percebe-se imediatamente que o hamiltoniano efetiva para as funções envelope não está propriamente simetrizado. O termo que envolve o tensor de massa efetiva não está escrito de maneira correta, pois nele aparecem componentes do momento linear e do tensor de massa efetiva que não comutam entre si. Para analisar apropriadamente este último termo, é útil quebrar a somatória em componentes

$$\sum_{\alpha, \beta}^{xyz} \frac{p_\alpha p_\beta}{M_{nn'}^{\alpha\beta}(z)} = \frac{p_z p_z}{M_{nn'}^{zz}(z)} + \sum_{\alpha}^{xy} \left\{ \frac{p_\alpha p_z}{M_{nn'}^{\alpha z}(z)} + \frac{p_z p_\alpha}{M_{nn'}^{z\alpha}(z)} \right\} + \sum_{\alpha, \beta}^{xy} \frac{p_\alpha p_\beta}{M_{nn'}^{\alpha\beta}(z)} \quad (58)$$

A simetrização dos operadores acima não é única e alguns trabalhos surgiram na literatura a este respeito[54, 55, 56]. Este problema está relacionado com as condições de contorno impostas às funções envelope. Adotando o procedimento padrão (ver referências acima), a expressão (58) se escreve como

$$p_z \frac{1}{M_{nn'}^{zz}(z)} p_z + \sum_{\alpha}^{xy} \left\{ p_{\alpha} \frac{1}{M_{nn'}^{\alpha z}(z)} p_z + p_z \frac{1}{M_{nn'}^{\alpha z}(z)} p_{\alpha} \right\} + \sum_{\alpha, \beta}^{xy} \frac{p_{\alpha} p_{\beta}}{M_{nn'}^{\alpha \beta}(z)} \quad (59)$$

que, substituindo na equação (56) acima e considerando a propriedade do tensor de massa efetiva, $M_{nn'}^{zz} = M_n^{zz} \delta_{nn'}$ [57, 58, 59], obtemos finalmente

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{1}{2} p_z \frac{1}{M_n^{zz}(z)} p_z + E_n \Gamma(z) + U(\mathbf{r}) \right\} F_n(\mathbf{r}) + \sum_{n'} \frac{\mathbf{p}_{nn'} \cdot \mathbf{p} F_{n'}(\mathbf{r})}{m} + \\ & \sum_{n'} \left\{ \sum_{\alpha}^{xy} \left[p_{\alpha} \frac{1}{M_{nn'}^{\alpha z}(z)} p_z + p_z \frac{1}{M_{nn'}^{\alpha z}(z)} p_{\alpha} \right] F_{n'}(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha, \beta}^{xy} \frac{p_{\alpha} p_{\beta}}{M_{nn'}^{\alpha \beta}(z)} F_{n'}(\mathbf{r}) \right\} \\ & = E F_n(\mathbf{r}) \quad (60) \end{aligned}$$

Esta é a forma geral das equações efetivas para as funções envelope do subespaço Γ_6, Γ_7 e Γ_8 . O problema matemático se resume à resolução de um sistema 8x8 de equações diferenciais de segunda ordem acopladas, cujas soluções estão sujeitas às condições de contorno em (47) e a outras condições adicionais que podem ser obtidas através da conservação de fluxo na interface. Mais uma vez, estas condições não são únicas.

No caso em que apenas um certo grupo de bandas do subespaço é requisitado, pode-se reescrever as equações em (60) de forma que apenas as funções envelope relativas às bandas deste grupo apareçam. Bastard[60] expressou estas equações em termos das funções envelope dos estados da banda de condução e mostrou, mediante aproximações convenientes, que as condições de contorno apropriadas para estas funções são as mesmas que as do modelo de bandas parabólicas de Ben-Daniel e Duke[61].

6 Acoplamento Γ - X no Modelo de Massa Efetiva

No capítulo anterior mostramos que, se consideramos apenas potenciais lentamente variáveis na escala atômica, os estados da heteroestrutura, dentro da aproximação de massa efetiva, são formados apenas por funções de Bloch próximas de um determinado ponto de alta simetria da zona de Brillouin¹³ (A justificativa segue como no apêndice C). Contudo, na análise das heterojunções, vimos que não existem razões de simetria que proibam o acoplamento entre os estados dos vales Γ e X_z . Isto significa que o hamiltoniano postulado em (37), com transições abruptas de um material para outro, não inclui os potenciais responsáveis por este acoplamento. Como a separação no espaço recíproco dos pontos Γ e X_z é de $2\pi/a_0$, o potencial W de acoplamento Γ - X deve ter uma meia largura no espaço real em torno do parâmetro de rede a_0 .

Em uma heterojunção de GaAs e AlAs, por exemplo, devido à diferença de ionicidade das ligações químicas dos materiais, as cargas se acomodam próximas à interface de tal modo a formar dipólos elétricos muito intensos. O potencial destes dipólos pode ser separado em componente de longo alcance, que dará origem ao off-set de banda, e componente de curto alcance, que é significativo somente próximo às interfaces. É justamente este último termo que, ao ser considerado dentro do modelo de massa efetiva, acoplará os pontos Γ e X_z . Este potencial de acoplamento foi inicialmente proposto por J.-Y. Marzin[62].

6.1 Equações Γ - X

Para tratar o acoplamento Γ - X no formalismo de massa efetiva, incluímos na equação (37) este potencial de curto alcance e reescrevemos o hamiltoniano como

$$H^{Het} = H^A Y(\mathbf{r} \in A) + H^B Y(\mathbf{r} \in B) + W + U(\mathbf{r}) \quad (61)$$

A figura 13 representa esquematicamente cada um dos termos acima (excluindo-se o campo externo U).

¹³Ou em torno de Γ , ou em torno de X , por exemplo.

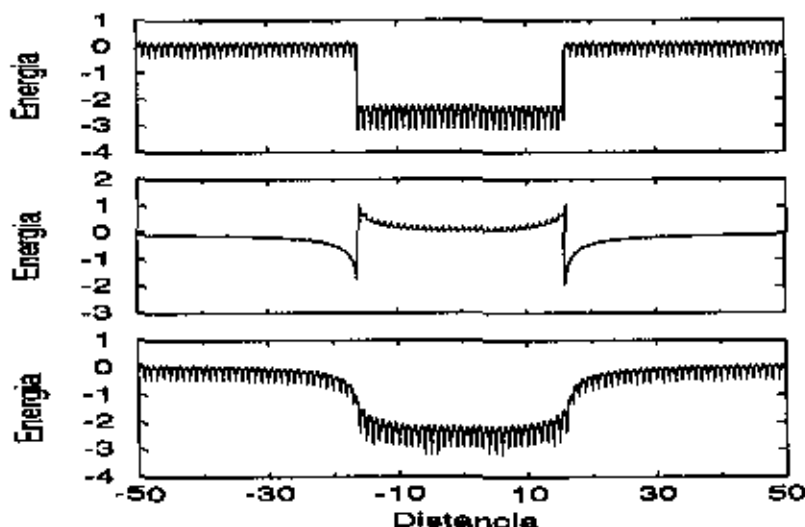


Figura 13: Desenho esquemático dos termos na equação acima, sem campo externo. A primeira curva corresponde ao potencial usual na AMEFE: $V^A Y(\mathbf{r} \in A) + V^B Y(\mathbf{r} \in B)$. A segunda representa o termo W de curto alcance e a última, o potencial real que os elétrons da heteroestrutura sentem.

No caso de heterojunções ideais, as interfaces GaAs/AlAs e AlAs/GaAs são estruturalmente idênticas¹⁴, enquanto que o potencial de curto alcance associado aos dipólos muda de sinal de uma interface para outra.

O potencial W é significativo apenas nas regiões próximas às heterojunções e muda de sinal conforme passamos de GaAs/AlAs para AlAs/GaAs. A primeira curva da figura 13, que corresponde ao potencial usualmente adotado[50], já inclui o termo de longo alcance através do off-set das bandas.

Usaremos como base as funções de Bloch dos materiais hospedeiros para calcular os estados eletrônicos da heteroestrutura e trataremos o problema somente da banda de condução. Assim a função de onda pode ser escrita como

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \phi^A(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{ck}}^A(\mathbf{r}) Y(\mathbf{r} \in A) + \sum_{\mathbf{k}} \phi^B(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{ck}}^B(\mathbf{r}) Y(\mathbf{r} \in B) \quad (62)$$

Agora, como estamos incluindo a interação de curto alcance W , os coeficientes $\phi^{A,B}(\mathbf{k})$ são significativos não em torno de um só ponto da zona de

¹⁴Na realidade os átomos de Al se difundem mais que os de Ga durante o processo de crescimento das amostras e, portanto, as interfaces não são exatamente simétricas.

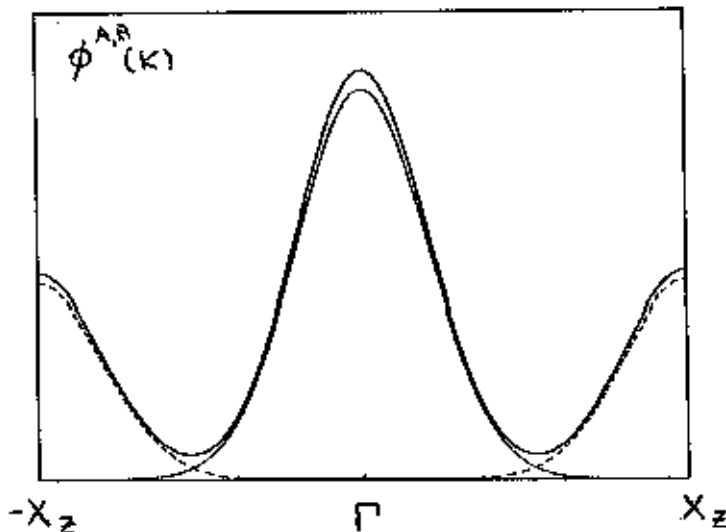


Figura 14: Curva esquemática dos coeficientes $\phi^{A,B}(\mathbf{k})$ (curva sólida), $\phi_{\Gamma}^{A,B}(\mathbf{k})$ (curva pontilhada) e $\phi_X^{A,B}(\mathbf{k})$ (curva tracejada).

Brillouin (Γ ou X), mas, em princípio, também para valores de $\mathbf{k}$ afastados deste ponto. Dado que os pontos Γ e X_z da banda de condução estão energeticamente próximos para sistemas de GaAs e AlAs, o acoplamento entre eles, mediado pelo potencial W , será reforçado.

Vamos supor agora que os $\phi^{A,B}(\mathbf{k})$'s são significativos somente nas regiões próximas de ambos os pontos, Γ e X_z , de tal forma que possamos escrever

$$\phi^{A,B}(\mathbf{k}) \approx \phi_{\Gamma}^{A,B}(\mathbf{k}) + \phi_X^{A,B}(\mathbf{k}) \quad (63)$$

com $\phi_{\Gamma}^{A,B}(\mathbf{k})$ centrados em Γ e $\phi_X^{A,B}(\mathbf{k})$ centrados no ponto X_z , conforme a figura esquemática 14.

A partir da equação (63) podemos reescrever a função de onda $\varphi(\mathbf{r})$ como

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{r}) = & \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\Gamma}^A(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{c}\mathbf{k}}^A(\mathbf{r}) Y(\mathbf{r} \in A) + \sum_{\mathbf{k}} \phi_X^A(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{c}\mathbf{k}}^A(\mathbf{r}) Y(\mathbf{r} \in A) \\ & + \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\Gamma}^B(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{c}\mathbf{k}}^B(\mathbf{r}) Y(\mathbf{r} \in B) + \sum_{\mathbf{k}} \phi_X^B(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{c}\mathbf{k}}^B(\mathbf{r}) Y(\mathbf{r} \in B) \end{aligned} \quad (64)$$

Aplicando o hamiltoniano H^{Het} na expressão acima, obtemos

$$H^{Het} \varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\Gamma}^A(\mathbf{k}) E_c^A(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{c}\mathbf{k}}^A Y^A + \sum_{\mathbf{k}} \phi_X^A(\mathbf{k}) E_c^A(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{c}\mathbf{k}}^A Y^A$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\Gamma}^B(\mathbf{k}) E_c^B(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{ck}}^B Y^B + \sum_{\mathbf{k}} \phi_X^B(\mathbf{k}) E_c^B(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{ck}}^B Y^B \\
& + \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\Gamma}^A(\mathbf{k}) \{W + U\} \psi_{\mathbf{ck}}^A Y^A + \sum_{\mathbf{k}} \phi_X^A(\mathbf{k}) \{W + U\} \psi_{\mathbf{ck}}^A Y^A \\
& + \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\Gamma}^B(\mathbf{k}) \{W + U\} \psi_{\mathbf{ck}}^B Y^B + \sum_{\mathbf{k}} \phi_X^B(\mathbf{k}) \{W + U\} \psi_{\mathbf{ck}}^B Y^B \quad (65)
\end{aligned}$$

onde, nos quatro primeiros termos à direita, aparecem as dispersões da banda de condução dos bulks. Multiplicando a equação por $\varphi^*(\mathbf{r})$ e integrando em todo o volume da heteroestrutura, temos a energia total do sistema

$$\begin{aligned}
\langle \varphi | H^{Het} | \varphi \rangle &= \sum_{\mathbf{k}} \phi_{\Gamma}^{A*}(\mathbf{k}) \phi_{\Gamma}^A(\mathbf{k}) E_c^A(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}} \phi_X^{A*}(\mathbf{k}) \phi_X^A(\mathbf{k}) E_c^A(\mathbf{k}) \\
&+ \sum_{\mathbf{kk}'} \phi_{\Gamma}^{A*}(\mathbf{k}') \phi_{\Gamma}^A(\mathbf{k}) \langle \psi_{\mathbf{ck}'}^A | W + U | \psi_{\mathbf{ck}}^A \rangle \\
&+ \sum_{\mathbf{kk}'} \phi_X^{A*}(\mathbf{k}') \phi_X^A(\mathbf{k}) \langle \psi_{\mathbf{ck}'}^A | W + U | \psi_{\mathbf{ck}}^A \rangle \\
&+ \sum_{\mathbf{kk}'} \phi_{\Gamma}^{A*}(\mathbf{k}') \phi_X^A(\mathbf{k}) \langle \psi_{\mathbf{ck}'}^A | W + U | \psi_{\mathbf{ck}}^A \rangle \\
&+ \sum_{\mathbf{kk}'} \phi_X^{A*}(\mathbf{k}') \phi_{\Gamma}^A(\mathbf{k}) \langle \psi_{\mathbf{ck}'}^A | W + U | \psi_{\mathbf{ck}}^A \rangle \\
&+ \text{termos equivalentes do material B} \quad (66)
\end{aligned}$$

Assumimos, a partir deste ponto, que o potencial de curto alcance W tem paridade ímpar em relação às interfaces (ver figura 13). Deste modo os elementos de matriz $\langle \psi_{\mathbf{ck}'}^A | W | \psi_{\mathbf{ck}}^A \rangle$, com $\mathbf{k}$ e $\mathbf{k}'$ ambos próximos de Γ ou próximos de X_z , são nulos por simetria¹⁵.

Como os coeficientes da expansão da função de onda são significativos apenas para vetores de onda próximos de Γ e X_z , pode-se utilizar a aproximação usual de massa efetiva

$$\psi_{\mathbf{ck}}^{A,B} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{ck}}^{A,B} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{ck}_0}^{A,B}$$

¹⁵Como foi discutido na introdução deste trabalho, as funções de Bloch em torno de Γ são formadas por orbitais anti-ligantes tipo s dos cátions e ânions, enquanto que as funções de Bloch próximas de X são formadas por combinações lineares dos orbitais anti-ligantes s e p_z . Em virtude disto, os produtos $u_{\Gamma}^* W u_{\Gamma}$ e $u_X^* W u_X$ são funções ímpares em relação às interfaces.

$$\approx \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{k}_r \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} u_{c\mathbf{k}_0}^{A,B} = e^{i\mathbf{k}_r \cdot \mathbf{r}} \psi_{c\mathbf{k}_0} \quad (67)$$

e substituí-la na equação anterior. Na expressão acima, $\mathbf{k}_0 = \Gamma$ (ou X_z) e $\mathbf{k} = \mathbf{k}_r + \mathbf{k}_0$. Aqui $\mathbf{k}_r$ é o vetor de onda com origem no ponto Γ (ou em X_z). Com esta translação do vetor de onda, podemos reescrever as somatórias da equação (66) em termos de $\mathbf{k}_r$ de tal modo que todos os coeficientes, $\phi_\Gamma^{A,B}$ e $\phi_{X_z}^{A,B}$, sejam máximos nos zeros de seus argumentos. Procedendo com a substituição, obtemos

$$\begin{aligned} \langle \varphi | H^{Het} | \varphi \rangle &= \sum_{\mathbf{k}'_r} \phi_\Gamma^{A*}(\mathbf{k}'_r) \phi_\Gamma^A(\mathbf{k}'_r) E_c^A(\Gamma + \mathbf{k}'_r) \\ &+ \sum_{\mathbf{k}'_r} \phi_X^{A*}(\mathbf{k}'_r) \phi_X^A(\mathbf{k}'_r) E_c^A(X_z + \mathbf{k}'_r) \\ &+ \sum_{\mathbf{k}_r, \mathbf{k}'_r} \phi_\Gamma^{A*}(\mathbf{k}'_r) \phi_\Gamma^A(\mathbf{k}_r) \langle \psi_{c\Gamma}^A | U e^{i(\mathbf{k}_r - \mathbf{k}'_r) \cdot \mathbf{r}} | \psi_{c\Gamma}^A \rangle \\ &+ \sum_{\mathbf{k}_r, \mathbf{k}'_r} \phi_X^{A*}(\mathbf{k}'_r) \phi_X^A(\mathbf{k}_r) \langle \psi_{cX_z}^A | U e^{i(\mathbf{k}_r - \mathbf{k}'_r) \cdot \mathbf{r}} | \psi_{cX_z}^A \rangle \\ &+ \sum_{\mathbf{k}_r, \mathbf{k}'_r} \phi_\Gamma^{A*}(\mathbf{k}'_r) \phi_X^A(\mathbf{k}_r) \langle \psi_{c\Gamma}^A | (W + U) e^{i(\mathbf{k}_r - \mathbf{k}'_r) \cdot \mathbf{r}} | \psi_{cX_z}^A \rangle \\ &+ \sum_{\mathbf{k}_r, \mathbf{k}'_r} \phi_X^{A*}(\mathbf{k}'_r) \phi_\Gamma^A(\mathbf{k}_r) \langle \psi_{cX_z}^A | (W + U) e^{i(\mathbf{k}_r - \mathbf{k}'_r) \cdot \mathbf{r}} | \psi_{c\Gamma}^A \rangle \\ &+ \text{termos equivalentes do material B} \end{aligned} \quad (68)$$

No caso em que a perturbação externa varia lentamente na escala atômica, mostramos (ver apêndice C) que

$$\langle \psi_{c\Gamma}^{A,B} | U e^{i(\mathbf{k}_r - \mathbf{k}'_r) \cdot \mathbf{r}} | \psi_{cX_z}^{A,B} \rangle = \langle \psi_{cX_z}^{A,B} | U e^{i(\mathbf{k}_r - \mathbf{k}'_r) \cdot \mathbf{r}} | \psi_{c\Gamma}^{A,B} \rangle \approx 0 \quad (69)$$

o que simplifica a equação (68). Temos ainda que calcular os elementos de matriz restantes desta equação. É possível mostrar que estas quantidades valem

$$\begin{aligned} \langle \psi_{c\Gamma}^{A,B} | U e^{i(\mathbf{k}_r - \mathbf{k}'_r) \cdot \mathbf{r}} | \psi_{c\Gamma}^{A,B} \rangle &\approx \frac{1}{V} \tilde{U}(\mathbf{k}_r - \mathbf{k}'_r) \\ \langle \psi_{cX_z}^{A,B} | U e^{i(\mathbf{k}_r - \mathbf{k}'_r) \cdot \mathbf{r}} | \psi_{cX_z}^{A,B} \rangle &\approx \frac{1}{V} \tilde{U}(\mathbf{k}_r - \mathbf{k}'_r) \end{aligned}$$

$$\langle \psi_{c\Gamma}^{A,B} | W e^{i(\mathbf{k}_r - \mathbf{k}'_r) \cdot \mathbf{r}} | \psi_{cX_z}^{A,B} \rangle \approx \frac{1}{V} \hat{V}_{\Gamma X}(\mathbf{k}_r - \mathbf{k}'_r) \quad (70)$$

onde $\tilde{U}(\mathbf{k})$ é a transformada de Fourier do potencial externo $U(\mathbf{r})$ e $\hat{V}_{\Gamma X}(\mathbf{k})$ é a transformada do potencial que acopla Γ e X_z

$$V_{\Gamma X}(\mathbf{r}) = \int_{\Omega(\mathbf{r})} d^3r' e^{i\mathbf{X}_z \cdot \mathbf{r}'} u_{c\Gamma}^*(\mathbf{r}') W u_{cX_z}(\mathbf{r}') \quad (71)$$

