



Universidade Federal Rural de Pernambuco
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada

Estudo das Propriedades Ópticas em Quantum Dots Coloidais

Core-Shell de CdSe/ZnS

Júlio César Alves do Nascimento

Dissertação de Mestrado

Recife - PE

6 de Janeiro de 2019

Universidade Federal Rural de Pernambuco
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Departamento de Física

Júlio César Alves do Nascimento

Estudo das Propriedades Ópticas em Quantum Dots Coloidais
Core-Shell de CdSe/ZnS

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada do Departamento de Física da Universidade Federal Rural de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física Aplicada.

Orientadora: Dr^a. Sara Crististina Pinto Rodrigues

Recife - PE
6 de Janeiro de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

—

Júlio César Alves do Nascimento

Dissertação julgada adequada para obtenção do título de mestre em Física, defendida e aprovada por unanimidade em 20/12/2018 pela Comissão Examinadora.

Orientador:

Prof. Dr^a. Sara Crististina Pinto Rodrigues
SEDE - UFRPE

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Anderson Luiz da Rocha e Barbosa
SEDE - UFRPE

Prof. Dr. Hélcio José Batista
SEDE - UFRPE

Agradecimentos

Agradeço a todos os meus amigos e familiares por todo o apoio nesta caminhada.

Em especial agradeço a Calisa Dias por me fazer querer ser melhor todos os dias, e me ajudar a manter a sanidade. E a Professora Sara Cristina sem quem eu não estaria aqui, toda a minha carreira na física agradeço a ela por todo o apoio, conselhos e compreensão.

Resumo

Na presente dissertação trataremos das nanopartículas de material semiconductor conhecidos como *quantum dots coloidais core-shell*, baseados nos materiais CdSe/ZnS. Com a miniaturização destes materiais na escala nanométrica os parâmetros detectáveis, como energia de emissão e absorção, deixam de ser constantes, e passam a ser dependentes do tamanho dos mesmos. Estas características trazem diversas aplicações, em ramos onde emissão e absorção de comprimentos de onda controláveis são necessárias. Faz-se então imprescindível uma caracterização teórica da dependência destes parâmetros observáveis, com as dimensões destes nanocristais. Aqui calcularemos a luminescência e a seção transversal de absorção e dispersão dentro da faixa de comprimentos de onda da luz visível, para sistemas de CdSe/ZnS tanto com arranjo *zinc blende* quanto *wurtzita*, onde variamos as dimensões do *quantum dot* para compreender como estes parâmetros afetam estes observáveis. Para tal utilizamos o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ no formalismo 8×8 de Kane onde calculamos as estruturas de bandas dos materiais para obter a energia do *gap* e a luminescência. Para calcular a seção transversal e coeficientes, de absorção e dispersão, utilizamos o programa COMSOL *Multiphysics* onde as equações de Maxwell foram solucionadas pelo método de elemento finito para obter a componente do campo elétrico da onda eletromagnética incidente no *quantum dot*, e em seu interior. Os resultados obtidos aqui servirão de guia para o desenvolvimento de novos dispositivos opto-eletrônicos.

Palavras-chave: *Quantum Dot Coloidal; core-shell*, COMSOL *Multiphysics*; Método $\vec{k} \cdot \vec{p}$; Luminescência; Absorção; Dispersão.

Abstract

In the present dissertation we will deal with semiconductor nanoparticles known as colloidal core/shell quantum dots, based on the CdSe/ZnS materials. With the miniaturization of these materials at the nanometric scale, the detectable parameters, such as emission and absorption energy, are no longer constant and becomes dependent on their size. These characteristics bring diverse applications, in branches where emission and absorption of well-defined wavelengths are necessary. A theoretical characterization of the dependence of these observable parameters, with the dimensions of these nanocrystals, is therefore, essential. Here we will calculate the luminescence and the absorption and scattering cross sections, within the range of visible light wavelengths for CdSe/ZnS systems with both zinc blende and wurtzite arrangements, where we vary the dimensions of the *quantum dot* to understand how these parameters affect these observables. For this we use the $\vec{k} \cdot \vec{p}$ method in the Kane's formalism where we calculate the band structures of the materials to obtain the gap energy and luminescence. In order to calculate the absorption and scattering cross sections and coefficients, we used the COMSOL *Multiphysics* program, where Maxwell's equations were solved by the finite element method to obtain the electric field component of the electromagnetic wave incident on quantum dot, and in its interior. The results obtained here will guide the development of new optoelectronic devices.

Keywords: Colloidal Quantum Dot; Core-Shell, COMSOL Multiphysics; $\vec{k} \cdot \vec{p}$ Method; Luminescence; Absorption; Scattering.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Fundamentação Teórica	5
2.1	Equação de Schrödinger	5
2.2	Estrutura cristalina	9
2.2.1	Estrutura cristalina e Vetores de Translação	9
2.2.2	Classificação de redes de Bravais	11
2.2.3	Difração de Raios-X	11
2.3	Conceito de simetrias	16
2.3.1	Operações de simetria	16
2.3.2	Potencial periódico e Teorema de Bloch	21
2.4	Bandas de Energia em Cristais	22
3	Métodos e Modelos	29
3.1	Método $\vec{k} \cdot \vec{p}$	29
3.2	Hamiltoniana de Luttinger-Kohn	33
3.3	Interação Spin-órbita	35
3.4	Hamiltoniano de Kane	38
3.5	Expansão do Modelo para Heteroestruturas para Aproximação Radial	40
3.6	Potencial de Heteroestrutura	42
3.7	Potencial de Coulomb e Potencial de Troca-Correlação	42

3.8	Programa Computacional	45
3.9	Espectro de Luminescência Teórico	47
3.9.1	Determinação da Intensidade do Espectro de Luminescência	47
3.10	Equação para ondas eletromagnéticas	49
3.11	Método do Elemento Finito	55
4	Resultados	59
4.1	Energia do <i>gap</i> de <i>quantum dots</i> de CdSe	59
4.1.1	Simetria <i>zinc blende</i>	60
4.1.2	Simetria wurtzita	61
4.2	Espectros de Luminescência teóricos em estruturas de CdSe/ZnS <i>core-shell</i>	63
4.2.1	Simetria wurtzita	63
4.2.2	Simetria <i>Zinc Blende</i>	66
4.3	Absorção e dispersão nos sistemas de CdSe/ZnS <i>core-shell</i>	67
4.3.1	Absorção	70
4.3.2	Dispersão	76
4.3.3	Dependencia dos coeficientes com o número de Quantum Dots	81
5	Conclusões	83
A	Demonstração método $\vec{k} \cdot \vec{p}$	86
B	Expansão do Modelo para Heteroestruturas	99
	Referências Bibliográficas	109

Lista de Figuras

2.1	<i>Cristal formado por uma rede de Bravais (a) onde cada ponto da rede é alocada uma base (b) formando assim o cristal (c) [1].</i>	10
2.2	<i>(a) Uma rede de Bravais genérica. Os vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são apresentados. Todos os pontos são combinações lineares com coeficientes inteiros, por exemplo $\vec{P} = \vec{a}_1 + 2\vec{a}_2$, e $\vec{Q} = -\vec{a}_1 + \vec{a}_2$ (b) Visualização de uma rede em três dimensões com seus vetores primitivos.</i>	10
2.3	<i>Esquema de difração de raios-X</i>	13
2.4	<i>Operação de simetrias de rotação em um quadrado. (a) quadrado original. (b) quadrado após a operação de C_4, rotacionado de 90° (c) quadrado após a operação de C_4^2, rotacionado de 180° (d) quadrado após a operação de C_4^3, rotacionado de 270°. As letras A, B, C e D são utilizadas apenas como índices para melhorar a visualização de como as operações afetam o sistema.</i>	17
2.5	<i>Operação de simetrias de reflexão em um quadrado. Usando a figura 2.4 como referência temos, (a) Reflexão sob um eixo vertical σ_v (b) Reflexão sob um eixo diagonal σ_d (c) Reflexão sob um eixo horizontal σ_h e (d) Reflexão sob um eixo diagonal σ_d. As letras A, B, C e D são utilizadas apenas como índices para melhorar a visualização de como as operações afetam o sistema.</i>	18
2.6	<i>Célula primitiva da estrutura zinc blende [2].</i>	19
2.7	<i>Forma simplificada da célula primitiva da simetria zinc blende.</i>	19
2.8	<i>Célula primitiva da simetria wurtzita [2].</i>	20
2.9	<i>Forma simplificada da célula primitiva da simetria wurtzita</i>	20

2.10	<i>Potencial periódico cristalino típico, plotado ao longo de uma linha de íons representados por pontos na figura. A linha tracejada representa o potencial individual de cada íon e a linha sólida o potencial ao longo da linha de íons separados por uma distância interatômica a.</i>	21
2.11	<i>Formação de bandas de níveis de energia devido à aproximação dos átomos em um sólido. Note que as bandas são formadas por orbitais compactados.</i>	24
2.12	<i>Modificação da relação de dispersão pelo efeito do potencial periódico no modelo do elétron quase livre.</i>	25
2.13	<i>(a) Ilustração do deslocamento das bandas na segunda zona de Brillouin de $\pm 2\pi/a$ (b) e esquema de banda reduzida à primeira zona, resultante desse deslocamento.</i>	26
2.14	<i>Ocupação das bandas em (a) isolantes e em (b) condutores. As regiões hachuradas representam as faixas de energia ocupadas pelos elétrons. Também é indicada a energia de Fermi, que é a energia do elétron ocupado no nível mais alto.</i>	27
3.1	<i>Diagrama da forma do potencial formado pela diferença de energia de gap dos materiais que a heteroestrutura.</i>	41
3.2	<i>Diagrama esquemático autoconsistente para determinação das propriedades de um sistema.</i>	46
3.3	<i>Representação diagramática das dimensões do quantum dot core-shell</i>	54
3.4	<i>A função u (linha sólida azul) é aproximada na função u_h (linha pontilhada vermelha) que é uma combinação de funções ψ_i (linhas sólidas pretas). Os coeficientes são denotados por u_i, com o i sendo o índice das funções.</i>	56
4.1	<i>Energia do gap dependendo do diâmetro do quantum dot de CdSe com simetria cristalina Zinc Blende.</i>	61
4.2	<i>(a) Célula unitária da estrutura zinc blende tomado em dois sistemas de coordenadas diferentes, perceba que após a mudança de coordenada, o eixo z', passa pela diagonal principal do cubo. (b) célula unitária da estrutura wurtzita[3].</i>	62
4.3	<i>Energia de gap dependendo do diâmetro do quantum dot de CdSe com simetria cristalina Wurtzita.</i>	63

4.4	(a) Espectros de luminescência teóricos para quantum dots com espessura da casca externa de ZnS fixa em $D_C = 3\text{nm}$ e variando o diâmetro do núcleo. (b) Espectros de luminescência teóricos para quantum dots com núcleo $D_N = 4\text{nm}$ variando a espessura da casca externa de ZnS. Ambos os casos a uma temperatura de 300K e na fase wurtzita.	64
4.5	Comparação do valor dos picos de luminescência para quantum dots de CdSe/ZnS core-shell com valores experimentais com simetria wurtzita.	65
4.6	(a) Espectros de luminescência teóricos para quantum dots com espessura da casca externa de ZnS fixa em $D_C = 3\text{nm}$ e variando o diâmetro do núcleo. (b) Espectros de luminescência teóricos para quantum dots com núcleo $D_N = 4\text{nm}$ variando a espessura da casca externa de ZnS. Ambos os casos a uma temperatura de 300K e na fase zinc blende.	66
4.7	Comparação do valor dos picos de luminescência para quantum dots de CdSe/ZnS core-shell com valores experimentais na fase zinc blende.	67
4.8	(a) Sistema utilizado para simular o quantum dot, explicitando os quantum dots, o meio externo a ele e a região de Perfectly Matched Layer e (b) a intensidade do campo elétrico na região ao redor do quantum dot.	69
4.9	(a) Funções dielétricas, tanto a parte real quanto imaginária para diferentes diâmetros de quantum dots de CdSe na fase wurtzita e (b) quantum dots de CdSe na fase zinc blende.	70
4.10	(a) Sessão transversal de absorção variando o diâmetro do núcleo com uma casca de 1 ML na fase wurtzita e (b) para a fase zinc blende.	71
4.11	(a) Sessão transversal de absorção variando o diâmetro do núcleo com uma casca de 9 ML na fase wurtzita e (b) para a fase zinc blende.	72
4.12	(a) Sessão transversal de absorção variando o número de MLs com um diâmetro de núcleo fixo em $D_N = 3,2\text{nm}$ com simetria wurtzita e (b) para a simetria zinc blende.	73

4.13	(a) Coeficiente de absorção variando o σ com um diâmetro de núcleo fixo em $D_N = 2,5\text{nm}$ com 1ML de casca externa e (b) para 9ML de casca externa. Ambas com simetria wurtzita.	74
4.14	(a) Coeficiente de absorção variando o σ com um diâmetro de núcleo fixo em $D_N = 6,5\text{nm}$ com 1ML de casca externa e (b) para 9ML de casca externa. Ambas com simetria wurtzita.	75
4.15	(a) Coeficiente de absorção variando o σ com um diâmetro de núcleo fixo em $D_N = 2,5\text{nm}$ com 1ML de casca externa e (b) para 9ML de casca externa. Ambas com simetria zinc blende.	75
4.16	(a) Coeficiente de absorção variando o σ com um diâmetro de núcleo fixo em $D_N = 6,5\text{nm}$ com 1ML de casca externa e (b) para 9ML de casca externa. Ambos com simetria zinc blende.	76
4.17	(a) Sessão transversal de dispersão variando o diâmetro do núcleo com uma casca de 1 ML com simetria wurtzita e (b) para a simetria zinc blende	77
4.18	(a) Sessão transversal de dispersão variando o diâmetro do núcleo com uma casca de 9 ML com simetria wurtzita e (b) para a simetria zinc blende	77
4.19	(a) Sessão transversal de dispersão variando o número de MLs com um diâmetro de núcleo fixo em $D_N = 3,2\text{nm}$ com simetria wurtzita e (b) para a simetria zinc blende	78
4.20	(a) Coeficiente de dispersão variando o σ com um diâmetro de núcleo fixo em $D_N = 2,5\text{nm}$ com simetria wurtzita com 1ML de casca externa e (b) para 9ML de casca externa	78
4.21	(a) Coeficiente de dispersão variando o σ com um diâmetro de núcleo fixo em $D_N = 6,5\text{nm}$ com simetria wurtzita com 1ML de casca externa e (b) para 9ML de casca externa	79
4.22	(a) Coeficiente de dispersão variando o σ com um diâmetro de núcleo fixo em $D_N = 2,5\text{nm}$ com simetria zinc blende com 1ML de casca externa(b) para 9ML de casca externa	80

