

Efeitos da desordem em sistemas de baixa dimensionalidade

Rafael Ramón Rey Gonzalez

Orientador: Prof. Dr. Peter A. B. Schulz

Este exemplar corresponde
à redação final da tese de
doutorado defendida pelo aluno
Rafael R. Rey Gonzalez e aprovada
pela comissão julgadora

Peter A.B.S. 18/02/98

Tese apresentada ao Instituto de Física
Gleb Wataghin da Universidade Estadual
de Campinas como parte dos requisitos para
obtenção do Título de Doutor em Física.

Campinas

Janeiro - 1998

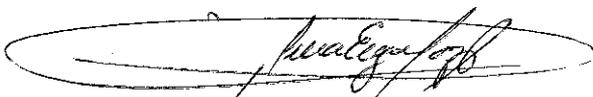
PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO
RAFAEL RAMÓN REY GONZALEZ

DATA : 10 / 02 / 98

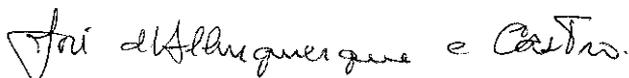
BANCA EXAMINADORA:



- Prof. Dr. Peter Alexander Bleinroth Schulz (Orientador do Candidato)



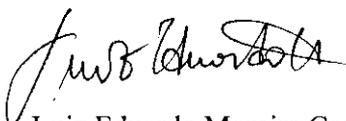
- Prof. Dr. Gilmar Eugênio Marques



- Prof. Dr. José D'Albuquerque e Castro



- Prof. Dr. Douglas Soares Galvão



- Prof. Dr. Luiz Eduardo Moreira Carvalho de Oliveira

A minha mãe Ana Francisca, a ela devo tudo.
A Camilo e Diana, meus filhos, e
a Luz Marina por confiar em mim.

Agradecimentos

Ao professor Doutor *Peter Alexander Bleinroth Schulz* pelo incentivo, apoio e dedicação na orientação deste trabalho e pela sua amizade.

Aos professores e amigos da Universidad de los Andes, e ao Professor Luiz Eduardo Oliveira que me incentivaram a continuar esta viagem sem volta. Aos professores Jose A. Brum, Fernando Iikawa e Maria Brasil pelo apoio e colaboração.

A meus colegas Mané, Rudson, Pablo e em geral a todos e cada um dos amigos que me apoiaram, e até dificultaram o desenvolvimento deste trabalho.

A cada um de meus irmãos e a meu pai pelo seu apoio. A minha assessora particular de Português: Diana, minha filha. Ao Camilo, meu filho, pela sua colaboração. Ele digitou a bibliografia.

A todo o pessoal administrativo da CPG, do Departamento de Estado Sólido e Ciências dos Materiais e da biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento - CNPq pelo apoio financeiro. Igualmente ao Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología Francisco José de Caldas - Colciencias (Colombia)

**Efeitos da desordem em sistemas de baixa
dimensionalidade**

Resumo

No presente trabalho são analisadas as propriedades eletrônicas de sistemas unidimensionais e bidimensionais desordenados. Essa desordem pode apresentar correlações. As correlações consideradas são proibições da ligação de certas espécies químicas entre si. A base do modelo em estudo é, assim, a chamada liga binária repulsiva. É analisada a probabilidade de transmissão de uma partícula através de cadeias unidimensionais, bem como o fenômeno de tunelamento ressonante através de uma estrutura de poço de dupla barreira. Também é discutida a validade das aproximações de campo médio na análise das regras de quantização pelo confinamento espacial de sistemas desordenados. A formação de minibandas em heteroestruturas de múltiplas camadas, apresentando desordem, também é estudado. A última parte do trabalho é dedicada à análise de sistemas bidimensionais, nos quais é discutida a existência de um comprimento de localização anisotrópico.

Abstract

In this work we analyse the electronic properties of unidimensional and bidimensional disordered systems. The disorder can be correlated. These correlations occur when certain bounds between atoms are not allowed. Therefore, the starting point of our model is the so called repulsive binary alloy. We study the transmission probability of a particle through unidimensional chains, and the resonant tunneling phenomenon through a double barrier quantum well structure. Further, we discuss the validity of mean field approximations to analyze the quantization rules of spacial confinement in disordered systems. The formation of minibands in multiple layers disordered heterostructures are also studied. In the last part of the work, we analyse disordered bidimensional systems. For these systems, we discuss the existence of an anisotropic localization length.

Conteúdo

Agradecimentos	v
Resumo	viii
Abstract	ix
Conteúdo	x
Introdução	1
1 Sistemas desordenados: Considerações gerais	4
1.1 Classificação dos sistemas desordenados	5
1.1.1 Desordem substitucional	6
1.1.2 Desordem estrutural e topológica	6
1.2 Propriedades do espectro eletrônico	7
1.3 Modelos	13
1.3.1 Modelo de Anderson	14
1.3.2 A Liga Binária	15
1.4 Métodos	15
2 Cadeias unidimensionais	19
2.1 A liga binária repulsiva	20
2.2 A ordem de curto alcance na delocalização de estados	22

2.2.1	Probabilidade de transmissão e o comprimento de localização	23
2.2.2	Densidade de estados dos sistemas desordenados	27
2.3	Memória da estrutura de bandas dos sistemas ordenados versus a delocalização de estados	29
2.3.1	Espectro de energias e a densidade de probabilidade	30
3	Efeitos quânticos espaciais versus localização pela desordem	37
3.1	Modelo proposto	39
3.2	A liga binária: um modelo para poços quânticos desordenados.	40
3.2.1	Caracterização dos estados nos poços desordenados	42
3.2.2	Resultados exatos versus VCA	47
3.3	Super-redes desordenadas	51
3.3.1	Breve revisão teórica	51
3.3.2	Repulsão dos níveis vs dispersão inhomogênea	54
3.3.3	Escadas de Wannier-Stark e o acoplamento de poços	57
4	Sistemas bidimensionais	63
4.1	Modelo proposto	64
4.2	Espectros de energia	66
4.3	Densidade de probabilidade e comprimento de localização anisotrópico	70
	Conclusões	75
	Bibliografia	77

Introdução

As propriedades eletrônicas de sistemas cristalinos são objeto de estudo desde os primórdios da mecânica quântica, gerando enormes progressos e constituindo-se num paradigma de aplicação da mecânica quântica. O desenvolvimento nas últimas duas décadas das possibilidades de realização de estruturas de baixa dimensionalidade com dimensões mesoscópicas, além de novas perspectivas tecnológicas, amplia ainda mais o paradigma original com a observação de efeitos novos e inesperados.

Por outro lado, os polímeros bem como os semicondutores amorfos são materiais de crescente interesse nos últimos anos e os quais levantam questões fundamentais como a existência da transição localização-delocalização dos estados eletrônicos, seja em uma ou duas dimensões. Anderson em 1958 [1] em um artigo seminal estabelece a não existência da transição isolante-metal em sistemas unidimensionais infinitos e desordenados, quando tratados na aproximação das ligações fortes. Mott [2] faz a hipótese de que todos os estados eletrônicos são localizados exponencialmente, em uma dimensão, qualquer que fosse a desordem, hipótese que foi considerada válida durante muito tempo. Porém, se pensarmos em cadeias finitas, apareceriam estados delocalizados, desde que o comprimento de localização seja maior que o comprimento da cadeia em questão.

Recentemente foram propostos modelos de desordem para cadeias unidimensionais que apresentam estados delocalizados. Soukolis e Economou [3] verificaram que sistemas unidimensionais com potenciais incomensuráveis apresentam limiares de

mobilidade. Dunlap *et al* [4] em um artigo pioneiro confirmaram a existência de estados estendidos em cadeias de dímeros dispostos aleatoriamente, mas preservando uma correlação entre eles, a saber: se a cadeia é composta de dois tipos de dímeros, A e B com uma dada concentração desse último, A pode ter A e B como primeiro vizinho, enquanto B só pode ter A como primeiro vizinho.

Por outro lado, as cadeias unidimensionais constituem um modelo para tratar alguns tipos de polímeros, (polianilinas) nos quais ainda o debate da transição de Anderson está em aberto. As observações experimentais são poucas e não se tem um modelo teórico totalmente aceito pela comunidade científica. Esse cenário coloca como um primeiro objetivo a investigação sistemática do comportamento da transição localização-delocalização dos estados eletrônicos em cadeias unidimensionais binárias em função da concentração de sítios tipo B , e da extensão da correlação até agora estudada na literatura. A questão crucial a ser discutida, no segundo capítulo, é: Qual o mecanismo físico que leva a formação de uma banda de estados delocalizados em sistemas unidimensionais desordenados?

O desenvolvimento tecnológico atingido sugere novas questões em relação aos efeitos no tunelamento dos elétrons através de estruturas de poços quânticos de dupla barreira pela presença da desordem estrutural ou composicional, inerente aos materiais usados na fabricação de heteroestructuras e nanoestructuras, assim como a existência dos efeitos de quantização pelo confinamento espacial de materiais amorfos ou de novos materiais baseados em polímeros, susceptíveis de serem desenvolvidos. Até agora existem poucas evidências experimentais desses efeitos [5, 6] e o tratamento é baseado no uso de modelos de massa efetiva [5]. Na análise teórica deste problema têm sido usados modelos de campo médio [7], simulações numéricas usando modelos microscópicos [8] e alguns modelos heurísticos simples simulando a desordem por meio do modelo de Anderson ou de modelos baseados na rede de Bethe [9]. Porém, os resultados não são conclusivos.

Cadeias unidimensionais nas quais a desordem é correlacionada apresentam uma característica importante dos semicondutores amorfos: a existência de regiões de

energia apresentando estados localizados ou estados estendidos, onde é possível monitorar a quantização espacial como uma função da localização dos estados no volume do material que forma o poço quântico. A primeira questão a responder no capítulo três do presente trabalho é se os efeitos de quantização pelo confinamento espacial ocorrem em poços quânticos desordenados em forma similar a seu análogo cristalino. Como uma sequência natural, são estudados os efeitos da formação de heteroestruturas de múltiplas camadas, tipo poço e tipo barreira, nos estados efetivamente delocalizados e nos localizados. É possível ter acoplamento de poços quânticos desordenados? Existe a formação de mini-bandas nessas superredes? Estas questões constituem o fio condutor da segunda parte do trabalho desenvolvido no capítulo três.

Os sistemas bidimensionais desordenados tem-se caracterizado como os mais críticos, na análise do caráter dos estados, assim como fonte dos debates maiores sobre a existência da Transição de Anderson. Embora o estudo destes sistemas constituiria o corpo de uma tese em si, estendemos o modelo proposto para sistemas unidimensionais na análise destes sistemas, capítulo 4, com o intuito de vislumbrar o papel das correlações e da isotropia dos sistemas na questão da delocalização dos estados.

Capítulo 1

Sistemas desordenados:

Considerações gerais

A análise das propriedades dos sistemas ordenados ideais é relativamente simples. Um cristal perfeito, o qual geralmente é constituído de átomos de vários tipos, é caracterizado pela regularidade espacial de todos os pontos da rede (ordem translacional) e pela regularidade na distribuição dos tipos de átomos (ordem composicional), originando uma invariância translacional. A descrição de objetos quânticos, tais como elétrons, fónons, polarons, etc., é portanto baseada na Teoria de Bloch. Uma consequência implícita é a delocalização de tais objetos, isto é, eles são livres para se movimentar dentro do material. Porém, os materiais reais não são ideais, apresentando distorções da ordem, contendo impurezas, dislocações, vacâncias e outros defeitos. A teoria das perturbações pode ser usada no cálculo das propriedades destes materiais, quando as distorções da ordem são fracas. Materiais como os semicondutores amorfos, vidros, ligas intermetálicas, metais líquidos, e as novas estruturas baseadas em polímeros, entre outros, os quais tem um grau forte de distorções e a invariância

translacional não existe, justificam o desenvolvimento de novos modelos e métodos para a análise das propriedades destes sistemas: chamados de sistemas desordenados.

O Hamiltoniano que descreve qualquer tipo de material pode ser escrito como:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \sum_{jj'}' \frac{e^2 Z_j Z_{j'}}{2|\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|} + \sum_{ii'}' \frac{e^2}{2|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} - \sum_{ji} \frac{e^2 Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (1.1)$$

em unidades cgs. As letras minúsculas referem-se à posição \vec{r} , à massa m , e ao momento p dos elétrons e as maiúsculas aos núcleos de igual forma, e é a carga de um elétron, e eZ_j a carga do núcleo j . \sum' significa que a soma é para pares de índices não idênticos. O Hamiltoniano em questão não possui solução exata, sendo necessárias várias simplificações. Levando-se em conta a Aproximação Adiabática, excluindo a interação elétron-fóton, e na aproximação do elétron independente esse Hamiltoniano se reduz a:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \mathcal{U}(\vec{r}) \quad (1.2)$$

Para o presente interesse o potencial $\mathcal{U}(\vec{r})$ descreve as características próprias dos sistemas desordenados, isto é, $\mathcal{U}(\vec{r})$ é uma função aleatória.