A integração acima é feita sobre uma célula unitária centrada na posição $\mathbf{r}$. Se usarmos as equações (69), (70) e (71) para reescrever a energia total do sistema, teremos

$$\begin{aligned} \langle \varphi | H^{Hct} | \varphi \rangle &= \sum_{\mathbf{k}'_r} \phi_{\Gamma}^{A*}(\mathbf{k}'_r) \phi_{\Gamma}^A(\mathbf{k}'_r) E_c^A(\Gamma + \mathbf{k}'_r) \\ &+ \sum_{\mathbf{k}'_r} \phi_X^{A*}(\mathbf{k}'_r) \phi_X^A(\mathbf{k}'_r) E_c^A(X_z + \mathbf{k}'_r) \\ &+ \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'_r} \phi_{\Gamma}^{A*}(\mathbf{k}'_r) \phi_{\Gamma}^A(\mathbf{k}_r) \tilde{U}(\mathbf{k}_r - \mathbf{k}'_r) \\ &+ \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'_r} \phi_X^{A*}(\mathbf{k}'_r) \phi_X^A(\mathbf{k}_r) \tilde{U}(\mathbf{k}_r - \mathbf{k}'_r) \\ &+ \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'_r} \phi_{\Gamma}^{A*}(\mathbf{k}'_r) \phi_X^A(\mathbf{k}_r) \hat{V}_{\Gamma X}(\mathbf{k}_r - \mathbf{k}'_r) \\ &+ \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'_r} \phi_X^{A*}(\mathbf{k}'_r) \phi_{\Gamma}^A(\mathbf{k}_r) \hat{V}_{\Gamma X}^*(\mathbf{k}_r - \mathbf{k}'_r) \\ &+ \text{termos equivalentes do material B} \end{aligned} \quad (72)$$

Analogamente ao procedimento do capítulo anterior, minimizamos esta energia em função dos coeficientes $\phi_{\Gamma, X}^{A, B*}(\mathbf{k})$'s. É claro que a função de onda total $\varphi(\mathbf{r})$ está também sujeita à condição de normalização

$$\begin{aligned} \langle \varphi | \varphi \rangle &= \sum_{\mathbf{k}'} \left\{ \phi_{\Gamma}^{A*}(\mathbf{k}'_r) \phi_{\Gamma}^A(\mathbf{k}'_r) + \phi_X^{A*}(\mathbf{k}'_r) \phi_X^A(\mathbf{k}'_r) \right\} \\ &+ \left\{ \phi_{\Gamma}^{B*}(\mathbf{k}'_r) \phi_{\Gamma}^B(\mathbf{k}'_r) + \phi_X^{B*}(\mathbf{k}'_r) \phi_X^B(\mathbf{k}'_r) \right\} = 1 \end{aligned} \quad (73)$$

que pode ser incorporada através do multiplicador de Lagrange E . Definimos então o novo funcional

$$F[\{\phi_{\Gamma,X}^{A,B}(\mathbf{k})\}, \{\phi_{\Gamma,X}^{A,B*}(\mathbf{k})\}] = \langle \varphi | H^{Het} | \varphi \rangle - E \langle \varphi | \varphi \rangle \quad (74)$$

que, quando minimizamos com respeito a $\phi_{\Gamma}^{A,B*}(\mathbf{k})$ e $\phi_X^{A,B*}(\mathbf{k})$, nos fornece

$$\begin{aligned} \phi_{\Gamma}^{A,B}(\mathbf{k}'_r) E^{A,B}(\Gamma + \mathbf{k}'_r) + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_r} \{ \phi_{\Gamma}^{A,B} \tilde{U}(\mathbf{k}_r - \mathbf{k}'_r) + \phi_X^{A,B}(\mathbf{k}_r) \hat{V}_{\Gamma X}(\mathbf{k}_r - \mathbf{k}'_r) \} \\ = E \phi_{\Gamma}^{A,B}(\mathbf{k}'_r) \end{aligned} \quad (75)$$

e

$$\begin{aligned} \phi_X^{A,B}(\mathbf{k}'_r) E^{A,B}(X_z + \mathbf{k}'_r) + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_r} \{ \phi_X^{A,B} \tilde{U}(\mathbf{k}_r - \mathbf{k}'_r) + \phi_{\Gamma}^{A,B}(\mathbf{k}_r) \hat{V}_{\Gamma X}^*(\mathbf{k}_r - \mathbf{k}'_r) \} \\ = E \phi_X^{A,B}(\mathbf{k}'_r) \end{aligned} \quad (76)$$

que representam um sistema de equações lineares acopladas para cada um dos materiais. Como os coeficientes $\phi_{\Gamma,X}^{A,B}(\mathbf{k}_r)$ são relevantes apenas para $\mathbf{k}_r$'s pequenos, podemos expandir $E^{A,B}(\Gamma + \mathbf{k}_r)$ e $E^{A,B}(X_z + \mathbf{k}_r)$ em torno de $\mathbf{k}_r = 0$, e considerar somente os termos até segunda ordem. As dispersões da banda de condução possuem mínimos nos pontos Γ e X_z e consequentemente o termo linear da expansão é zero. O termo de ordem zero é igual ao fundo da banda nos dois pontos do espaço recíproco, enquanto que os coeficientes dos termos quadráticos são identificados como as massas efetivas nos materiais

$$\begin{aligned} E^{A,B}(\Gamma + \mathbf{k}'_r) &= E_{\Gamma}^{A,B} + \frac{\hbar^2}{2m_{\Gamma}^{A,B}}(k_{rz}^2 + k_{rx}^2 + k_{ry}^2) \\ E^{A,B}(X_z + \mathbf{k}'_r) &= E_X^{A,B} + \frac{\hbar^2}{2m_{X\parallel}^{A,B}}k_{rz}^2 + \frac{\hbar^2}{2m_{X\perp}^{A,B}}(k_{rx}^2 + k_{ry}^2) \end{aligned} \quad (77)$$

Substituindo as dispersões acima nas equações (75) e (76), e reescrevendo o problema no espaço real, através da transformada de Fourier, temos

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_{\Gamma}^{A,B}} \nabla^2 + E_{\Gamma}^{A,B} + U(\mathbf{r}) \right\} F_{\Gamma}^{A,B}(\mathbf{r}) + V_{\Gamma X}(\mathbf{r}) F_X^{A,B}(\mathbf{r}) = E F_{\Gamma}^{A,B}(\mathbf{r}) \quad (78)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_{X\parallel}^{A,B}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\hbar^2}{2m_{X\perp}^{A,B}} \nabla_{\perp}^2 + E_X^{A,B} + U(\mathbf{r}) \right\} F_X^{A,B}(\mathbf{r}) + V_{\Gamma X}^*(\mathbf{r}) F_{\Gamma}^{A,B}(\mathbf{r}) = E F_X^{A,B}(\mathbf{r}) \quad (79)$$

onde já introduzimos as funções envelope, definidas como no capítulo anterior:

$$F_{\Gamma}^{A,B}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}'_{\Gamma}} \phi_{\Gamma}^{A,B}(\mathbf{k}'_{\Gamma}) e^{i\mathbf{k}'_{\Gamma} \cdot \mathbf{r}} \quad (80)$$

$$F_X^{A,B}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}'_X} \phi_X^{A,B}(\mathbf{k}'_X) e^{i\mathbf{k}'_X \cdot \mathbf{r}} \quad (81)$$

As equações (78) e (79) são válidas para cada um dos materiais independentemente. Se considerarmos que as funções de Bloch de mesma simetria nos diferentes materiais são iguais, isto é,

$$\begin{aligned} u_{\text{cl}}^A &\approx u_{\text{cl}}^B \\ u_{cX_z}^A &\approx u_{cX_z}^B \end{aligned} \quad (82)$$

então, definindo $F_{\Gamma,X}(\mathbf{r}) = F_{\Gamma,X}^A(\mathbf{r})Y^A + F_{\Gamma,X}^B(\mathbf{r})Y^B$ e $E_{\Gamma,X}(\mathbf{r}) = E_{\Gamma,X}^A Y^A + E_{\Gamma,X}^B Y^B$, podemos reescrever as equações efetivas como

$$\begin{pmatrix} H^{\Gamma} & V_{\Gamma X} \\ V_{\Gamma X}^* & H^X \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{\Gamma}(\mathbf{r}) \\ F_X(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} F_{\Gamma}(\mathbf{r}) \\ F_X(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (83)$$

com

$$\begin{aligned} H^{\Gamma} &= -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m^{\Gamma}(z)} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{\hbar^2}{2m^{\Gamma}(z)} \nabla_{\perp}^2 + E_{\Gamma}(z) + U(\mathbf{r}) \\ H^X &= -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m^X(z)} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{\hbar^2}{2m^X(z)} \nabla_{\perp}^2 + E_X(z) + U(\mathbf{r}) \\ V_{\Gamma X}(\mathbf{r}) &= \int_{\Omega(\mathbf{r})} d^3r' e^{i\mathbf{X}_z \cdot \mathbf{r}'} u_{\text{cl}}^*(\mathbf{r}') W u_{cX_z}(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (84)$$

Nestas expressões os operadores de energia cinética já foram simetrizados¹⁶. A equação (83) define o hamiltoniano que governa o acoplamento Γ - X na

¹⁶Ver capítulo anterior.

heteroestrutura. A função de onda total, com as componentes Γ e X , é escrita no nosso modelo como

$$\varphi(\mathbf{r}) = F_{\Gamma}\psi_{\Gamma}(\mathbf{r}) + F_X(\mathbf{r})\psi_{cX}(\mathbf{r}) \quad (85)$$

onde as funções envelope são contínuas na interface, devido às condições em (82).

6.2 Análise de $V_{\Gamma X}$

Como foi explicado anteriormente, o potencial de curto alcance W é significativo apenas nas interfaces da heteroestrutura, o que implica que o acoplamento Γ - X se dá nestas regiões. Quando saímos de uma interface para outra, W muda de sinal (ver figura 13). Além disto, a fase que aparece no termo de acoplamento $V_{\Gamma X}$ troca de sinal sempre que camuhamos um número ímpar de monocamadas, pois

$$e^{i\mathbf{X}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\frac{2\pi}{a_0}\hat{z}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\pi n} \quad (86)$$

onde substituímos $\mathbf{r} = n(a_0/2)\hat{z}$. Aqui n é o número de monocamadas de largura $a_0/2$ na direção z .

No nosso modelo simularemos o potencial de curto alcance W por deltas de Dirac nas interfaces. Os sinais das deltas são escolhidos de acordo com a análise feita acima. Já a intensidade dessas deltas são parâmetros que podem ser obtidos experimentalmente, ou através da comparação deste formalismo com cálculos microscópicos. Temos então,

$$V_{\Gamma X} = \sum_{z_i}^{interf.} \frac{\hbar^2 t_{\Gamma X}(z_i)}{2a_0 m} \eta(z_i) \xi(z_i) \delta(z - z_i) \quad (87)$$

onde reescrevemos os coeficientes em termos do parâmetro adimensional $t_{\Gamma X}$. A função $\eta(z_i)$ fornece os sinais relativos das interfaces em função do número de camadas entre elas, e $\xi(z_i)$ representa a simetria de W , isto é, muda de sinal de uma interface GaAs/AlAs para outra de AlAs/GaAs.

Em resumo podemos dizer que, no nosso modelo, o acoplamento Γ - X é incluído através do potencial de curto alcance W , que é um potencial de interface. Somente pela análise da simetria deste potencial, e da fase em (86), conseguimos obter a dependência correta do sinal de $V_{\Gamma X}$, em função

do número de monocamadas entre interfaces, conforme sugerem os cálculos microscópicos.

Uma das primeiras tentativas realizadas para descrever o acoplamento $\Gamma-X$ dentro da aproximação de massa efetiva foi realizada por Ando e Akera em uma série de trabalhos[12, 13, 14] que depois foram aprimorados por Aleiner e Ivchenko[15]. Ando e Akera também assumiram que o acoplamento era mediado por um potencial de interface. Através do que eles chamaram de "matriz de interface", relacionavam as funções envelope e suas derivadas dos materiais que formam a heterojunção. Os elementos desta matriz são arbitrários mas, por argumentos de conservação de fluxo, podem ser reduzidos a um certo número de termos independentes. Comparando com a cálculo de Tight-binding *sps** para cadeias lineares, Ando e Akera puderam estimar estes elementos da matriz. Contudo, em seus resultados, a dependência da fase com o número de monocamadas não aparecia. Esta dependência das condições de contorno com o número de monocamadas entre interfaces foi introduzida por Aleiner e Ivchenko ao considerar a simetria das funções de Bloch no ponto X_z . Estes autores também incluíram o termo $\xi(z_i)$ através de argumentos de simetria das condições de contorno obedecidas pelas funções envelope, mas não justificaram sua origem. A expressão em (87) corresponde exatamente ao potencial apresentado por Fu e Willander em seu trabalho[63], que representa a forma final na literatura, até o momento, do acoplamento $\Gamma-X$ dentro da aproximação de massa efetiva.

É importante salientar que, no modelo que utilizamos, uma vez estabelecida a fase em uma interface, a qual é e deve ser arbitrária, a fase nas outras interfaces são determinadas naturalmente, sem precisar introduzi-las *ad hoc*.

7 Excitons Γ -X

Em heteroestruturas, os elétrons e buracos podem ser confinados, devido à modulação do potencial, em regiões espaciais pequenas ao longo da direção de crescimento de tal modo que o overlap entre eles aumente. Isto se traduz em um aumento também da energia de ligação dos excitons nas heteroestruturas, em comparação com o bulk. Este aumento da interação elétron-buraco tem consequências nas propriedades óticas destes materiais, que a baixas temperaturas são completamente dominadas pelos efeitos excitônicos[31]. Desde o trabalho pioneiro de Dingle[64] muito se tem pesquisado sobre excitons em heteroestruturas. Os primeiros cálculos destes excitons assumiam que os portadores estavam sujeitos a barreiras infinitas[65, 66]. Greene e Bajaj[67] melhoraram o cálculo dos excitons ao relaxar esta condição de barreiras infinitas. Em contrapartida, eles não consideraram a descontinuidade de massa e constante dielétrica de um material para outro. Todos estes efeitos foram incluídos por Tran-Thoi *et al.*[68]. Através da integração numérica da equação de Schrödinger para os excitons, estes autores mostraram que os efeitos de descontinuidade são mais significativos para poços estreitos (menores que 50 Å). Contudo, a diferença entre os resultados dos cálculos, com ou sem esta descontinuidade, é somente quantitativa.

Outro aspecto interessante em heteroestruturas se refere ao acoplamento dos excitons formados por buracos leves com os excitons de buracos pesados. Este acoplamento reflete a estrutura de banda de valência dos semicondutores que, no centro de zona, é degenerada. As dispersões do buraco pesado (HH) e buraco leve (LH) se encontram no ponto Γ no material bulk. Esta mistura dos diferentes tipos de excitons foi calculada, no contexto das heteroestruturas, de diferentes maneiras (Sanders e Chang[69], Bauer[70], Ekenberg[71], etc).

Todos os trabalhos mencionados se referem a excitons em heteroestruturas do tipo I, onde a descontinuidade de bandas é tal que ambos, buraco e elétron, se encontram confinados no mesmo material. Em sistemas do tipo II, os portadores estão separados espacialmente, o que significa um overlap pequeno entre as funções de onda do elétron e do buraco. Em princípio, o overlap pequeno deveria levar a uma energia de ligação muito menor que no caso de heteroestruturas do tipo I. Porém, em muitos sistemas tipo II, o exciton formado tem carácter indireto, isto é, o estado do elétron não é formado em torno do ponto Γ (como no caso dos buracos), mas em torno de um dos pontos X, no extremo da zona de Brillouin. Neste pontos, a massa efetiva do

elétron no plano das interfaces é maior que no ponto Γ . Esta massa efetiva grande diminui bastante a energia cinética do exciton, o que contribui para o aumento da energia de ligação do par elétron-buraco. De fato, é de se esperar que, em heteroestruturas do tipo II com barreiras estreitas para buracos, a energia de ligação do exciton indireto seja da mesma ordem de grandeza que a de excitons diretos. Zimmermann e Bimberg[72] mostraram que, em um poço quântico simples (poço para buracos e barreira para elétrons X), esta energia de ligação é forte o suficiente para localizar os elétrons do contínuo nas interfaces do poço. Os autores utilizaram cálculo variacional em um poço estreito de 20 Å.

Em heteroestruturas onde há o confinamento de elétrons Γ e elétrons X , os excitons correspondentes (direto e indireto, respectivamente) podem se acoplar como efeito da mistura $\Gamma-X$ dos estados eletrônicos. Mais que isso, este acoplamento pode ser monitorado através de um campo externo (campo elétrico, geralmente) que distancie ou aproxime os níveis Γ e X , e com isto enfraqueça ou reforce a mistura. Meynadier *et al.*[16] realizaram, pela primeira vez, um sistema cujo caráter direto/indireto pudesse ser ajustado pelo campo elétrico. Através de medidas de fotoluminescência, eles observaram o anti-cruzamento das linhas relativas aos excitons direto e indireto.

Em uma série de trabalhos, A. Zrenner e colaboradores[73, 74, 75, 76] estudaram estruturas de poços Γ e X acoplados que apresentavam também estas características de transição sistema direto/indireto via campo elétrico. Em todos os trabalhos citados acima, os autores utilizaram de medidas de fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo para caracterizar a transição $\Gamma-X$.

Os autores utilizaram esta propriedade de transição do sistema para estudar a condensação de Bose-Einstein[75, 76]. Sabe-se que, no limite de baixas concentrações, os excitons se comportam como bósons rígidos[79]. Isto significa que existe uma temperatura crítica ($\leq 1K$) abaixo da qual o estado fundamental excitônico é ocupado macroscopicamente. Atingir experimentalmente as condições de concentração e temperatura para a condensação não é tarefa fácil e, apenas em alguns poucos sistemas físicos este objetivo foi atingido.

No caso de excitons diretos, a condensação é difícil de ser atingida pois o tempo de vida dos portadores foto-criados é muito curto e a recombinação acontece antes que o sistema de elétrons e buracos tenham tempo de ter-

malizar com o banho térmico. Antes da temperatura crítica ser atingida, o elétron e o buraco recombinam radioativamente. No caso de excitons indiretos no espaço recíproco, este tempo de vida dos portadores é maior pois a transição é proibida por conservação de momento. Na verdade a recombinação pode acontecer se for assistida por fônons ou algum outro mecanismo que compense a não conservação do momento na transição ótica. Para excitons indiretos também no espaço real, a recombinação é ainda mais difícil devido à diminuição do overlap das funções de onda. Consequentemente, a termalização pode ser obtida e a condensação observada, em princípio.