4.23	(a) <i>Coefficiente de dispersão variando o σ com um diâmetro de núcleo fixo em $D_N = 6,5\text{nm}$ com simetria zinc blende com 1ML de casca externa</i> (b) <i>para 9ML de casca externa.</i>	80
4.24	<i>Número de partículas em relação à variação do diâmetro interno do quantum dot, com uma espessura da casca de 1ML, para uma concentração de solução de $50\text{mg}/\text{cm}^3$.</i>	81
4.25	(a) <i>Coefficiente de absorção variando o diâmetro do núcleo do quantum dot com uma casca externa de 1ML na fase wurtzita com $N = 1 \text{ QuantumDot}/\text{m}^2$</i> (b) <i>para o mesmo sistema agora considerando um número de partículas referente a uma concentração fixa em $50\text{mg}/\text{cm}^3$</i>	82

Lista de Tabelas

2.1	<i>Os 14 tipos de redes cristalinas tridimensionais.</i>	12
4.1	<i>Parâmetros utilizados para o CdSe.</i>	60
4.2	<i>Parâmetros utilizados para o CdSe e ZnS para as duas diferentes simetrias.</i>	64

Capítulo 1

Introdução

Tem sido crescente o interesse tecnológico em torno das nanopartículas, que são partículas normalmente de tamanho entre $1nm$ e $100nm$, devido ao fato de que elas apresentam características intermediárias entre as escalas atômicas e a escala de um sólido macroscópico. Um dos principais pontos de interesse é o fato de que, os parâmetros observáveis não são dependentes apenas da natureza do material, mas possuem uma dependência com as dimensões da nanopartícula[4]. *Quantum dots* coloidais são nanopartículas de material semicondutor, de maneira geral, estas partículas são esféricas ou levemente prolatas, com razão entre os diâmetros maior e menor entre 1,1 e 1,3, mas também podem ser sintetizadas com outras formas, como trigonal, piramidal e nanobastões[5]. Na presente dissertação consideraremos apenas *quantum dots* esféricos. Estes surgiram na década de 1980 com Louis Brus, na época, na Universidade de Columbia [6].

Os *quantum dots* tem despontado em diferentes frentes tecnológicas com diferentes aplicações, mostrando grande flexibilidade nas suas possíveis aplicações. Entre elas, podemos citar tecnologias de emissão de luz, onde eles aparecem tanto como camada ativa na produção de luz em diodos emissores de luz (LEDs - *Light Emitting Diodes*)[7], bem como agentes de conversão parcial em LEDs de luz branca. Atualmente são utilizadas moléculas fosforescentes, que podem ser substituídas pelos *quantum dots*[8, 9], com o objetivo de gerar LEDs de luz branca, com um perfil de espectro de emissão mais próximo do espectro da luz solar na faixa do visível, considerando que hoje os LEDs brancos são levemente azulados. Outras

aplicações incluem marcação de células tumorais em sistemas biológicos, para diagnóstico de imagem ou criar contraste entre as células tumorais e as células saudáveis para facilitar a remoção cirúrgica [10, 11]. Além disso, também possuem aplicabilidade na conversão de energia solar, como componentes na produção de células solares, bem como na construção de outros dispositivos como fotoresistores e transistores de efeito de campo [12, 13].

Os *quantum dots* coloidais aparecem na literatura sendo formados por diferentes semicondutores, e são produzidos por nucleação. O método mais utilizado é o de injeção quente, muito utilizado na produção de nanopartículas de CdSe, CdTe e CdS [14, 15]. Na presente dissertação trataremos de sistemas compostos de CdSe. Para tal é utilizado dimetilcadmio (C_2H_6Cd) e seleneto de trioctilfosfina ($C_{24}H_{51}PSe$) como precursores de cádmio e selênio, em um solvente coordenante, o óxido de trioctilfosfina (*TOPO*) por exemplo. O processo de crescimento é feito em um frasco de reação, a $300^{\circ}C$ e durante a nucleação a temperatura é estabilizada entre $230 - 260^{\circ}C$. Assim que a inserção é feita os nanocristais começam a nuclear e este processo segue acontecendo, formando nanocristais cada vez maiores, portanto, para obter um gradiente de diâmetros para os nanocristais, conforme a nucleação ocorre, amostras da reação são retiradas, em tempos diferentes, e a mudança de temperatura entre a temperatura de reação e a temperatura ambiente, interrompe a nucleação. Neste método, a monodispersividade, que é o quão precisa é a distribuição de diâmetros encontrados em solução, é garantida pelo conceito de *Oswald ripening* onde *quantum dots* maiores continuam crescendo, enquanto os menores dissolvem por possuírem potenciais químicos maiores [16]. O método com o passar dos anos foi adaptado e modificado para obter *quantum dots* de diferentes simetrias cristalinas e diferentes monodispersividades, [17, 18, 19, 20]. O leitor também é referenciado a artigos de revisão que resumem diferentes métodos e aplicações [21, 19, 22, 23].

Outro ponto importante, é que a superfície das nanopartículas está sujeita a reagir com o meio em que ele está suspenso. Para evitar tais reações, uma camada externa, no nosso caso de um outro material inorgânico como ZnS, CdS entre outros, é depositada na superfície da nanopartícula, este método causa um efeito na superfície do *quantum dot*, conhecido como passivação. Este processo melhora fortemente a luminescência dos *quantum dots*. Isto porque, se não passivadas, as ligações não realizadas na superfície, geram transições não

radiativas, pois a energia das transições que seriam convertidas em emissão de luz produzem vibrações no material [24, 13]. Aqui foi considerado o ZnS, como camada externa de passivação. Após o crescimento das nanopartículas de CdSe, elas são coletadas utilizando a precipitação seletiva por tamanho, também descrito na literatura. [25]. Outro ponto de interesse é a possibilidade da realização de diferentes métodos de crescimento, que podem ser utilizados para obter cristalização destes materiais em diferentes arranjos cristalinos, no caso analisaremos as estruturas *zinc blende* e o wurtzita.

Alguns dos aspectos de relevância nos *quantum dots* são a luminescência, a absorção, e os mecanismos que as influenciam. Como citado anteriormente, estes materiais possuem características que dependem do diâmetro da nanopartícula, entre elas a energia do *gap*. O efeito objetivo disto, é que a emissão luminosa e a absorção destes materiais depende do tamanho do mesmo.

Aqui direcionaremos nossos cálculos para os *quantum dots coloidais core-shell* formado por um núcleo (*core*) de CdSe e uma casca externa (*shell*) de ZnS, devido a este ser o material com mais resultados experimentais na literatura, tornando mais simples a comparação entre os modelos teóricos utilizados e os resultados experimentais. Aqui calcularemos a dependência da energia do *gap* com o diâmetro, onde faremos uma aproximação radial para obter os níveis de energia geradas pela quantização devido ao confinamento. Para tal utilizaremos método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ que é um método perturbativo de campo médio, dentro do formalismo 8×8 de Kane [26], levando em consideração os efeitos de spin-órbita [27]. Utilizando também este método, verificaremos como os espectros de luminescência são modificados pelo tamanho da camada externa de ZnS e pela a variação do tamanho do núcleo do *quantum dot*. Para obter as características de absorção e dispersão destas nanopartículas, calcularemos a sessão transversal de absorção e dispersão, bem como os coeficientes de absorção e dispersão onde variamos o diâmetro do núcleo e espessura da camada externa. Assim, foi calculada a componente de campo elétrico de uma onda eletromagnética ao interagir com uma região esférica com as características dos materiais que formam os *quantum dots* de CdSe/ZnS. Para calcular a distribuição deste campo elétrico utilizaremos o método do elemento finito para resolver as equações diferenciais vindas das equações de Maxwell. Todos estes cálculos foram realizados tanto para *quantum dots* com arranjo cristalino *zinc blende* quanto wurtzita.

Temos como objetivo testar a validade dos métodos utilizados na descrição dos sistemas propostos, bem como fornecer dados que auxiliem no encaixe destes sistemas nas aplicações tecnológicas de interesse.

No capítulo 2 apresentaremos uma fundamentação teórica onde delinearemos a teoria quântica e como esta se aplica a sólidos, bem como tais sólidos são definidos e categorizados. Trataremos também do conceito de simetrias que será posteriormente útil no capítulo 3 onde descreveremos o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ no formalismo 8×8 de Kane, bem como o método do elemento finito, e sua aplicação na resolução das equações de Maxwell no espaço das frequências. No capítulo 4 teremos os resultados obtidos e as conclusões no capítulo 5.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

Este capítulo tem como objetivo fornecer as bases teóricas utilizadas no decorrer do trabalho. Realizaremos uma revisão da mecânica quântica e sua utilização na descrição de sólidos, bem como uma descrição da estrutura dos sólidos cristalinos e suas simetrias, e como tratá-las matematicamente. Definiremos o teorema de Bloch, e por fim uma visão qualitativa da estrutura eletrônica nestes sólidos.

2.1 Equação de Schrödinger

Em 1905, ao estudar algumas consequências da fórmula de Planck para a radiação do corpo negro, e também as características observadas do efeito fotoelétrico, Einstein propusera que as ondas eletromagnéticas podiam ser tratadas como partículas, ou *quanta* de luz, com energia igual ao produto da constante de Planck, h , pela frequência da onda. Baseado neste conceito De Broglie buscou estabelecer uma maior simetria entre a natureza da radiação eletromagnética e a da matéria, supondo que partícula de matéria, como, por exemplo, elétrons, poderiam também se comportar como ondas, algo como ondas de matéria.

A equação de De Broglie é expressa por [28]:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (2.1)$$

onde λ representa o comprimento da onda de matéria h é a constante de *Planck* e p o momento linear da partícula.

Na teoria de De Broglie partículas são associadas a ondas, e para descrever corretamente, é preciso que se tenha uma equação de onda. Com isso em mente, Erwin Schrödinger, no início do ano de 1926 propôs uma equação, que pode ser descrita da seguinte forma [28, 29]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (2.2)$$

Esta ficou conhecida como Equação de Schrödinger, sendo $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, onde h representa a constante de *Planck*, m representa a massa da partícula envolvida na sistematização, $\psi(\vec{r}, t)$ representa a função de onda, t representa o parâmetro tempo e V representa a energia potencial associada a posição \vec{r} . Podemos escrever a equação de Schrödinger delineada em uma dimensão (direção z) e independente do tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(z)}{\partial z^2} + V(\vec{r})\psi(z) = E\psi(z). \quad (2.3)$$

Em geral, pode ser escrita como:

$$\hat{H}\Psi(z) = E\Psi(z), \quad (2.4)$$

onde

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(\vec{r}), \quad (2.5)$$

que é o operador Hamiltoniano onde o primeiro termo é referente a energia cinética da partícula, sendo o momento dado pelo operador momento da mecânica quântica $\hat{p} = -\hbar\frac{\partial\psi(z)}{\partial z}$ e o segundo é o potencial a que a partícula está sujeita. A conexão básica entre as propriedades da função de onda $\Psi(z)$, e o comportamento associado a partícula, é expresso em termos da densidade de probabilidade $P(z)$. Esta foi postulada por Max Born em 1926. A relação entre a densidade de probabilidade e a função de onda é [29]:

$$P(z) = \Psi^*(z)\Psi(z). \quad (2.6)$$

Portanto, sabendo-se o potencial ao qual a partícula está sujeita, podemos determinar seus observáveis, como a sua posição ou momento. No caso de múltiplas partículas devemos levar em consideração a energia cinética e o potencial que está sujeita cada uma das partículas.

Queremos de maneira geral formar uma hamiltoniana que descreva como os átomos e seus componentes se relacionam em um sólido. Consideremos primeiramente como um átomo pode ser descrito pela equação de Schrödinger. O mais simples que podemos considerar é o átomo de hidrogênio, com a interação de um próton e um elétron. De forma geral temos que considerar a energia cinética tanto do próton quanto do elétron, e temos um potencial coulombiano entre as duas cargas, da seguinte forma [29]:

$$H = \frac{p_e^2}{2m_e} + \frac{p_p^2}{2m_p} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2}, \quad (2.7)$$

onde p_e e m_{pe} são respectivamente momento e massa do elétron, p_p e m_p o momento e massa do próton. O terceiro termo é o potencial Coulombiano, que neste caso aparece apenas entre o próton e o elétron.

Em uma situação mais geral podemos ter diversos átomos interagindo, e em cada um desses átomos, múltiplos prótons e elétrons, assim em um sólido teremos [30]:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum'_{j',j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|} - \sum_{j,i} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum'_{i,i'} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|}, \quad (2.8)$$

nesta expressão \vec{r}_i denota a posição do i -ésimo elétron, \vec{R}_j a posição do j -ésimo núcleo, Z_j é o número atômico dos átomos que compõem o sólido, \vec{p}_i e \vec{P}_j , são, respectivamente, os operadores momento dos elétrons e núcleos, e e é a carga eletrônica. Assim, os dois primeiros termos identificam a energia cinética das partículas, o terceiro é a interação de núcleo com núcleo onde, \sum' significa uma soma dos termos não idênticos, já que isso significaria uma partícula interagindo consigo mesma, o fator $1/2$ evita que hajam contagens duplas nas interações, o mesmo ocorre no quinto termo para os elétrons. Por fim o quarto termo é aonde temos as interações entre elétrons e núcleos.