1.1 Classificação dos sistemas desordenados

Pelas características qualitativas do potencial $\mathcal{U}(\vec{r})$, o qual levaria em conta todas as propriedades de simetria do sistema, pode-se definir várias classes de sistemas desordenados, a saber:

- i) desordem substitucional
- ii) desordem estrutural etopológica

descritas a seguir:

1.1.1 Desordem substitucional

Refere-se a materiais, onde não se tem mais uma regularidade na distribuição dos vários tipos de átomos que conformam o sistema, porém a regularidade espacial da rede é preservada. O exemplo mais simples é uma liga binária. Em geral esta é a desordem apresentada pelas ligas intermetálicas. Para construir um modelo teórico, é possível assumir a existência de uma rede de Bravais perfeita e a desordem é causada pelo fato que os sítios desta rede são ocupados por objetos diferentes com probabilidade P_i . Para uma liga binária as probabilidades são P e $(1 - P)$. Temos assim a desordem substitucional ou composicional, Fig. 1.1(b). O potencial pode-se escrever como:

$$\mathcal{U}(\vec{r}) = \sum_j U_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (1.3)$$

onde os pontos \vec{r}_j formam uma rede regular, isto é,

$$\vec{r}_j = n * \vec{a}, \quad \text{com } n = (n_1, n_2, n_3) \quad (1.4)$$

\vec{a} são os vetores da base, então

$$\mathcal{U}(\vec{r}) = \sum_j P_n U_{n_j}(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (1.5)$$

onde P_n é a probabilidade do potencial j ficar no sítio n .

1.1.2 Desordem estrutural e topológica

Quando um material não possui mais uma regularidade geométrica na distribuição das posições atômicas, porém todos os átomos tem o mesmo número de coordenação, e só existe uma classe de átomos, diz-se que o sistema é desordenado estruturalmente. Se o número de coordenação dos átomos é variável, ainda que só exista uma espécie

atômica, o material é desordenado topologicamente. Os materiais amorfos, vidros e metais líquidos são exemplos destas classes de desordem, Fig. 1.1(c). Para estas situações temos:

$$U(\vec{r}) = \sum_j U(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (1.6)$$

onde \vec{r}_j é aleatório.

Os materiais reais apresentam uma mistura das tres classes de desordem, vide Fig 1.1(d). Ainda se faz necessário evidenciar que sistemas unidimensionais podem apresentar só desordem substitucional e/ou estrutural.

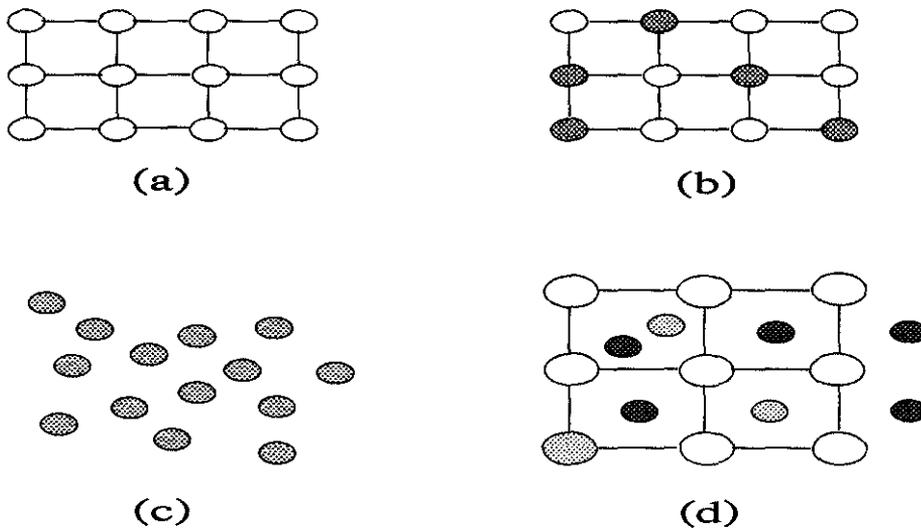


Figura 1.1: Tipos da desordem: (a) estrutura cristalina geral, (b) desordem substitucional, (c) desordem estrutural e (d) sistema real.

1.2 Propriedades do espectro eletrônico

O estudo do espectro eletrônico, das propriedades de transporte e óticas em sistemas desordenados fundamenta-se na análise da densidade de estados (D.O.S.),

da probabilidade de transmissão $\mathcal{T}(E)$ de um elétron através do sistema na presença de contatos ou ainda do espectro de autoenergias de sistemas finitos.

Os sistemas desordenados, não obstante, apresentam propriedades comuns. A principal delas é a homogeneidade espacial média e a não correlação dos parâmetros aleatórios, por exemplo: o potencial $\mathcal{U}(\vec{r})$ na equação de onda, que caracteriza a desordem em pontos distantes um do outro. Uma consequência muito importante disto é que as quantidades extensivas, ao fazer a média e dividir pelo volume do sistema, aproximam-se a limites macroscópicos não aleatórios. Isso sustenta a análise em termos da aproximação do elétron independente e de conceitos relacionados com ela, como a existência de bordas no espectro de energia, a densidade de estados, ainda que discreta, e, portanto, a existência de estados localizados [10].

Por outro lado, a idéia que os níveis de energia dependem, em primeira aproximação, da distribuição espacial (estrutural e composicional) dos átomos é familiar aos físicos e químicos. A teoria química determina a energia dos elétrons nos orbitais moleculares em função da distância entre átomos e do ângulo de acoplamento. Uma interpretação da formação da estrutura de bandas nos sistemas cristalinos, tem como fundamento a interferência quântica dos orbitais atômicos, os quais são localizados, originando estados estendidos que formam as bandas e os *gaps* de energia. Uma análise semi-clássica, com o anterior ponto de vista, induz a idéia que sistemas desordenados podem apresentar estados localizados e estendidos. Porém, tais estados não podem existir nas mesmas regiões de energia, vejamos: suponha que exista um estado localizado numa região de energia com estados estendidos para o mesmo sistema. Logo, alterando infinitesimalmente o potencial, o qual é aleatório e não apresentará mudanças significativas, se originará o acoplamento do estado localizado com um estado estendido, hibridizando-os e criando um novo estado estendido. Desta maneira, estados localizados e estendidos existiram em regiões de energia diferentes, aparecendo certas energias E_c e $E_{c'}$, Fig. 1.3, as quais separam os estados localizados dos estendidos. As energias E_c e $E_{c'}$ são chamadas de limiares de mobilidade. Em geral a existência dos

limiares de mobilidade depende do grau da desordem. Se a desordem é forte, no modelo de Anderson $W/V > 1$ como veremos, os limiares aproximam-se do centro da banda, desaparecendo os estados estendidos, o sistema torna-se um isolante. Numa dimensão, com desordem não correlacionada, todos os estados são localizados para os sistemas infinitos.

Classicamente é fácil diferenciar entre estados localizados e estados estendidos. Suponha uma partícula movendo-se numa dimensão só e o potencial ao qual ela está sujeita seja aleatório e menor que certo valor E_0 , Fig. 1.2. Considerações energéticas permitem facilmente decidir onde a partícula será localizada ou não. Se a energia dela (E) é menor que E_0 (E_1) ficará confinada em intervalos finitos dentro de poços de potencial (X_1, X_2), (X_3, X_4): temos, portanto, estados localizados. Se por outro lado a partícula tiver energia maior que E_0 (E_2) ela poderá mover-se em todo o espaço, o estado é estendido.

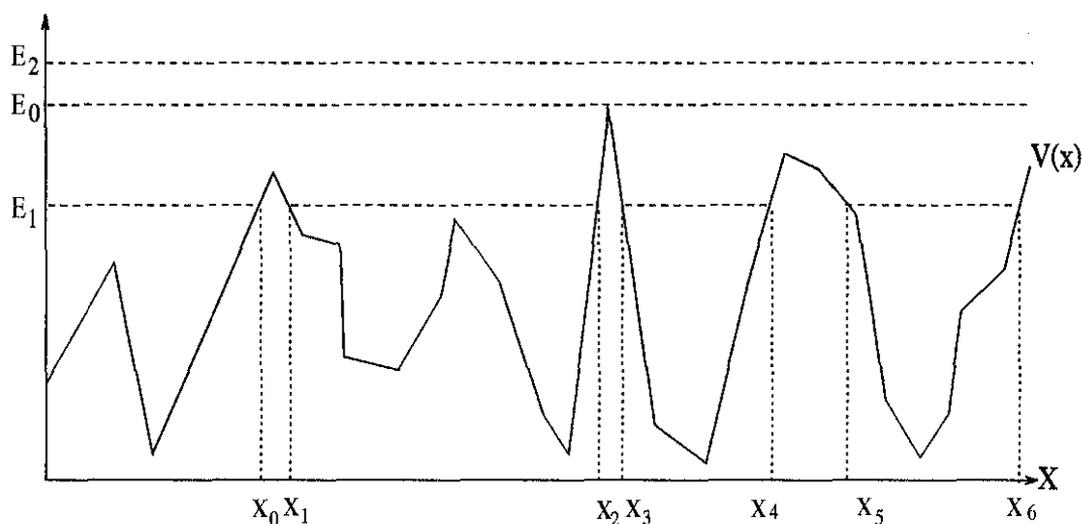


Figura 1.2: Visão clássica dos estados localizados e estendidos. Um elétron com energia E_1 é localizado nos poços (X_1, X_2) e (X_3, X_4). Se tiver a energia E_2 será delocalizado.

Do ponto de vista quântico é muito mais complicado distinguir o caráter de um estado. Quanticamente as barreiras de potencial finitas (X_2, X_3) não podem

confinar absolutamente os elétrons. O efeito de tunelamento pode originar um estado delocalizado. Os estados de Bloch, em especial para os elétrons de caroço, em sistemas cristalinos, são um bom exemplo de delocalização pelos efeitos do tunelamento. Por outro lado, para energias $E > E_0$ é possível obter por interferência quântica a localização de um estado classicamente estendido. Além do potencial de localização, existe uma competição entre os efeitos de tunelamento e de interferência quântica, a qual determina o caráter de um certo estado.

No sistema cristalino ideal os estados são ondas de Bloch com o número de onda bem definido: introduzindo-se uma pequena quantidade de desordem no sistema, a situação se modificará qualitativamente. Pela desordem podem ocorrer transições entre estados da mesma energia, os estados serão uma superposição dos estados de Bloch. Os estados estendidos são formados pelas múltiplas reflexões das ondas planas com as impurezas. A degenerescência será quebrada pela desordem e os autoestados serão funções reais e não as ondas complexas do sistema ideal. A amplitude poderá variar ao longo do sistema, sua fase mudará sob uma distância da ordem do comprimento de onda da onda de Bloch e perderá sua coerência de fase na distância conhecida como o livre caminho médio.

Espera-se que os estados localizados tenham um comportamento assintótico, com o valor máximo em algum ponto r_i do sistema, no sítio i se a base é discreta, e um decaimento exponencial, de acordo com a equação:

$$\Psi(\vec{r}) = e^{-\frac{|\vec{r}-\vec{r}_i|}{\lambda}} f(\vec{r}), \quad (1.7)$$

onde λ é o comprimento de localização. Porém, os estados localizados devem ser ortogonais entre si, portanto a função de onda $\Psi(\vec{r})$ deverá conter um fator senoidal. O limite $\lambda \rightarrow \infty$ corresponderá aos estados estendidos.

A principal ferramenta desenvolvida, até hoje, para diferenciar os estados estendidos dos localizados é a teoria de transporte. Para estados localizados exponencialmente não

existe condutividade d.c., a $T=0$ K, pelo fato que só podem ocorrer transições entre sítios vizinhos espacialmente e os quais não necessariamente são próximos em energia. Uma quantidade de energia deve ser fornecida ao sistema para a transição acontecer. Nos campos elétricos alternados (a.c.) a energia dos fótons ($\hbar\omega$) fica disponível para tornar possível a transição. Nos cristais reais, para temperaturas diferentes de zero, os fónons são fonte da energia necessária; porém no limite de temperatura zero e condutividade d.c., para nosso modelo de uma rede estática, não existem fontes de energia e a condutividade será zero se a energia de Fermi estiver numa região de estados localizados, e diferente de zero se estiver numa região de estados estendidos.

A transição metal-isolante pelo efeito da desordem é chamada de *Transição de Anderson* [1]. É necessário distingui-la da Transição de Mott [2], a qual é também uma transição metal-isolante, porém devido aos efeitos de correlação pela interação Coulombiana.

Outra forma de conhecer o caráter de um estado é a análise da sensibilidade dele às condições de contorno [11]. Os estados estendidos são fortemente influenciados pelas condições de contorno. O efeito de quantização pelo confinamento espacial é o melhor exemplo deste fato. Para os estados exponencialmente localizados espera-se pouca influência das condições de contorno. Por ter uma função de onda assintoticamente decaindo, esta terá um valor pequeno ao atingir as fronteiras do sistema e a perturbação desta será desprezível.