No artigo citado[76], L.V. Butov e colaboradores aplicaram um campo elétrico na estrutura de poços quânticos acoplados para controlar o caráter direto/indireto do sistema e, com isto, puderam atingir as condições críticas necessárias para a condensação dos excitons. A amostra deles é composta de um poço Γ de GaAs (30 Å) seguida por um poço X de AlAs (40 Å). Os poços em série estão colocados entre camadas espessas de $Al_{0.48}Ga_{0.52}As$. A figura 15 contém o perfil de potencial da amostra.

Parâmetros usados nos cálculos (Tabela 2)

	GaAs	$Al_{0.48}Ga_{0.52}As$	AlAs
Perfil Γ (elétron) (meV)	-447	0	557
Perfil X (elétron) (meV)	22	-123	-293
Perfil Γ (buraco) (meV)	-1966	-2223	-2543
m^{Γ}/m	0.0665	0.1066	0.150
$m_{\parallel}^X/m$	1.90	1.40	0.88
$m_{\perp}^X/m$	0.19	0.22	0.25
$m_{\parallel}^{III}/m$	0.51	0.61	0.71
$m_{\perp}^{III}/m$	0.11	0.11	0.11
constante dielétrica	12.40	11.06	9.61

No nosso estudo sobre excitons Γ -X, utilizamos este sistema como exemplo. O formalismo para acoplamento Γ -X desenvolvido no capítulo anterior foi aplicado para calcular os níveis eletrônicos nesta estrutura. Trabalhamos na aproximação diagonal do exciton, isto é, não incluímos a mistura entre o buraco pesado e o buraco leve nos estados excitônicos. O off-set de banda adotado neste trabalho é de 63.5 % (condução). Este valor foi obtido por A. Zrenner[74], através da análise do ponto de transição entre sistema di-

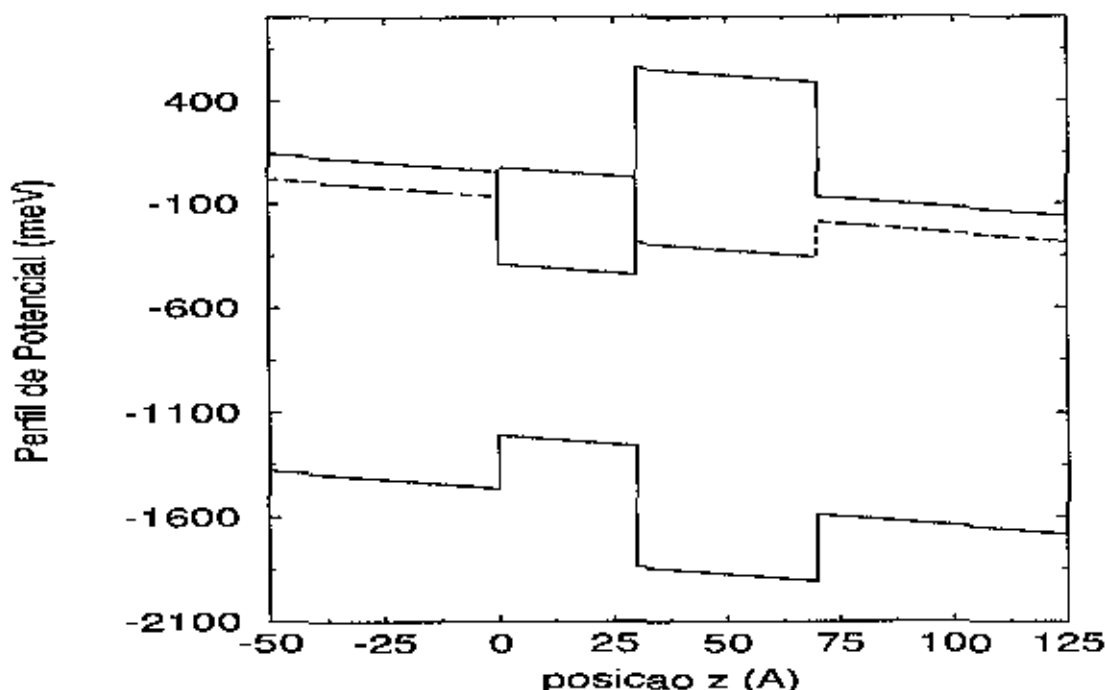


Figura 15: Perfil de potencial da estrutura na presença de um campo elétrico externo (na figura, positivo por convenção). A curva sólida se refere ao perfil dos extremos das bandas de condução e de valência no ponto Γ . A curva tracejada é o fundo da banda de condução no ponto X. O poço Γ de GaAs tem largura de 30 Å e o poço X de AlAs tem 40 Å. Maiores detalhes sobre a amostra ver referência [75].

reto e indireto, que é extremamente dependente deste parâmetro. Os outros parâmetros da amostra são os mesmos utilizados na ref.[80] e estão listados na tabela 2.

Como vimos pela equação (87) do capítulo anterior, podemos expressar o acoplamento $\Gamma-X$ através do parâmetro adimensional $t_{\Gamma X}$. O valor deste parâmetro foi estimado por Ando e Akera[13]. Estes autores calcularam a estrutura eletrônica de heterojunções de $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ na aproximação de Tight-binding *sps** para cadeias lineares. Dos resultados obtidos extrairam a dependência de $t_{\Gamma X}$ com a concentração x da liga. Obtiveram $t_{\Gamma X} = t_{\Gamma X}^0 = qx$, onde o fator q é um parâmetro intrínseco do acoplamento $\Gamma-X$ e, segundo Ando e Akera, vale aproximadamente 1. No nosso trabalho, fizemos um estudo dos estados excitônicos em função deste fator q .

Apenas a descontinuidade de massa na direção z foi considerada. As massas efetivas no plano xy foram calculadas através de uma média das massas dos diferentes materiais. Esta média foi ponderada pela densidade de probabilidade das funções de onda dos elétrons e dos buracos confinados na direção z . Analogamente, foi usado um valor médio para a constante dielétrica. Este valor foi ponderado pelo overlap entre elétron e buraco. Uma vez que estamos particularmente interessados nos aspectos qualitativos do efeito do acoplamento $\Gamma-X$ em excitons, essas aproximações não devem alterar as conclusões do nosso trabalho e, pela simplificação que elas introduzem, são justificadas.

7.1 Hamiltoniano do Exciton $\Gamma-X$

Partiremos da equação (25) deduzida para excitons de Wannier. Nesta equação aparecem as dispersões das bandas de condução e valência nas quais o vetor de onda k foi substituído pelo operador $-i\nabla$. Além destes termos, aparece também a interação coulombiana entre o elétron e o buraco. No caso de heteroestruturas, os parâmetros das bandas que aparecem na equação citada são dependentes do material, isto é, são funções das coordenadas. Podemos usar uma notação que explicita esta dependência e reescrever o hamiltoniano da seguinte forma:

$$H^{exc} = H_e^{\Gamma X}(\mathbf{r}_e, \mathbf{p}_e) + H_h(\mathbf{r}_h, \mathbf{p}_h)1^{\Gamma X} - \frac{e^2}{c|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \quad (88)$$

O primeiro termo à direita é o hamiltoniano do elétron. Aí está incluído o acoplamento Γ - X das bandas. Trataremos este acoplamento dentro do mesmo formalismo em que foram desenvolvidas as equações Γ - X no capítulo anterior. Este hamiltoniano pode ser representado matricialmente como

$$H_e^{\Gamma X}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \begin{pmatrix} H^\Gamma & V_{\Gamma X} \\ V_{\Gamma X} & H^X \end{pmatrix} \quad (89)$$

com

$$\begin{aligned} H^\Gamma &= -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z_e} \frac{1}{m^\Gamma} \frac{\partial}{\partial z_e} - \frac{\hbar^2}{2m^\Gamma} \nabla_{e\perp}^2 + E_\Gamma(z) \\ H^X &= -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z_h} \frac{1}{m_\parallel^X} \frac{\partial}{\partial z_h} - \frac{\hbar^2}{2m_\perp^X} \nabla_{h\perp}^2 + E_X(z) \\ V_{\Gamma X} &= \sum_{z_i}^{interf.} \frac{\hbar^2 t_{\Gamma X}(z_i)}{2a_0 m} \eta(z_i) \zeta(z_i) \delta(z - z_i) \end{aligned} \quad (90)$$

A descontinuidade do fundo da banda de condução aparece em $E^\Gamma(z)$ e $E^X(z)$.

O segundo termo da equação (88) é o hamiltoniano do buraco. A banda de valência será tratada também na aproximação parabólica. Como o poço para buracos é estreito e as barreiras altas, a diferença de massa efetiva entre os buracos pesado e leve na direção de confinamento leva a uma grande diferença em energia entre os estados correspondentes do poço, justificando a aproximação diagonal. Assim, o hamiltoniano do buraco pode ser escrito como

$$H_h = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z_h} \frac{1}{m_\parallel^h} \frac{\partial}{\partial z_h} - \frac{\hbar^2}{2m_\perp^h} \nabla_{h\perp}^2 + E^h(z_h) \quad (91)$$

que naturalmente é diagonal em Γ - X .

O último termo da equação (88) representa a interação coulombiana entre elétrons e buracos blindada. Além de acoplar as coordenadas destas partículas, este termo acopla também a coordenada z com as coordenadas x e y do plano. Definido o hamiltoniano do exciton, partimos agora para a busca de seus autoestados. Estes podem ser escritos como

$$F^{exc}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \begin{pmatrix} F_{\Gamma}^{exc}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \\ F_X^{exc}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \end{pmatrix} \quad (92)$$

Estas componentes da função de onda excitônica satisfazem a um sistema de duas equações diferenciais acopladas

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z_e} \frac{1}{m_\Gamma} \frac{\partial}{\partial z_e} - \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z_h} \frac{1}{m_\parallel^h} \frac{\partial}{\partial z_h} + E^\Gamma(z_e) + E^h(z_h) \right\} F_\Gamma^{exc} + \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_\Gamma} \nabla_{e\perp}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_\perp^h} \nabla_{h\perp}^2 - \frac{e^2}{\epsilon|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \right\} F_\Gamma^{exc} + V_{\Gamma X} F_X^{exc} = E F_\Gamma^{exc} \quad (93)$$

e

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z_e} \frac{1}{m_\parallel^X} \frac{\partial}{\partial z_e} - \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z_h} \frac{1}{m_\parallel^h} \frac{\partial}{\partial z_h} + E^X(z_e) + E^h(z_h) \right\} F_X^{exc} + \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_\perp^X} \nabla_{e\perp}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_\perp^h} \nabla_{h\perp}^2 - \frac{e^2}{\epsilon|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \right\} F_X^{exc} + V_{\Gamma X} F_\Gamma^{exc} = E F_X^{exc} \quad (94)$$

Para simplificar as equações acima, podemos fazer uma transformação canônica dos operadores no plano xy . Definindo a transformação

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\rho} &\equiv \mathbf{r}_{e\perp} - \mathbf{r}_{h\perp} \\ \nabla_\rho &\equiv \frac{1}{\alpha + \beta} \{ \beta \nabla_{e\perp} - \alpha \nabla_{h\perp} \} \\ \mathbf{R} &\equiv \alpha \mathbf{r}_{e\perp} - \beta \mathbf{r}_{h\perp} \\ \nabla_R &\equiv \frac{1}{\alpha + \beta} \{ \nabla_{e\perp} + \nabla_{h\perp} \} \end{aligned} \quad (95)$$

temos que $\boldsymbol{\rho}$ e ∇_ρ , assim como $\mathbf{R}$ e ∇_R , são canonicamente conjugados, i.e. $[\boldsymbol{\rho}, \nabla_\rho] = [\mathbf{R}, \nabla_R] = -1$. As constantes α e β são arbitrárias com a única condição de que $\alpha + \beta \neq 0$ para que a transformação seja bem definida. Nos cálculos escolhemos $\alpha + \beta = 1$ de forma que o jacobiano da transformação seja igual a 1. O operador $\boldsymbol{\rho}$ equivale à coordenada reduzida do movimento do exciton, enquanto que $\mathbf{R}$ é uma coordenada de "centro de massa" generalizada no plano xy . No caso do problema Γ - X , a massa do elétron neste plano não possui um só valor, mas dois: massa Γ e massa X . Em decorrência disto, não é possível escolher α proporcional à "massa do elétron", como usualmente é feito. Assim, a coordenada $\mathbf{R}$ não representa

exatamente o centro de massa do exciton, mas, por abuso de linguagem, a chamaremos desta forma no desenvolver dos nossos cálculos.

Usando estas novas coordenadas, podemos expressar

$$\begin{aligned}
 T^{\Gamma} &\equiv -\frac{\hbar^2}{2m^{\Gamma}} \nabla_{c\perp}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_{\perp}^{\hbar}} \nabla_{h\perp}^2 \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{1}{m^{\Gamma}} + \frac{1}{m_{\perp}^{\hbar}} \right\} \nabla_{\rho}^2 - \hbar^2 \left\{ \frac{\alpha}{m^{\Gamma}} - \frac{\beta}{m_{\perp}^{\hbar}} \right\} \nabla_R \cdot \nabla_{\rho} \\
 &\quad - \frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{\alpha^2}{m^{\Gamma}} + \frac{\beta^2}{m_{\perp}^{\hbar}} \right\} \nabla_R^2
 \end{aligned} \tag{96}$$

e

$$\begin{aligned}
 T^X &\equiv -\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}^X} \nabla_{c\perp}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_{\perp}^{\hbar}} \nabla_{h\perp}^2 \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{1}{m_{\perp}^X} + \frac{1}{m_{\perp}^{\hbar}} \right\} \nabla_{\rho}^2 - \hbar^2 \left\{ \frac{\alpha}{m_{\perp}^X} - \frac{\beta}{m_{\perp}^{\hbar}} \right\} \nabla_R \cdot \nabla_{\rho} \\
 &\quad - \frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{\alpha^2}{m_{\perp}^X} + \frac{\beta^2}{m_{\perp}^{\hbar}} \right\} \nabla_R^2
 \end{aligned} \tag{97}$$

Os operadores T^{Γ} e T^X aparecem no sistema de equações acopladas (93) e (94) que podem ser reescritas como

$$\begin{aligned}
 &\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z_c} \frac{1}{m^{\Gamma}} \frac{\partial}{\partial z_c} - \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z_h} \frac{1}{m_{\parallel}^{\hbar}} \frac{\partial}{\partial z_h} + E^{\Gamma}(z_c) + E^{\hbar}(z_h) + \right\} F_{\Gamma}^{exc} + \\
 &\quad \left\{ T^{\Gamma} - \frac{c^2}{\epsilon \sqrt{\rho^2 + (z_c - z_h)^2}} \right\} F_{\Gamma}^{exc} + V_{\Gamma X} F_X^{exc} = E F_{\Gamma}^{exc}
 \end{aligned} \tag{98}$$

$$\begin{aligned}
 &\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z_c} \frac{1}{m_{\parallel}^X} \frac{\partial}{\partial z_c} - \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z_h} \frac{1}{m_{\parallel}^{\hbar}} \frac{\partial}{\partial z_h} + E^X(z_c) + E^{\hbar}(z_h) + \right\} F_X^{exc} + \\
 &\quad \left\{ T^X - \frac{c^2}{\epsilon \sqrt{\rho^2 + (z_c - z_h)^2}} \right\} F_X^{exc} + V_{\Gamma X} F_{\Gamma}^{exc} = E F_X^{exc}
 \end{aligned} \tag{99}$$

O operador ∇_R comuta com o hamiltoniano excitônico. Esta propriedade vem do fato de que no plano xy não existe potencial nenhum que quebre a simetria translacional¹⁷. Em outras palavras, o centro de massa do exciton se comporta como uma partícula livre no plano xy . A função de onda da equação (92) pode ser escrita como

$$F^{exc}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} \begin{pmatrix} \xi_e^{exc}(z_e, z_h, \boldsymbol{\rho}) \\ \xi_h^{exc}(z_e, z_h, \boldsymbol{\rho}) \end{pmatrix} \quad (100)$$

Substituir as componentes da função de onda nas equações (98) e (99) pela expressão acima é equivalente a substituir o operador ∇_R por seu autovalor $-i\mathbf{K}$. Procedendo assim, as equações resultantes nos dão, como soluções, as novas componentes ξ_e^{exc} e ξ_h^{exc} . O hamiltoniano (88), agora definido sobre estas componentes, pode ser reescrito da seguinte maneira:

$$H^{exc} = H_e^{\Gamma X}(z_e) + H_h(z_h)1^{\Gamma X} + V^{\mathbf{K}}(|z_e - z_h|, \boldsymbol{\rho}) \quad (101)$$

onde

$$H_e^{\Gamma X} = \begin{pmatrix} -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z_e} \frac{1}{m^{\Gamma}} \frac{\partial}{\partial z_e} + E^{\Gamma}(z) & V_{\Gamma X} \\ V_{\Gamma X} & -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z_e} \frac{1}{m_X^{\Gamma}} \frac{\partial}{\partial z_e} + E^X(z) \end{pmatrix} \quad (102)$$

$$H_h(z_h) = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z_h} \frac{1}{m_{\parallel}^h} \frac{\partial}{\partial z_h} + E^h(z_h) \quad (103)$$

e

$$V^{\mathbf{K}}(|z_e - z_h|, \boldsymbol{\rho}) = \begin{pmatrix} T^{\Gamma} - \frac{e^2}{\epsilon \sqrt{\rho^2 + (z_e - z_h)^2}} & 0 \\ 0 & T^X - \frac{e^2}{\epsilon \sqrt{\rho^2 + (z_e - z_h)^2}} \end{pmatrix} \quad (104)$$

Os termos T^{Γ} e T^X contêm o operador de dipolo ∇_{ρ} que nos levaria a pensar que os diferentes autoestados do operador de momento angular do plano xy se acoplam. Como estamos tratando de bandas que têm simetria cilíndrica, este acoplamento não pode acontecer. Portanto deve existir uma transformação unitária que elimine o operador ∇_{ρ} do hamiltoniano. Esta transformação pode ser escrita como

¹⁷A interação coulombiana depende apenas das coordenadas relativas.

$$\mathcal{U} = \begin{pmatrix} \mathcal{U}^\Gamma & 0 \\ 0 & \mathcal{U}^X \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\theta_\Gamma \mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\rho}} & 0 \\ 0 & e^{i\theta_X \mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\rho}} \end{pmatrix} \quad (105)$$

com

$$\begin{aligned} \theta_\Gamma &= \frac{\alpha m_\perp^h - \beta m^\Gamma}{m_\perp^h + m^\Gamma} \\ \theta_X &= \frac{\alpha m_\perp^h - \beta m_\perp^X}{m_\perp^h + m_\perp^X} \end{aligned} \quad (106)$$

Aplicando esta transformação sobre o hamiltoniano (101), temos

$$H^{exc} \equiv \mathcal{U} H^{exc} \mathcal{U}^\dagger = H_c^{\Gamma X}(z_c) + H_h(z_h) \mathbf{1}^{\Gamma X} + \tilde{V}^{\mathbf{K}}(|z_c - z_h|, \boldsymbol{\rho}) \quad (107)$$

Os dois primeiros termos da equação acima comutam com o operador $\mathcal{U}$ e, portanto, permanecem inalterados. Já o último, que envolve o operador ∇_ρ , se transforma da seguinte maneira

$$\tilde{V}^{\mathbf{K}}(|z_c - z_h|, \boldsymbol{\rho}) = \begin{pmatrix} \tilde{T}^\Gamma - \frac{c^2}{c\sqrt{\rho^2 + (z_c - z_h)^2}} & 0 \\ 0 & \tilde{T}^X - \frac{c^2}{c\sqrt{\rho^2 + (z_c - z_h)^2}} \end{pmatrix} \quad (108)$$

com

$$\begin{aligned} T^\Gamma &\equiv \mathcal{U}^\Gamma T^\Gamma \mathcal{U}^{\Gamma\dagger} = -\frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{1}{m^\Gamma} + \frac{1}{m_\perp^h} \right\} \nabla_\rho^2 + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m^\Gamma + m_\perp^h)} \\ \tilde{T}^X &\equiv \mathcal{U}^X T^X \mathcal{U}^{X\dagger} = -\frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{1}{m_\perp^X} + \frac{1}{m_\perp^h} \right\} \nabla_\rho^2 + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_\perp^X + m_\perp^h)} \end{aligned} \quad (109)$$

Nestas equações o termo proporcional a ∇_ρ naturalmente desapareceu.