Obviamente, em um sólido contendo algo da ordem de 10^{23} átomos resolver essa hamiltoniana de múltiplos corpos, se torna uma tarefa que só poderá ser realizada com algumas simplificações. A primeira é separar os elétrons inertes nas camadas de energia mais baixa no átomo e os elétrons de valência, desta forma em (2.8) as cargas dos núcleos vão ter parte de sua carga blindada pelos elétrons inertes, enquanto o número de elétrons a serem contabilizados passa a ser apenas os elétrons de valência.

A próxima aproximação é a de Born-Oppenheimer onde os íons são muito mais pesados que os elétrons, portanto eles se movem muito mais lentamente, desta forma os íons veem uma média temporal do potencial criado pelos elétrons. Como consequência a hamiltoniana pode ser dividida em um termo que é a interação dos íons entre si, e com o potencial médio dos elétrons, outro que é a interação dos elétrons com os núcleos congelados em suas posições, e outro que descreve a interação dos elétrons com as vibrações dos íons, conhecida como interação elétron-fônon. Assim podemos eliminar dois termos apenas se considerarmos os íons fixos em suas posições.

Por fim uma aproximação mais drástica é imaginar que cada elétron interage com um campo médio formado pelos íons aproximadamente estáticos, e o potencial dos outros elétrons. Portanto as interações poderão ser representadas por um potencial efetivo de um elétron $V(\vec{r})$. Logo nosso problema agora se resume a encontrar o referido potencial. Utilizando as aproximações na hamiltoniana e aplicando ela na equação de Schrödinger obtemos:

$$H_{1e}\psi_n(\vec{r}) = \left(\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) \psi_n(\vec{r}) = E_n\psi_n(\vec{r}), \quad (2.9)$$

onde H_{1e} , $\psi_n(\vec{r})$ e E_n são, respectivamente, a hamiltoniana de um elétron, a função de onda e a energia de um elétron em um autoestado rotulado por n .

Podemos observar que independente dos detalhes que este potencial possa ter, se o sólido tiver seus íons arranjados de forma periódica o potencial também deverá apresentar estas características. Portanto é conveniente utilizar as simetrias do sólido cristalino para simplificar os cálculos.

2.2 Estrutura cristalina

Historicamente muito da nossa compreensão no que se refere aos arranjos atômicos e moleculares em sólidos resultou da investigação de difração de raio-X em cristais por Laue e seus colaboradores em 1912. Estes experimentos mostram de forma conclusiva que os cristais tem um arranjo periódico de átomos.

Neste capítulo iremos comentar de forma resumida as propriedades das estruturas cristalinas e alguns tipos de sólidos mais conhecidos. Trataremos da difração de raios-X, bem como uma pequena discussão a respeito de teoria de grupos e sua importância na resolução da estrutura eletrônica de um sólido. Por fim analisaremos das bandas de energia em cristais e como, utilizando estes conceitos, podemos definir os semicondutores.

2.2.1 Estrutura cristalina e Vetores de Translação

Um cristal ideal é formado pela repetição infinita de uma mesma estrutura elementar. O conceito fundamental na descrição de qualquer sólido cristalino é através das *Redes de Bravais* nomeadas em homenagem a Auguste Bravais que formalizou o conceito em 1848. Estas redes especificam o arranjo periódico no qual as unidades repetidas do cristal são arranjadas. As unidades podem ser átomos, grupos de átomos, moléculas, íons, etc., mas as Redes de Bravais resumem apenas a geometria da estrutura periódica, independente de quais sejam as unidades repetidas isto pode ser visto na figura 2.1.

Podemos definir uma rede de Bravais tridimensional como uma rede infinita de pontos discretos com um arranjo e orientação que aparentam exatamente iguais de qualquer ponto que a rede é vista. Desta forma, tanto para um observador em \vec{r} quanto em \vec{r}' , as configurações atômicas são as mesmas:

$$\vec{r} = \vec{r}' + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad (2.10)$$

onde \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 são os vetores primitivos da rede direta, que são vetores em planos diferentes, e n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros, desta forma com uma escolha adequada de vetores de posição, podemos definir a posição de todos os pontos da rede como exemplificado na figura

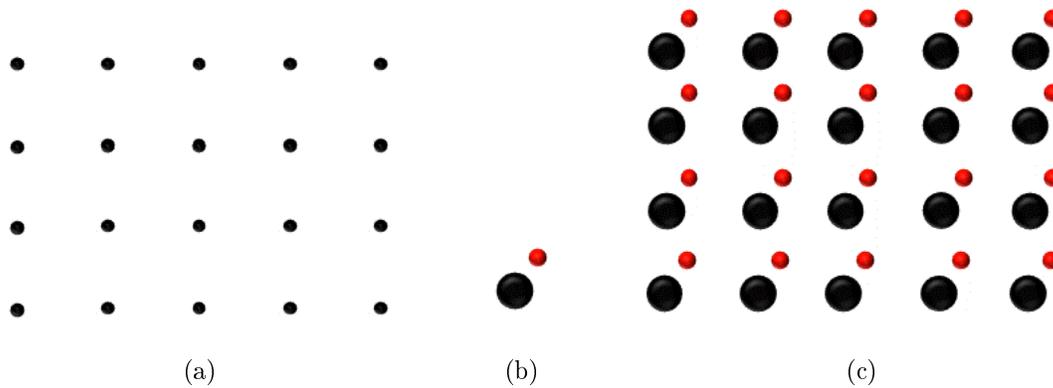


Figura 2.1: *Cristal formado por uma rede de Bravais (a) onde cada ponto da rede é alocada uma base (b) formando assim o cristal (c) [1].*

2.2. Temos então $\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}'$ que é o vetor de translação da rede. A célula primitiva pode ser definida pelo volume definido pelos vetores primitivos, esta célula garante o menor volume do sólido e serve como bloco elementar para construção da estrutura cristalina.

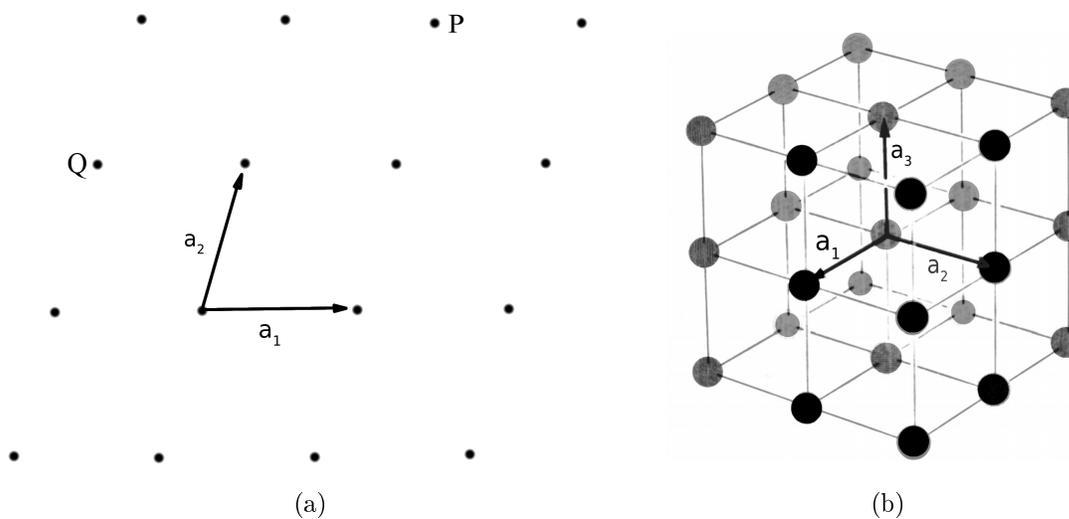


Figura 2.2: (a) *Uma rede de Bravais genérica. Os vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são apresentados. Todos os pontos são combinações lineares com coeficientes inteiros, por exemplo $\vec{P} = \vec{a}_1 + 2\vec{a}_2$, e $\vec{Q} = -\vec{a}_1 + \vec{a}_2$* (b) *Visualização de uma rede em três dimensões com seus vetores primitivos [31].*

2.2.2 Classificação de redes de Bravais

Considerando que o estudo de sólidos cristalinos, passa por uma compreensão de como os átomos em um cristal se arranjam, e quais são os possíveis arranjos cristalinos existem na natureza, parece razoável que exista uma classificação das mesmas, que é feita pela forma da célula primitiva que caracteriza o cristal.

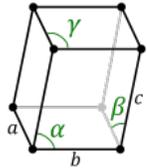
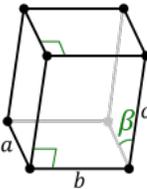
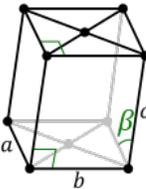
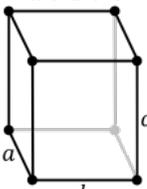
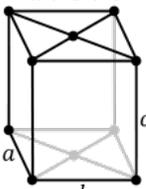
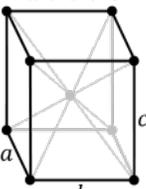
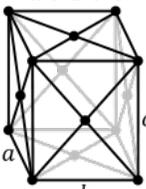
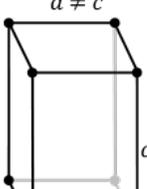
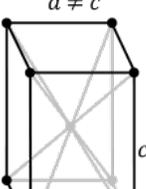
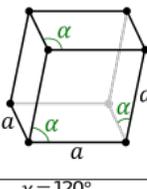
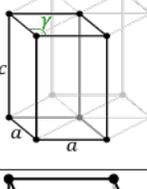
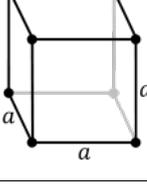
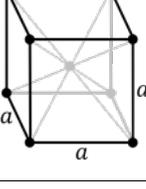
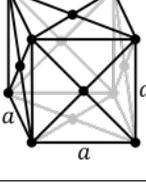
O ponto importante de se estudar a estrutura destes sólidos, é entender como as simetrias destas estruturas podem nos ajudar a resolver o problema da estrutura eletrônica. Por este motivo, as diferentes redes são classificadas em termos do grupo de simetrias que estes sistemas possuem. Estes grupos de simetrias, são formados pelo conjunto de operações de simetria, como rotações em torno de algum eixo, reflexões em termos de algum plano e inversões em torno de algum ponto de simetria, que iremos definir de maneira mais rigorosa na subseção 2.3, que se aplicadas a uma determinada rede cristalina mantenham o aspecto do cristal idêntico. Por exemplo, a operação de simetria de translação, está presente em todos os sistemas cristalinos, seja qual for sua rede de Bravais, já que a célula primitiva se repete pelo cristal. Também temos que uma rede de Bravais cubica parece inalterada se o sistema for rotacionado de 90° sob qualquer eixo, enquanto o mesmo não ocorreria para uma rede com simetria hexagonal.

Quando examinamos as simetrias dos cristais podemos perceber que diferentes arranjos cristalinos podem ter as mesmas operações de simetria, chamados grupos de simetria. Considerando todas as redes cristalinas existentes na natureza, é possível perceber um total de sete grupos de simetria diferentes: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, romboédrico, hexagonal e cúbico . Qualquer estrutura cristalina pertence a um destes grupos de simetria. Porém podemos arranjar as bases de diferentes formas e ainda assim obter o mesmo grupo de simetrias. Desta forma os sete grupos de simetrias se tornam quatorze possíveis redes cristalinas em três dimensões como visto na tabela 2.1:

2.2.3 Difração de Raios-X

De maneira objetiva classificar as simetrias dos sólidos exige acessar a forma com que os átomos se arranjam no sólido. Nesta subseção trataremos sobre como a difração de raios-X

Tabela 2.1: Os 14 tipos de redes cristalinas tridimensionais [1].

Sistema Cristalino	Rede de Bravais			
	Primitiva	Base Centrada	Corpo Centrado	Face Centrada
Triclínico				
Monoclínico	$\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$ 	$\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$ 		
Ortorrômico	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 
Tetragonal	$a \neq c$ 		$a \neq c$ 	
Romboédrico	$\alpha \neq 90^\circ$ 			
Hexagonal	$\gamma = 120^\circ$ 			
Cúbico				

nos permite acessar estas informações classificar materiais em uma dessas redes de Bravais.

A difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos, regularmente separados, que são capazes de dispersar a onda e possuem espaçamentos comparáveis em magnitude ao comprimento de onda. Desta forma, expor um sólido cristalino a uma onda para mensurar suas propriedades é uma ferramenta bastante útil [32]. A ideia principal é emitir um feixe de raio-X em uma amostra do material que se deseja analisar, como apresentado na figura (2.3):

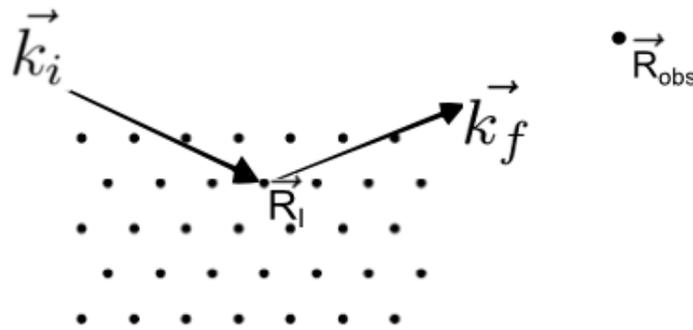


Figura 2.3: *Esquema de difração de raios-X*

O campo elétrico da onda emitida que incide no material, sendo esta uma onda plana, pode ser descrita da seguinte forma:

$$\epsilon(\vec{r}, t) = \vec{\epsilon}_0 e^{i(\vec{k}_i \vec{r} - \omega t)}, \quad (2.11)$$

com \vec{k}_i sendo o vetor de onda, da onda incidente, ω a frequência angular da onda e $\vec{\epsilon}_0$ o campo elétrico que define a onda.