A análise da D.O.S é uma outra ferramenta útil na diferenciação do caráter dos estados. De forma geral a curva da D.O.S para os estados estendidos é uma curva suave, já os estados localizados terão uma curva com fortes flutuações da mesma. Por outro lado, nos materiais cristalinos a D.O.S. exhibe as singularidades de van Hove, como consequência da ordem de longo alcance, ou seja, existem bordas bem definidas para as bandas de energia permitidas. As singularidades não estão presentes na D.O.S. dos materiais desordenados, os *gaps* são preenchidos pelas caudas da D.O.S. Fig 1.3.

Além disso, existe outra quantidade que permite distinguir os estados localizados e

estendidos. O estudo do segundo momento da densidade de probabilidade: a razão de participação \mathcal{P} , definida como [12]:

$$\mathcal{P}^{-1} = \sum_{\vec{r}} |\Psi(\vec{r})|^4, \quad \|\Psi\| = 1 \quad (1.8)$$

No modelo das ligações fortes com N sítios, temos:

$$\mathcal{P}^{-1} = \sum_{i=1}^N |a_i^\alpha|^4 = \mathcal{A}_\alpha \quad (1.9)$$

onde a_i^α é amplitude do autoestado α no sítio i .

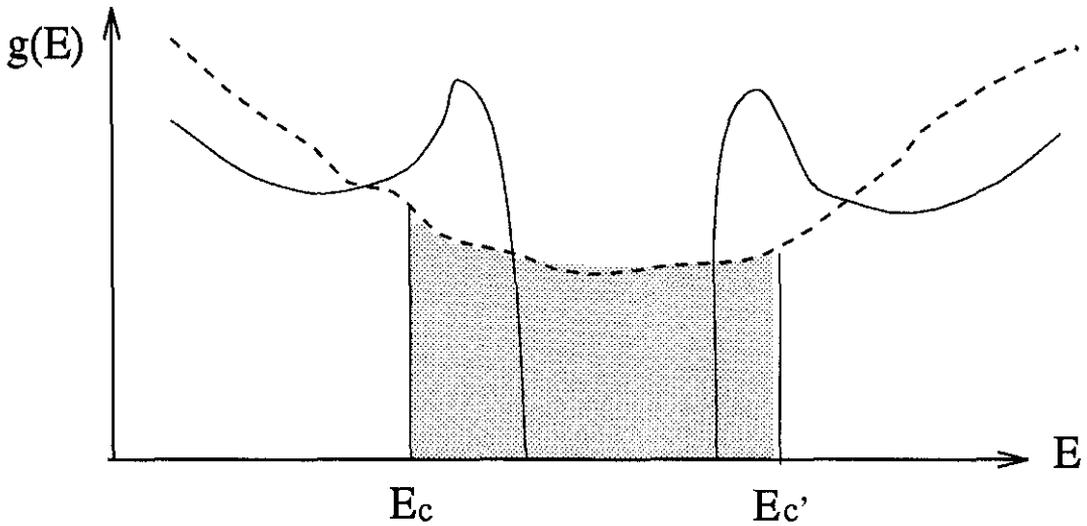


Figura 1.3: Densidade de estados esquematizada. Linha cheia sistema ordenado. Linha tracejada sistema desordenado. E_c e $E_{c'}$ são os limiares de mobilidade. A região acinzentada representa os estados localizados.

A razão de participação é uma medida da porção do espaço onde a amplitude da função de onda é marcadamente diferente de zero. Para um cristal ideal, com ondas não-estacionárias, \mathcal{A}_α é $1/N$. Para ondas estacionárias o valor aumenta e seu valor preciso depende da base que representa o sistema e os graus de liberdade do mesmo.

Para uma cadeia finita monoatômica com uma só classe de orbital por sítio temos $\mathcal{A}_\alpha = 3/2N$. Para uma caixa quântica, com as mesmas condições, temos $\mathcal{A}_\alpha = 9/4N$. Na presença da desordem estes valores aumentam.

A equação 1.7 na prática não é útil, seu uso implica o cálculo dos autoestados um por um, tarefa não simples em muitos casos. Em geral, o comprimento de localização se define em relação com as propriedades de transporte. Porém, não existe uma definição unânime na literatura científica [13]. Nós usamos a definição [12, 14]:

$$\lambda(E) = -\frac{2L}{\ln[\mathcal{T}(E)]}, \quad (1.10)$$

onde L é o comprimento do sistema e $\mathcal{T}(E)$ a probabilidade de transmissão. Os estados estendidos apresentam um valor de $\mathcal{T}(E) = 1$, portanto $\lambda \rightarrow \infty$. Os sistemas reais são de fato finitos, logo estados com um comprimento de localização da ordem ou maior que o comprimento do sistema se comportaram como delocalizados, atingindo valores de $\mathcal{T}(E) \approx 1$. Para esta situação espera-se intervalos de energia com estados delocalizados efetivamente.

1.3 Modelos

Para o estudo das principais características qualitativas de um certo sistema é importante escolher um modelo o mais simples possível, livre dos detalhes não importantes e que possua as propriedades gerais associadas ao sistema em análise. De acordo com o objetivo do presente trabalho, o estudo dos efeitos da desordem em sistemas de baixa dimensionalidade, o modelo mais simples refere-se a elétrons sem spin, não interagentes, numa rede estática, onde a interação elétron-fônon não é considerada. Nesse limite, o Hamiltoniano pode ser escrito na aproximação das ligações fortes, em termos de uma representação discreta ou de sítios:

$$H = \sum_{jv} \varepsilon_{jv} |jv\rangle \langle jv| + \sum_{jv,ku} V_{jv,ku} |jv\rangle \langle ku| \quad (1.11)$$

Aqui ε_{jv} é a energia do nível v do átomo no sítio j e os elementos não-diagonais $V_{jv,ku}$ representam a interação entre os níveis v e u dos sítios j e k . Na descrição contínua (com base na função de onda) a parte diagonal ε_{jv} corresponde à energia potencial enquanto a parte não-diagonal à energia cinética.

A desordem é introduzida quando as autoenergias dos sítios ε_{jv} e/ou os parâmetros de acoplamento entre sítios $V_{jv,ku}$ são aleatórios, tendo alguma função de distribuição para eles. A primeira opção chama-se de desordem diagonal e a segunda de desordem não-diagonal. Porém o Hamiltoniano 1.11 pode ser mais simples, quando a interação entre sítios é considerada só a primeiros vizinhos e consideramos um só orbital por sítio, tipo s . O Hamiltoniano reduz-se a:

$$H = \sum_j \varepsilon_j |j\rangle \langle j| + V_{j,j+1} |j\rangle \langle j+1| + hc, \quad (1.12)$$

e ainda é bastante geral, podendo representar diversos tipos de desordem. A equação 1.12 é freqüentemente associada à análise de sistemas desordenados composicionalmente. Contudo, para sistemas bidimensionais é possível modelar com um Hamiltoniano deste tipo sistemas desordenados topologicamente que apresentem os chamados *dangling bonds*.

1.3.1 Modelo de Anderson

A desordem é de tipo diagonal, e pode ser considerado como uma liga de infinitas classes de átomos e para os quais suas autoenergias cumprem a regra da distribuição [1]:

$$P(\varepsilon_j) = \frac{1}{W} * \Theta\left(\frac{1}{2}W - |\varepsilon_j|\right) \quad (1.13)$$

isto é, as energias ε_j estão distribuídas aleatoriamente, sem correlação ou vínculo entre elas, numa banda de largura W . Para este modelo, o parâmetro de acoplamento entre primeiros vizinhos V é constante. A intensidade da desordem mede-se com o parâmetro $\frac{W}{V}$. Se $\frac{W}{V} \ll 1$, temos desordem fraca.

1.3.2 A Liga Binária

O Hamiltoniano 1.12 pode representar uma liga binária, quando as autoenergias ε_j assumem um de dois possíveis valores ε_A ou ε_B , sinalizando que o sítio j está ocupado por um átomo da espécie A ou B , respetivamente. A probabilidade de um átomo tipo A ou B ficar no sítio j depende das concentrações dos mesmos. Para distribuições independentes, sem correlação, a probabilidade de ocorrer uma ligação $A - B$ é $C_A C_B$, se C_i é a concentração da espécie i . Além disso, os modelos de liga binária podem apresentar desordem fora da diagonal, porém os mais estudados referem-se a modelos como o *random dimer*, quando uma das espécies A ou B sempre aparece em pares, os dímeros [15, 16]. Uma revisão desse modelo encontra-se no artigo de Phillips and Wu [17].

Além dos modelos anteriormente expostos existem outros como os modelos no espaço real [18] ou modelos onde a desordem é tratada como potenciais tipo delta distribuídos aleatoriamente [19].

1.4 Métodos

Os sistemas desordenados não tem uma teoria quantitativa comparável em eficácia e precisão com as teorias para sólidos cristalinos. Pela desordem, a solução exata do problema envolve a diagonalização de matrizes $N \times N$ para cada configuração possível, e o custo computacional limita o tamanho dos sistemas a serem estudados. De outro

lado, soluções analíticas, em geral em 1 dimensão, baseiam-se fundamentalmente na análise de uma única impureza dentro de uma rede hospedeira [20], ou para desordem fraca com soluções perturbativas [21].

Outra classe de análise é baseada em métodos de campo médio, como a Aproximação do Cristal Virtual (VCA) ou a Aproximação de Potencial Coerente (CPA) [22], porém seus resultados são limitados, não sendo possível obter conclusões sobre o caráter dos estados nem da estrutura eletrônica dos sistemas em estudo. Em 1979 Abrahams *et al* [23] formularam o método de Scaling para sistemas finitos o qual é outra ferramenta para tratar sistemas desordenados fracamente.

No contexto do modelo das ligações fortes os métodos de matriz transferência, de recursão ou iteração [24, 25] são amplamente usados no cálculo do coeficiente de transmissão [26] ou da função de Green. No primeiro caso, supomos o nosso sistema desordenado unidimensional finito entre dois contatos metálicos semi-infinitos. A função total de onda é dada por:

$$|\Psi\rangle = \sum_{i=1}^N a_i |\phi_i\rangle \quad (1.14)$$

com

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle &= 1 \\ \langle \phi_j | \phi_i \rangle &= \delta_{ij} \end{aligned} \quad (1.15)$$

onde a_i é coeficiente no sítio i e $|\phi_i\rangle$ o orbital no mesmo sítio. A aplicação do Hamiltoniano 1.12 à função de onda gera em princípio um conjunto infinito de equações relacionando as projeções da função de onda no sítio j com seus primeiros vizinhos. Sendo $1, 2, \dots, N$ os sítios de nosso sistema, obtemos:

$$(\varepsilon_i - E)a_i = V_{i,i+1}a_{i+1} + V_{i-1,i}a_{i-1}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1.16)$$

Usando o método de recursão é possível obter equações ligando as projeções dos sítios 0 e $N + 1$, nos contatos:

$$\begin{aligned} a_0 &= A_1 a_{N+1} + A_2 a_{N+2} \\ a_{N+1} &= B_1 a_0 + B_2 a_{-1} \end{aligned} \quad (1.17)$$

Escrevendo as amplitudes nos sítios $N + 1$ e 0 como [15, 27]:

$$\begin{aligned} a_{N+1} &= \tau e^{ik(N+1)} \\ a_0 &= 1 + \rho \end{aligned} \quad (1.18)$$

onde τ e ρ são as amplitudes transmitida e refletida respectivamente, e k é o vetor de onda. Nesse caso 1 é a amplitude da onda incidente e obtemos que:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{1 + \rho}{(A_1 + A_2 T)} \\ \rho &= \frac{(A_1 + A_2 T)(B_1 + B_2 T^*) - 1}{1 - (A_1 + A_2 T)(B_1 + B_2 T)} \end{aligned} \quad (1.19)$$

onde T e T^* são obtidos com o *ansatz* do método de matriz transferência nos contatos [26]:

$$\begin{aligned} |j - 1 \rangle &= T^* |j \rangle \\ |r + 1 \rangle &= T |r \rangle \\ T T^* &= 1 \end{aligned} \quad (1.20)$$

A densidade local ou integrada de estados $g_j(E)$, podem ser avaliadas no mesmo modelo, através do cálculo das funções de Green, $G_{jj}(E)$.

$$g_j(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Imag} G_{j,j}(E + iZ+) \quad (1.21)$$

onde Z é um parâmetro ajustável escolhido de modo a garantir a convergência da função de Green. Na prática as funções de Green podem ser obtidas mediante as relações de Dy *et al* [25]:

$$\begin{aligned} G_{j,j} &= \Delta_j^- + \Delta_j^- V_{j,j+1} G_{j+1,j+1} V_{j+1,j} \Delta_j^- \\ \Delta_j^- &= [G_0^{-1}(j) - V_{j,j-1} \Delta_{j-1,j-1}^- V_{j-1,j}]^{-1} \\ G_0(j) &= (E - \langle j|H|j \rangle)^{-1} \end{aligned} \quad (1.22)$$

onde as condições de contorno determinam o ponto de partida do cálculo de Δ na relação de recursão.