Proseguimos agora com a resolução do hamiltoniano da equação (107). Como a modulação de potencial na direção de crescimento da estrutura é muito maior que o valor médio do potencial coulombiano entre elétrons e buracos (alguns meV's), esperamos que o confinamento nos poços domine a dinâmica do sistema na direção z . Devido a isto, podemos usar como base do espaço nesta direção os níveis localizados dos poços. Já para a coordenada de movimento reduzido $\boldsymbol{\rho}$, consideraremos funções com simetria do átomo

de hidrogênio bidimensional. É claro que as soluções estacionárias do nosso problema não são estas funções, mas sim combinações lineares destas, inclusive das funções ionizadas do contínuo. Ao invés de incluir somente os estados ligados do potencial coulombiano bidimensional, consideramos também a contribuição dos estados do contínuo, o que aumenta significativamente a convergência dos resultados para o estado fundamental do exciton. Isto é feito através da base variacional [81, 82, 70]

$$\Phi_{m\lambda_i}(\rho) = \sqrt{\frac{2^{2|m|+1}}{(2|m|+1)! \pi}} \frac{\rho^{|m|}}{\lambda_i^{|m|+1}} e^{im\theta} e^{-\frac{\rho}{\lambda_i}} \quad (110)$$

A solução é buscada através de uma combinação linear de funções do tipo da equação (110). Neste caso, temos dois tipos de parâmetros variacionais: λ_i 's e os coeficientes lineares de cada função. Em geral, fixa-se o valor inicial λ_0 e o final λ_N e constrói-se os outros λ_i 's como uma progressão geométrica neste intervalo. Em princípio, λ_0 e λ_N seriam parâmetros variacionais. Na prática, os autovalores são bastante estáveis em relação a λ_0 e λ_N e por isso os mantivemos fixos. Desta forma, os únicos parâmetros variacionais são os coeficientes lineares. Neste caso, pode-se mapear o problema variacional em um problema de autovalores generalizado, uma vez que a base (equação 110) não é ortogonal. Alguns dos autovalores terão energia de ligação positiva. Estes são dependentes da base e simulam pobremente o contínuo excitônico. No entanto, a presença deles é necessária para descrever o acoplamento entre os estados excitônicos.

Em resumo, a função do exciton expandida na base definida acima, se escreve

$$F^{exc}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \frac{e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}}{\sqrt{S}} \sum_{abc} \alpha(abc) \varphi_a(z_h) \begin{pmatrix} f_b^I(z_e) \\ f_b^X(z_e) \end{pmatrix} \Phi_c(\rho) \quad (111)$$

onde $\varphi_a(z_h)$ são as soluções confinadas do hamiltoniano do buraco, o vetor com componentes f_b^I e f_b^X é solução de $H_b^{IX}(z_e)$ e $\Phi_c(\rho)$, com $c = \{m\lambda_1, m\lambda_2, \dots\}$, são as funções variacionais da equação (110). No nosso problema analisamos apenas o subespaço $m = 0$ (orbitais s), pois é nele que está o estado fundamental do exciton e os estados óticamente ativos para transições de primeira ordem na aproximação dipolar. Escolhemos 6 valores para os λ_i 's no intervalo entre 50 Å e 800 Å, seguindo uma progressão

geométrica. Este número já nos dá uma boa convergência para o estado de mais baixa energia (erro de ≈ 0.1 meV).

Utilizamos os 4 estados confinados que aparecem na resolução de $H_e^{\Gamma X}(z_c)$ para a base em (111). Para os buracos temos 2 estados confinados do poço, mas apenas 1 foi utilizado na base. Estudamos o acoplamento destes níveis dos poços¹⁸ e verificamos que é muito pequeno, justificando a escolha de apenas uma solução para os buracos.

7.2 Confinamento nos Poços

Trataremos aqui dos termos $H_c^{\Gamma X}(z_c)$ e $H_h(z_h)$ do hamiltoniano excitônico. O método utilizado para diagonalizar estes dois operadores é o mesmo: matriz de transferência. Desenvolveremos nesta seção apenas as equações para $H_c^{\Gamma X}(z_c)$ pois o caso para buracos é completamente análogo, com a simplificação adicional de não envolver acoplamento $\Gamma-X$ ¹⁹. As equações das componentes da função de onda eletrônica se escrevem como

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z_c} \frac{1}{m^*} \frac{\partial}{\partial z_c} + E^{\Gamma}(z_c) \right\} f_b^{\Gamma}(z_c) + V_{\Gamma X} f_b^X(z_c) = E_b f_b^{\Gamma}(z_c) \quad (112)$$

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z_c} \frac{1}{m_{\parallel}^X} \frac{\partial}{\partial z_c} + E^X(z_c) \right\} f_b^X(z_c) + V_{\Gamma X} f_b^{\Gamma}(z_c) = E_b f_b^X(z_c) \quad (113)$$

Como o potencial de acoplamento $\Gamma-X$ está simplificado por uma delta de Dirac nas interfaces, podemos buscar as soluções em cada uma das camadas da heteroestrutura independentemente. Estas soluções são

$$\begin{pmatrix} f_b^{\Gamma} \\ f_b^X \end{pmatrix}_n = \begin{pmatrix} A_n^b e^{ik_n^{\Gamma}(z_c - z_n)} + B_n^b e^{-ik_n^{\Gamma}(z_c - z_n)} \\ C_n^b e^{ik_n^X(z_c - z_n)} + D_n^b e^{-ik_n^X(z_c - z_n)} \end{pmatrix}_n \quad (114)$$

onde o índice n se refere à camada. Estas soluções estão sujeitas às seguintes condições de contorno nas interfaces z_i^j s:

$$1 \quad f_b^{\Gamma}(z_i) \Big|_n = f_b^{\Gamma}(z_i) \Big|_{n+1}$$

¹⁸Quantum Subband Interference. Ver ref.[83].

¹⁹Estamos na aproximação diagonal para as bandas de valência, com dispersão parabólica para o buracos pesado.

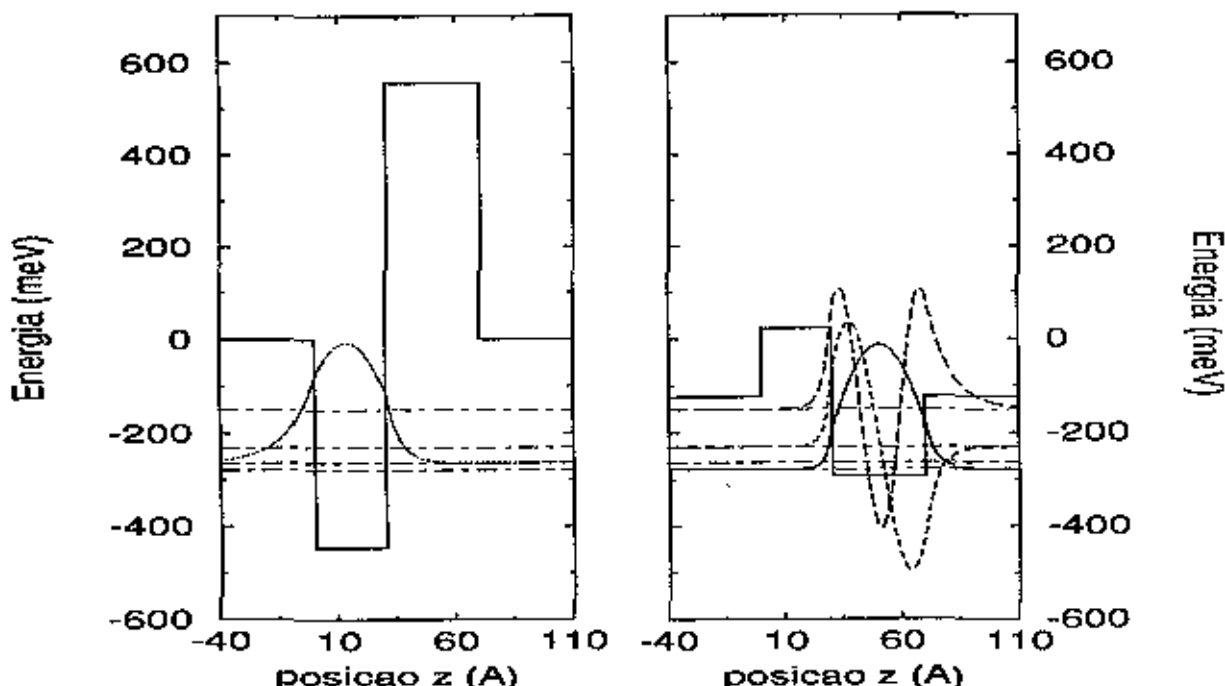


Figura 16: Estados confinados da direção z com acoplamento Γ - X desligado. À esquerda temos o perfil de potencial Γ e as componentes f_b^Γ das soluções. À direita o perfil X e as componentes f_b^X .

$$\begin{aligned}
 2 \quad & \frac{1}{m^\Gamma} \frac{\partial f_b^\Gamma}{\partial z_c} \Big|_{n+1} - \frac{1}{m^\Gamma} \frac{\partial f_b^\Gamma}{\partial z_c} \Big|_n = \frac{\hbar^2 t_{\Gamma X}(z_i)}{2a_0 m} \eta(z_i) \zeta(z_i) f_b^X(z_i) \\
 3 \quad & f_b^X(z_i) \Big|_n = f_b^X(z_i) \Big|_{n+1} \\
 4 \quad & \frac{1}{m_\parallel^X} \frac{\partial f_b^X}{\partial z_c} \Big|_{n+1} - \frac{1}{m_\parallel^X} \frac{\partial f_b^X}{\partial z_c} \Big|_n = \frac{\hbar^2 t_{\Gamma X}(z_i)}{2a_0 m} \eta(z_i) \zeta(z_i) f_b^\Gamma(z_i) \quad (115)
 \end{aligned}$$

Impondo estas condições, mais a normalização da função de onda, quantizamos as energias possíveis dos estados confinados no nosso sistema. Resolvendo desta maneira o problema, obtivemos quatro estados confinados. Na figura 16 seguem as funções de onda destes estados sem o acoplamento Γ - X .

Vemos pela figura 16 que o estado fundamental do sistema é indireto e a função de onda eletrônica está confinada na camada de AlAs (poço X). Apenas uma solução tipo Γ aparece na estrutura²⁰. Quando ligarmos o acopla-

²⁰A massa Γ do elétron é muito leve e a camada de GaAs muito estreita, enquanto que

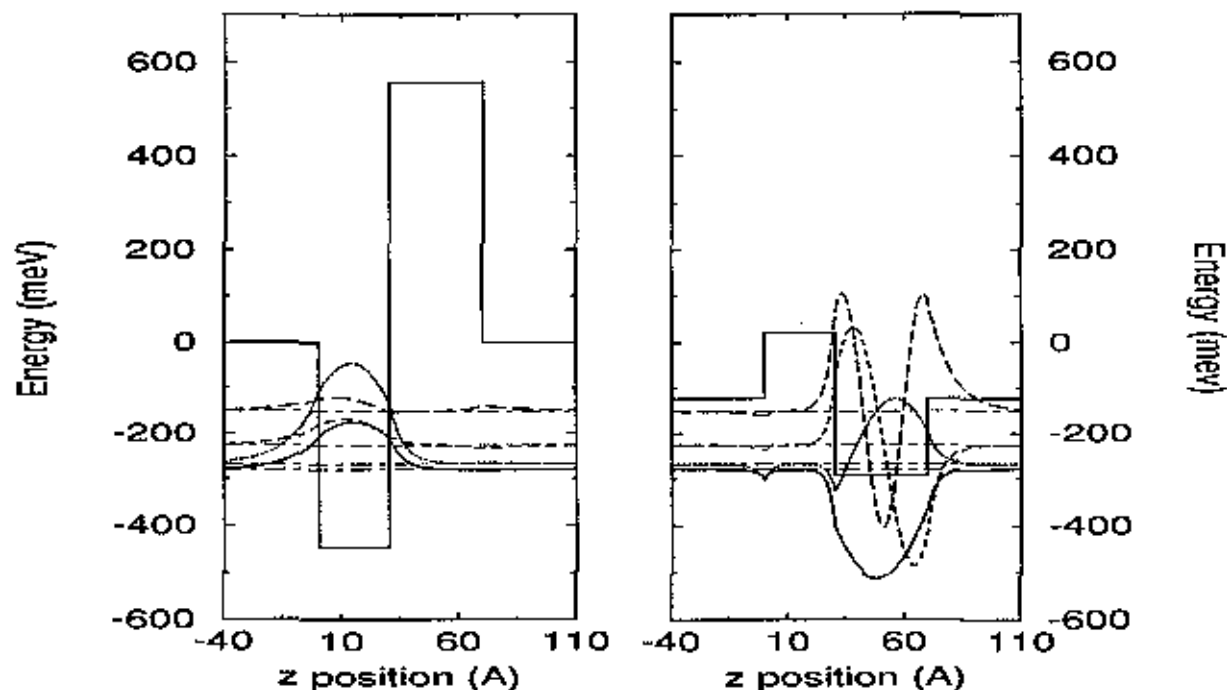


Figura 17: Estados confinados com acoplamento Γ -X. Novamente à esquerda temos o perfil Γ e à direita o perfil X. Níveis que eram puramente Γ ou X agora são uma mistura de ambas componentes. Nos cálculos que geraram os gráficos acima, utilizamos o fator $q = 1.0$ ($t_{\Gamma X} = qx$).

mento, a função de onda passa a sentir o potencial de interface e o estado fundamental passa a ter componente Γ (ver figura 17).

Estes são os níveis de poço incluídos na base para a diagonalização do exciton. Os estados confinados do buraco são as soluções do poço quântico simples e não serão discutidos aqui. Embora tenhamos feito os cálculos para a heteroestrutura particular descrita acima, o método que estamos utilizando nos permite tratar qualquer modulação de potencial na direção z .

7.3 Diagonalização do Hamiltoniano

Em posse dos autoestados de $H_c^{\Gamma X}(z_c)$ e $H_{HH}(z_h)$, temos bem definida a base (equação 111) na qual diagonalizaremos H^{exc} . Para simplificar a notação definiremos $|abc\rangle$, tal que

a massa X é bem maior. Assim aparecem 3 estados tipo X confinados.

$$\langle z_e z_h \rho \mathbf{R} | abc \rangle = \frac{e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}}}{\sqrt{S}} \varphi_a(z_h) \left(\frac{f_b^\Gamma(z_e)}{f_b^X} \right) \Phi_c(\rho) \quad (116)$$

onde a indexa os níveis do buraco no poço, b os níveis (Γ e X misturados) de elétron e c corre sobre a base em (110). Com esta notação, a equação de autovalor

$$H^{exc} F^{exc}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = E F^{exc}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \quad (117)$$

pode ser reescrita como

$$\sum_{abc} \alpha(abc) H^{exc} |abc\rangle = \sum_{abc} \alpha(abc) E |abc\rangle \quad (118)$$

onde aqui expressamos $F^{exc}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ na base $|abc\rangle$. Projetando esta equação sobre o estado $|a'b'c'\rangle$, temos

$$\sum_{abc} \alpha(abc) \langle a'b'c' | H^{exc} | abc \rangle = \sum_c \alpha(a'b'c) \langle c' | c \rangle E \quad (119)$$

O termo à direita não é diagonal pois a base escolhida não é ortogonal. A expressão acima equivale a uma equação matricial sobre o vetor $\hat{\alpha}$, cujos componentes são os coeficientes $\alpha(abc)$'s

$$\hat{H}^{exc} \hat{\alpha} = E \hat{S} \hat{\alpha} \quad (120)$$

$\hat{S}$ é a matriz de overlap da base ($S_{abc}^{a'b'c'} = \delta_{a'a} \delta_{b'b} \langle c' | c \rangle$). Esta equação caracteriza um problema de autovalores generalizado. Feita esta transformação, podemos diagonalizar o hamiltoniano utilizando os métodos usuais.

7.4 Campo Elétrico

Como foi explicado, consideramos um campo elétrico externo na nossa estrutura para monitorar o carácter direto/indireto das transições excitônicas. Nos nossos cálculos, o campo foi incluído perturbativamente. Juntamente com o potencial coulombiano, ele foi diagonalizado no subespaço descrito na seção anterior. Escolhemos o mesmo intervalo de campo elétrico que o utilizado por Butov *et al.* [76], isto é, campos entre -115 e 230 kVolts/cm. Dentro desta faixa de valores se encontra o ponto de cruzamento dos excitons direto e indireto. A figura 18 contém um diagrama do perfil de potencial da estrutura na

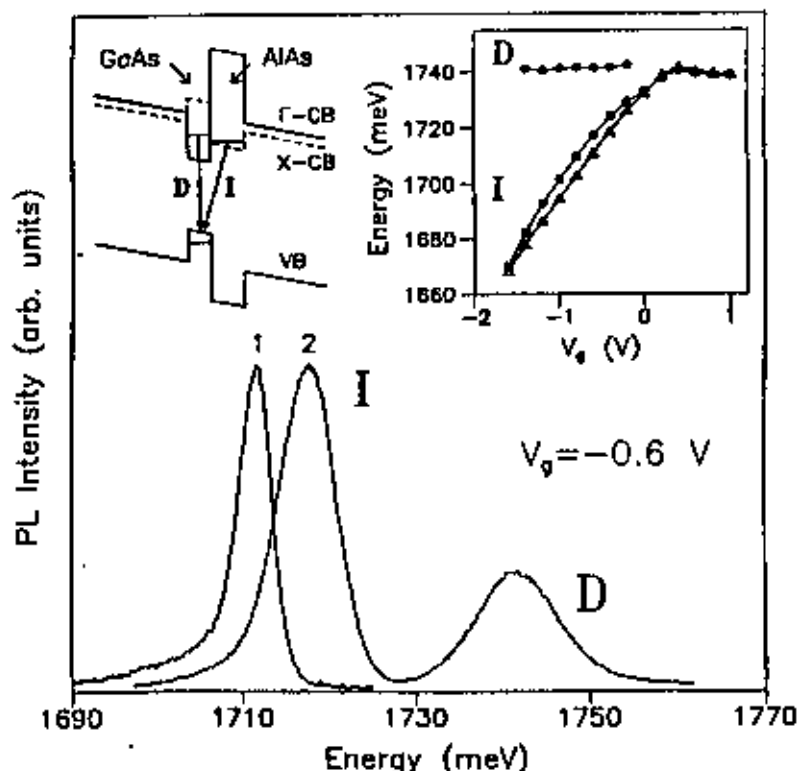


Figura 18: Resultados de fotoluminescência de Butov *et al.* A curva 1 foi obtida excitando a amostra com uma densidade de potência igual a 50 W/cm^2 e a curva 2 com 500 W/cm^2 . As medidas foram realizadas a temperatura de 350 mK. Acima, à esquerda, o perfil de bandas na presença do campo. Por convenção, voltagem negativa (campo positivo). À direita, no canto superior, as posições em energia das transições direta e indireta em função da voltagem aplicada.

presença do campo, bem como os resultados experimentais do artigo acima citado.

As larguras de linha observadas nas medidas de fotoluminescência acima têm origem principal nas flutuações laterais das larguras (L) dos poços. Em poços estreitos, este efeito é bastante significativo, uma vez que a posição em energia dos níveis depende aproximadamente de L^{-2} .