Quando a onda eletromagnética interage com os átomos, estes começam a vibrar e esta vibração gera uma onda emitida com a mesma frequência que a onda incidente e com a equação de onda dada por:

$$\epsilon(\vec{r}, t) = \vec{\epsilon}_0 e^{i(\vec{k}_f \vec{r} - \omega t)}. \quad (2.12)$$

Sendo estas definições para as ondas eletromagnéticas, consideremos o caso representado

na figura 2.3. Aqui cada átomo fica representado por uma posição \vec{R}_I , enquanto um detector é posicionado, como visto na figura em uma posição \vec{R}_{obs} . Entre a posição do átomo e o detector, a onda obtém uma fase como visto na equação:

$$\epsilon(\vec{R}_I, t) = \vec{\epsilon}_0 e^{i(\vec{k}_i \vec{R}_I - \omega t)} e^{i\vec{k}_f (\vec{R}_{obs} - \vec{R}_I)}, \quad (2.13)$$

que pode ser reescrito como:

$$\epsilon(\vec{R}_I, t) = \vec{\epsilon}_0 e^{i(\vec{k}_f \vec{R}_{obs} - \omega t)} e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \vec{R}_I}, \quad (2.14)$$

a primeira exponencial não tem relação com as posições dos átomos, é apenas a equação para a onda na posição do detector com vetor de onda da onda refratada, e podemos ver que, a depender do resultado da segunda exponencial, podemos ter um ponto onde a onda tem intensidade entre um valor máximo e um mínimo. Queremos saber qual a estrutura do cristal, então os termos que não tem nenhuma referência à posição dos átomos, não nos dão informação nenhuma a respeito da estrutura do sólido. A intensidade I da radiação será dada pela soma das contribuições de todos os átomos que compõem o sólido da seguinte forma:

$$I = \sum_I e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \vec{R}_I}, \quad (2.15)$$

note que se \vec{R}_I é aleatório então um somatório desses termos daria zero, portanto um sólido não-cristalino não haverá pontos bem definidos no padrão de difração da radiação de raios-X. Queremos achar as condições entre as posições dos átomos na rede e os vetores das ondas incidente e refratada que maximize a intensidade da onda resultante. Portanto queremos achar a seguinte condição:

$$e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \vec{R}_I} = 1 \quad \forall \quad \vec{R}_I, \quad (2.16)$$

podemos definir $\vec{G} \equiv (\vec{k}_i - \vec{k}_f)$ tendo então:

$$e^{i\vec{G}\vec{R}_I} = 1 \quad \forall \quad \vec{R}_I. \quad (2.17)$$

Façamos primeiro um exemplo com uma rede unidimensional, desta forma as posições dos átomos, em uma dimensão, podem ser descritas por $R_I = an$ com n sendo um número inteiro. Assim a relação que nós queremos é dada, por:

$$e^{iGan} = 1 \quad \forall \quad \vec{R}_I, \quad (2.18)$$

se tivermos $Ga = 2\pi$ a relação se mantém, portanto temos que:

$$G = \frac{2\pi}{a}. \quad (2.19)$$

É possível mostrar que uma combinação linear de soluções também satisfaz a equação (2.17). Quando passamos para uma rede tridimensional a solução tem forma similar a definição das redes de Bravais:

$$\vec{G} = n_1\vec{G}_1 + n_2\vec{G}_2 + n_3\vec{G}_3, \quad (2.20)$$

esses vetores definem o espaço da rede recíproca, que se relacionam com os vetores $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ da rede direta definida para as redes de Bravais, pelas seguintes equações [31, 30]:

$$\vec{G}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{|\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|}, \quad \vec{G}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{|\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)|}, \quad \vec{G}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{|\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)|}, \quad (2.21)$$

repare que $|\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)|$ é o volume da célula unitária na rede direta.

Na próxima seção estudaremos como as considerações a respeito de simetrias podem ajudar a solucionar o problema da distribuição eletrônica em sólidos cristalinos.

2.3 Conceito de simetrias

Simetria significa indistinguibilidade sob certas transformações. Quando tratamos de simetrias matematicamente, queremos saber se um determinado objeto, figura ou função re-tém a exata aparência que tinha antes de ser aplicada uma certa operação de simetria nela, como uma rotação em torno de um eixo, uma inversão em torno de um ponto, uma reflexão em torno de plano, etc.. Desta forma, nesta seção iremos tratar de como são categorizadas estas operações de simetria e como, a partir delas, podemos separar as estruturas cristalo-gráficas de acordo com suas propriedades de simetria, e discutir como estas se tornam úteis no estudo quantitativo das estruturas cristalinas.

2.3.1 Operações de simetria

Passemos agora a enumerar todas as possíveis operações de simetria que podem ser realizadas e alguns exemplos de como eles podem ser aplicados a objetos geométricos [33].

- Identidade(e): Simetria comum a todos os objetos. Ela leva todas as coordenadas nelas mesmas, portanto nada é alterado: $e(x, y, z) = (x, y, z)$.
- Rotação(C_n): O objeto é rotacionado de um ângulo igual a $\frac{2\pi}{n}$ em torno de um eixo. Por exemplo C_2 representa uma rotação de 180° . Da mesma forma C_3 é uma rotação de 120° , enquanto C_6^2 representa uma rotação de 60° seguida por outra rotação de 60° no mesmo eixo, de tal forma $C_6^2 = C_3$.
- Reflexão em um plano horizontal (σ_h): A reflexão ocorre sobre o plano perpendicular ao eixo de maior simetria rotacional.
- Reflexão em um plano vertical (σ_v): A reflexão ocorre sobre o plano que contém o eixo de maior simetria rotacional.
- Reflexão em um plano diagonal (σ_d): Reflete as coordenadas em relação a um plano diagonal que contém o eixo principal de simetria.
- Inversão(i): A inversão leva as coordenadas de mesmo módulo porém sinais opostos: $i(x, y, z) = i(-x, -y, -z)$.

- Rotação imprópria (S_n): Esta rotação consiste de uma rotação C_n seguida de uma reflexão em um plano horizontal (σ_h).
- Rotação inversa composta (iC_n): Consiste de uma rotação seguida de uma inversão como a notação sugere.

Considere um quadrado e vejamos quais destas operações correspondem a simetrias no quadrado. Primeiro a operação identidade (e) é, obviamente, uma operação de simetria do sistema, já que não altera em nada o quadrado. Consideremos agora as rotações distinguíveis que podemos obter, na figura 2.4 podemos ver que o quadrado pode ser rotacionado de múltiplos inteiros de 90° e que cada um deles corresponde a uma possível operação de simetria C_4 , C_4^2 e C_4^3 . Perceba que $C_4^4 = e$, enquanto $C_4^5 = C_4$ desta forma não é uma operação nova, distinguível, de C_4 .

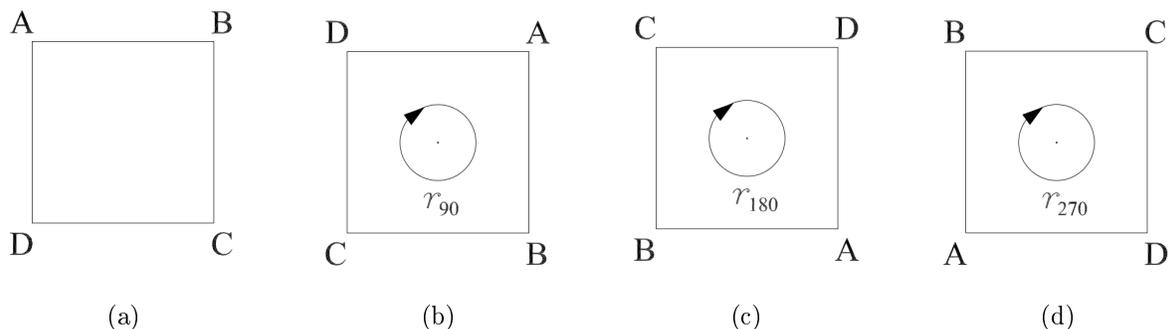


Figura 2.4: Operação de simetrias de rotação em um quadrado. (a) quadrado original. (b) quadrado após a operação de C_4 , rotacionado de 90° (c) quadrado após a operação de C_4^2 , rotacionado de 180° (d) quadrado após a operação de C_4^3 , rotacionado de 270° . As letras A, B, C e D são utilizadas apenas como índices para melhorar a visualização de como as operações afetam o sistema.

Podemos ver também que o quadrado é simétrico sob reflexão sob um eixo horizontal (σ_h), um eixo vertical (σ_v) e dois eixos diagonais (σ_d) como visto na figura 2.5.

Portanto o grupo de simetrias de um quadrado é conhecido como $D_4 = e, C_4, C_4^2, C_4^3, \sigma_h, \sigma_v, 2\sigma_d$. Os cristais são classificados de acordo com o grupo de simetrias a que pertencem. Perceba que caso coloquemos átomos idênticos nos vértices do quadrado, este sistema terá o mesmo grupo de simetria de um quadrado com átomos nos vértices e um no centro.

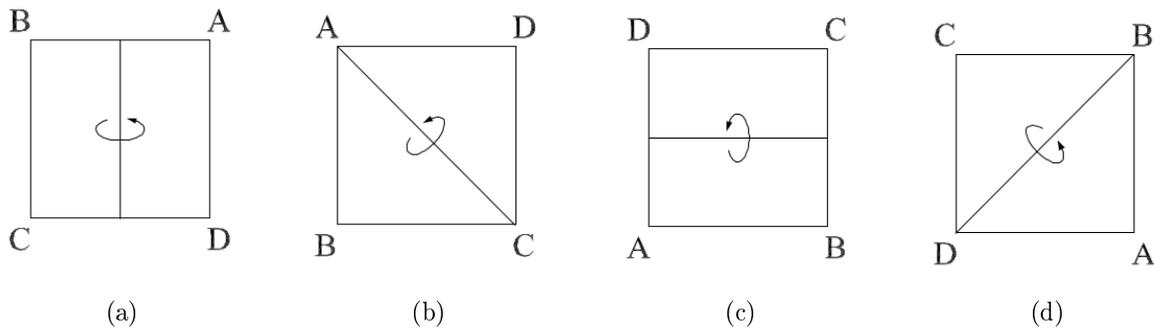


Figura 2.5: Operação de simetrias de reflexão em um quadrado. Usando a figura 2.4 como referência temos, (a) Reflexão sob um eixo vertical σ_v (b) Reflexão sob um eixo diagonal σ_d (c) Reflexão sob um eixo horizontal σ_h e (d) Reflexão sob um eixo diagonal σ_d . As letras A, B, C e D são utilizadas apenas como índices para melhorar a visualização de como as operações afetam o sistema.

Por isso na seção anterior tratamos de 7 grupos de simetria e 14 redes Bravais, já que uma rede cúbica simples, uma rede cúbica de corpo centrado e uma de face centrada, possuem o mesmo grupo de simetrias. As informações necessárias para se trabalhar com essas simetrias na resolução de problemas são normalmente encontradas em tabelas conhecidas como *tabelas de caracteres*. A partir destas tabelas é possível associar as propriedades de simetria de sistemas com simetrias em suas funções de onda e operadores [30, 33].

Na presente dissertação as estruturas estudadas são associações das simetrias citadas, as estruturas *zinc blende* e *wurtzita*.

A arranjo *zinc blende* faz parte do grupo de simetrias cristalinas cúbicas. Ele pode ser visto como duas redes cúbicas de face centrada, interpenetradas, compartilhando a diagonal do cubo distando de um quarto do comprimento da diagonal. Na figura 2.6 apresentamos a célula primitiva da estrutura *zinc blende*, este tipo de visualização torna um pouco mais complicado de visualizar as simetrias do sistema, para tal tomemos uma visualização mais simplificada da simetria, apresentada na figura 2.7.

Note que, realizando esta divisão do cubo que forma a célula primitiva, em oito cubos menores, podemos notar que os átomos azuis apresentados na figura 2.6 se encontram no centro dos cubos menores apresentados na cor cinza apresentados na figura 2.7, o cubo que se encontra na parte posterior a esquerda no quadrante inferior e não é visível na figura

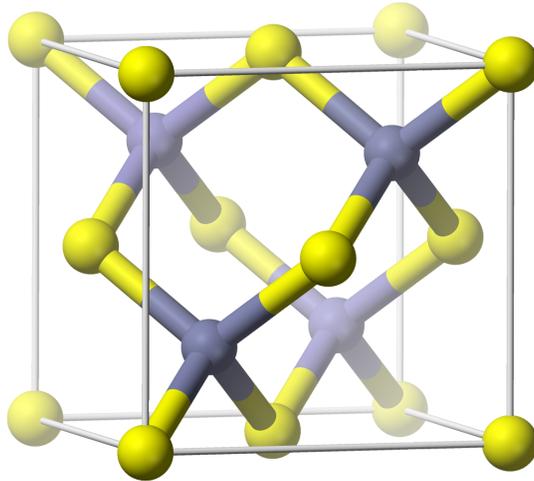


Figura 2.6: *Célula primitiva da estrutura zinc blende* [2].

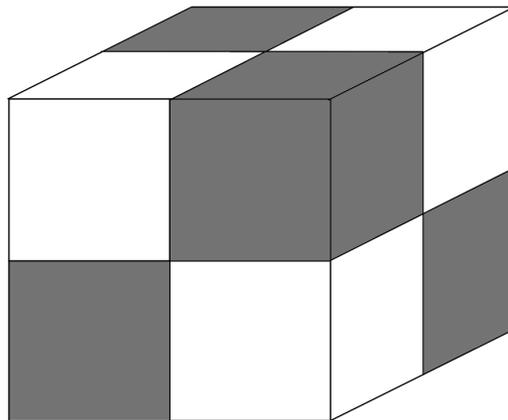


Figura 2.7: *Forma simplificada da célula primitiva da simetria zinc blende*.

2.7 é branco pois não existe nenhum átomo azul no centro deste cubo. Visualizando assim fica mais simples de visualizar quais operações de simetria dentre as listadas na seção 2.3.1, que caracterizam a estrutura *zinc blende*. Temos então a operação de identidade (e), quatro eixos de rotação de 120° (C_3) que podem ser operadas duas vezes seguidas (C_3^2), três eixos de rotação de 180° (C_2), seis possibilidades de rotações impróprias (S_4) e seis planos diagonais de reflexão (σ_d), que caracteriza o grupo de simetrias T_d . Estes conceitos de simetria são aplicados as operações que dão origem às matrizes do método $\vec{k} \cdot \vec{p}$.