Finalmente é bom lembrar que ao trabalhar com sistemas desordenados é necessário fazer a média das quantidades calculadas sob um certo número de configurações. No presente trabalho uma média é feita para 100 ou 250 configurações, segundo o custo computacional envolvido.

Capítulo 2

Cadeias unidimensionais

Sistemas unidimensionais (1D) que apresentam estados estendidos não-triviais têm sido estudados nos últimos anos [4, 15, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35]. A existência de estados delocalizados é uma consequência de correlações de curto alcance. As correlações são geralmente vínculos nos sítios vizinhos nas ligas binárias, por exemplo. Esses novos resultados levantam uma interessante perspectiva pois a hipótese introduzida pelo modelo de Anderson [1] é ampliada. Um dos interesses nas novas idéias centra-se na possibilidade de entender algumas das propriedades de transporte em polímeros [26, 29, 36, 37, 38], assim como ter modelos unidimensionais que apresentem os limiares de mobilidade intrinsecamente. Por outro lado, os sistemas com desordem correlacionada estão relacionados fortemente com alguns sistemas aperiódicos e quase-periódicos que refletem resultados semelhantes de delocalização.

No presente capítulo desejamos analisar a estrutura eletrônica de cadeias finitas desordenadas descritas no modelo das ligações fortes, considerando só um orbital, tipo s , por sítio. O modelo da desordem será a liga binária repulsiva, descrita embaixo. O objetivo é relacionar o mecanismo de delocalização com a memória da estrutura das bandas de energia de ligas binárias ordenadas, que persiste nos sistemas desordenados,

independentemente da existência de correlações na desordem.

2.1 A liga binária repulsiva

O modelo protótipo em que a delocalização de estados em cadeias 1D tem lugar é o chamado modelo de dímeros aleatórios [15]. Este modelo caracteriza-se por ter duas espécies químicas dispostas aleatoriamente, mas uma das espécies sempre deve aparecer em dupla. Outro modelo usado para analisar as propriedades de transporte em polianilinas [26] é a liga binária repulsiva [20]. Considerando uma liga binária aleatória a ligação entre uma das espécies é proibida, introduz-se assim uma ordem de curto alcance, ou seja, numa cadeia de átomos tipo A e B , só as ligações entre primeiros vizinhos $A - A$ e $A - B$ são permitidas. Introduzir esta ordem de curto alcance origina a delocalização de estados na cadeia desordenada, sinalizando que o acoplamento entre átomos tipo A e B é diferente do acoplamento entre átomos A . Portanto, os sítios tipo B devem-se comportar como impurezas com estrutura interna numa cadeia tipo A para apresentar ressonâncias na probabilidade de transmissão.[22, Pag. 109]. Chamaremos de desordem não-correlacionada quando o vínculo na ligação dos átomos tipo B descrito anteriormente é relaxado, e desordem correlacionada quando ele é exigido.

No contexto do modelo das ligações fortes, vide equação 1.12, esta estrutura interna da liga binária repulsiva implica na introdução da desordem não-diagonal. No modelo desenvolvido por Dunlap, Wu and Phillips [15] o parâmetro de acoplamento entre as diferentes espécies químicas é o mesmo, não existe desordem fora da diagonal, mas a delocalização ainda pode acontecer.

As ferramentas usadas no estudo destes sistemas serão a análise da probabilidade de transmissão, $T(E)$; do comprimento de localização, $\lambda(E)$; e da densidade de estados em função da energia, $g(E)$; assim como a análise da densidade de probabilidade para diferentes valores da energia. A probabilidade de transmissão é entendida

como o quadrado do coeficiente de transmissão, (vide eq. 1.19), ao longo do sistema, enquanto para o comprimento de localização usaremos a definição da equação 1.7. Consideraremos um estado delocalizado quando $\lambda(E) \geq L$, sendo L o comprimento do sistema. A configuração usual no cálculo da probabilidade de transmissão é ligar um segmento finito do sistema desordenado com contatos metálicos semi-infinitos. As densidades de probabilidade podem-se obter seguindo a mesma metodologia, descrita no capítulo 1, para obter a probabilidade de transmissão.

Podem-se representar os contatos como átomos tipo C , porém é possível que sejam tipo A . Os resultados obtidos não dependem do tipo de contato sempre que apresentem uma banda de energias permitidas maior ou igual a das espécies que constituem o sistema desordenado. Os valores escolhidos para os parâmetros dos diferentes sistemas estudados, autoenergias e *hoppings*, são:

ε_A (eV)	ε_B (eV)	V_{AB} (eV)	V_{AA} (eV)	V_{BB} (eV)	ε_C (eV)	V_C (eV)
0.3	-0.3	-0.3	-0.8	-0.5	0.0	-2.0

Tabela 2.1: Valores das autoenergias e dos *hoppings* usados para os diferentes sistemas estudados

Estes valores foram usados num trabalho anterior no qual estuda-se certa classe de polímeros [26]. Contudo, as conclusões atingidas não dependem qualitativamente dos valores em si mesmos. Os parâmetros são descritos na Fig. 2.1, sendo a o parâmetro de rede da cadeia.

As cadeias, assim formadas serão caracterizadas pela desordem, correlacionada ou não correlacionada, e pela probabilidade P_B de um átomo tipo B ocupar o próximo sítio em uma configuração específica. A desordem é portanto introduzida como descrito no capítulo anterior, isto é, os sítios são fixados aleatoriamente de acordo com a concentração e o vínculo de correlação segundo o interesse, além de fazer a média das quantidades em estudo sobre 250 configurações. Cada uma das configurações é iniciada com um

átomo tipo A , o próximo sítio terá uma probabilidade P_B de ser da espécie B . Na desordem correlacionada, o seguinte sítio deverá conter um átomo tipo A se o B foi o fixado. O outro sítio terá novamente a probabilidade P_B de ser da espécie B e assim sucessivamente. Vide Fig. 2.1.

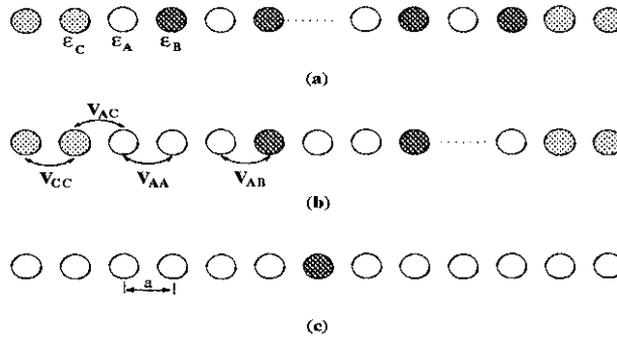


Figura 2.1: Representação dos sistemas lineares analisados: (a) ordenado, $P_B = 1.0$, liga binária conectada a contatos; (b) cadeia com desordem correlacionada e baixas concentrações de átomos tipo B ; (c) caso limite de uma só impureza B numa rede hospedeira tipo A .

Existe uma relação entre a probabilidade, P_B , e a concentração de átomos tipo B : N_B . Para a desordem não correlacionada à probabilidade $P_B = 1.0$ corresponderá a concentração $N_B = 1.0(100\%)$, mas para a desordem correlacionada temos que $N_B = 0.5$ para a mesma probabilidade. A probabilidades baixas, $P_B \ll 1$, recupera-se o limite $P_B \approx N_B$. Para valores de P_B intermediários a concentração N_B , na desordem correlacionada, será sempre menor: $N_B < P_B$. Nós compararemos sistemas desordenados com concentrações semelhantes de átomos tipo B .

2.2 A ordem de curto alcance na delocalização de estados

Nesta primeira parte analizaremos a probabilidade de transmissão, o comprimento de localização, e a densidade de estados em função da energia.

2.2.1 Probabilidade de transmissão e o comprimento de localização

O ponto de partida é considerar o limite da liga binária de $P_B = 1.0$, na desordem correlacionada, portanto $N_B = 0.5$. A figura 2.2(a) mostra a probabilidade de transmissão para dito sistema ordenado, com o comprimento L de 80 sítios atômicos. Claramente observa-se a formação das duas bandas sinalizando que o comprimento do sistema ainda que pequeno, já é o suficiente para evidenciar os efeitos do volume ou *bulk*.¹ Este limite é comparado com os resultados obtidos nos sistemas desordenados de mesmo comprimento e concentrações semelhantes de átomos B . Na Fig. 2.2(b) observamos o caso da desordem correlacionada para $P_B = 0.9$, ($N_B = 0.45$). A situação equivalente para a desordem não-correlacionada, vide Fig. 2.2(c), é para $P_B = 0.5$ obtendo concentrações dos sítios tipo B comparáveis. Na situação da desordem correlacionada uma banda de estados delocalizados pode ser observada para as energias nas quais a curva da probabilidade de transmissão é suave, atingindo seu máximo valor de $\mathcal{T}(E) \approx 1$ para $E = -0.39eV$. A supressão da segunda banda é evidente, ainda que ela seja bem definida. Este efeito da memória da cadeia ordenada é completamente eliminado no sistema com a desordem não-correlacionada.

Diminuindo a concentração dos átomos da espécie B no sistema com a desordem correlacionada, observamos que a posição da banda de energia contendo os estados delocalizados é independente da concentração, vide Figs. 2.3(a) e 2.3(c) nas quais $P_B = 0.5$ e $P_B = 0.2$ respectivamente. Esta é a evidência mais forte que a introdução da ordem de curto alcance é o mecanismo que leva à delocalização dos estados. Por outro lado, quando a diminuição da concentração dos sítios tipo B ocorre no sistema que não apresenta a correlação, suas propriedades de transmissão cada vez ficam mais parecidas

¹Em geral utilizaremos o termo *bulk* em conformidade com a literatura ao invés de “volume” exceto em situações que o último seja conveniente

com as da desordem correlacionada, como pode-se ver ao comparar as Figs. 2.3(a) e 2.3(c) com as Figs. 2.3(b) e 2.3(d) respectivamente. Este comportamento é esperado, pois ao diminuir P_B reduz-se a probabilidade das ligações $B - B$ no caso da desordem não-correlacionada. Para baixíssimas concentrações atingir-se-á o limite de uma só impureza tipo B numa rede hospedeira da espécie A para as duas classes da desordem. Contudo, é importante o fato que a delocalização de estados pode ocorrer em sistemas finitos com desordem não-correlacionada para valores relativamente grandes de P_B como pode-se observar na Fig. 2.3(d).

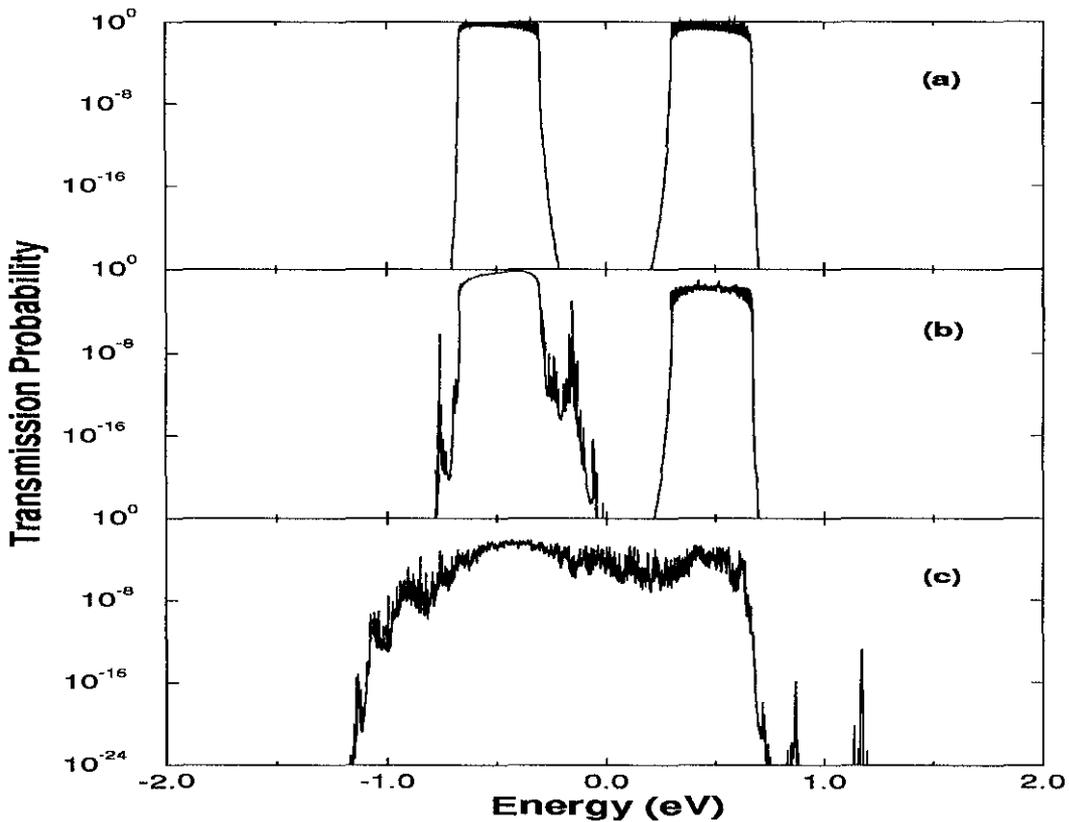


Figura 2.2: Probabilidade de transmissão em função da energia para cadeias finitas binárias: (a) Caso ordenado, $P_B = 1.0$; (b) Cadeia com desordem correlacionada para $P_B = 0.9$ e $N_B = 0.4649$; (c) Cadeia com desordem não correlacionada para $P_B = 0.5$ e $N_B = 0.48$.