Podemos constatar pelos resultados acima que a posição da transição indireta varia linearmente com o campo (ou voltagem). Este *Stark Shift* linear se deve ao fato de que os elétrons X e os buracos estão localizados em camadas distintas. A variação da posição nesta transição indireta é aproximadamente igual à queda de potencial entre os poços adjacentes de GaAs e AlAs. Isto porque o efeito do campo elétrico em poços estreitos afeta muito pouco os

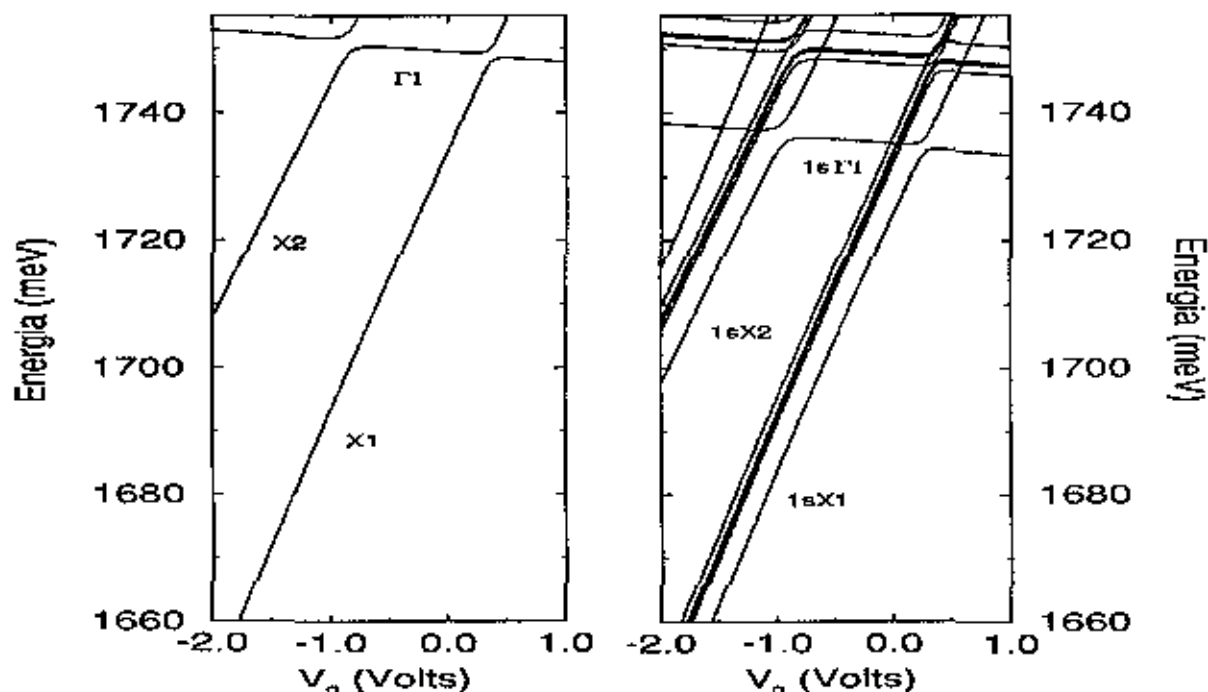


Figura 19: Transições banda-banda (à esquerda) e estado fundamental $\leftrightarrow$ estados excitônicos (à direita), em função do potencial externo V_g . O parâmetro de acoplamento q vale, nestes cálculos, 0.2.

níveis de energia[77] e os níveis excitônicos[78]

Para a transição direta, observamos o deslocamento usual para menores energias, conforme aumentamos o campo. Contudo, como o poço Γ é muito estreito este deslocamento é bastante pequeno e se apresenta no gráfico acima quase como uma reta horizontal.

Na seção seguinte apresentamos os resultados dos excitons na estrutura descrita acima. Utilizamos o formalismo desenvolvido neste capítulo.

7.5 Resultados e Discussões

Na figura 19 temos as energias de transição em função do potencial aplicado na estrutura. Graficamos tanto as transições banda-banda quanto as transições excitônicas, para $q = 0.2$.

Como o acoplamento Γ - X acontece entre os níveis eletrônicos formados a partir da banda de condução, ele já aparece mesmo nas transições sem a interação elétron-buraco (gráfico à esquerda). Aí aparece a dependência

dos níveis do poço (1 tipo Γ e 2 tipo X) em função da voltagem. Os efeitos do acoplamento são significativos nas regiões de voltagem onde os níveis se cruzariam.

No gráfico à direita da figura 19 temos os estados excitônicos tipo s do sistema. Da mesma forma que no caso banda-banda, percebemos que o sistema passa de carácter direto para indireto, conforme aumentamos positivamente a voltagem aplicada. O ponto de cruzamento, calculado sem o acoplamento, vale aproximadamente 0.26 volts (≈ 30 Kv/cm). Para potenciais menores que este valor, o estado excitônico de mais baixa energia é predominantemente tipo X (1sX1), e para potenciais maiores é predominantemente tipo Γ (1s Γ 1). Na região próxima ao anti-cruzamento, o estado é uma mistura forte destas duas componentes. Para potenciais negativos, temos, além do estado ligado 1sX1, outros quatro estados, também predominantemente tipo X, que representam os orbitais 2s, 3s, ... e o contínuo do nível 1X. Logo acima em energia, nesta mesma região de voltagem, encontramos o estado 1sX2 e seu contínuo. Encontramos também o orbital 1s Γ 1 imerso no contínuo dos excitons 1sX1 e 1sX2. Estes contínuos estão representados por uma base finita de funções e, portanto, aparecem discretizados.

O acoplamento do exciton direto 1s Γ 1 com os estados ionizados 1sX1 e 1sX2 não é bem descrito pelo nosso método, pois utilizamos funções localizadas para a base da coordenada ρ . Este problema de acoplamento entre níveis discretos com níveis do contínuo é bastante conhecido, e leva a um comportamento peculiar da curva de emissão e absorção do sistema²¹.

Na figura 20 mostramos os resultados do mesmo cálculo, mas para $q = 1.0$.

Agora o estado 1s Γ 1 está fortemente acoplado com o contínuo de 1sX1 e 1sX2, o que significa que para este valor do parâmetro q , a força de oscilador da transição "direta" deve estar bastante distribuída entre estes estados. Porém, em seu trabalho[76], Butov *et al.* conseguiram seguir a posição dos picos de fotoluminescência desta transição, que tinha uma largura de linha a meia altura suficientemente pequena, de modo a se destacar do fundo. Isto sugere que o parâmetro q , que quantifica o acoplamento Γ -X, deve ser pequeno.

Como já foi dito, o valor deste parâmetro ainda não está bem estabelecido na literatura. Enquanto Ando e Akera[13] obtiveram $q \approx 1.0$, outros autores[20], através de medidas de absorção em superredes, estimaram q no

²¹ Ressonância de Fano. Ver ref.[84].

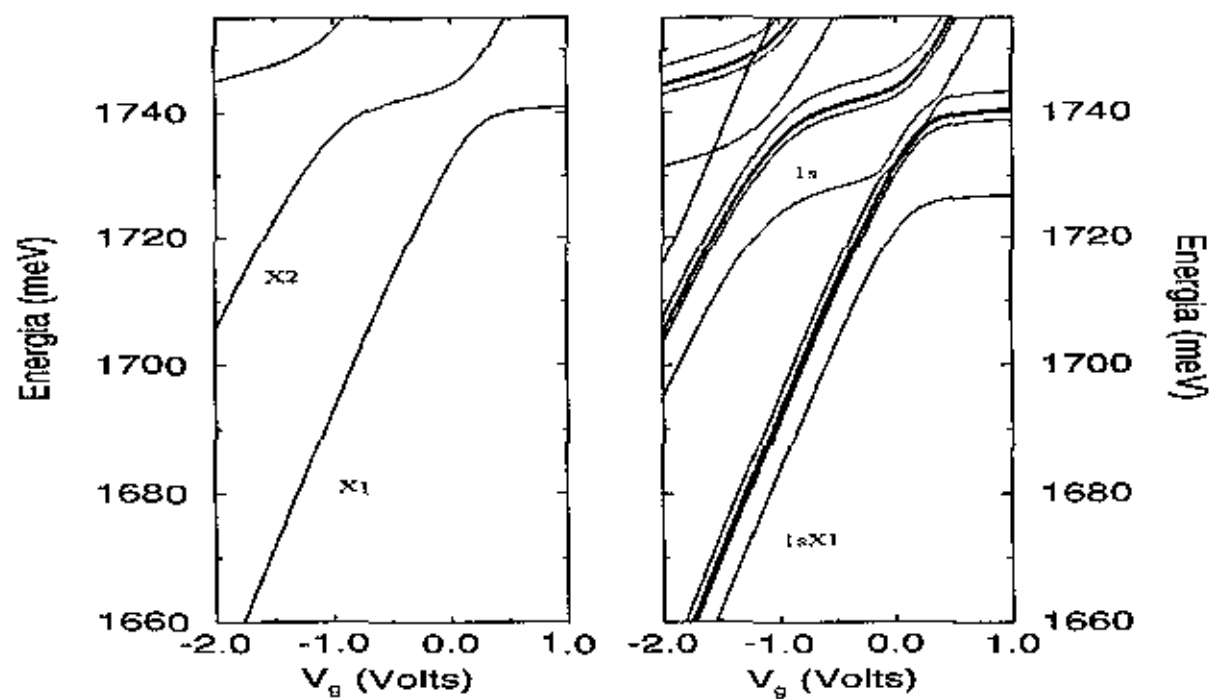


Figura 20: Transições banda-banda e excitônicas em função da voltagem V_g para $q = 1.0$.

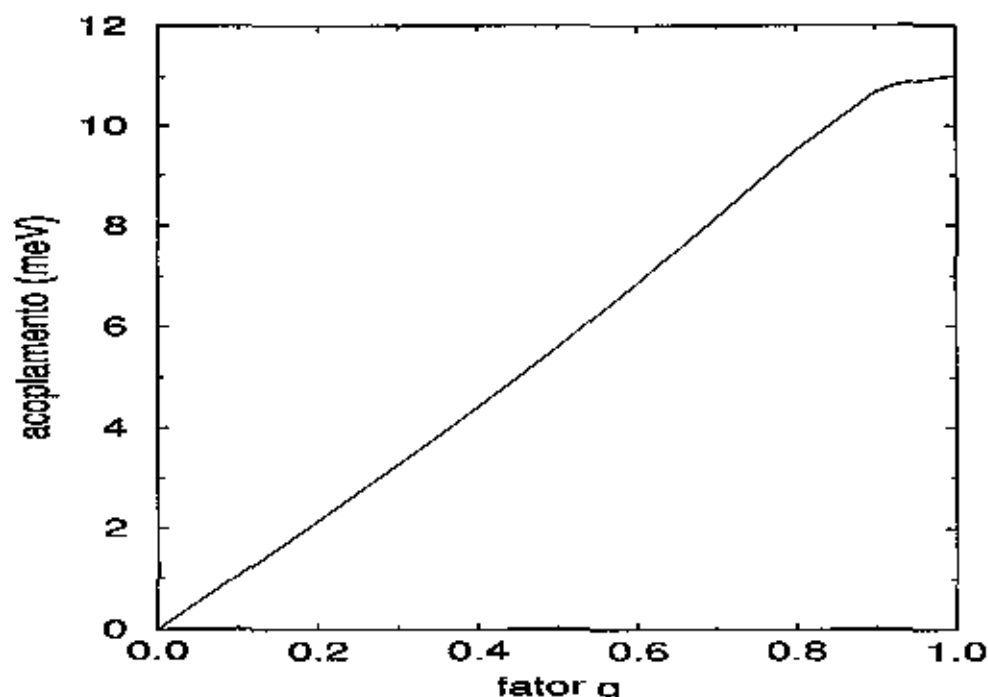


Figura 21: Separação entre os estados $1s\Gamma1$ e $1sX1$ em função de q . A voltagem escolhida foi a do ponto de transição, sem acoplamento $\Gamma-X$, de sistema direto para indireto.

intervalo 0.1–0.2. Nos nossos cálculos podemos estimar este parâmetro pela separação energética dos estados $1s\Gamma1$ e $1sX1$.

Vemos pela figura 21 que até $q = 0.8$, a relação entre a separação energética dos estados e o parâmetro q é aproximadamente linear. Acima deste valor, o estado $1sX1$ começa a entrar na região do contínuo $1s\Gamma1$ e a curva tende a saturar para um valor próximo à energia de ligação do exciton direto.

De acordo com o argumento exposto em relação às figuras 19 e 20, o valor real de q deve estar em algum ponto entre 0.1 e 0.5, o que equivale a dizer que o acoplamento $\Gamma-X$ é da ordem de alguns meV's.

Em seguida calculamos a energia de ligação do exciton $1s$ em função da voltagem externa.

É patente, também neste gráfico da figura 22, a transição entre sistema direto e indireto. Quanto mais próximo de zero está o parâmetro q , mais abrupta é esta transição. No regime direto, o elétron e o buraco estão confinados na mesma região espacial (poço de GaAs), fazendo assim com que a superposição das funções de onda correspondentes, mediada pela interação

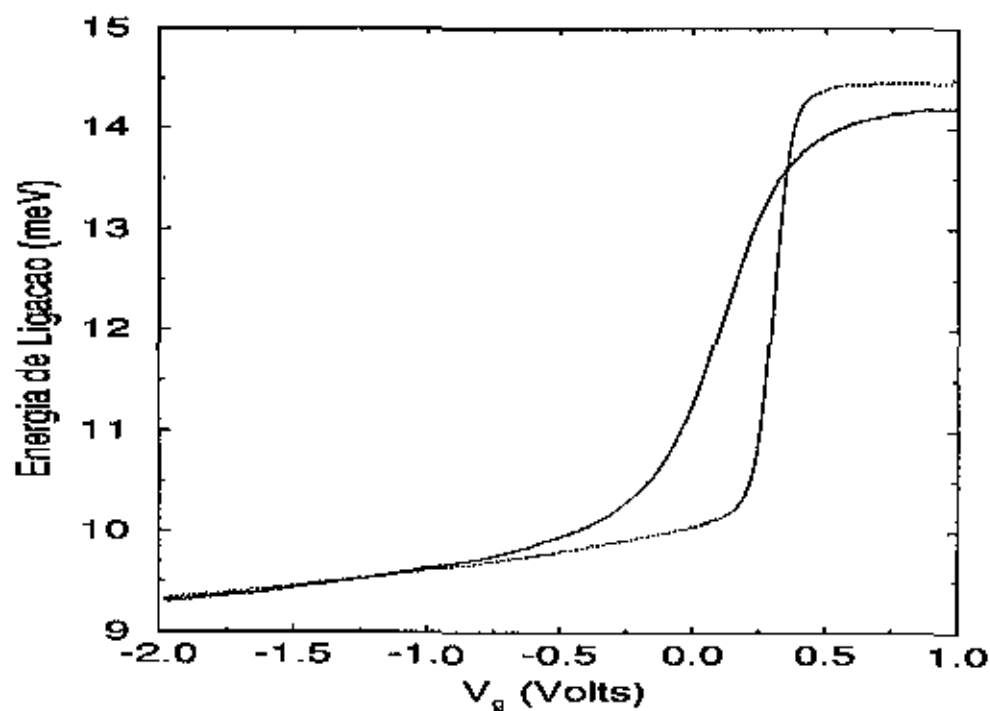


Figura 22: Energia de ligação do exciton em função da voltagem V_g . Linha pontilhada corresponde a $q = 0.2$ e linha cheia a $q = 1.0$.

coulombiana, seja grande. Como o poço Γ é bastante estreito e as barreiras altas, a energia de ligação do exciton direto é relativamente grande: aproximadamente 14.5 meV²².

Para voltagens negativas, o estado apresenta carácter indireto e o exciton tem energia de ligação em torno de 9.5 meV, que também é alto comparado ao valor do bulk. Embora o elétron e o buraco neste caso estejam localizados em camadas diferentes, a energia de ligação do exciton formado por estes portadores é comparável ao valor no caso direto. Como já dissemos, isto acontece devido à massa perpendicular no ponto X, que é pesada. A inércia grande do elétron suprime parte da energia cinética do movimento reduzido do par elétron-buraco e reforça a interação coulombiana entre eles. Isto leva a um aumento da energia de ligação do exciton.

O raio do movimento reduzido do exciton acompanha o comportamento da energia de ligação (ver figura 23). Quanto mais ligado está o par de partículas (isto é, maior a energia de ligação), menor é o raio excitônico uma vez que a correlação elétron-buraco é maior.

Para voltagens acima de um certo valor, o exciton é direto com raio próximo de 75 Å. Conforme diminuímos a voltagem, o raio do exciton aumenta pois a energia de ligação diminui, com buracos e elétrons separados. Como pode ser visto, a curva não satura à medida que diminuímos a voltagem. Existe outro efeito que domina o comportamento do raio excitônico para voltagens mais negativas. Devido à diferença de sinal da carga do elétron e do buraco, eles se movimentam em sentido contrários um em relação ao outro na presença do campo externo. Se o campo for negativo (ver figura 15) então ele separará ainda mais o buraco e o elétron X, diminuindo a energia de ligação do par e, conseqüentemente, aumentando o raio excitônico. Isto explica o fato da curva acima não saturar conforme aumentamos negativamente a voltagem aplicada.

Para caracterizar a dinâmica dos excitons na nossa estrutura, temos que conhecer bem a dispersão dos estados no plano xy , onde o exciton se movimenta livremente. Associada a cada nível do movimento reduzido existe uma dispersão bidimensional de estados propagativos do centro de massa. Abaixo segue esta dispersão para dois valores de voltagens próximos ao ponto de transição sistema direto/indireto.

²²Comparada, por exemplo, à energia de ligação do exciton no bulk de GaAs, que é em torno de 5 meV

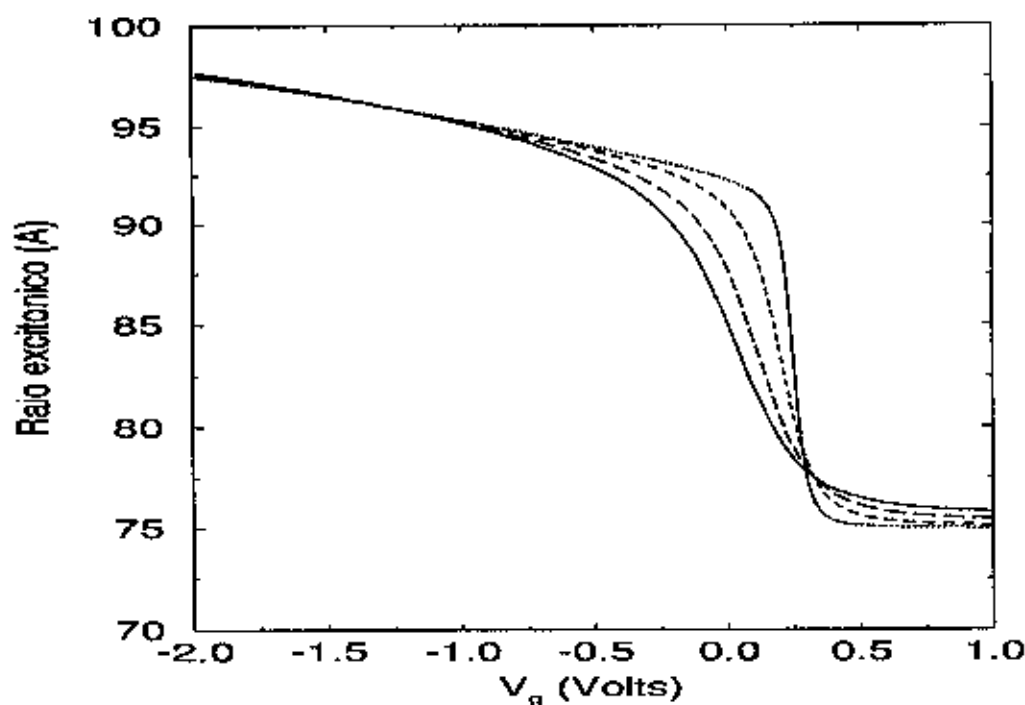


Figura 23: Raio excitônico ($|F_{exc}^{exc}|/\rho|F_{exc}^{exc}|$) do exciton $1s$ em função do potencial externo. A curva pontilhada foi calculada com $q = 0.2$, a de traços curtos com $q = 0.5$, traços longos com $q = 0.8$ e curva sólida com $q = 1.0$.