A estrutura cristalina wurtzita faz parte do grupo de simetrias hexagonais. Similar ao conceito da estrutura *zinc blende*, a wurtzita também é a junção de duas outras estruturas catalogadas, sendo composta de duas redes hexagonais de empacotamento compacto interpenetradas [34]. A forma da célula unitária, de maneira similar a utilizada para a estrutura *zinc blende*, é apresentada na figura 2.8, novamente podemos usar uma apresentação mais simples apresentada na figura 2.9 para visualizar a forma que gera as operações de simetria.

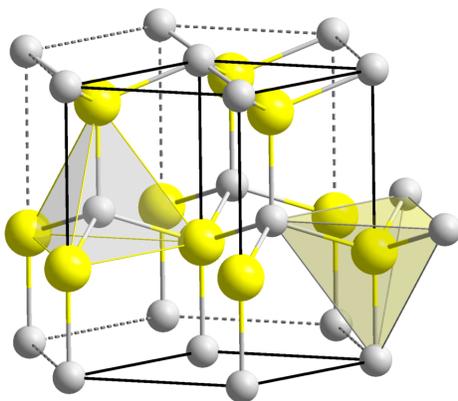


Figura 2.8: *Célula primitiva da simetria wurtzita [2].*

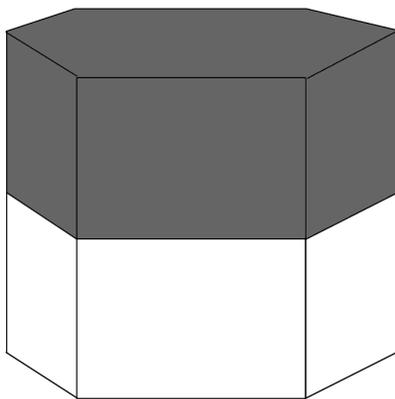


Figura 2.9: *Forma simplificada da célula primitiva da simetria wurtzita*

Temos então a operação de identidade (e), um eixo de rotação de 180° (C_2), dois eixos de rotação de 120° (C_3), dois eixos de rotação de 60° (C_6), três planos de reflexão que passam

pelo eixo do maior simetria rotacional (σ_v) e três planos de reflexão que passam pelo eixo principal de simetria (σ_d) que caracteriza o grupo de simetria C_{6v} .

2.3.2 Potencial periódico e Teorema de Bloch

Como temos descrito os cristais perfeitos são arranjados como uma rede periódica. Como foi visto anteriormente, após algumas aproximações estamos considerando o problema de um único elétron em um potencial $V(r)$ com periodicidade da rede de Bravais ao qual o cristal está associado. Desta forma o potencial ganha a seguinte condição:

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}), \quad (2.22)$$

onde \vec{R} é o vetor translação da rede de Bravais. Muitas conclusões importantes podem ser obtidas com essa definição. Qualitativamente espera-se que em uma dimensão o potencial tenha a forma apresentada na figura 2.10, semelhante a potenciais atômicos individuais próximos aos íons, e regiões mais achatadas nas posições entre íons.

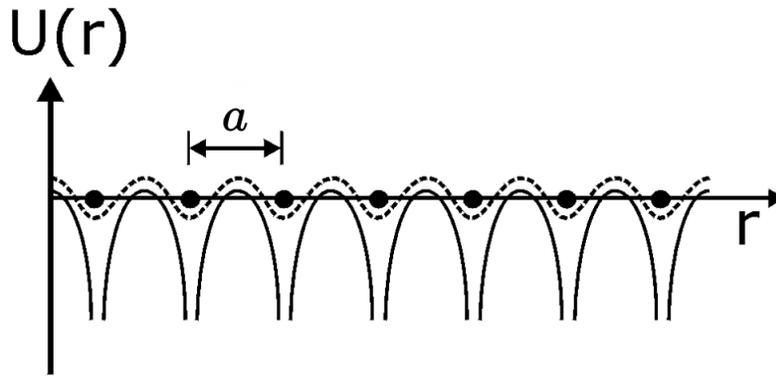


Figura 2.10: *Potencial periódico cristalino típico, plotado ao longo de uma linha de íons representados por pontos na figura. A linha tracejada representa o potencial individual de cada íon e a linha sólida o potencial ao longo da linha de íons separados por uma distância interatômica a [35].*

O que nos leva a examinar o comportamento de elétrons nesses tipos de potenciais. Elétrons independentes que obedecem a equação de Schrödinger para potenciais periódicos são conhecidos como *elétrons de Bloch*. O teorema que define como esses elétrons se comportam é conhecido como *teorema de Bloch*

Teorema. Os auto-estados ψ de uma hamiltoniana de um elétron $\hat{H} = -\hbar^2\nabla^2/2m + V(\vec{r})$, onde $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$ para todos os \vec{R} pertencentes a rede de Bravais, podem ser escrito na forma de uma onda plana multiplicada por uma função com a mesma periodicidade da rede de Bravais [30]:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.23)$$

onde,

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.24)$$

Não será feita uma prova desta teorema no presente texto mas pode ser encontrada na referência [31]. Fica claro mais uma vez a importância da simetria do sistema no estudo de sólidos. Passemos agora para uma discussão a respeito das bandas de energia em cristais.

2.4 Bandas de Energia em Cristais

Um elétron num átomo isolado tem estados quânticos estacionários caracterizados por níveis de energia discretos e quantizados, correspondendo os orbitais atômicos designados por $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, etc.$ Num átomo com muitos elétrons, o estado fundamental é obtido distribuindo os vários elétrons nos níveis de menor energia possível, obedecendo ao Princípio de Exclusão de Pauli. Desta forma, dois elétrons com os mesmos números quânticos não podem ocupar o mesmo nível de energia, e como o elétron é dotado de *spin*, cada estado orbital comporta dois elétrons com *spins* opostos.

A questão agora é determinar como esses estados eletrônicos irão se comportar quando aproximarmos um grande número de átomos (cerca de $10^{22}/cm^3$) para formar um cristal. Como apresentado anteriormente a solução analítica de tal problema é extremamente complicada, no presente texto faremos apenas uma discussão, sem provas matemáticas. Uma explicação do que ocorre é a seguinte: ao trazermos um átomo isolado para próximo de outro, os níveis de energia de cada um são perturbados levemente pela presença do vizinho. Se

aproximarmos um grande número de átomos, teremos um grande número de níveis próximos uns dos outros, formando uma banda de energia quase contínua [36].

Isto está mostrado na figura 2.11, que apresenta a variação das energias dos estados eletrônicos em função da distância interatômica para formação de um cristal de diamante a partir de átomos de carbono isolados. Cada átomo de carbono isolado tem uma estrutura eletrônica $1s^2, 2s^2, 2p^2$ no estado fundamental, dentro destes há dois estados $1s$, dois estados $2s$, seis estados $2p$ e estados superiores. Se considerarmos os N átomos, haverá $2N, 2N$ e $6N$ estados do tipo $1s, 2s$ e $2p$, respectivamente.

Para uma distância infinita, os níveis de energia de estados equivalentes coincidem e são iguais aos de um átomo isolado. A medida que a distância diminui, os níveis se desdobram devido à interação com os vizinhos, dando origem à várias bandas de energia. Começando com níveis mais externos ($n = 2$). Conforme as bandas " $2s$ " e " $2p$ " crescem, elas se fundem em uma única banda composta por uma mistura de níveis de energia. Esta banda " $2s - 2p$ " contém $8N$ estados disponíveis. Assim que a distância interatômica entra em equilíbrio, a banda se divide em duas faixas separadas por um *gap* de energia, E_g , que não contém níveis de energia permitidos de ocupação para elétrons. A banda superior (chamado banda de condução) contém $4N$ estados, assim como a banda inferior (chamado de banda de valência) também contém $4N$ estados. A menor faixa, $1s$, é preenchida com os $2N$ elétrons. No entanto, para $n = 2$ havia $8N$ elétrons originalmente ($2N$ no estado $2s$ e $6N$ em $2p$ estados). No final temos que $4N$ elétrons devem ocupar estados na banda de valência ou a banda de condução do cristal.

Na temperatura de zero absoluto os elétrons irão ocupar os estados de menor energia. Desta forma, ficarão presos a banda de valência. Por exemplo, no caso do cristal de diamante, há exatamente $4N$ estados na banda de valência que serão preenchidos, enquanto a banda de condução estará completamente vazia de elétrons. Esse arranjo de bandas de energia completamente cheias e vazias tem um efeito importante sobre a condutividade elétrica dos sólidos, como veremos mais adiante.

Esta descrição do aparecimento das bandas de energia é extremamente simplificada e esconde algumas características essenciais dos estados eletrônicos. Na realidade, é a natureza ondulatória dos elétrons nos cristais que dá origem às bandas de energia. Para estes elétrons

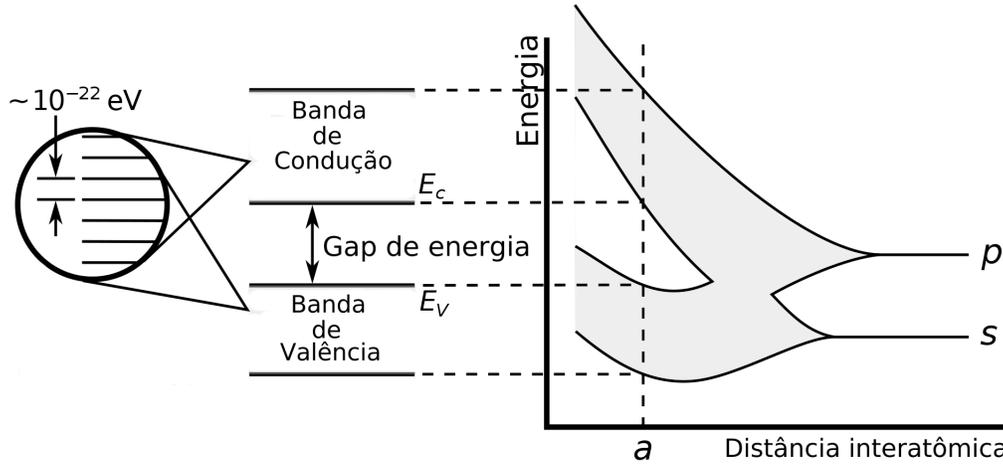


Figura 2.11: Formação de bandas de níveis de energia devido à aproximação dos átomos em um sólido. Note que as bandas são formadas por orbitais compactados.

podemos supor, em primeira aproximação, que o potencial é um poço com paredes infinitas nas superfícies do cristal e constante no seu interior. Então as autofunções do elétron são do tipo:

$$\psi(\vec{r}, t) = Ae^{i(\vec{k}_i\vec{r}-\omega t)}, \quad (2.25)$$

sendo suas energias:

$$E = \hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (2.26)$$

onde k está sujeito as condições $k_n = n\pi/a$ com n um número inteiro e a o parâmetro de rede. A relação de dispersão, a energia em função de k , é representada pela curva tracejada na figura 2.12. Considerando agora que o potencial não é constante no interior do poço, sua pequena variação periódica altera a propagação da onda do elétron em 2.25 e conseqüentemente a relação de dispersão em 2.26. Esta alteração pode ser compreendida em analogia com o efeito de uma rede de difração. Considerando a periodicidade da rede em uma dimensão, as ondas mais afetadas são as que têm o vetor de onda satisfazendo a

condição de Bragg para difração de ondas:

$$2a\sin\theta = m\lambda = m\frac{2\pi}{k}, \quad (2.27)$$

onde temos a sendo a separação interatômica, θ o ângulo entre a normal à superfície do material e a direção de propagação da onda incidente, e λ é o comprimento de onda da luz incidente. As ondas que satisfazem a relação 2.27 são refletidas pela rede, dando origem a uma onda estacionária. Dependendo da configuração espacial da onda estacionária em relação à rede, ela pode ter dois valores de energia. Assim os pontos $k = n\pi/a$, onde n é um inteiro positivo ou negativo, a curva de dispersão quebra-se em duas. Isto dá origem às linhas curvas que fogem à trajetória parabólica da figura 2.12, que representa a relação de dispersão do elétron do potencial periódico. A separação das linhas resulta em bandas, ou faixas, de energia para os estados eletrônicos. Os elétrons só podem ocupar estados cujas energias estão em uma das bandas da figura 2.12.

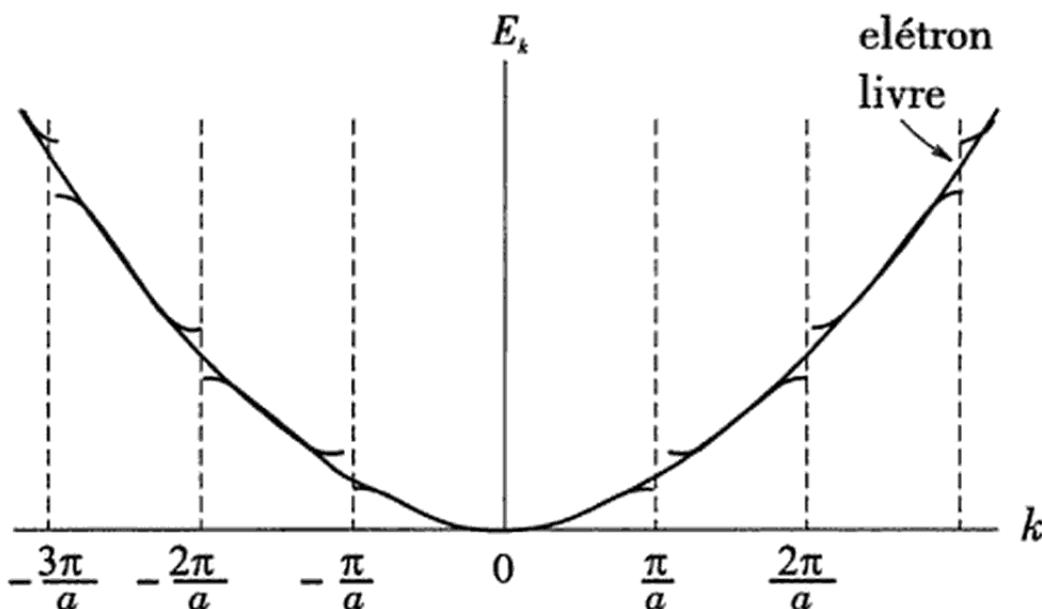


Figura 2.12: Modificação da relação de dispersão pelo efeito do potencial periódico no modelo do elétron quase livre.