O comprimento das cadeias usado foi de 80 sítios atômicos, mas cadeias até de 720 sítios foram analisadas apresentando os mesmos resultados. Portanto usamos as cadeias mais curtas para diminuir o custo computacional e eliminar ao máximo os erros

numéricos próprios da metodologia empregada.

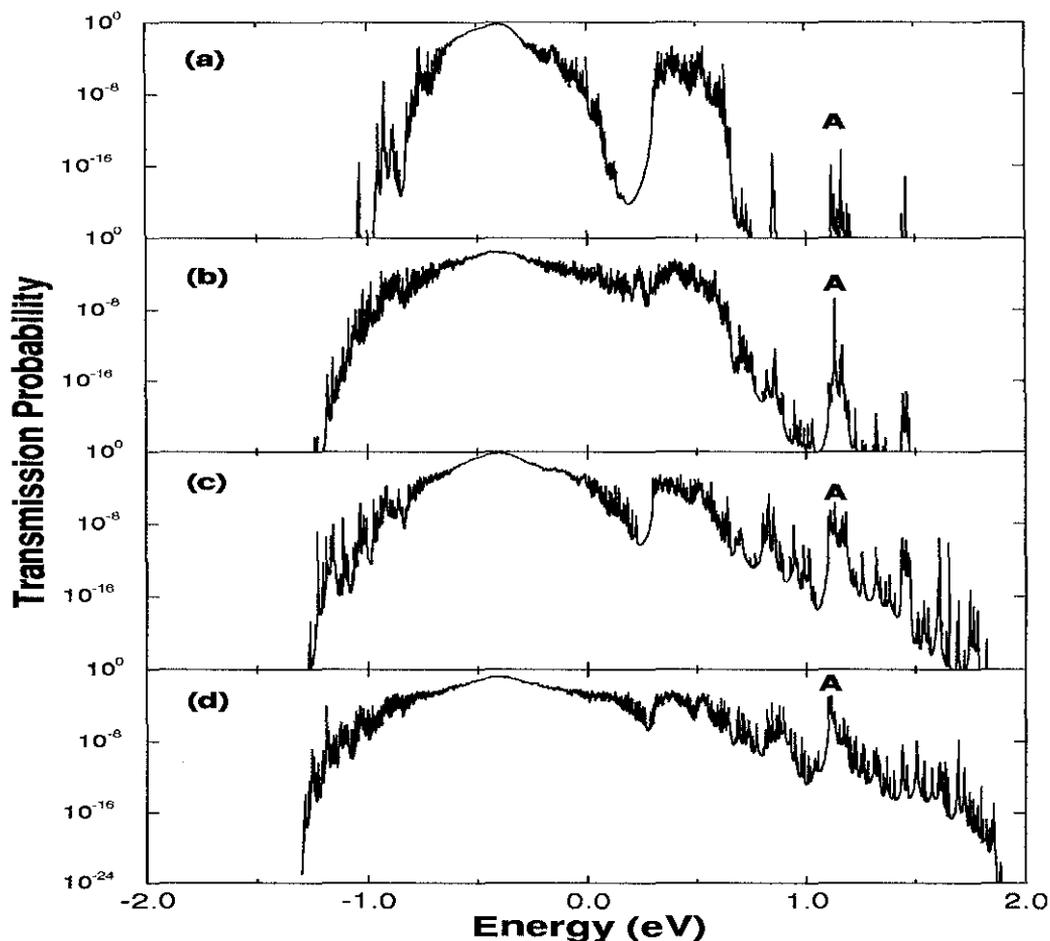


Figura 2.3: Probabilidade de transmissão em função da energia para diferentes cadeias: (a) e (c) Cadeias com desordem correlacionada: $P_B = 0.5$ ($N_B = 0.3254$) e $P_B = 0.25$ ($N_B = 0.1938$) respectivamente; (b) e (d) Cadeias com desordem não correlacionada para $P_B = 0.33$ ($N_B = 0.32$) e $P_B = 0.2$ ($N_B = 0.1908$). (Para o rótulo A vide o texto).

Outra forma de diferenciar o caráter dos estados eletrônicos dos sistemas em estudo é a análise do comprimento de localização em função da energia, Fig. 2.4. Nessa figura pode-se ver que a parte suave na curva da probabilidade de transmissão associada corresponde aos comprimentos de localização maiores que o comprimento do sistema, ($L = 80$ sítios atômicos), linhas grossas. A segunda estrutura claramente identificável aparece na banda de energias correspondente à segunda banda de energia da cadeia binária ordenada. As curvas leves são o comprimento de localização em função da

energia para os sistemas permitindo a ligação $B - B$.

A memória da estrutura eletrônica do sistema ordenado equivalente é claramente realçado ao introduzir a correlação. De outro lado, ao diminuir a concentração N_B a curva do caso com desordem não-correlacionada fica mais parecida com a curva da desordem correlacionada, para concentrações de átomos tipo B semelhante, como era de se esperar.

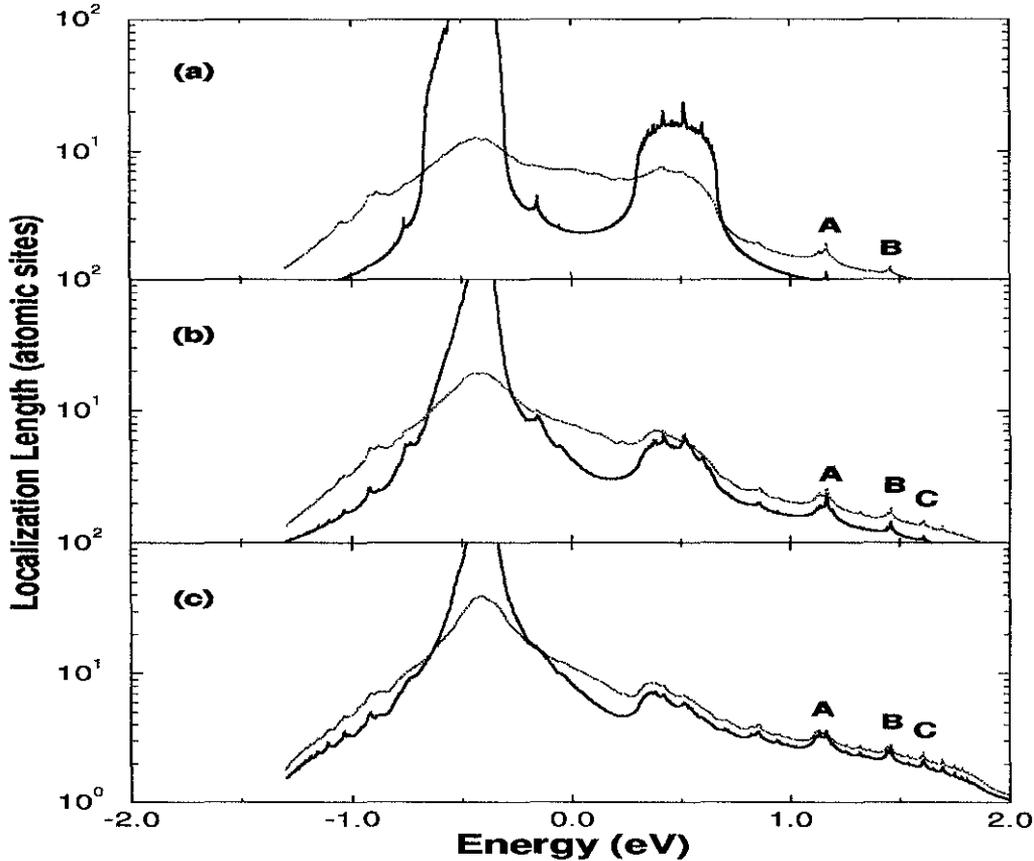


Figura 2.4: Comprimento de localização em função da energia para os casos mostrados nas Figs. 2 e 3: Em (a) a linha grossa (leve) corresponde às Figs. 2(b) e 2(c). Em (b) a linha grossa (leve) corresponde às Figs. 3(a) e 3(b); e em (c) a linha grossa (leve) corresponde às Figs. 3(c) e 3(d). (Os rótulos A, B e C são explicados no texto).

Novas características da estrutura eletrônica destes sistemas são observadas no comprimento de localização em função da energia, na variedade de picos menores aos dois lados da estrutura principal relacionada ao caso ordenado $P_B = 1.0$. Estas

estruturas sempre aparecem nos mesmos valores da energia independente da correlação imposta ou da concentração de átomos tipo B no sistema. No entanto, alguns destes picos são resolvidos na probabilidade de transmissão, outros ficam ocultos pelo ruído de fundo mesmo que se faça a média sobre um número grande de configurações. Pode-se mostrar por inspeção que estas estruturas no comprimento de localização estão associadas com as bandas de energia de sistemas ordenados com diferentes concentrações dos átomos tipo B , mantendo a restrição sobre a ligação $B - B$ nas configurações consideradas para estes sistemas ordenados.

2.2.2 Densidade de estados dos sistemas desordenados

As estruturas identificadas no comprimento de localização em função da energia apresentam assinaturas também na densidade de estados (D.O.S.). O cálculo da D.O.S inclui o parâmetro ajustável, Z , eq. 1.21: a parte imaginária da energia. Assim, os erros numéricos próprios deste tipo de cálculo são “ajustáveis”, isto faz que o custo computacional envolvido diminua, tornando possível o estudo de cadeias mais compridas, que por sua vez nos permitem testar os resultados já obtidos.

Na Fig. 2.5 mostramos a D.O.S para cadeias desordenadas com a mesma concentração de sítios tipo B da Fig. 2.3(a) e 2.3(b), respectivamente, porém para $L = 10000$ sítios atômicos. O valor de Z foi de $4meV$. Comparando estes resultados com as probabilidades de transmissão e comprimentos de localização associados, 2.3(a), 2.3(b), e 2.4(b), respectivamente, identifica-se mais facilmente as estruturas em questão.

Na Fig. 2.5(a), correspondente à desordem correlacionada, observam-se as duas bandas, memória do sistema binário ordenado, assim como as estruturas laterais a essas bandas. Não obstante, esperava-se que a região dos estados estendidos fosse uma curva suave [11]. Para o comprimento das cadeias escolhido, ainda que não existam flutuações fortes nessa região, ela ainda não pode ser considerada suave. Por outro lado,

os estados localizados relacionam-se facilmente com as fortes flutuações da D.O.S. Uma característica mais importante é a presença de *gaps* na D.O.S.. Especialmente o *gap* que separa as duas bandas no sistema ordenado, encontra-se perfeitamente definido, é suave e não apresenta flutuações.

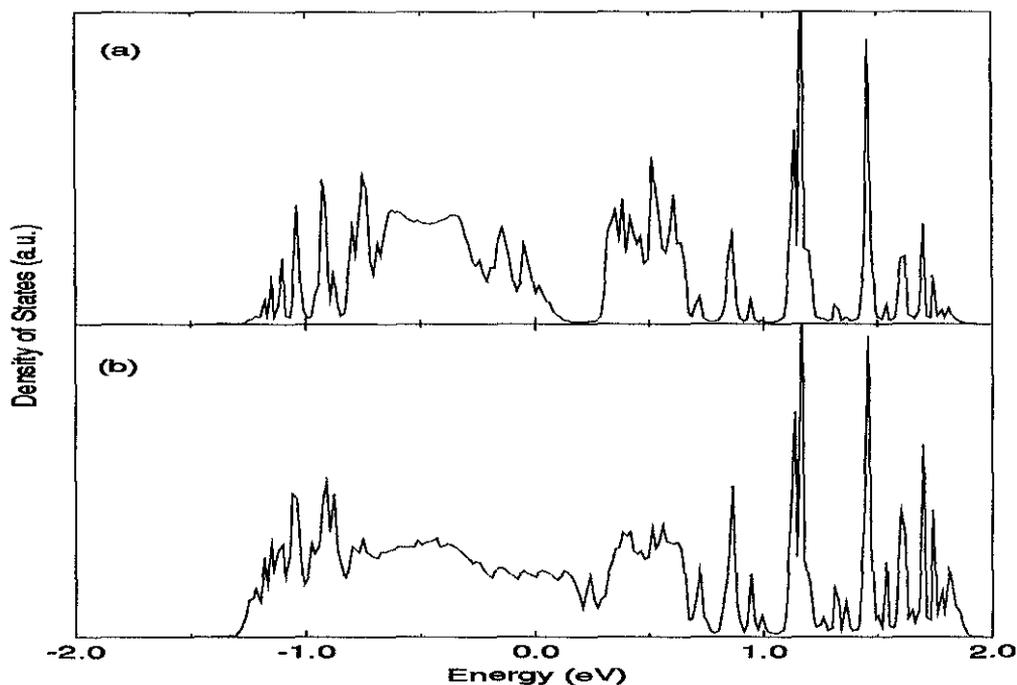


Figura 2.5: Densidade de estados em função da energia para as mesmas concentrações dos sítios tipo *B* da Fig. 4(b), porém para um comprimento $L = 10000$ sítios atômicos: (a) desordem correlacionada, (b) desordem não-correlacionada.