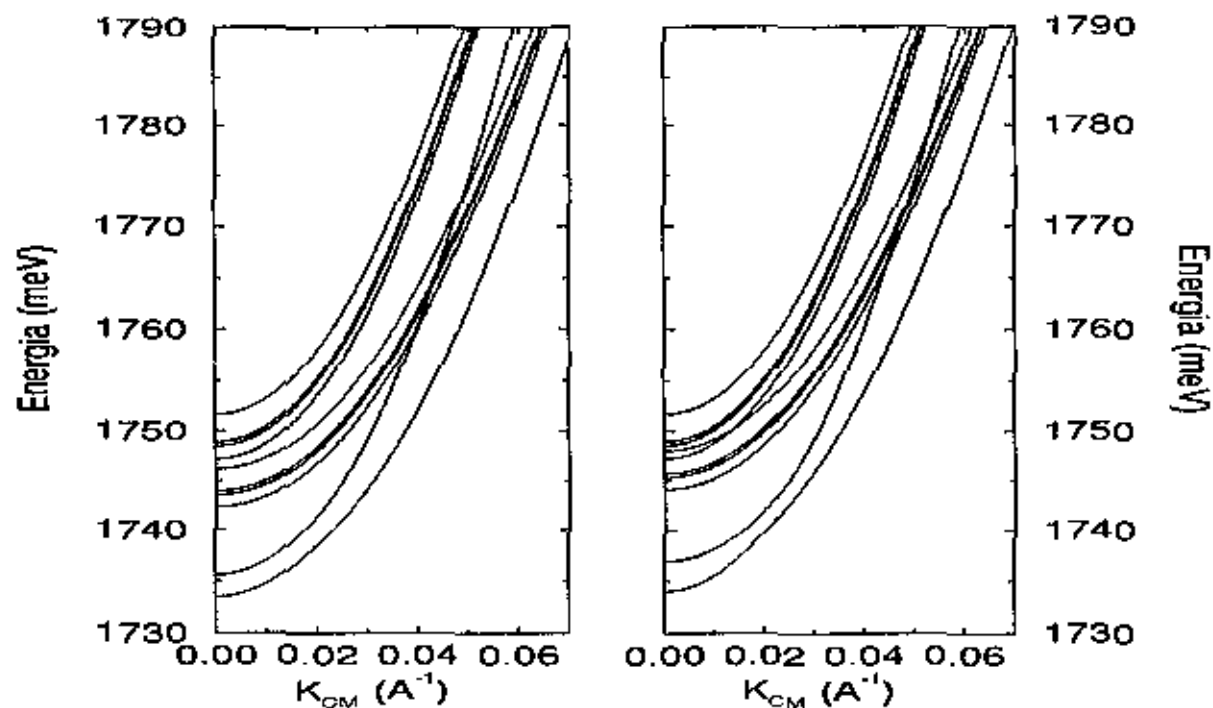


Figura 24: Dispersão do vetor de onda do centro de massa para $V_g = 0.25$ (à esquerda) e $V_g = 0.30$ volts (à direita). No gráfico, K_{CM} é o módulo do vetor de onda. Os cálculos foram realizados com $q = 0.2$.

Pela figura 24 podemos ver que, para $V_g = 0.25$, o estado excitônico de mais baixa energia é o $1sX1$ (predominantemente tipo X). A primeira dispersão que aparece no gráfico à esquerda é deste estado. Já a segunda, está associada ao estado $1s\Gamma1$, no qual o exciton possui uma massa perpendicular mais leve e, portanto, a dispersão correspondente é mais côncava. O efeito do acoplamento neste valor de voltagem pode ser percebido apenas pelo anti-cruzamento bastante fraco da dispersão $1s\Gamma1$ com os estados do contínuo $1sX1$. As dispersões são aproximadamente parabólicas.

No gráfico à direita da figura 24, estamos com um valor de campo em que o estado de menor energia é o $1s\Gamma1$. O estado $1sX1$ foi deslocado para cima (ver figura 19). Por causa da diferença de massa entre estes dois estados, e do seu posicionamento relativo, as duas dispersões correspondentes deveriam se cruzar em algum valor de K . Isto não acontece devido ao acoplamento $\Gamma-X$ que aparece também aqui. O cruzamento se transforma em anti-cruzamento, como pode ser visto para K em torno de $0.02 \text{ \AA}^{-1}$. As duas dispersões, neste valor de campo, se tornam não parabólicas por causa do acoplamento. Na figura 25 podemos visualizar melhor este comportamento.

No gráfico à esquerda, as duas dispersões (sem acoplamento) ainda não se cruzaram e, portanto, quando ligamos o acoplamento, elas simplesmente se repelem. No caso do gráfico à direita, estamos em um regime de campo no qual as dispersões, sem o acoplamento, se cruzam. Ao ligarmos o acoplamento as dispersões se anti-cruzam, tornando-se não parabólicas.

Outro parâmetro de relevância para a dinâmica do exciton, e que pode ser extraído das curvas de dispersão, é a massa efetiva do movimento do exciton no plano xy . No regime indireto, o tempo de recombinação radioativa do par elétron-buraco é muito grande ($\approx 500 \text{ ns}$)[75] e o exciton tem tempo de se difundir paralelamente na amostra. No seu movimento no plano da interface, ele tem uma probabilidade alta de ser capturado pelos defeitos que existem[75], como pode ser comprovado pelas larguras de linha da curva de fotoluminescência[76], devido à flutuação lateral das espessuras dos poços. A massa efetiva do movimento no plano xy é relevante para calcular a energia de confinamento do exciton nestes defeitos. Na figura 26 temos um gráfico com a massa média do estado $1s$ de menor energia, em função de V_g .

O ajuste parabólico da dispersão foi feito em um intervalo de energia que vai do fundo da dispersão até 5 meV acima. Este é o intervalo típico no qual a difusão domina a dinâmica do exciton para excitações ressonantes. Para energias mais altas de excitação, o espalhamento por fônons óticos é

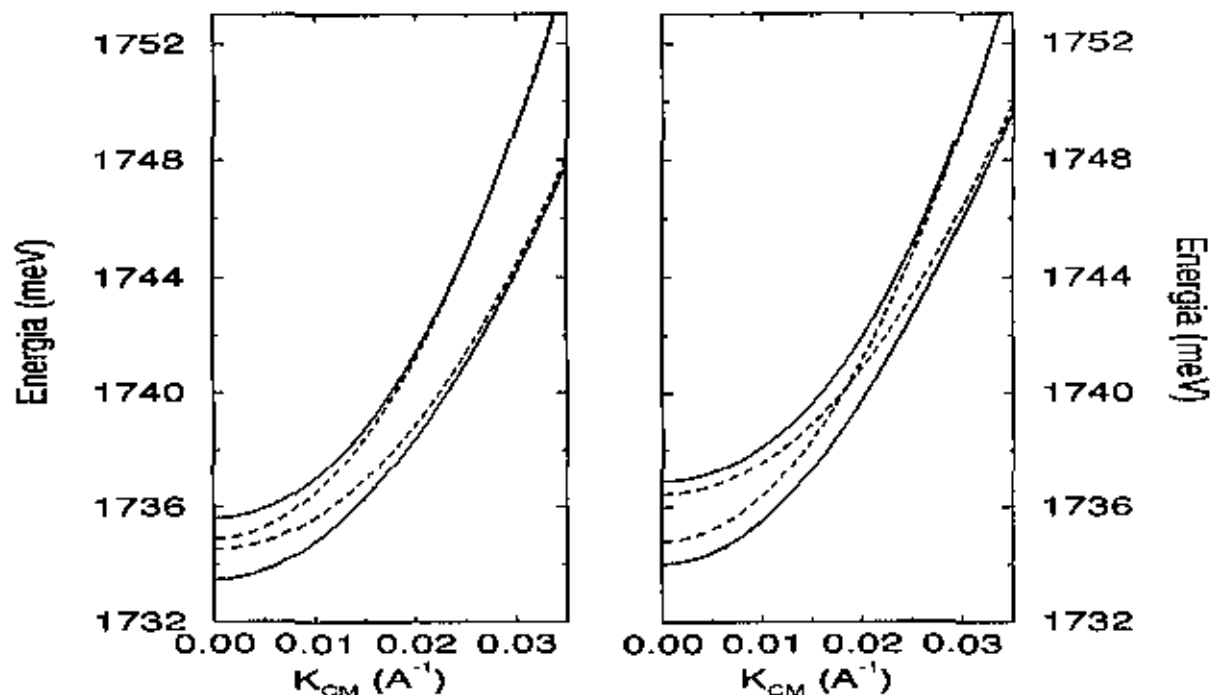


Figura 25: Dispersão dos estados $1s11$ e $1sX$ para $V_g = 0.25$ volts (à esquerda) e $V_g = 0.30$ volts (à direita). As curvas pontilhadas são os cálculos com $q = 0.0$ (sem acoplamento) e as cheias com $q = 0.2$.

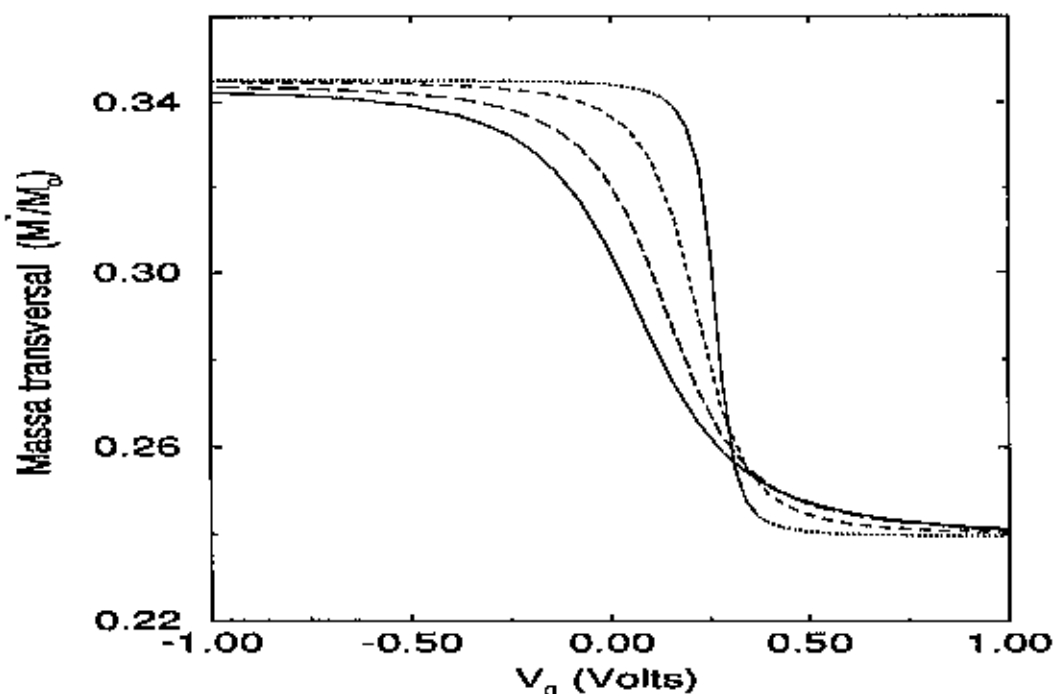


Figura 26: Massa do exciton no plano xy em função de V_g . Linha pontilhada para $q = 0.2$, tracejada para $q = 0.5$, traços longos para $q = 0.8$ e linha cheia para $q = 1.0$. A massa foi obtida através de um ajuste parabólico das dispersões.

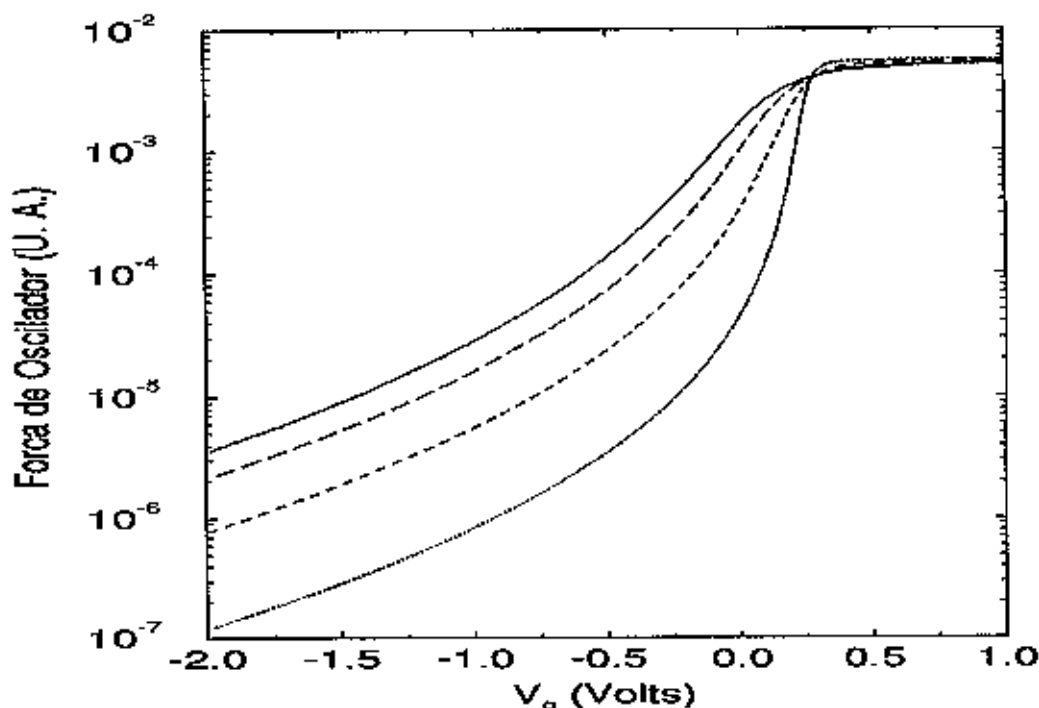


Figura 27: Força de oscilador da transição estado fundamental $\leftrightarrow$ estado $1s$, em função de V_g . Curvas para $q = 0.2$, $q = 0.5$, $q = 0.8$ e $q = 1.0$.

predominante e faz com que os portadores relaxem rapidamente na dispersão, até que a difusão se inicie. Neste processo, o ajuste parabólico deveria ser feito em um intervalo de 36 meV. No entanto, as massas nos dois casos apresentam valores semelhantes e não mostraremos aqui o último caso.

Em seguida calculamos a força de oscilador da transição entre o estado fundamental da estrutura e o estado excitônico $1s$ de menor energia. O cálculo do elemento de matriz do operador de dipolo elétrico foi realizado seguindo o trabalho de Elliot[85]. Não vamos considerar a força de oscilador da transição assistida por fônons. Toda a força de oscilador considerada é aquela obtida na aproximação dipolar, ou seja, apenas a componente Γ da função eletrônica em z contribui para a força de oscilador.

Observamos uma queda de até 4 ordens de grandeza quando o exciton sai do regime direto para o indireto. Isto se deve à fraca componente Γ da função de onda excitônica neste caso. Em consequência disto, o tempo de vida dos excitons correspondentes aumenta significativamente, como já foi adiantado.

Finalmente, nas figuras 28 e 29 apresentamos alguns gráficos que certi-

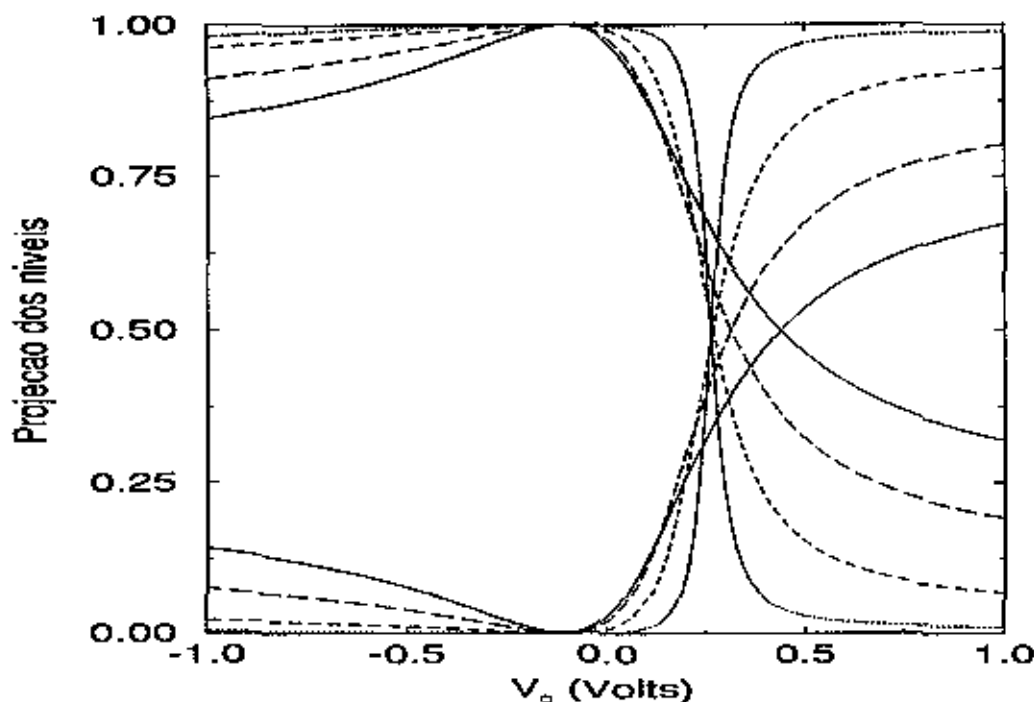


Figura 28: Projetor dos dois primeiros níveis do elétron em função de V_g , para diversos valores de q . A correspondência entre estes valores de q e as curvas é a mesma utilizada nos gráficos anteriores.

ficam que a base de funções escolhidas para o problema nos dão uma boa convergência para as soluções. Para cada nível do poço (elétron e buraco) podemos definir um projetor que, quando aplicado ao estado $1s$, nos fornece uma medida da componente do nível neste estado de mais baixa energia. Na figura 28 temos o gráfico deste projetor para os dois primeiros níveis do elétron no poço.

Para analisar as curvas acima é importante lembrar que os níveis dos poços já são uma mistura $\Gamma-X$, isto é, as curvas não representam diretamente a transição $\Gamma-X$, mas sim como os diferentes níveis de acoplam.

Para valores negativos de voltagem, o primeiro nível do poço, predominantemente tipo X , contribui fortemente para o estado $1s$. Portanto as curvas superiores, nesta região de V_g , se referem ao nível $1X$, enquanto que as inferiores são os projetores do nível 1Γ . Conforme aumentamos V_g , os dois níveis invertem de papéis: os projetores de 1Γ aumentam e o estado $1s$ passa a ser predominantemente direto.