O modelo de um sólido como um poço de potencial com elétron quase livre é uma

aproximação razoável para um metal como sódio. Em um cristal mais complexo, entretanto, as funções de onda dos elétrons não tem a forma da onda plana simples dada na equação 2.25. Iremos então utilizar o Teorema de Bloch. No caso de elétrons, a consequência quântica importante na expressão 2.24 é que eles não são apenas descritos no cristal por ondas, caracterizadas por um vetor de onda \vec{k} , mas também por sua direção no cristal. Como \vec{k} pode ter qualquer direção, em geral representa-se a variação de $E_{\vec{k}}$ com \vec{k} para as direções de maior simetria nos cristais. Esta forma de representar a energia dos estados eletrônicos é chamada de esquema da zona estendida. Outra forma mais útil de representar as bandas de energia é no chamado esquema de zona reduzida. Note que um elétron com vetor de onda $-\pi/a < k < \pi/a$ está na primeira zona de Brillouin, e tem energias na primeira banda (caso unidimensional)

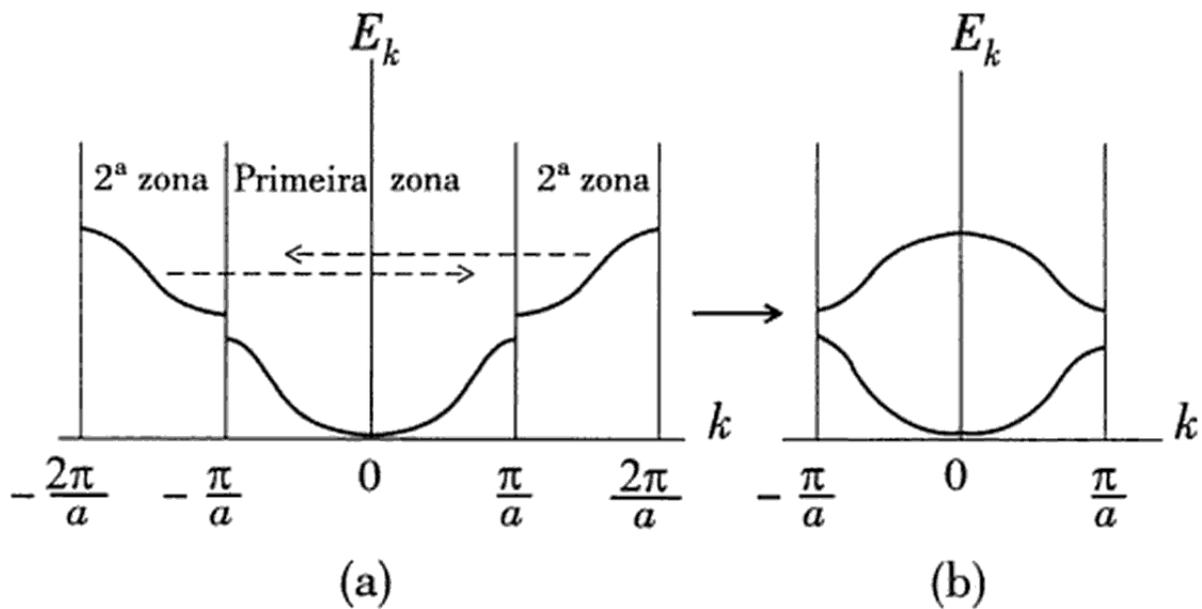


Figura 2.13: (a) Ilustração do deslocamento das bandas na segunda zona de Brillouin de $\pm 2\pi/a$ (b) e esquema de banda reduzida à primeira zona, resultante desse deslocamento.

Um elétron com vetor de onda \vec{k}' , $-\pi/a < \vec{k}' < \pi/a$, na segunda zona de Brillouin tem energia em outra banda. Entretanto, se subtraímos de \vec{k}' o vetor de onda da rede recíproca \vec{G} , isto resultará num vetor de onda $\vec{k} = \vec{k}' - \vec{G}$ que, por causa do termo periódico da função de Bloch, tem o mesmo efeito ao de \vec{k}' . Então é possível transladar as bandas no espaço de momento de um múltiplo de \vec{G} , isto é, $n2\pi/a$, de modo a levar todas as bandas para as

primeiras bandas, onde as bandas são reduzidas à primeira zona. Esta operação é mostrada na figura 2.13 para as primeiras bandas, onde as bandas são reduzidas à primeira zona. Neste esquema fica evidente que não há estados eletrônicos entre as bandas de energia. Por esta razão, as regiões entre as bandas são chamadas de faixas proibidas.

Apresentamos, como exemplo, a estrutura de bandas para um condutor e um isolante na figura 2.14

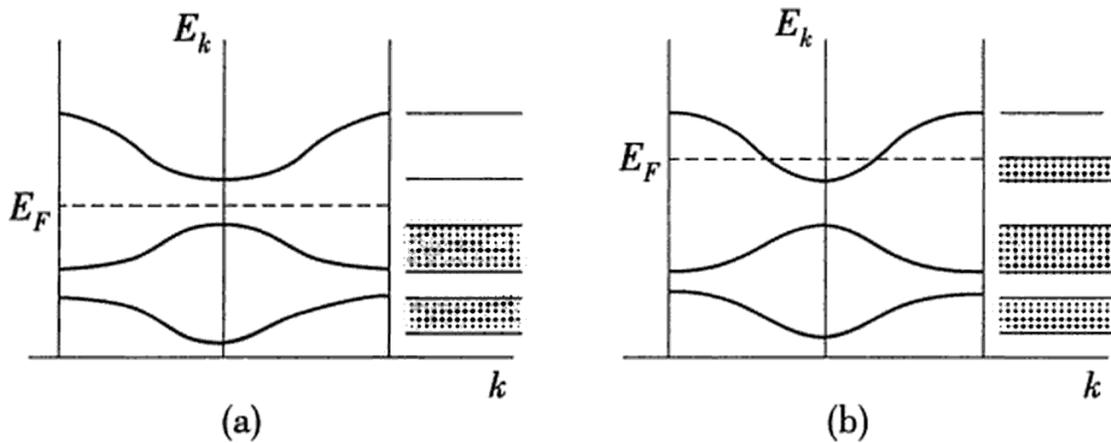


Figura 2.14: Ocupação das bandas em (a) isolantes e em (b) condutores. As regiões hachuradas representam as faixas de energia ocupadas pelos elétrons. Também é indicada a energia de Fermi, que é a energia do elétron ocupado no nível mais alto.

Os isolantes são materiais que não conduzem a corrente elétrica, são cristais que tem a última banda completamente cheia. Nestes cristais, a aplicação de um campo elétrico externo não pode alterar o momento total dos elétrons que é nulo, pois todos os estados disponíveis estão ocupados. Logo não há passagem de corrente elétrica quando o campo é aplicado. Os materiais condutores, também chamados de metais, são os que têm a última banda semicheia. Ainda referente a figura 2.14 temos uma importante grandeza indicada, a energia de Fermi, E_F . Esta é definida como o nível de energia acima do qual não há estados ocupados a temperatura $T = 0K$.

Em um semiconductor à temperatura $T = 0K$ todos os estados da banda de valência estão ocupados, caracterizando um isolante, porém na temperatura ambiente $T = 300K$, alguns elétrons que estão na banda de valência atravessam a região do *gap*, pois adquiriram

uma energia térmica superior ou igual a E_g , e vão para a banda de condução. Esses elétrons que ocupam a banda de condução são responsáveis pela condução elétrica.

No próximo capítulo apresentaremos os conceitos do método aplicado no nosso trabalho, baseados nos conceitos aqui apresentados.

Capítulo 3

Métodos e Modelos

Neste capítulo descreveremos os conceitos matemáticos dos métodos utilizados nesta dissertação. Trataremos aqui do método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ e como ele pode ser utilizado para a determinação dos espectros de luminescência teóricos em semicondutores. Trataremos também da solução das equações de Maxwell utilizando o método de elemento finito, que será usado para o cálculo da interação da luz com materiais dielétricos, no nosso caso os semicondutores.

3.1 Método $\vec{k} \cdot \vec{p}$

O método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ é um método perturbativo de massa efetiva. A aproximação de massa efetiva data da primeira metade do século XX. Nestes modelos a interação geral dos elétrons no material é substituída por um sistema de elétron livre, onde a massa é substituída por uma massa efetiva que carrega toda a informação da interação deste elétron com a rede.

Este método foi originalmente sistematizado no artigo de Luttinger e Kohn para a banda de valência, com a introdução do acoplamento *spin-orbita*[27]. Esta descrição foi estendida por Kane para o tratamento conjunto das bandas de condução e valência [26].

No método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ a estrutura de bandas da zona de Brillouin é extrapolada para a energia de *gap* do centro da zona. Isto o torna particularmente útil na interpretação do espectro óptico de materiais semicondutores que possuem *gap* direto.

Podemos deduzir a equação de massa efetiva de duas formas: através de teoria de

perturbação e através de uma transformação canônica. No artigo original de Luttinger e Kohn [27] é escolhida uma base para a expansão, a chamada de base de Luttinger-Kohn, e uma transformação canônica é utilizada para a remoção de termos de acoplamento de primeira ordem. O segundo método, mais utilizado na literatura recente, utiliza-se de teoria de perturbação para a dedução da equação de massa efetiva. Apesar do método via teoria de perturbação ser considerado mais moderno, a dedução da equação de massa efetiva para bandas degeneradas é trabalhosa, enquanto o método de Luttinger é mais claro e elegante para ambos os casos, apesar de não ser muito usual. Utilizaremos este método para a dedução da equação de massa efetiva[37, 38].

O modelo de Luttinger e Kohn trata somente da banda de valência, com três ou duas bandas (Hamiltonianos 6×6 ou 4×4 , respectivamente). O acoplamento entre as bandas de valência e a banda de condução pode ser incluída, o que é feito no modelo de Kane (8×8).

Passemos agora à uma demonstração, visando a apresentação dos conceitos por trás do método $\vec{k} \cdot \vec{p}$. Faremos uma demonstração de um caso mais simples para dar uma visão geral do método e assim facilitar a compreensão. Para tal, consideraremos uma hamiltoniana H_0 , com um potencial periódico V , que representa a periodicidade da rede cristalina que estamos desejando estudar.

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V. \quad (3.1)$$

Como todo método para resolver sistemas de múltiplos corpos, algumas simplificações são feitas. No método $\vec{k} \cdot \vec{p}$, além da aproximação de Bohr Oppenheimer e de potencial médio, que já foram tratadas anteriormente, o ponto crucial é a escolha da expansão da função de onda da equação de Schrödinger dada por:

$$H_0 \Psi = \epsilon \Psi. \quad (3.2)$$

em uma base adequada que carregue as informações de periodicidade do cristal.

Precisamos escolher um conjunto completo de funções, para expandir Ψ . Uma opção seria utilizar as funções de Bloch, porém será definida aqui um novo conjunto de funções,

baseadas no mesmo conceito das funções de Bloch, as funções de Luttinger-Kohn. Para fazer a demonstração destas funções, primeiro faz-se necessária uma discussão que nos motive a forma funcional da possível base a ser usada. Primeiramente trataremos a função de onda de Bloch com a notação de *braket*

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi_{n\vec{k}} \rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \langle \vec{r} | \psi_{n\vec{k}} \rangle, \quad (3.3)$$

estas funções obedecem as relações de completeza e ortogonalidade,

$$\sum_{n\vec{k}} \langle \psi_{n\vec{k}} | \psi_{n\vec{k}} \rangle = 1, \quad (3.4)$$

$$\langle \psi_{n\vec{k}} | \psi_{n'\vec{k}'} \rangle = \delta_{nn'} \delta(\vec{k} - \vec{k}'). \quad (3.5)$$

A relação de normalização pode ser mais proximamente analisada, tomando explicitamente as funções de Bloch.

$$\int \psi_{n'\vec{k}'}^* \psi_{n\vec{k}} d\vec{r} = \int e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} u_{n'\vec{k}'}^* u_{n\vec{k}} d\vec{r}. \quad (3.6)$$

Note que na situação em que $\vec{k}' = \vec{k}$ dentro da integral, teremos apenas as funções periódicas, e nesta situação teremos:

$$\int u_{n'\vec{k}'}^* u_{n\vec{k}} d\vec{r} = \delta_{n'n}. \quad (3.7)$$

A relação acima implica que as funções que formam a parte periódica que possui a simetria da rede da função de Bloch, são ortogonais para os mesmos vetores \vec{k} , mas não para vetores \vec{k} diferentes

$$\begin{aligned} \langle u_{n'\vec{k}'} | u_{n\vec{k}} \rangle &= \delta_{n'n} \\ \langle u_{n'\vec{k}'} | u_{n\vec{k}} \rangle &\neq 0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Para prosseguir, portanto, é útil definir um novo conjunto completo de funções, para expandir Ψ . Para tal iremos definir as funções de Luttinger-Kohn, a principal diferença é que elas representam as funções de Bloch em um ponto $\vec{k} = \vec{k}_0$. De modo geral a escolha de \vec{k}_0 é arbitrária, porém esta escolha nos auxilia na expansão das soluções, em torno de algum ponto da banda de energia do sistema, que nos interesse de maneira particular.