Para a situação da desordem não-correlacionada, vide Fig. 2.5(b), observa-se a existência de flutuações mais fortes na região que apresenta os estados estendidos no caso da desordem correlacionada. Além disso não é mais possível identificar o *gap*, assim como as duas bandas, lembrança do sistema binário ordenado. Porém, a variedade de picos aos dois lados da estrutura principal são claramente identificáveis. Novamente podemos conferir que estas estruturas aparecem nos mesmos valores de energia independentemente da correlação imposta. Da comparação da Fig. 2.5 com as Figs. 2.3 e 2.4 verifica-se a consistência dos resultados obtidos, quando usamos cadeias relativamente curtas. Uma conclusão implícita nos resultados até agora apresentados

é a impossibilidade de obter toda a informação relevante à estrutura eletrônica dos sistemas desordenados usando só uma ferramenta, seja a probabilidade de transmissão, o comprimento de localização ou qualquer outra.

2.3 Memória da estrutura de bandas dos sistemas ordenados versus a delocalização de estados

Nós podemos imaginar que os sistemas desordenados, com ou sem correlação na desordem, sejam constituídos por diferentes segmentos, simulando cada um deles, por outro lado, diferentes células unitárias para cadeias ordenadas binárias. Uma evidência definitiva da memória dessas células unitárias nos sistemas desordenados é difícil de se obter diretamente em simulações numéricas como no presente trabalho. No entanto, estes resultados podem dar uma interessante interpretação à origem da delocalização de estados nestes sistemas.

Foi demonstrado por Dunlap, Wu and Phillips para o modelo de dímeros aleatórios [15], para a liga binária repulsiva [20], e por outros grupos para diferentes casos da desordem com correlações [16], que a delocalização de estados pode ser explicada pela ressonância na probabilidade de transmissão da unidade mais simples presente em cada uma das cadeias desordenadas consideradas. Como foi dito, uma única impureza sem estrutura interna não apresenta ressonâncias na probabilidade de transmissão. Uma impureza com estrutura interna, nos diferentes modelos mencionados até agora, terá uma ressonância na probabilidade de transmissão. Porém, a energia na qual aparecerá a ressonância dependerá dos valores dos parâmetros escolhidos. Ao garantir que uma cadeia desordenada é composta só pela coleção de impurezas, do mesmo tipo, a cadeia como um todo mostrará uma ressonância na mesma energia. Isto pode ser assegurado pela apropriada correlação na desordem.

Uma expressão analítica da probabilidade de transmissão através de uma impureza tipo B em uma rede hospedeira da espécie A pode ser obtida simples e diretamente:

$$T = \frac{C^2}{D^2 + C^2 F^2} \quad (2.1)$$

onde

$$C = \frac{2V_{AA}(E - \epsilon_B)\sin(ka)}{(V_{AB})^2}, \quad (2.2)$$

$$D = \frac{(E - \epsilon_B)(E - \epsilon_A)}{(V_{AB})^2} - \frac{(E - \epsilon_B)^2(V_{AA})^2(\cos^2(ka) - \sin^2(ka))}{(V_{AB})^4}, \quad (2.3)$$

e

$$F = \frac{(E - \epsilon_B)(E - \epsilon_A)}{2(V_{AB})^2} - 1. \quad (2.4)$$

Pode-se observar que a ressonância na transmissão, isto é, $T = 1$, só é atingida se $F < 1$. Em outras palavras, a ressonância só existirá em energias correspondentes às bandas de energia do sistema binário ordenado, $N_B = 0.5$. O valor do parâmetro de *hopping* V_{AA} , da rede hospedeira, determina o valor de energia no qual aparecerá a ressonância. Ou seja, é possível que ela aconteça na banda de energia mais baixa, ou na mais alta, ou ainda que para certos valores de V_{AA} não exista ressonância e a transmissão seja fortemente reduzida ou eliminada.

2.3.1 Espectro de energias e a densidade de probabilidade

A prova rigorosa da delocalização de estados baseada na condição de ressonância para uma só impureza, levanta a questão: porque esta condição é a única a sobreviver nos sistemas que apresentam um espectro eletrônico tão variado e rico? Em outras palavras, os resultados para uma impureza implicam uma forte supressão da sobreposição das bandas de transmissão dos diferentes segmentos que constituem o sistema

desordenado. De fato, cadeias ordenadas com concentrações diferentes de átomos tipo B mostram bandas de energia (ou de transmissão) bastante diferentes entre si. Porém, nós temos observado que o comprimento de localização de todas as ligas binárias consideradas apresenta rastros de diferentes segmentos de cadeias com várias configurações locais dos átomos tipo B .

No intuito de obter uma maior clareza a esta questão, o estudo do espectro de energia das diferentes ligas binárias repulsivas ordenadas e infinitas em função da concentração dos átomos B podenos ajudar. Na Fig. 2.6 nós mostramos o espectro em questão, usando células unitárias até de 40 átomos. Deve-se lembrar que para uma certa concentração de átomos tipo B podemos ter diferentes configurações da célula unitária originando diferentes espectros de energia. O ponto central é que para todos os espectros apresentados na Fig. 2.6, só para a estreita banda de energias sinalizada pela linha horizontal cheia existem estados permitidos para todas as cadeias ordenadas consideradas. Foi verificado que esta condição permanece para todas as possíveis configurações de células unitárias grandes e com o vínculo de restringir a ligação dos átomos tipo B . Estes resultados numéricos são uma forma alternativa de ver o problema e sua relação com alguns resultados analíticos obtidos por Chen e Xiong [39]. O tratamento feito aqui relaciona-se com o modelo do dímero aleatório discutido por Sanchez *et al* [16]. Além disso, nossa metodologia pode ser ligada à análise dos espectros de cadeias lineares quase-periódicas. Hoje a liga binária repulsiva pode ser vista como um exemplo particular das cadeias de Fibonacci [20].

Como foi dito, as singularidades presentes no comprimento de localização podem ser relacionadas com a estrutura eletrônica de segmentos diferentes de cadeias ordenadas. A principal evidência é a reprodutibilidade nos diferentes sistemas desordenados, como pode-se ver na Fig. 2.4 na qual a concentração N_B foi variada e o comprimento da cadeia é fixo, $L = 80$ sítios atômicos. Alguns destes picos foram marcados, A, B e C, para uma maior clareza. Estas singularidades também são reprodutíveis em sistemas de comprimento maior, como pode-se observar na Fig. 2.5 na qual foram

considerados sistemas de comprimento duas ordens de grandeza maior. Pela comparação das Figs. 2.4 e 2.6 observa-se que estes picos acontecem a energias onde existe uma quantidade relativamente grande de estados permitidos. Esta é a situação apresentada pelo pico rotulado como A nas Fig. 2.3 e 2.4 e correspondente à linha pontilhada na Fig. 2.6. Porém, esta banda apresenta flutuações internas não reprodutíveis além de ter um valor baixo na probabilidade de transmissão. Algumas destas estruturas são facilmente identificáveis na probabilidade de transmissão, enquanto outras não podem sê-lo, picos B e C, na Fig. 2.4.

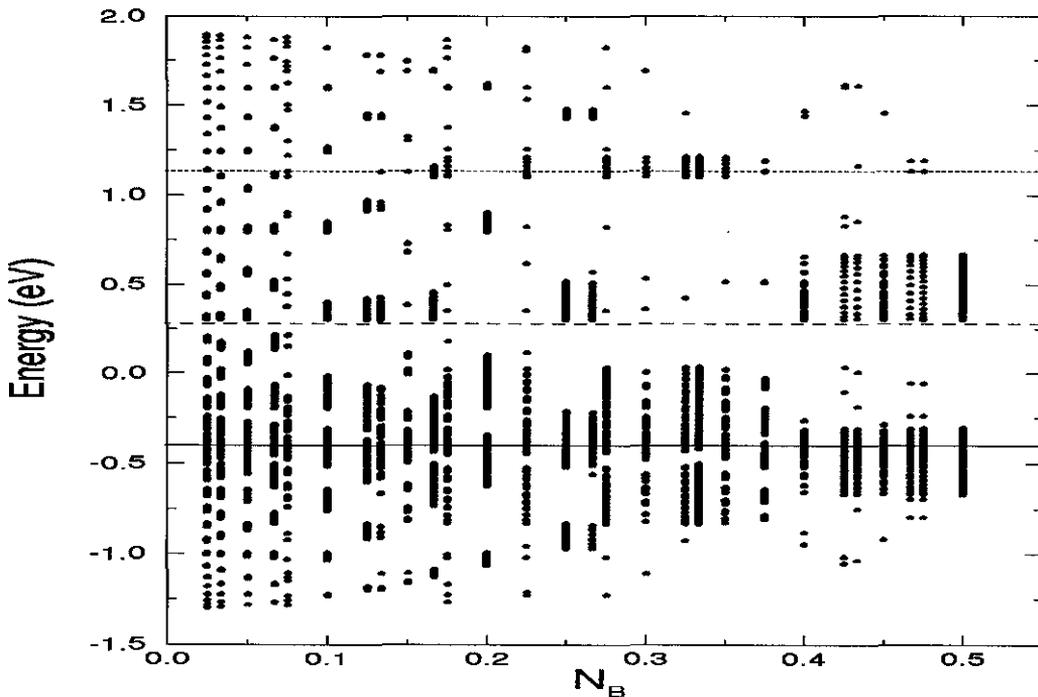


Figura 2.6: Espectro de energia de diferentes cadeias binárias repulsivas ordenadas e infinitas com célula unitária até 40 átomos em função da concentração dos átomos tipo B . A linha cheia indica a posição da banda de energia dos estados delocalizados. A linha tracejada a posição do *gap* e a linha pontilhada corresponde ao pico marcado como A nas Figs. 2.3 e 2.4.

Os resultados da probabilidade de transmissão nas ligas binárias com a desordem não correlacionada indicam que esta sobreposição das bandas de energia das cadeias ordenadas contendo aglomerados de n átomos B com n variável e diferente da unidade não pode ser satisfeita. Porém, facilmente pode-se mostrar que cadeias nas quais cada

um dos sítios é substituído por unidades de dímeros, $A - A$ e $B - B$, ou de trímeros, $A - A - A$ e $B - B - B$, e em geral por unidades de n -meros, respectivamente, apresentam duas, três ou n bandas de estados delocalizados na probabilidade de transmissão, sempre que mantido o vínculo de restringir a ligação entre as unidades tipo B . (desordem correlacionada). Por outro lado, não existe uma superposição entre essas bandas de energia com os espectros da Fig. 2.6. Esta situação é um caso particular do modelo de n -meros aleatórios. Este fato é suficiente para verificar que a delocalização não tem lugar nos sistemas com duas ou mais leis de correlação para os sítios tipo impureza, ainda que a delocalização possa acontecer para cada uma das leis, como na liga binária repulsiva e o modelo de dímeros ou trímeros aleatórios. Este resultado pode ser obtido das propriedades das cadeias finitas com desordem não correlacionada nas quais diferentes classes de unidades de n -meros estão presentes simultaneamente.

Concomitantemente à delocalização, temos a definição de *gaps* perfeitamente definidos na probabilidade de transmissão para energias nas quais os diferentes segmentos de cadeias ordenadas consideradas não apresentam estados permitidos. O *gap* fica em torno da linha tracejada na Fig. 2.6 e o qual pode ser claramente identificável na probabilidade de transmissão, vide Figs. 2.2 e 2.3, e na densidade de estados, Fig. 2.5.