Um fato que chama atenção na curva acima é que, próximo de $V_g = 0$,

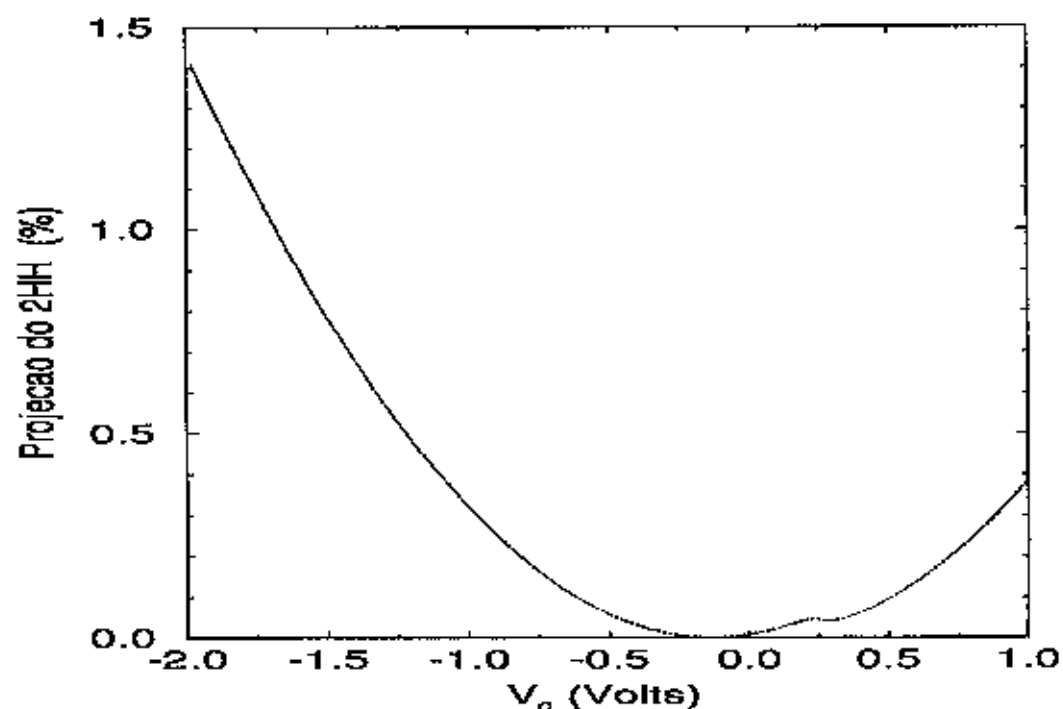


Figura 29: Projecor do segundo nível de buraco pesado para $q = 0.2$.

o estado $1s$ é formado praticamente apenas do nível $1X$. À medida que nos afastamos da região em torno do zero de voltagem, a contribuição do segundo nível aumenta. Isto sugere que o acoplamento entre os diferentes níveis é resultado não do potencial coulombiano, mas sim prioritariamente do campo aplicado que polariza o sistema.

A soma dos projetores dos dois primeiros níveis é aproximadamente igual a unidade. A participação do terceiro e quarto níveis é desprezível pois estão bastante separados em energia dos dois primeiros (ver figura 17). Isto é um indicativo de que a inclusão de outros níveis mais energéticos (do contínuo do poço, por exemplo) não afetaria os resultados obtidos e apresentados aqui.

Incluimos também o segundo nível do buraco em nossos cálculos e graficamos seu projetor na figura 29.

As conclusões que tiramos desta figura são as mesmas da figura anterior: a base escolhida (4 níveis de elétron e 1 de buraco) é suficiente para assegurar uma boa convergência dos resultados. Testes semelhantes foram realizados aumentando-se a base de funções hidrogenóides tipo $1s$ do movimento reduzido e os resultados obtidos foram muito próximos que no caso da base

com 6 funções, com discrepância em energia da ordem de apenas 0.1 meV.

8 Conclusões

Mostramos neste trabalho como incluir o acoplamento $\Gamma-X$ dentro da aproximação de Massa Efetiva e Função Envelope. Apenas considerando a simetria do potencial de interface introduzido por J.-Y. Marzin[62], conseguimos obter todas as características do acoplamento previstas por modelos microscópicos. Os resultados estão contidos basicamente nas equações (83), (84), (85) e (87) do capítulo 6.

No problema do exciton confinado nos poços $\Gamma-X$ acoplados, caracterizamos a transição entre sistema direto/indireto, mediada pelo campo externo. Pela análise das figuras 19 e 20, e pelos resultados experimentais da referência [76], apresentamos um argumento qualitativo sugerindo que o valor do parâmetro adimensional q (que quantifica o acoplamento $\Gamma-X$) deve estar entre 0.1 e 0.5, de acordo com Volioties e colaboradores[20]. Conforme o sistema muda de regime indireto para regime direto, o valor da massa efetiva no plano xy também se altera. Este parâmetro é bastante importante para se calcular os níveis de energia dos estados localizados nas flutuações dos poços, e por isso foi calculado neste trabalho (ver figura 26). outro parâmetro importante que calculamos é a força de oscilador da transição estado fundamental-estado excitônico $1s$. Mostramos que, como era esperado, este parâmetro cai substancialmente quando saímos do regime direto para o indireto (figura 27). Com isto o tempo de vida dos elétrons e buracos aumenta, e o exciton se difunde paralelamente na amostra[75, 76] até ser aprisionado pelas flutuações nas interfaces. Como a localização do movimento de centro de massa excitônico é importante na estrutura descrita neste trabalho (pois as flutuações laterais são grandes e os poços bastante estreitos), um passo seguinte no problema seria considerar o efeito do acoplamento $\Gamma-X$ nesta localização.

9 APÊNDICES

A Elementos de Matriz $\langle cv|H|c'v'\rangle$

Calculamos aqui os elementos de matriz dos operadores de uma-partícula e duas-partículas na base de excitações $|cv\rangle = a_c^\dagger a_v |\Psi_0\rangle$. Estes resultados são usados no desenvolvimento da equação efetiva dos excitons.

A.1 Operadores de uma-partícula

$$\hat{A} = \sum_{kk'} \langle k|A|k'\rangle a_k^\dagger a_{k'} \quad (121)$$

$$\langle cv|\hat{A}|c'v'\rangle = \sum_{kk'} \langle k|A|k'\rangle \langle \Psi_0|a_v^\dagger a_c a_k^\dagger a_{k'} a_{c'}^\dagger a_{v'} |\Psi_0\rangle \quad (122)$$

Podemos simplificar a expressão acima se usarmos a álgebra dos operadores fermiônicos para levar $a_v^\dagger$ e a_v sobre o estado fundamental. Como todos os níveis da banda de valência estão ocupados e os da banda de condução vazios, os termos $a_v^\dagger |\Psi_0\rangle$ e $a_c |\Psi_0\rangle$ serão nulos. Neste procedimento, as contrações realizadas entre os operadores gerarão termos adicionais nos quais podemos identificar novamente operadores que, aplicados a $|\Psi_0\rangle$, se anulam. Desenvolvendo a álgebra, temos

$$\begin{aligned} a_v^\dagger a_c a_k^\dagger a_{k'} a_{c'}^\dagger a_{v'} &= \delta_{kc} \delta_{k'c'} a_v^\dagger a_{v'} + \delta_{kc} a_c^\dagger a_v^\dagger a_{k'} a_{v'} - \delta_{c'c} \delta_{k'v} a_k^\dagger a_{v'} \\ &+ \delta_{c'c} \delta_{v'v} a_k^\dagger a_{k'} - \delta_{c'c} a_k^\dagger a_{k'} a_{v'} a_v^\dagger + a_v^\dagger a_k^\dagger a_{k'} a_{c'}^\dagger a_{v'} a_c \end{aligned}$$

consequentemente,

$$\begin{aligned} \langle cv|a_k^\dagger a_{k'}|c'v'\rangle &= \delta_{kc} \delta_{k'c'} \langle \Psi_0|a_v^\dagger a_{v'}|\Psi_0\rangle + \delta_{kc} \langle \Psi_0|a_c^\dagger a_v^\dagger a_{k'} a_{v'}|\Psi_0\rangle \\ &- \delta_{c'c} \delta_{k'v} \langle \Psi_0|a_k^\dagger a_{v'}|\Psi_0\rangle + \delta_{c'c} \delta_{v'v} \langle \Psi_0|a_k^\dagger a_{k'}|\Psi_0\rangle \\ &- \delta_{c'c} \langle \Psi_0|a_k^\dagger a_{k'} a_{v'} a_v^\dagger|\Psi_0\rangle + \langle \Psi_0|a_v^\dagger a_k^\dagger a_{k'} a_{c'}^\dagger a_{v'} a_c|\Psi_0\rangle \end{aligned}$$

Usando o princípio de Pauli e considerando o fato de que, no estado fundamental $|\Psi_0\rangle$, toda a banda de valência está ocupada e toda a banda de condução vazia, eliminamos alguns termos da expressão acima e obtemos,

$$\langle cv|a_k^\dagger a_{k'}|c'v'\rangle = \delta_{kc}\delta_{k'c'}\delta_{v'v} - \delta_{kv'}\delta_{k'v}\delta_{c'c} + \delta_{c'c}\delta_{v'v}\delta_{k'k}\langle\Psi_0|a_k^\dagger a_k|\Psi_0\rangle$$

Substituindo o termo acima na equação (122) chegamos finalmente ao resultado

$$\langle cv|\hat{A}|c'v'\rangle = \langle c|A|c'\rangle\delta_{v'v} - \langle v'|A|v\rangle\delta_{c'c} + \delta_{c'c}\delta_{v'v}\sum_k^{K_F}\langle k|A|k\rangle \quad (123)$$

nesta expressão a somatória corre sobre os estados de uma-partícula ocupados no estado fundamental no cristal.

A.2 Operadores de duas-partículas

$$\hat{B} = \sum_{k_1 k_2} \sum_{k_3 k_4} \langle k_1 k_2 | B | k_3 k_4 \rangle a_{k_1}^\dagger a_{k_2}^\dagger a_{k_4} a_{k_3} \quad (124)$$

$$\langle cv|\hat{B}|c'v'\rangle = \sum_{k_1 k_2} \sum_{k_3 k_4} \langle k_1 k_2 | B | k_3 k_4 \rangle \langle\Psi_0|a_v^\dagger a_c a_{k_1}^\dagger a_{k_2}^\dagger a_{k_4} a_{k_3} a_c^\dagger a_v|\Psi_0\rangle \quad (125)$$

Da mesma forma que para os operadores de uma-partícula, usamos a álgebra para deslocar $a_v^\dagger$ e a_c para a direita ou para a esquerda de forma a atuar sobre o estado fundamental. O resultado é

$$\begin{aligned} \langle cv|\hat{B}|c'v'\rangle &= \langle cv'|B|vc'\rangle - \langle cv'|B|c'v\rangle \\ &+ \delta_{v'v} \sum_k^{K_F} \langle ck|B|c'k\rangle - \langle ck|B|k'c'\rangle \\ &+ \delta_{c'c} \sum_k^{K_F} \langle v'k|B|kv\rangle - \langle v'k|B|vk\rangle \\ &+ \frac{1}{2} \delta_{c'c} \delta_{v'v} \sum_k^{K_F} \sum_{k'}^{K_F} \langle kk'|B|kk'\rangle - \langle kk'|B|k'k\rangle \end{aligned} \quad (126)$$

B Excitons de Wannier

Neste apêndice desenvolvemos a equação efetiva para excitons de Wannier a partir da equação (24). Primeiramente reescrevemos o problema no espaço real, aplicando a transformada de Fourier:

$$\begin{aligned}
 & \sum_{\mathbf{k}_c \mathbf{k}_v} \{E^{N+1}(\mathbf{k}_c) + E^{N-1}(\mathbf{k}_v)\} \phi^M(\mathbf{k}_c \mathbf{k}_v) e^{i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}_e - i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}_h} \\
 & - \sum_{\mathbf{k}_c \mathbf{k}_v} \sum_{\mathbf{k}'_c \mathbf{k}'_v} \phi^M(\mathbf{k}'_c \mathbf{k}'_v) \langle \mathbf{k}_c \mathbf{k}'_v | V | \mathbf{k}'_c \mathbf{k}_v \rangle e^{i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}_e - i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}_h} \\
 & = (E + E_0^N) \sum_{\mathbf{k}_c \mathbf{k}_v} \phi^M(\mathbf{k}_c \mathbf{k}_v) e^{i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}_e - i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}_h}
 \end{aligned} \tag{127}$$

Definimos a função efetiva como sendo

$$\Psi_{exc}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \sum_{\mathbf{k}_c \mathbf{k}_v} \phi^M(\mathbf{k}_c \mathbf{k}_v) e^{i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}_e - i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}_h} \tag{128}$$

O elemento de matriz do potencial coulombiano se escreve como

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{k}_c \mathbf{k}'_v | V | \mathbf{k}'_c \mathbf{k}_v \rangle &= \frac{e^2}{N^2} \iint d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{e^{-i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r} - i\mathbf{k}'_v \cdot \mathbf{r}' + i\mathbf{k}'_c \cdot \mathbf{r} + i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \times \\
 &\times u_{\mathbf{k}_c}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}'_c}(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}'_v}^*(\mathbf{r}') u_{\mathbf{k}_v}(\mathbf{r}')
 \end{aligned} \tag{129}$$

Excluindo a região próxima da origem, o termo $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ varia lentamente no espaço. Mas este é justamente o potencial que acopla os ϕ 's relativos aos diversos $\mathbf{k}_c \mathbf{k}_v$'s. Sabemos que em geral, quanto mais lentamente variável é o potencial, menor é o acoplamento entre as ondas planas (no caso, funções de Bloch) que formam o estado estacionário do sistema. No limite em que o potencial é homogêneo as soluções da equação de Schrödinger são ondas planas, isto é, não existe acoplamento entre elas. Esperamos então que os coeficientes $\phi^M(\mathbf{k}_c \mathbf{k}_v)$ sejam significativos somente próximos a um ponto do espaço recíproco, em torno do qual o estado excitônico é construído. No caso consideraremos este ponto como sendo a origem (Γ), embora o desenvolvimento no caso geral seja análogo. Estas considerações sugerem a divisão das

integrações em $\mathbf{r}$ e $\mathbf{r}'$, que estão definidas em todo o volume do cristal, em somas de integrações sobre as células unitárias da rede. Neste procedimento, a função $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ pode ser aproximada dentro de cada célula por um valor médio. As ondas planas que aparecem na equação acima também podem ser aproximadas uma vez que os termos relevantes para a somatória, isto é, ϕ 's significativos, são apenas aqueles em que os vetores $\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v, \mathbf{k}_{c'}, \mathbf{k}_{v'}$ são pequenos (próximos de Γ). Ou seja, as ondas planas variam lentamente no espaço. Reescrevendo a equação (129), chegamos a

$$\langle \mathbf{k}_c \mathbf{k}_{v'} | V | \mathbf{k}_{c'} \mathbf{k}_v \rangle \approx \frac{e^2}{N^2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} \frac{e^{-i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{R} - i\mathbf{k}_{v'} \cdot \mathbf{R}' + i\mathbf{k}_{c'} \cdot \mathbf{R} + i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{R}'}}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} U(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v, \mathbf{k}_{c'}, \mathbf{k}_{v'})$$

$$U(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v, \mathbf{k}_{c'}, \mathbf{k}_{v'}) \equiv \int_{\Omega} d^3\mathbf{r} u_{\mathbf{k}_c}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}_{c'}}(\mathbf{r}) \int_{\Omega} d^3\mathbf{r}' u_{\mathbf{k}_{v'}}^*(\mathbf{r}') u_{\mathbf{k}_v}(\mathbf{r}') \quad (130)$$

onde Ω é o volume da célula unitária. Inserindo esta expressão na somatória correspondente da equação (127) temos

$$\frac{e^2}{N^2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \sum_{\mathbf{k}_{c'}\mathbf{k}_{v'}} \phi^M(\mathbf{k}_{c'}\mathbf{k}_{v'}) e^{i\mathbf{k}_{c'} \cdot \mathbf{R} - i\mathbf{k}_{v'} \cdot \mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{k}_c\mathbf{k}_v} e^{i\mathbf{k}_c \cdot (\mathbf{r}_e - \mathbf{R}) + i\mathbf{k}_v \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{r}_h)} \times$$

$$\times U(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v, \mathbf{k}_{c'}, \mathbf{k}_{v'}) \quad (131)$$

Neste ponto fazemos uma outra aproximação: assumimos que para valores de $\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v, \mathbf{k}_{c'}, \mathbf{k}_{v'}$ próximos da origem, a parte periódica das funções de Bloch são independentes de $\mathbf{k}$ e podem ser escritas como:

$$\begin{aligned} u_{\mathbf{k}_c}^*(\mathbf{r}) &\approx u_0^*(\mathbf{r}) \\ u_{\mathbf{k}_{c'}}(\mathbf{r}) &\approx u_0(\mathbf{r}) \\ u_{\mathbf{k}_v}(\mathbf{r}') &\approx u_0(\mathbf{r}') \\ u_{\mathbf{k}_{v'}}^*(\mathbf{r}') &\approx u_0^*(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (132)$$

Ao substituir estas equações na expressão (131) vemos que $U(\mathbf{k}_c, \mathbf{k}_v, \mathbf{k}_{c'}, \mathbf{k}_{v'}) = 1$, pois a parte periódica da função de Bloch está normalizada na célula unitária. Deste modo a expressão (131) se transforma em

$$\frac{e^2}{N^2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \sum_{\mathbf{k}_{c'}\mathbf{k}_{v'}} \phi^M(\mathbf{k}_{c'}\mathbf{k}_{v'}) e^{i\mathbf{k}_{c'} \cdot \mathbf{R} - i\mathbf{k}_{v'} \cdot \mathbf{R}'} N^2 \delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{R}) \delta(\mathbf{R}' - \mathbf{r}_h) =$$

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \sum_{\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_v} \phi^M(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_v) e^{i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_e - i\mathbf{k}_v \cdot \mathbf{r}_h} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \Psi_{exc}^M(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \quad (133)$$

O primeiro termo da equação (127) pode ser calculado usando-se o procedimento abaixo. Consideremos a seguinte expressão:

$$\sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \phi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

Se expandimos a função $E(\mathbf{k})$ em série de Taylor

$$E(\mathbf{k}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\mathbf{a}_n \cdot \mathbf{k})^n$$

e substituimos no termo acima, temos

$$\sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \phi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{n!} (\mathbf{a}_n \cdot \mathbf{k})^n \phi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (134)$$

que pode ser reescrito como

$$\left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\mathbf{a}_n \cdot -i\nabla)^n \right\} \sum_{\mathbf{k}} \phi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = E(-i\nabla) \sum_{\mathbf{k}} \phi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (135)$$

Assim,

$$\sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \phi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = E(-i\nabla) \sum_{\mathbf{k}} \phi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (136)$$

Aplicando este procedimento para as duas dispersões $E^{N+1}(\mathbf{k}_c)$ e $E^{N-1}(\mathbf{k}_v)$ da equação (127), chegamos à algo próximo da equação (25):

$$\left\{ E^{N+1}(-i\nabla_e) + E^{N-1}(+i\nabla_h) - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \right\} \Psi_{exc}^M(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = (E + E_0^N) \Psi_{exc}^M(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$$

Esta abordagem para a equação efetiva do exciton foi primeiramente desenvolvida por Wannier[30], e é válida para um série de materiais no quais as aproximações em (132) são razoáveis. Na equação (25) aparecem o hamiltoniano eletrônico $E^{N+1}(-i\nabla)$ e o hamiltoniano do buraco $E^{N-1}(+i\nabla)$. A

interação coulombiana que aparece na equação foi obtida considerando-se apenas os elétrons de valência interagentes. Na realidade esta interação é parcialmente blindada pelos íons do cristal e pelos elétrons de caroço. O campo eletrostático do elétron e buraco polariza o meio iônico e consequentemente sofre uma atenuação. Para excítons de Wannier, o período da órbita é suficientemente longo, de modo que os íons respondem ao movimento do par de cargas blindando a interação com constante dielétrica estática ϵ . O efeito da interação com a rede pode ser introduzido diretamente no potencial de interação entre elétrons: simplesmente acrescentamos a constante dielétrica ao potencial coulombiano do hamiltoniano original. Isto nos leva à seguinte equação final

$$\left\{ E^{N+1}(-i\nabla_e) + E^{N-1}(+i\nabla_h) - \frac{e^2}{\epsilon|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \right\} \Psi_{exc}^M(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = (E + E_0^N) \Psi_{exc}^M(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$$

C Acoplamento entre Funções de Bloch

Na presença de um campo externo, as funções de Bloch do cristal se misturam para gerar os estados estacionários do hamiltoniano perturbado. Vários fatores determinam a intensidade desta mistura: simetria do sistema não perturbado e do campo externo, separação em energia dos níveis do hamiltoniano original, etc.