Como queremos obter informações relativas aos máximos da banda de valência (mínimo da banda de condução, para materiais de *gap* direto), em muitos dos materiais o ponto de máximo é o ponto $\vec{k} = 0$, por este motivo, este ponto será utilizado em nossos cálculos, assim ficamos com a função da seguinte maneira:

$$\chi_{n\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n0}. \quad (3.9)$$

Podemos agora expandir a função de onda nesta base, teremos assim:

$$\psi_{n\vec{k}} = \sum_n A_n(\vec{k}) \chi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_n A_n(\vec{k}) u_{n0}, \quad (3.10)$$

inserindo este resultado na equação 3.2 e realizando as operações adequadas obteremos:

$$\sum_n A_n(\vec{k}) \left[E_{n0} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \right] u_{n0}(\vec{r}) = E_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_n A_n(\vec{k}) u_{n0}(\vec{r}), \quad (3.11)$$

se agora multiplicarmos esta equação pela esquerda por $u_{m0}^*(\vec{r})$ pela esquerda e integrando sobre a célula primitiva do cristal temos:

$$\sum_n \left\{ \left[E_{n0} - E_{\vec{k}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right] \delta_{mn} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p}_{mn} \right\} A_n(\vec{k}) = 0, \quad (3.12)$$

onde o elemento de momento da matriz é dado por:

$$\vec{p}_{mn} = \frac{(2\pi)^3}{V_{cell}} \int_{V_{cell}} u_{m0}^* \vec{p} u_{n0} d\vec{r} \quad (3.13)$$

Como vemos o que obtivemos é um sistema linear de equações com incógnitas as energias $E_{\vec{k}}$ e os coeficientes $A_n(\vec{k})$. Este método nos permite obter as energias nos pontos próximos ao centro da zona de Brillouin. Este cálculo é feito pelo determinante.

$$\det(H_{mn} - E_{\vec{k}} \delta_{mn}) = 0, \quad (3.14)$$

$$H_{mn} = \left[E_{n0} - E_{\vec{k}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right] \delta_{mn} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p}_{mn}. \quad (3.15)$$

Na forma matricial teremos:

$$\begin{bmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} & \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p}_{cv} \\ \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p}_{cv} & E_{gap} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

onde os índices c e v indicam as bandas de condução e valência, e E_{gap} é a energia do gap entre a banda de valência e condução do material.

Aqui apresentamos uma forma simplificada do modelo, uma demonstração mais rigorosa seguindo o artigo original de Luttinger é dada no apêndice A. Baseados nisso iremos agora expandir o conceito para lidar com mais bandas de energia.

3.2 Hamiltoniana de Luttinger-Kohn

Considerando um procedimento análogo ao proposto anteriormente, utilizando como funções de base as funções de Bloch espaciais $|x\rangle$, $|y\rangle$ e $|z\rangle$, e realizando uma análise via teoria de grupos, para o grupo de simetrias da rede *Zinc Blende*, com o objetivo de simplificar as integrais que devem ser realizadas nos termos que envolvem o operador momento linear, é possível demonstrar que o tensor deverá ter somente três componentes independentes, e vários elementos serão iguais a zero. Com isso o hamiltoniano Luttinger-Kohn pode ser

escrito como:

$$\begin{pmatrix} E_v + Lk_x^2 + M(k_y^2 + k_z^2) & Nk_x^2k_y^2 & Nk_x^2k_z^2 \\ Nk_x^2k_y^2 & E_v + Lk_y^2 + M(k_x^2 + k_z^2) & Nk_y^2k_z^2 \\ Nk_x^2k_z^2 & Nk_y^2k_z^2 & E_v + Lk_z^2 + M(k_x^2 + k_y^2) \end{pmatrix}, \quad (3.17)$$

onde os termos L , M e N são definidos como:

$$\begin{aligned} L &= \frac{1}{2m} + \frac{1}{m^2} \sum_i \frac{p_{xi}^x p_{ix}^x}{\epsilon_0 - \epsilon_i}, \\ M &= \frac{1}{2m} + \frac{1}{m^2} \sum_i \frac{p_{xi}^y p_{ix}^y}{\epsilon_0 - \epsilon_i}, \\ N &= \frac{1}{m^2} \sum_i \frac{p_{xi}^x p_{iy}^y + p_{xi}^y p_{iy}^x}{\epsilon_0 - \epsilon_i}, \end{aligned} \quad (3.18)$$

onde, a título de exemplo, o termo p_{xi}^y , indica o sanduíche, $\langle x | p_x | i \rangle$ e i indica os kets, $|x\rangle$, $|y\rangle$ e $|z\rangle$. A energia E_v é definida como:

$$E_v = \epsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (3.19)$$

A diagonalização desta matriz fornece os autovalores de energia dependentes da direção do vetor de onda \vec{k} escolhido. A título de exemplo, considerando três banda degeneradas no ponto de maior simetria Γ , para as duas direções do vetor \vec{k} paralelo aos planos [100] e [110]:

$$\begin{aligned} \vec{k} = (k, 0, 0) & : \epsilon_1 = Mk^2; \quad \epsilon_2 = Mk^2; \quad \epsilon_3 = Lk^2 \\ \vec{k} = \frac{1}{\sqrt{2}}(k, k, 0) & : \epsilon_1 = Mk^2; \quad \epsilon_2 = \frac{1}{2}[L + M + N]k^2; \quad \epsilon_3 = \frac{1}{2}[L + M - N]k^2 \end{aligned} \quad (3.20)$$

Na direção [100] além do ponto γ as três bandas se separam com curvaturas diferentes, enquanto na direção [110] as bandas se separam em duas. Esta separação leva a uma anisotropia das bandas, apesar de ainda serem parabólicas (k^2). Este efeito é chamado de dobramento (*warping*) das banda de valência.

Luttinger incluiu em seu artigo posterior [27] uma relação entre os termos L, M e N e parâmetros calculáveis a partir de experimentos: γ_1 , γ_2 e γ_3 . Estas relações são apresentadas abaixo:

$$\begin{aligned} L &= \gamma_1 + 4\gamma_2, \\ M &= \gamma_1 - 2\gamma_2, \\ N &= 3\gamma_3. \end{aligned} \tag{3.21}$$

Estes parâmetros, como será visto abaixo, diferem no modelo de Kane.

3.3 Interação Spin-órbita

Até o momento, todas as discussões não incluíram explicitamente o *spin* do portador, nem a interação *spin*-órbita. Ao introduzirmos o *spin* nesse cálculo, sem levar em conta a interação *spin*-órbita, vemos que cada um desses estados é bidegenerado. Então, a matriz completa para a banda de valência pode ser escrita como a matriz diagonal em blocos:

$$\begin{pmatrix} H_0 & 0 \\ 0 & H_0 \end{pmatrix}, \tag{3.22}$$

onde o primeiro bloco representa os estados de *spin-up* e o segundo os estados *spin-down*.

Para descrever corretamente o nosso sistema devemos agora introduzir a interação *spin*-órbita em nosso cálculo. Faremos isto incorporando um termo para essa interação ao nosso Hamiltoniano. Este novo termo é descrito pela expressão:

$$H_{so} = \frac{\hbar}{2m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V) \cdot \vec{p}, \tag{3.23}$$

onde $\boldsymbol{\sigma} = \sigma_x \hat{x} + \sigma_y \hat{y} + \sigma_z \hat{z}$ e σ_i são as matrizes de Pauli, e V é a energia potencial do portador. No nosso caso, V é o potencial periódico que vem da rede cristalina. Devido à estrutura periódica do potencial V e à invariância do operador de momento \hat{p} à translação, as soluções do Hamiltoniano abaixo continuam sendo funções de Bloch, e só é necessário acrescentar o

termo de *spin*-órbita ao hamiltoniano H_0 , na forma:

$$H'_0 = H_0 + H_{so} - \frac{1}{3}\Delta\mathbb{1}, \quad (3.24)$$

onde o termo $-\frac{1}{3}\Delta\mathbb{1}$ foi introduzido para que o zero de energia do sistema ficasse no topo da banda de valência, onde Δ é o desdobramento entre as minibandas de buracos leves e pesados e a minibanda com estados de *split-off*.

O ponto principal de mudança, com a inclusão do efeito de *spin*-órbita é o operador de acoplamento, anteriormente o operador momento $p_{nn'}^\alpha$, é agora substituído pelo operador:

$$\pi_{nn'}^\alpha = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_{cel} u_{n0}^* \left(p^\alpha + \frac{1}{4mc^2} (\sigma \times \nabla V)_\alpha \right) u_{n'0} d\vec{r}, \quad (3.25)$$

com Ω representando o volume da célula unitária.

O novo operador $\pi_{nn'}^\alpha$ é criado ao aplicar-se a função de Luttinger-Kohn sobre o hamiltoniano com o termo de *spin*-órbita, e o tensor $\pi_{nn'}^\alpha$ têm as mesmas propriedades do operador $p_{nn'}^\alpha$. O tensor de massa efetiva $D_{jj'}^{\alpha\beta}$ também permanece similar, trocando o operador $p_{nn'}^\alpha$ por $\pi_{nn'}^\alpha$. Esta interação de *spin*-órbita leva a uma quebra na degenerescência de *spin*, fica agora a necessidade de reescrever a matriz 3.22 agora com a interação definida. A interação *spin*-órbita tem a propriedade de ser diagonal se usarmos a base do momento angular, $|jm_j\rangle$, com $j = \frac{3}{2}$ e $\frac{1}{2}$, e m_j variando correspondentemente de $-j$ a j em intervalos de números inteiros. Portanto, ao invés de usar a base de posições, como na demonstração anterior $|x\rangle$, $|y\rangle$ e $|z\rangle$, usaremos a base do momento angular. Para tal é feita uma transformação de base, através de uma matriz unitária que diagonaliza a matriz de interação *spin*-órbita. A base de momento angular é então composta a partir de uma combinação linear das funções da base

$|x\rangle$, $|y\rangle$ e $|z\rangle$:

$$\begin{aligned}
\left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|x\rangle + i|y\rangle) \uparrow, \\
\left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{i}{\sqrt{6}}(-2|z\rangle \uparrow + (|x\rangle + i|y\rangle)) \downarrow, \\
\left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{i}{\sqrt{6}}(2|z\rangle \downarrow + (|x\rangle + i|y\rangle)) \uparrow, \\
\left| \frac{3}{2}, 1\frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}}(|x\rangle - i|y\rangle) \downarrow, \\
\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}(|z\rangle \uparrow + (|x\rangle - i|y\rangle)) \downarrow, \\
\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{i}{\sqrt{6}}(|z\rangle \downarrow - (|x\rangle - i|y\rangle)) \uparrow.
\end{aligned} \tag{3.26}$$

Usando esta base para escrever a matriz de Luttinger-Kohn com a inclusão do termo de *spin*-órbita e usando propriedades de simetria, obtemos:

$$H_{k,\pi} = \begin{pmatrix} \hat{Q} & \hat{S} & \hat{R} & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}}\hat{S} & -i\sqrt{2}\hat{R} \\ \hat{S}^* & \hat{T} & 0 & \hat{R} & -i & i\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{S} \\ \hat{R}^* & 0 & \hat{T} & -\hat{S} & -i\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{S}^* & -\frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{Q} - \hat{T}) \\ 0 & \hat{R}^* & -\hat{S}^* & \hat{Q} & -i\sqrt{2}\hat{R}^* & -\frac{i}{\sqrt{2}}\hat{S}^* \\ -\frac{i}{\sqrt{2}}\hat{S}^* & \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{Q} - \hat{T}) & i\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{S} & i\sqrt{2}\hat{R} & \frac{1}{2}(\hat{Q} + \hat{T}) - \Delta & 0 \\ i\sqrt{2}\hat{R}^* & -i\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{S}^* & \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{Q} - \hat{T}) & \frac{i}{\sqrt{2}}\hat{S} & 0 & \frac{1}{2}(\hat{Q} + \hat{T}) - \Delta \end{pmatrix}, \tag{3.27}$$

com os termos \hat{Q} , \hat{R} , \hat{S} , e \hat{T} definidos como:

$$\begin{aligned}
\hat{Q} &= [(\gamma_1 + \gamma_2)(k_x^2 + k_y^2) + (\gamma_1 - 2\gamma_2)k_z^2], \\
\hat{T} &= [(\gamma_1 - \gamma_2)(k_x^2 + k_y^2) + (\gamma_1 + 2\gamma_2)k_z^2], \\
\hat{S} &= i2\sqrt{3}\gamma_3(k_x - ik_y)k_z, \\
\hat{R} &= -\sqrt{3}[\gamma_2(k_x^2 - k_y^2) - 2i\gamma_3k_xk_y].
\end{aligned} \tag{3.28}$$

Esta matriz representa a banda de valência com a inclusão do termo de *spin*-órbita. Para uma descrição mais completa, é interessante incluir a banda de condução em nossos

cálculos, a metodologia para a inclusão desta banda, foi proposta por Evan O. Kane, o modelo de Kane. O modelo de Kane é útil para materiais de *gap* grande quando é interessante o cálculo exato da banda de condução e a banda de valência, para estudos de espectros de luminescência, ou para materiais com *gap* é pequeno, onde a interação entre as bandas de valência e condução não é desprezível.