Analizando a probabilidade de transmissão, Figs 2.2 e 2.3, as regiões mais ruidosas estão nas bandas de energia onde se encontra a menor quantidade de bandas dos estados permitidos, as quais correspondem às regiões que apresentam as flutuações mais fortes na D.O.S. Tendo em mente a forma da curva da probabilidade de transmissão em função da energia, espera-se três comportamentos diferentes para a densidade de probabilidade ao longo da cadeia segundo a energia. Primeiro, uma densidade de probabilidade aleatória, em média constante, ao longo de toda a cadeia para os estados delocalizados. Seu valor poderá ser mais intenso nos sítios tipo impureza. Segundo, uma densidade de probabilidade com uma envolvente global decaindo exponencialmente ao longo da cadeia, para os estados localizados em energias onde a probabilidade de

transmissão apresenta um caráter ruidoso. Rastros da formação da densidade de probabilidade dos estados delocalizados podem estar presentes em certos segmentos da cadeia. Finalmente um bem definido decaimento exponencial da densidade de probabilidade é esperado nas energias do *gap*.

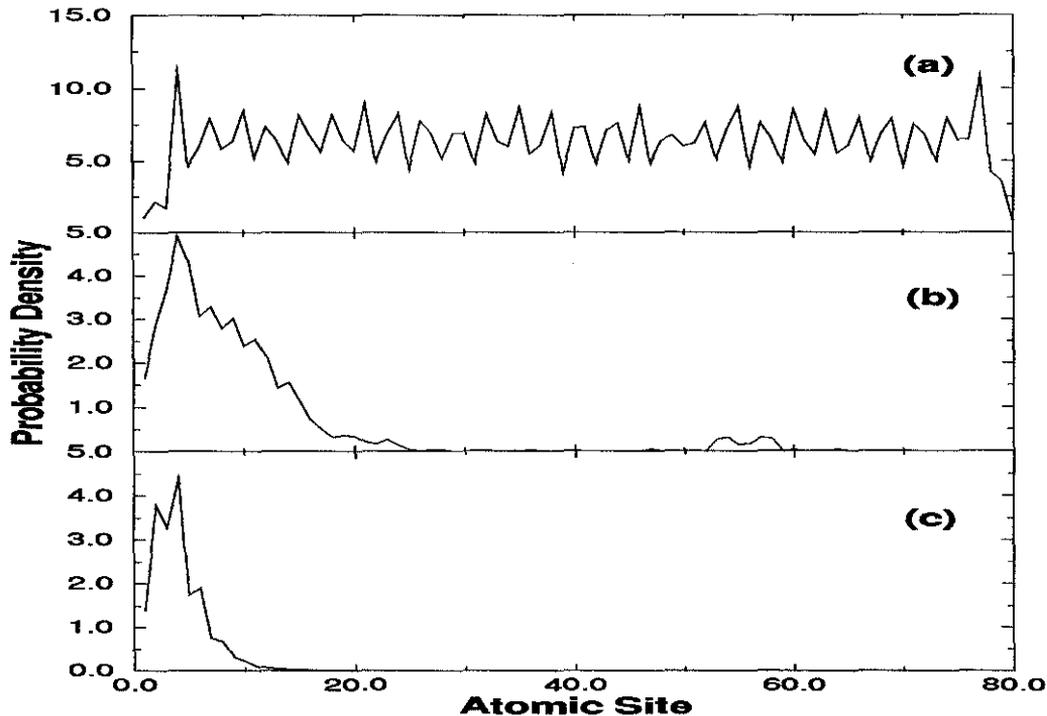


Figura 2.7: Densidade de probabilidade ao longo dos sítios atômicos do sistema mostrado na Fig. 2.3(a) para três valores da energia: (a) $E = -0.398eV$, (b) $E = 0.0eV$, (c) $E = 0.19eV$.

Na Fig. 2.7 pode-se observar as densidades de probabilidade em função do comprimento da cadeia para três valores da energia da situação mostrada na Fig 2.3(a): (a) para uma energia $E = -0.398eV$ (na banda de ressonância), (b) para $E = 0.0eV$ (estados localizados) e (c) $E = 0.19eV$ (no *gap*). Os resultados obtidos suportam o comportamento esperado.

Os resultados obtidos ao longo do presente capítulo nos permitem levantar algumas idéias centrais. A análise feita das propriedades eletrônicas de cadeias lineares refere-se a uma situação particular da desordem com correlação, a chamada liga binária repulsiva. Nossos principais resultados tornam possível associar o mecanismo de

delocalização de tais sistemas desordenados com os espectros de certa classe de cadeias infinitas ordenadas com o mesmo vínculo entre primeiros vizinhos, isto é a proibição da ligação $B - B$. Estas cadeias ordenadas são simuladas pela repetição periódica dos diferentes segmentos que constituem o sistema em estudo. Nossos resultados indicam que todos os espectros para esta classe de cadeias ordenadas apresentam estados permitidos para uma banda estreita de energia, a qual coincide em valor com a ressonância de uma única impureza tipo B em uma rede hospedeira tipo A . O fato que a liga binária repulsiva é feita de segmentos finitos de diferentes cadeias ordenadas, apresentando o mesmo tipo de vínculo para os primeiros vizinhos, é sinalizado pelas singularidades presentes na curva do comprimento de localização em função da energia. Resultados semelhantes obtêm-se para cadeias formadas por unidades de n -meros dos átomos tipo B . Estas características também podem ser associadas com as respectivas bandas de energia de certa classe de cadeias ordenadas. Esta situação indica que esta “memória” da estrutura eletrônica dos sistemas ordenados é uma propriedade de uma classe mais geral de ligas binárias unidimensionais. No entanto, as evidências numéricas para os valores dos parâmetros escolhidos sugerem a conclusão da não existência da banda de estados delocalizados quando se têm duas ou mais leis de correlação simultaneamente.

Uma informação complementar muito importante, não acessível desde a análise de uma única impureza [15, 16], é a existência de faixas de energia onde todas as cadeias ordenadas mostram um *gap* no espectro de energia. Este fato origina um *gap* suave na probabilidade de transmissão, assim como na D.O.S e o comportamento da densidade de probabilidade que decai exponencialmente ao longo da cadeia. Esta situação lembra os estados antidelocalizados descritos por Heinrichs [33].

A delocalização na liga binária repulsiva é caracterizada pelas ressonâncias na probabilidade de transmissão e a suavidade da curva em torno da energia de ressonância. Nós verificamos que este critério é confirmado pela definição de comprimento de localização usado [40], assim como pela inspeção da densidade de

probabilidade ao longo da cadeia. Porém, o critério da suavidade da D.O.S. para os estados estendidos, e portanto, a existência de picos na mesma sinalizando os estados localizados, não pode ser usado como única ferramenta na caracterização dos estados nos sistemas desordenados. Embora as cadeias usadas no presente análise sejam curtas por razões computacionais, as conclusões obtidas não perdem sua generalidade, como pode ser comprovado com as cadeias muito mais longas usadas no cálculo da D.O.S.. Por outro lado, nossos resultados suportam a análise baseada nas propriedades de uma única impureza, como também a baseada nos espectros eletrônicos de um conjunto específico de cadeias ordenadas infinitas. Ressaltamos, no entanto, que para os valores escolhidos dos parâmetros, a probabilidade de transmissão mostra um valor máximo da ordem de um, porém menor, $T(E) \approx 0.9$. Verificou-se que a ressonância na probabilidade de transmissão, e especificamente a parte suave da curva, persiste em cadeias mais longas. No cálculo da probabilidade de transmissão se usaram cadeias até de 720 sítios atômicos para conferir estes resultados. Contudo, a largura da ressonância na transmissão reduz-se com o incremento do comprimento da cadeia. Para o limite de comprimento infinito, nossos resultados sugerem que exista só um estado estendido, em concordância com os resultados obtidos por Flores [28], e Wu and Phillips [20]. Apesar de que a altura dos picos satélites na Fig. 2.4 é constante ao incrementar o comprimento das cadeias, ela não escala com o comprimento do sistema. Além disso, mencionamos o fato que a posição da ressonância depende fortemente dos parâmetros de *hopping* da cadeia. Uma rastro adicional da delocalização dos estados é a aparição de oscilações, devidas à interferência na probabilidade de transmissão. Para os parâmetros usados no presente capítulo, essas oscilações são resolvidas só para as cadeias longas.

Finalmente, desejamos ressaltar que embora a possibilidade da delocalização acontecer em sistemas unidimensionais tenha sido levantada 15 anos atrás, [41] podemos dizer que os efeitos da delocalização em modelos lineares desordenados não estão completamente entendidos, fazendo-se necessário um estudo maior e mais envolvente.

Capítulo 3

Efeitos quânticos espaciais versus localização pela desordem

Os efeitos quânticos pelo confinamento em poços quânticos de semicondutores cristalinos estão bem documentados na literatura e são uma consequência direta da interferência de funções de onda espacialmente estendidas nestes sistemas [42]. No entanto, para as heteroestruturas baseadas em materiais desordenados suas propriedades eletrônicas e ópticas não são totalmente compreendidas. De fato, estas propriedades não dão resposta direta à pergunta se existem ou não efeitos quânticos pelo confinamento espacial nesses sistemas. Um exemplo particular é dado pelas propriedades das heteroestruturas baseadas em semicondutores amorfos. Miyazaki *et al* [5] analisaram as propriedades de tunelamento através de uma camada ultrafina de silício no meio de barreiras de nitreto de silício: pequenos saltos da corrente na curva característica de I vs V foram associados com efeitos de tunelamento ressonante através da estrutura de dupla barreira. F. Alvarez e colaboradores têm medido condutâncias negativas na estrutura a-SiC:H/a-Si/a-SiC:H as quais eles relacionaram com efeitos

quânticos espaciais [43]. Porém, estes resultados não são conclusivos. Além disso, medidas ópticas e fototérmicas em super-redes de a-Si mostram resultados que podem ser relacionados com o confinamento espacial [6, 44]. Estes trabalhos têm em comum uma interpretação em termos da aproximação da massa efetiva [5, 6, 43, 44], enquanto na análise teórica deste problema tem sido usados tanto modelos microscópicos para a desordem [8, 9, 45, 46], como algumas técnicas de campo médio [47] ou ainda, a aproximação da massa efetiva [48].

No presente estudo, mostra-se a necessidade de usar métodos diferentes aos de campo médio tais como a aproximação da massa efetiva ou a aproximação do cristal virtual, (VCA), quando existem correlações na desordem. As correlações, como foi estudado no capítulo anterior, permitem a descrição destes sistemas incluindo inerentemente uma característica de alguns materiais desordenados: a existência de bandas de energia bem definidas tanto para estados estendidos como para estados localizados. Um arcabouço para modelar poços quânticos com estas características é dado por um número apreciável de sistemas unidimensionais correlacionados [15,27,28, 29,30,31,32,33,34,35,39,69]. Com estas idéias em mente, é possível construir um poço quântico com um segmento finito de uma cadeia desordenada desta espécie: a liga binária repulsiva. Como têm-se bandas de energia que apresentam estados estendidos ou localizados, podemos monitorar diretamente a quantização espacial como uma função da localização dos estados do material *bulk* (cadeia).

Por outro lado, o uso de aproximações tipo campo médio para descrever os efeitos quânticos espaciais em materiais desordenados é discutível, quando se tem correlações na desordem como em nosso modelo, porque os sistemas com desordem correlacionada mostram ressonâncias, as quais não podem ser explicadas por uma representação em termos da aproximação de campo médio ou da massa efetiva.

Neste capítulo o nosso interesse é o estudo do tunelamento ressonante através de uma estrutura de dupla barreira, na qual o poço é um material desordenado, (DBDQW). Desejamos analisar a existência de níveis quantizados no poço, assim

como estudar o acoplamento entre poços, e portanto a possível formação de minibandas, formando super-redes desordenadas. Também estudaremos a importância dos modelos microscópicos em oposição aos modelos de potenciais efetivos na análise de poços quânticos desordenados.

3.1 Modelo proposto

O modelo proposto aqui é um Hamiltoniano unidimensional com um só orbital, tipo s , por sítio.

$$H = \sum_j \epsilon_j |j\rangle \langle j| + V_{j,j+1} |j\rangle \langle j+1| + hc \quad (3.1)$$

A Fig. 3.1 representa a estrutura de um poço quântico de dupla barreira, na qual o material do poço é constituído por um segmento finito da liga binária, seja repulsiva ou não. Existem fundamentalmente duas classes de estruturas para fazer a espectroscopia dos estados quantizados pelo confinamento espacial: a dupla barreira com contatos metálicos semi-infinitos e poços quânticos confinados por paredes rígidas, para o tunelamento e espectroscopia óptica, respectivamente. Um segmento finito de cadeia pode simular tanto uma estrutura de poço de dupla barreira com contatos metálicos semi-infinitos (sistemas abertos) como um poço confinado por barreiras infinitas (sistemas fechados). No presente estudo estamos interessados nas duas situações.