O elemento de matriz da perturbação entre funções de Bloch nos dá uma medida do acoplamento entre estas funções. Nas equações a seguir, mostraremos que a intensidade deste acoplamento está diretamente ligada à variação espacial do potencial externo. O elemento de acoplamento entre os estados $|n'\mathbf{k}'\rangle$ e $|n\mathbf{k}\rangle$ é dado por

$$\begin{aligned} \langle n'\mathbf{k}' | U | n\mathbf{k} \rangle &= \frac{1}{N} \int d^3r \, e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} u_{n'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{N} \int d^3r \, e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} U(\mathbf{r}) u_{n'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (137)$$

Como o produto $u_{n'\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ tem a mesma periodicidade que a rede de Bravais, a sua expansão de Fourier envolve apenas os vetores da rede recíproca

$$u_{n'k'}^*(\mathbf{r})u_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} \tilde{u}_{\mathbf{kk}'}^{nn'}(\mathbf{K})e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (138)$$

que, ao ser substituído na equação (137), nos fornece

$$\langle n'k'|U|nk\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{K}} \tilde{u}_{\mathbf{kk}'}^{nn'}(\mathbf{K}) \int d^3r U(\mathbf{r})e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}'+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} \quad (139)$$

a integral acima nada mais é que a transformada de Fourier $\tilde{U}(\mathbf{k})$ do potencial externo, calculada em $\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{K}$

$$\langle n'k'|U|nk\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{K}} \tilde{u}_{\mathbf{kk}'}^{nn'}(\mathbf{K})\tilde{U}(\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{K}) \quad (140)$$

Se a função $U(\mathbf{r})$ varia lentamente no espaço, sua transformada de Fourier $\tilde{U}(\mathbf{k})$ será significativa apenas nas regiões do espaço recíproca próximas aos pontos onde $\tilde{U}$ é máxima. Isto quer dizer que apenas alguns vetores da rede recíproca contribuem para a somatória cima. Além disto, se a diferença $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ for grande, o elemento de matriz $\langle n'k'|U|nk\rangle$ será desprezível.

D Funcionais da AMEFE

Desenvolvemos neste apêndice os funcionais utilizados no cálculo da equação efetiva para as funções envelope.

D.1 Funcional $\langle\varphi|\varphi\rangle$

A função de onda eletrônica na heteroestrutura é expandida em termos das funções envelope do subespaço Γ_6 , Γ_7 e Γ_8 , como pode-se ver na equação (48). Usando esta expressão podemos escrever $\langle\varphi|\varphi\rangle$ como

$$\langle\varphi|\varphi\rangle = \Omega \sum_n \sum_{n'} \int d^3r F_n^* F_{n'} u_{n'\Gamma}^* u_{n\Gamma} \quad (141)$$

A integral acima, definida em todo o volume da heteroestrutura, pode ser decomposta em uma soma de integrais sobre cada célula unitária. Como as funções envelope variam muito pouco nas células unitárias, podemos retirá-las da integração e escrever

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = \Omega \sum_n \sum_{n'} \sum_{\mathbf{R}} F_{n'}^*(\mathbf{R}) F_n(\mathbf{R}) \int_{\Omega} d^3r u_{n'\Gamma}^* u_{n\Gamma} \quad (142)$$

onde aparece a somatória sobre as células unitárias. Como se sabe, as partes periódicas das funções de Bloch são ortogonais, o que significa que a integral acima se reduz a $\delta_{n'n}$. Esta delta de Kronecker nos permite eliminar uma das somatórias sobre as bandas e reescrever a equação como

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = \Omega \sum_n \sum_{\mathbf{R}} F_n^*(\mathbf{R}) F_n(\mathbf{R}) \quad (143)$$

A somatória discreta sobre os valores da rede pode ser transformada em uma integral estendendo-se a função $F_n(\mathbf{R})$ para todo o espaço, tal como definida em (42)

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = \int d^3r \sum_n F_n^*(\mathbf{r}) F_n(\mathbf{r}) \quad (144)$$

que é a expressão utilizada na equação (55).

D.2 Funcional $\langle \varphi | H^{Het} | \varphi \rangle$

O hamiltoniano H^{Het} , definido em cada uma das camadas (equação 37), possui contribuições de energia cinética, interação com a rede e acoplamento spin-órbita. Explicitando estes termos, escrevemos

$$H^{Het} = \frac{p^2}{2m} + \left\{ v^A + \frac{\hbar}{4m^2c^2} \mathbf{p} \cdot (\vec{\sigma} \times \nabla v^A) \right\} Y(\mathbf{r} \in A) \\ \left\{ v^B + \frac{\hbar}{4m^2c^2} \mathbf{p} \cdot (\vec{\sigma} \times \nabla v^B) \right\} Y(\mathbf{r} \in B) + U(\mathbf{r}) \quad (145)$$

Aplicando este hamiltoniano sobre a função de onda $\varphi(\mathbf{r})$, obtemos

$$H^{Het} \varphi(\mathbf{r}) = \sqrt{\Omega} \sum_n H^{Het} F_n(\mathbf{r}) u_{n\Gamma}(\mathbf{r}) \quad (146)$$

Para evitar equações longas, consideraremos um por um os termos do hamiltoniano. Temos assim as expressões

$$\frac{p^2}{2m} F_n(\mathbf{r}) u_{n\Gamma}(\mathbf{r}) = F_n \frac{p^2}{2m} u_{n\Gamma}(\mathbf{r}) + u_{n\Gamma}(\mathbf{r}) \frac{p^2}{2m} F_n(\mathbf{r}) + \frac{\mathbf{p} F_n(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} u_{n\Gamma}}{m} \quad (147)$$

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \mathbf{p} \cdot (\vec{\sigma} \times \nabla v^{A,B}) F_n u_{n\Gamma} &= F_n \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \mathbf{p} \cdot (\vec{\sigma} \times \nabla v^{A,B}) u_{n\Gamma} \\ &+ u_{n\Gamma} \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \mathbf{p} \cdot (\vec{\sigma} \times \nabla v^{A,B}) F_n \end{aligned} \quad (148)$$

que são utilizadas para expressar

$$\begin{aligned} H^{Het} F_n u_{n\Gamma} &= F_n \left\{ \frac{p^2}{2m} + v^A(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \mathbf{p} \cdot (\vec{\sigma} \times \nabla v^A) \right\} u_{n\Gamma} Y(\mathbf{r} \in A) \\ &+ F_n \left\{ \frac{p^2}{2m} + v^B(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \mathbf{p} \cdot (\vec{\sigma} \times \nabla v^B) \right\} u_{n\Gamma} Y(\mathbf{r} \in B) \\ &+ u_{n\Gamma} \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \mathbf{p} \cdot (\vec{\sigma} \times \nabla v^A) Y(\mathbf{r} \in A) F_n \\ &+ u_{n\Gamma} \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \mathbf{p} \cdot (\vec{\sigma} \times \nabla v^B) Y(\mathbf{r} \in B) F_n \\ &+ u_{n\Gamma} \frac{p^2}{2m} F_n + \frac{\mathbf{p} u_{n\Gamma} \cdot \mathbf{p} F_n}{m} + U(\mathbf{r}) u_{n\Gamma} F_n \end{aligned} \quad (149)$$

As expressões entre chaves podem ser identificadas como os próprios hamiltonianos das camadas que, agora, estão aplicados sobre as funções periódicas apenas. Como estas funções são autofunções do hamiltoniano, aparecem daqui as energias $E_{\Gamma}^{A,B}$ das bandas no centro de zona. Uma vez que as derivadas espaciais das funções envelope são bem menores que as das funções de Bloch, os termos de spin-órbita que envolvem a aplicação do operador de momento sobre as F_n 's podem ser desprezados. Com esta simplificação e definindo

$$E_{\Gamma}(z) = E_{\Gamma}^A Y(\mathbf{r} \in A) + E_{\Gamma}^B Y(\mathbf{r} \in B) \quad (150)$$

podemos escrever

$$\int d^3 r F_n^* u_{n'\Gamma}^* H^{Het} F_n u_{n\Gamma} = \int d^3 r E_{\Gamma}(z) F_n^* F_n u_{n'\Gamma}^* u_{n\Gamma}$$

$$\begin{aligned}
& + \int d^3r F_{n'}^* \frac{p^2}{2m} F_n u_{n'\Gamma}^* u_{n\Gamma} \\
& + \int d^3r F_{n'}^* U(\mathbf{r}) F_n u_{n'\Gamma}^* u_{n\Gamma} \\
& + \int d^3r \frac{F_{n'}^* \mathbf{p} F_n \cdot u_{n'\Gamma}^* \mathbf{p} u_{n\Gamma}}{m} \quad (151)
\end{aligned}$$

As integrais acima podem ser simplificadas se consideramos mais uma vez que as funções envelope (e as suas derivadas) variam lentamente no espaço. Esta propriedade, mais a ortogonalidade das funções $u_{n\Gamma}$'s, nos permitem escrever que

$$\begin{aligned}
\int d^3r F_{n'}^* u_{n'\Gamma} H^{Het} F_n u_{n\Gamma} &= \int d^3r F_n^* \left\{ E_\Gamma(z) + \frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right\} F_n \delta_{n'n} \\
&+ \int d^3r \frac{F_{n'}^* \mathbf{p} F_n}{m} \cdot \int_\Omega d^3r u_{n'\Gamma}^* \mathbf{p} u_{n\Gamma} \quad (152)
\end{aligned}$$

O primeiro termo à direita na expressão acima é diagonal nos índices de banda. Já o segundo acopla as funções envelope de diferentes bandas do subespaço Γ_6, Γ_7 e Γ_8 . O acoplamento se dá através do momento de dipolo das funções periódicas. Este termo, que denotaremos $\mathbf{p}_{n'n}$, contém informações microscópicas dos materiais hospedeiros. Usando a expressão chegamos finalmente ao funcional

$$\begin{aligned}
\langle \varphi | H^{Het} | \varphi \rangle &= \int d^3r \sum_n F_n^* \left\{ E_\Gamma(z) + \frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right\} F_n \\
&+ \int d^3r \sum_{n'} \sum_n \frac{F_n^* \{ \mathbf{p}_{nn'} \cdot \mathbf{p} F_{n'} \}}{m} \quad (153)
\end{aligned}$$

Referências

- [1] L. Esaki, R. Tsu, IBM J. Res. Dev. **14**, 61 (1970)
- [2] K. von Klitzing, G. Dorda, M. Pepper, Phys. Rev. Lett. **45**, 494 (1980)
- [3] A. Onton, Proc. 10th Int. Conf. Phys. Semicond., p.107, Cambridge (1970)
- [4] G. Abstreiter, E. Bauser, A. Fischer, K. Ploog, Appl. Phys. **16**, 345 (1978)
- [5] G. Fishman, Énergie et Fonction d'onde des Semi-conducteurs, Les Éditions de Physique, Les Ulis (1988)
- [6] G.C. Osbourn, J. Vac. Sci. Technol. **19**, 592 (1981)
- [7] C. Mailhiot, T.C. McGill, J.N. Schulman, J. Vac. Sci. Technol. B **1**, 439 (1983)
- [8] E.E. Mendez, E. Calleja, C.E.T. Gonçalves da Silva, L.L. Chang, W.I. Wang, Phys. Rev. B **33**, 7368 (1986)
- [9] M.A. Gell, D. Nino, M. Jaros, D.C. Herbert, Phys. Rev. B **34**, 2416 (1986)
- [10] D.Z.Y. Ting, Yia-Chung Chang, Phys. Rev. B **36**, 4359 (1987)
- [11] Yan-Ten Lu, L.J. Sham, Phys. Rev. B **40**, 5567 (1989)
- [12] T. Ando, S. Wakahara, H. Akeru, Phys. Rev. B **40**, 11609 (1989)
- [13] T. Ando, H. Akeru, Phys. Rev. B **40**, 11619 (1989)
- [14] T. Ando, Phys. Rev. B **93**, 9621 (1993)
- [15] I.L. Aleiner, E.L. Ivchenko, Fiz. Tekh. Poluprovodn **27**, 594 (1993) [Sov. Phys. Semicond.]
- [16] M.H. Meynadier, R.E. Nahory, J.M. Worlock, M.C. Tamargo, J.L. de Miguel, M.D. Sturge, Phys. Rev. Lett. **60**, 1338 (1988)

- [17] Y. Masumoto, Y. Kinoshita, O. Shinomura, K. Takemura, Phys. Rev. B **40**, 11772 (1989)
- [18] N.J. Pulsford, R.J. Nicholas, P. Dawson, K.J. Moore, G. Duggan, C.T. Foxon, Phys. Rev. Lett. **63**, 2284 (1989)
- [19] S. Sasaki, N. Miura, T. Yagi, Y. Horikoshi, J. Phy. Soc. Jpn. **62**, 2490 (1993)
- [20] V. Voliotis, R. Grousson, P. Lavallard, E.L. Ivchenko, A.A. Kiselev, R. Planel, Phys. Rev. B **49**, 2576 (1994)
- [21] M. Born, R. Oppenheimer, Annalen der Physik **84**,457 (1927)
- [22] M. Born and K. Huang, Theory of Crystal Lattices, Pergamon Press, Oxford (1954)
- [23] A. Haug, Theoretical Solid State Physics, Vol1 Pergamon Press (1972)
- [24] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89 (1928)
- [25] J.M. Leinaas, J. Myrheim, Il Nuovo Cimento, **37**, 1 (1977)
- [26] V.A. Fock, Z. Physik **61**, 126 (1930)
- [27] J.C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951)
- [28] F. Bloch, Z. Physik **52**, 555 (1928)
- [29] J. Frenkel, J. Phys. Rev. **37**, 17 (1931)
- [30] G. Wannier, Phys. Rev. **52**, 191 (1937)
- [31] F. Bassani, G.P. Parravicini, Electronic States and Optical Transitions in Solids, Editado por R.A. Ballinger, Pergamon Press (1975)
- [32] J.S. Blakemore, Semiconductor Statistics, p.95, Dover Publications, N.Y. (1987)
- [33] P. Vogl, H.P. Hjalmarson, J.D. Dow, J. Phys. Chem. Solids **44**, 365 (1983)

- [34] E.O. Kane, Semicond. and Semimetals Vol1, p. 75 ,editores Willandson e Beer, Academic Press (1966)
- [35] F. Seitz, Modern Theory of Solids, p. 352 McGraw-Hill, N.Y. (1940)
- [36] W. Shockley, Phys. Rev. **78**, 173 (1950)
- [37] G. Dresselhaus, Phys. Rev. **100**, 580 (1955)
- [38] L.I. Schiff, Quantum Mechanics, p. 481 McGraw-Hill, 3ª edição (1968)
- [39] J.M. Luttinger, W. Kohn, Phys. Rev. **97**, 869 (1955)
- [40] E.O. Kane, J. Phys. Chem. Solids, Vol1, p.249 (1957)
- [41] P. Löwdin, J. Chem. Phys. **19**, 1396 (1951)
- [42] G. Bastard, Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heteroestructures, Les éditions de Physique, Les Ulis-Paris (1988)
- [43] J.N. Schulman, T.C. McGill, Synthetic Modulated Structure Materials, editado por L.L. Chang e B.C. Giessen, Academic Press N.Y. (1984)
- [44] M.H. Herman, D. Bimberg, J. Christen, J. Appl. Phys. **70**, R1 (1991)
- [45] J.N. Schulman, T.C. McGill, Phys. Rev. B **19**, 6341 (1979)
- [46] J.N. Schulman, Yia-Chung Chang, Phys. Rev. B **24**, 4445 (1981); Phys. Rev. B **31**, 2056 (1985)
- [47] Yia-Chung Chang, J.N. Schulman, J. Vac. Sci. Technol. **21**, 540 (1982)
- [48] M. Jaros, K.B. Wong, J. Phys. C **17**, L765 (1984)
- [49] M. Jaros, K.B. Wong, M.A. Gell, Phys. Rev. B **31**, 1205 (1985)
- [50] D.L. Smith, C. Mailhot, Rev. Mod. Phys. **62**, 173 (1990)
- [51] A.T. Meney, B. Gorcel, Phys. Rev. B **50**, 10893 (1994)
- [52] D.L. Smith, C. Mailhot, Phys. Rev. B **33**, 8345 (1986); Phys. Rev. B **33**, 8360 (1986)

- [53] R. Courant, D. Hilbert, *Methods of Mathematical Physics*, Vol1 p. 397, John Wiley and Sons N.Y. (1989)
- [54] G.T. Einvoll, P.C. Hemmer, *J. Phys. C* **21**, L1193 (1988)
- [55] G.T. Einvoll, P.C. Hemmer, J. Thomsen, *Phys. Rev. B* **42**, 3485 (1990)
- [56] G.T. Einvoll, *Phys. Rev. B* **42**, 3497 (1990)
- [57] J.M. Luttinger, *Phys. Rev.* **102**, 1030 (1956)
- [58] G.L. Bir, G.E. Pikus, *Symmetry and Strain-induced Effects in Semiconductors*, Wiley N.Y. (1974)
- [59] G. Dresselhaus, A.F. Kip, C. Kittel, *Phys. Rev.* **93**, 368 (1955)
- [60] G. Bastard, *Phys. Rev. B* **24**, 5683 (1981)
- [61] D.J. BenDaniel, C.B. Duke, *Phys. Rev.* **152**, 683 (1966)
- [62] J-Y. Marzin, *These de Doctorat D'etat es Science Physiques, Universite de Paris VII, cap. II* (1987)
- [63] Y. Fu, M. Willander, E.L. Ivchenko, A.A. kiselev, *Phys. Rev. B* **47**, 13498 (1993)
- [64] R. Dingle, *Festkörperprobleme XV (Adv. in Solid State Phys.)*, editado por H.J. Queisser, Vieweg, Braunschweig (1975)
- [65] R.C. Miller, D.A.Kleinmann, W.T.Tsang, A.C. Gossard, *Phys. Rev. B* **24**, 1134 (1981)
- [66] G. Bastard, E.E. Mendez, L.L. Chang, L. Esaki, *Phys. Rev. B* **26**, 1974 (1982)
- [67] R.L. Greene, K.K. Bajaj, *Solid State Commun.* **45**, 831 (1983)
- [68] D.B. Tran Thoi, R. Zimmermann, M. Grundmann, D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **42**, 5906 (1990)
- [69] G.D. Sanders, Y.C. Chang, *Phys. Rev. B* **35**, 1300 (1987)

- [70] G. Bauer, T. Ando, Phys. Rev. B **38**, 6015 (1988)
- [71] U. Ekenberg, M. Altarelli, Phys. Rev. B **35**, 7585 (1987)
- [72] R. Zimmermann, D. Bimberg, Phys. Rev. B **47**, 15789 (1993)
- [73] A. Zrenner, P. Leeb, J. Schöfer, G. Böhm, G. Weimann, J.M. Worlock, L.T. Florez, J.P. Harbison, Surface Science **263**, 496 (1992)
- [74] A. Zrenner, Adv. Solid State Phys. **32**, 61 editado por U. Rössler (1992)
- [75] A. Zrenner, L.V. Butov, M. Hagn, G. Abstreiter, G. Böhm, G. Weimann, Phys. Rev. Lett. **72**, 3382 (1994)
- [76] L.V. Butov, A. Zrenner, G. Abstreiter, G. Böhm, G. Weimann, Phys. Rev. Lett. **73**, 304 (1994)
- [77] G. Bastard, E.E. Mendez, L.L. Chang, L. Esaki, Phys. Rev. B **28**, 3241 (1983)
- [78] J.A. Brum, G. Bastard, Phys. Rev. B **31**, 3893 (1985)
- [79] O. Madelung, Introduction to Solid State Theory, p. 127, Springer-Verlag (1981)
- [80] L. Pavesi, M. Guzzi, J. Appl. Phys. **75**, 4779 (1994)
- [81] N.O. Lipari, M. Altarelli, Solid State Commun. **33**, 47 (1980)
- [82] C. Neumann, A. Nöthe, N.O. Lipari, Phys. Rev. B **37**, 922 (1988)
- [83] Ji-Wei Wu, Phys. Rev. B **40**, 8490 (1989)
- [84] U. Fano, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961)
- [85] R.J. Elliot, Phys. Rev. **108**, 1384 (1957)