Os valores dos parâmetros usados, com referência à Fig. 3.1, no desenvolver do atual

ϵ_A (eV)	ϵ_B (eV)	V_{AB} (eV)	V_{AA} (eV)	V_{BB} (eV)	ϵ_{br} (eV)	V_{br} (eV)
0.3	-0.3	-0.5	-0.8	-0.5	-0.15	-0.025

Tabela 3.1: Valores das autoenergias e dos *hoppings* usados para os diferentes poços analisados

capítulo, podem-se observar na tabla 3.1. Os contatos, para o estudo do tunelamento, são considerados como átomos da espécie A . Nas interfaces as médias geométricas dos parâmetros de acoplamento serão consideradas. Os poços têm larguras até $N_W = 50$ sítios, enquanto as barreiras terão uma largura fixa, $N_b = 5$ sítios. Os resultados obtidos para a probabilidade de transmissão e as densidades de probabilidade para as estruturas DBDQW serão comparadas aos espectros de energia dos sistemas similares confinados por barreiras de potencial infinito. Os cálculos VCA serão feitos para a liga $A_{1-X}B_X$, com $X = 0.3254$ para obter uma concentração efetiva, da espécie B , equivalente aos sistemas desordenados em análise. ($P_B = 0.5$, vide cap. 2, pag. 25)

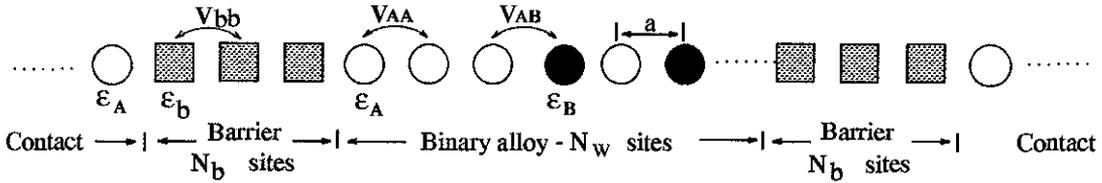


Figura 3.1: Representação do poço quântico de dupla barreira com contatos metálicos semi-infinitos.

O cálculo da probabilidade de transmissão e da densidade de probabilidade segue o mesmo procedimento do capítulo anterior, isto é, os métodos de recursão e de matriz transferência são usados.

3.2 A liga binária: um modelo para poços quânticos desordenados.

Uma primeira tarefa a ser desenvolvida é a caracterização do material, que constitui o poço, em *bulk*. A Fig. 3.2 mostra o comprimento de localização em função da energia, $\lambda(E) = -2L/\ln[T(E)]$, para cadeias de $L = 80$ sítios atômicos com

desordem correlacionada (linha cheia) e desordem não-correlacionada (linha tracejada). Novamente, os estados com comprimento de localização maior que o comprimento do sistema serão estados efetivamente delocalizados, atingindo uma probabilidade de transmissão $T(E) \approx 1$. Na presente situação teremos, para o material com desordem correlacionada, uma banda de estados estendidos, a qual pode ser identificada pela suavidade da curva de transmissão e as oscilações no comprimento de localização, vide Fig 3.2, pelos efeitos de interferência dos estados estendidos. No caso da desordem não-correlacionada (linha tracejada) esta banda de estados delocalizados não é observada.

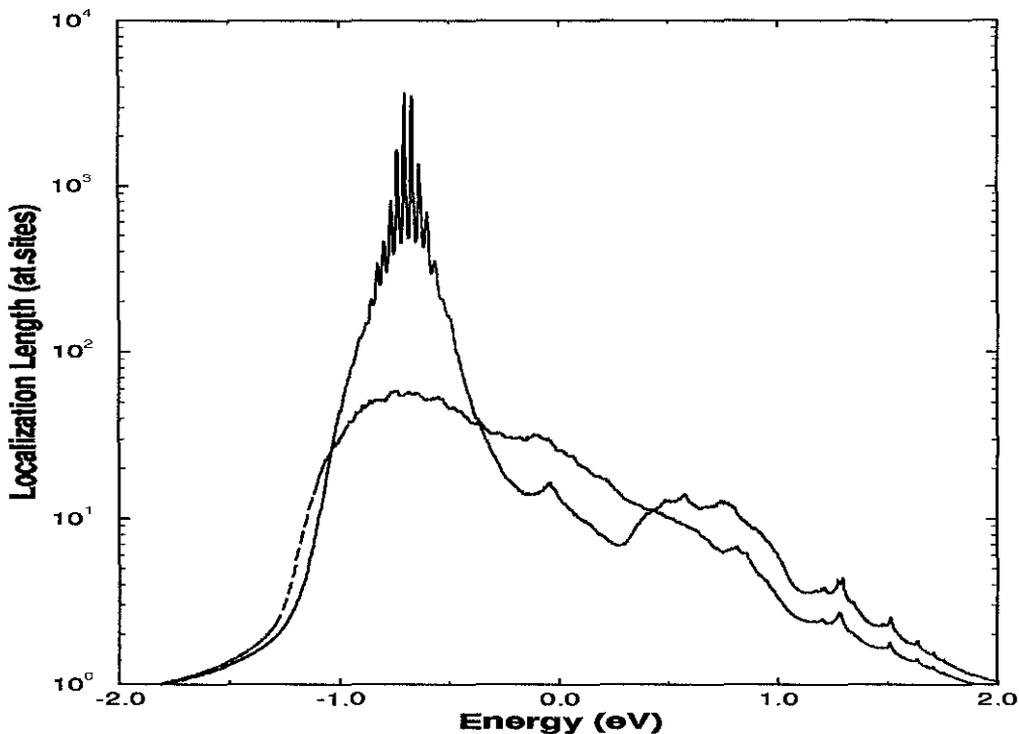


Figura 3.2: Comprimento de localização em função da energia para ligas binárias repulsivas unidimensionais de 100 sítios atômicos com desordem correlacionada (linha cheia) e não-correlacionada (linha tracejada).

Com estas propriedades do material *bulk* como ponto de partida, retornamos a pergunta central do capítulo: Pode o confinamento quântico ocorrer em poços desordenados em uma forma semelhante como nos poços ordenados equivalentes?

3.2.1 Caracterização dos estados nos poços desordenados

Com o interesse de responder à anterior questão analisemos primeiro a probabilidade de transmissão através das estruturas DBDQWs para a largura $N_W = 33$ sítios atômicos. Na Fig. 3.3 observamos a situação para a desordem correlacionada (a), e não-correlacionada (b). Para o caso da desordem correlacionada podemos identificar

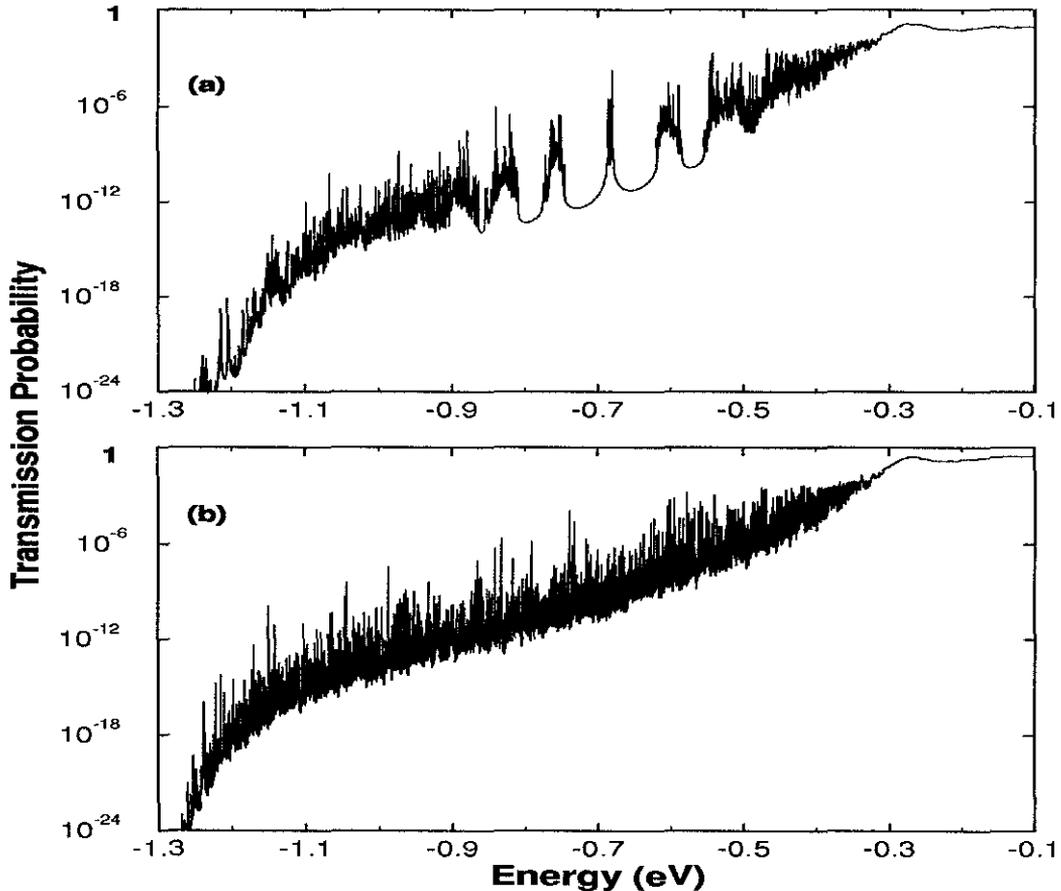


Figura 3.3: Probabilidade de transmissão através de uma estrutura DBDQW com uma largura de $N_W = 33$ sítios em função da energia; para (a) desordem correlacionada e (b) não correlacionada.

estruturas possivelmente associadas com ressonâncias na probabilidade de transmissão a despeito da desordem. Estas estruturas ocorrem para valores da energia nos quais o material *bulk* apresenta os estados delocalizados, (vide Fig. 3.2). Já para a desordem sem correlação não existem tais estruturas, ou vestígios das mesmas, para nenhum valor

de energia. Nos poços quânticos ordenados é usual associar os picos na probabilidade de transmissão aos efeitos quânticos espaciais [35]. Na atual situação os picos ou estruturas só acontecem para valores de energia onde o material do poço mostra uma “janela de delocalização”. Uma análise minuciosa destes resultados revela que estas estruturas na probabilidade de transmissão acontecem para valores de energia onde o material *bulk* apresenta estados com um comprimento de localização pelo menos 3 vezes maior que a largura do poço.

Para elucidar a natureza das estruturas na densidade de probabilidade, e sua relação com os efeitos quânticos pelo confinamento espacial, um mapeamento detalhado dos espectros de energia da estrutura dos poços com dupla barreira confinados por paredes rígidas se faz necessário. Na Fig. 3.4 podemos ver os espectros de energia como uma função da largura do poço. Para cada largura se mostram dez configurações para visualizar as flutuações das autoenergias pela desordem. A largura varia de $N_W = 20$ até $N_W = 50$

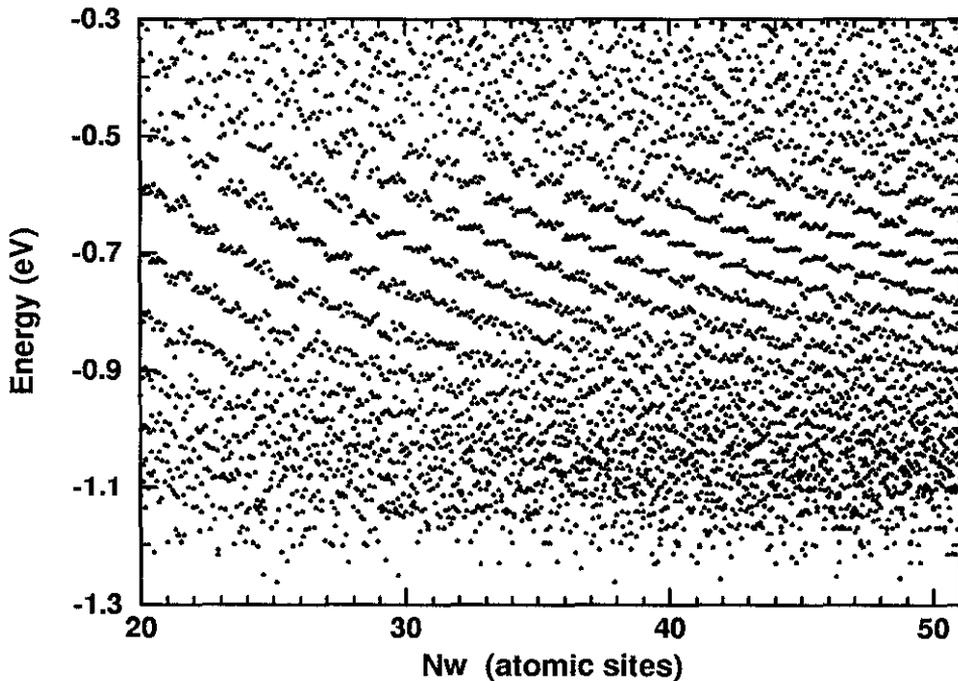


Figura 3.4: Espectros de energia da estrutura barreira-poço desordenado-barreira confinada por barreiras infinitas para desordem correlacionada em função da largura do poço (N_W). Para cada largura se mostram 10 configurações.