3.4 Hamiltoniano de Kane

O modelo de Kane trata, tanto dos estados de valência, como no modelo de Luttinger-Kohn, quanto o estado de mais baixa energia da banda de condução. Na base de funções espaciais teremos uma situação análoga ao realizado anteriormente, porém a matriz será 4×4 pela inclusão na banda de condução. Se, como feito anteriormente, incluirmos a interação de *spin*-órbita, notando que a banda de condução possui momento angular total $j = \frac{1}{2}$, obtemos uma matriz 8×8 . Assim a matriz de Kane completa é igual a:

$$\begin{pmatrix} E_g + \hat{A}k^2 & 0 & i\hat{P}_+ & \sqrt{\frac{2}{3}}\hat{P}_z & i\sqrt{\frac{1}{3}}\hat{P}_- & 0 & i\sqrt{\frac{1}{3}}\hat{P}_z & \sqrt{\frac{2}{3}}\hat{P}_- \\ 0 & E_g + \hat{A}k^2 & 0 & -\sqrt{\frac{1}{3}}\hat{P}_+ & i\sqrt{\frac{2}{3}}\hat{P}_z & -\hat{P}_- & i\sqrt{\frac{2}{3}}\hat{P}_+ & -\sqrt{\frac{1}{3}}\hat{P}_z \\ -i\hat{P}_- & 0 & \hat{Q} & \hat{S} & \hat{R} & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}}\hat{S} & -i\sqrt{2}\hat{R} \\ \sqrt{\frac{2}{3}}\hat{P}_z & -\sqrt{\frac{1}{3}}\hat{P}_- & \hat{S}^* & \hat{T} & 0 & \hat{R} & -\frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{Q} - \hat{T}) & i\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{S} \\ -i\sqrt{\frac{1}{3}}\hat{P}_+ & -i\sqrt{\frac{2}{3}}\hat{P}_z & \hat{R}^* & 0 & \hat{T} & -\hat{S} & -i\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{S}^* & -\frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{Q} - \hat{T}) \\ 0 & -\hat{P}_+ & 0 & \hat{R}^* & -\hat{S}^* & \hat{Q} & -i\sqrt{2}\hat{R}^* & -\frac{i}{\sqrt{2}}\hat{S}^* \\ -i\sqrt{\frac{1}{3}}\hat{P}_z & -i\sqrt{\frac{2}{3}}\hat{P}_- & -\frac{i}{\sqrt{2}}\hat{S}^* & \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{Q} - \hat{T}) & i\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{S} & i\sqrt{2}\hat{R} & \frac{1}{2}(\hat{Q} + \hat{T}) - \Delta & 0 \\ \sqrt{\frac{2}{3}}\hat{P}_+ & -\sqrt{\frac{1}{3}}\hat{P}_z & i\sqrt{2}\hat{R}^* & -i\sqrt{\frac{3}{2}}\hat{S}^* & \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{Q} - \hat{T}) & \frac{i}{\sqrt{2}}\hat{S} & 0 & \frac{1}{2}(\hat{Q} + \hat{T}) - \Delta \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

Alguns termos novos são introduzidos, especialmente a energia de *gap*, E_g , que é a diferença entre a energia do topo da banda de valência e o fundo da primeira banda de condução, e também introduzimos A que representa o inverso da massa efetiva do elétron. Existe também o termo de interação entre a banda de valência e condução (que é representada

aqui por um estado espacial $|s\rangle$), \hat{P} , e é dado por:

$$\hat{P} = -\frac{i}{m} \langle x | p_x | s \rangle, \quad (3.30)$$

entre os termos da matriz, temos também as definições:

$$\begin{aligned} E_g &= E_c - \frac{\Delta}{3}, \\ \hat{P}_+ &= \hat{P}(k_x + ik_y), \\ \hat{P}_- &= \hat{P}(k_x - ik_y), \\ \hat{P}_z &= \hat{P}k_z. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Como foi citado anteriormente, os parâmetros de Luttinger diferem dos parâmetros de Kane, porém a forma funcional dos termos \hat{Q} , \hat{R} , \hat{S} e \hat{T} permanecem inalterados:

$$\begin{aligned} \hat{Q} &= [(\bar{\gamma}_1 + \bar{\gamma}_2)(k_x^2 + k_y^2) + (\bar{\gamma}_1 - 2\bar{\gamma}_2)k_z^2], \\ \hat{T} &= [(\bar{\gamma}_1 - \bar{\gamma}_2)(k_x^2 + k_y^2) + (\bar{\gamma}_1 + 2\bar{\gamma}_2)k_z^2], \\ \hat{S} &= i2\sqrt{3}\bar{\gamma}_3(k_x - ik_y)k_z, \\ \hat{R} &= -\sqrt{3}[\bar{\gamma}_2(k_x^2 - k_y^2) - 2i\bar{\gamma}_3k_xk_y]. \end{aligned} \quad (3.32)$$

O parâmetros de Kane são diferentes em relação aos parâmetros de Luttinger pela inclusão da banda de condução, e a relação entre eles e os parâmetros de Luttinger é dada por:

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \bar{\gamma}_1 + \frac{1}{3} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{P^2}{E_g}, \\ \gamma_2 &= \bar{\gamma}_2 + \frac{1}{6} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{P^2}{E_g}, \\ \gamma_3 &= \bar{\gamma}_3 + \frac{1}{6} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{P^2}{E_g}. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Note que, se pudermos considerar que a interação entre as bandas de valência e condução, pequena o suficiente, como por exemplo, em uma situação em que a energia de *gap* seja grande

(alguns elétron-volts), podemos considerar $P = 0$ e desta forma os parâmetros de Luttinger e de Kane são idênticos.

De maneira geral, devemos também lidar com os potenciais gerados, pela existência da heteroestrutura, pela interação de coulombiana e de troca-correlação, ficando assim com a equação de massa efetiva dada por:

$$H = H_0 + V_{HET} + V_{XC} + V_C, \quad (3.34)$$

onde temos H_0 sendo a matriz de energia cinética levando em consideração os efeitos de *spin*-órbita, V_{HET} o potencial de heteroestrutura, V_C o potencial de Coulomb e V_{XC} o potencial de troca-correlação.

3.5 Expansão do Modelo para Heteroestruturas para Aproximação Radial

Heteroestruturas, também conhecidas como super-redes, são arranjos periódicos de n diferentes materiais justapostos, cada um possuindo uma espessura d_n . Esta espessura, para o modelo de massa efetiva deve ser, grande o suficiente para que a aproximação de campo médio seja razoável, pois uma camada de espessura inferior a $2nm$, significa que esta é composta por apenas alguns átomos na direção de crescimento, fazendo o uso de um método de potencial médio ser impreciso. A espessura da camada não deve também ser grande demais que as diferentes camadas não tenham influência nos portadores presentes nas camadas adjacentes. Por meio de tunelamento. A justaposição de dois materiais, forma uma heterojunção.

Até aqui, foi tratada a forma geral do método $\vec{k} \cdot \vec{p}$, porém aqui, desejamos tratar sistemas que associam múltiplos materiais, aqui, CdSe e ZnS em uma heteroestrutura. A introdução de uma nova periodicidade em uma das direções de crescimento, leva a necessidade de redefinir os vetores de onda quantizados. O método utilizado para expandir o modelo para hétero estruturas é apresentado no anexo A.

Vamos aqui contextualizar o uso do método para nosso sistema de *quantum dot* coloidal. Como discutido anteriormente, os sistemas estudados são nanopartículas esféricas, decidimos realizar uma aproximação radial para o estudo de tais estruturas. A forma que o potencial radial tem para estruturas *core-shell* é apresentada na figura 3.1, onde podemos ver que, considerando uma energia de *gap* menor para o material que forma o núcleo (*core*) do *quantum dot*, em relação à energia de *gap* da casca externa (*shell*), radialmente, ficamos com um potencial unidimensional que confina os portadores de carga na região do núcleo. Aqui foi utilizada a condição de contorno periódica.

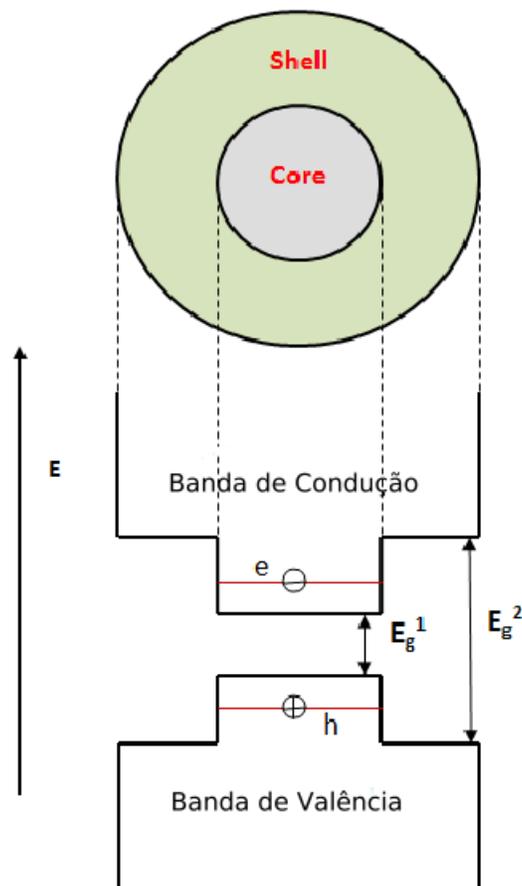


Figura 3.1: Diagrama da forma do potencial formado pela diferença de energia de *gap* dos materiais que a heteroestrutura.

Esta aproximação negligencia as contribuições dos confinamentos angulares da simetria esférica destes sistemas. Nosso foco é nas primeiras transições disponíveis, que esperamos que possuam número quântico angular nulo ou pequeno, resultando em potenciais centrífugos

suficientemente negligenciáveis.

3.6 Potencial de Heteroestrutura

Para sistemas formados por heteroestruturas, deve-se levar em consideração o potencial quadrado associado as diferenças de energias de *gaps* de cada material usado no estudo. Esse potencial é conhecido como *potencial da heteroestrutura* V_{HET} . Esta descontinuidade pode ser representada no espaço recíproco, através de uma transformada de Fourier:

$$\langle \psi_{n\vec{k}} | V_{HET} | \psi_{n\vec{k}} \rangle = \langle \chi_{n\vec{k}} | V_{HET} | \chi_{n\vec{k}} \rangle \delta_{jj'} \delta_{m_j m'_j}. \quad (3.35)$$

É importante ressaltar que a matriz do potencial da heteroestrutura é do tipo diagonal, por não promover transições entre estados. O perfil do potencial é gerado tomando-se a diferença entre as energias dos *gaps* dos materiais, e atribuindo uma certa porcentagem para a banda de condução e o restante para a banda de valência, isto é conhecido como *band offset*, estes valores são obtidos experimentalmente. No caso de CdSe, este percentual é de 70% para a banda de condução e 30% para a banda de valência.[37]

3.7 Potencial de Coulomb e Potencial de Troca-Correlação

No sistema estudado há impurezas, relacionadas a dopagem, tais impurezas modificam as propriedades do material, pois com a dopagem surge uma competição entre dois potenciais, o potencial de Coulomb que relaciona as interações dos portadores com as cargas adicionais da dopagem e o potencial de troca-correlação que confere às interações entre os próprios portadores mutuamente.

Definimos o potencial Coulombiano obtido através da solução da equação de *poisson*, como descrito abaixo:

$$\nabla^2 V(z) = \frac{4\pi e^2}{\epsilon} [N_A(z) + p(z)], \quad (3.36)$$

onde ε é a constante dielétrica do material, e é a carga do elétron, $N_A(z)$ é a distribuição de aceitadores ionizáveis, $p(z)$ é a distribuição de buracos livres.

O potencial de troca-correlação para um gás de elétrons homogêneo imerso num meio de constante dielétrica ε e raio de blindagem r_s , é encontrado através da parametrização de *Hedin-Lundqvist* [39]. Este potencial leva em consideração os três tipos de buracos: pesado, leve e *split-off*, no qual todas as bandas associadas aos mesmos estão acopladas. A expressão para um gás de elétrons homogêneo é mostrada abaixo:

$$V_{XC} = -\frac{e^2}{2\varepsilon a_B^*} \left(\frac{2}{\pi\alpha r_s} \right) - \frac{e^2}{2\varepsilon a_B^*} \left(\frac{2}{\pi\alpha} \right) 0,0368 \ln \left(1 + \frac{21}{r_s} \right), \quad (3.37)$$

onde

$$a_B^* = \varepsilon \left(\frac{m_0}{m^*} \right) a_B, \quad (3.38)$$

$$\alpha = \left(\frac{4}{9\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3.39)$$

$$r_s^{-1} = \left[\left(\frac{4\pi}{3} \right) (a_B^*)^3 \rho \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (3.40)$$

O primeiro termo da expressão 3.37 relaciona-se com a interação de troca entre os portadores e o segundo termo com a correlação Coulombiana. A expressão 3.37 não diferencia o tipo de portador e como há três deles (no caso os buracos), podemos escrevê-la de forma que a mesma faça distinção entre o raio de blindagem da troca e da correlação Coulombiana. Portanto, as expressões para o potencial de troca-correlação para os três tipos de buracos podem ser escritos como:

$$V_{XC}^{hh} = -\frac{e^2}{2\varepsilon (a_B^*)^{hh}} \left(\frac{2}{\pi\alpha R_s^{hh}} \right) - \frac{e^2}{2\varepsilon (a_B^*)^{hh}} \left(\frac{2}{\pi\alpha} \right) 0,0368 \ln \left(1 + \frac{21}{r_s^{hh}} \right), \quad (3.41)$$

$$V_{XC}^{lh} = -\frac{e^2}{2\varepsilon (a_B^*)^{lh}} \left(\frac{2}{\pi\alpha R_s^{lh}} \right) - \frac{e^2}{2\varepsilon (a_B^*)^{lh}} \left(\frac{2}{\pi\alpha} \right) 0,0368 \ln \left(1 + \frac{21}{r_s^{lh}} \right), \quad (3.42)$$

$$V_{XC}^{so} = -\frac{e^2}{2\varepsilon (a_B^*)^{so}} \left(\frac{2}{\pi\alpha R_s^{so}} \right) - \frac{e^2}{2\varepsilon (a_B^*)^{so}} \left(\frac{2}{\pi\alpha} \right) 0,0368 \ln \left(1 + \frac{21}{r_s^{so}} \right), \quad (3.43)$$

Tal que:

$$a_B^* = \varepsilon \left(\frac{m_0}{m^*} \right) a_B, \quad (3.44)$$

$$R_s^{q-1} = \left[\left(\frac{4\pi}{3} \right) (a_B^{*q})^3 p(z) \right]^{-\frac{1}{3}}, \quad (3.45)$$

$$r_s^{q-1} = \left[\left(\frac{4\pi}{3} \right) (a_B^{*q})^3 p_q \right]^{-\frac{1}{3}}, \quad (3.46)$$

onde o índice $q = hh, lh, e so$, representa os buracos pesados, leve e *split-off*, respectivamente, os termos p_q e $p(z)$ são as probabilidades de ocupação dos portadores e a ocupação total, nessa ordem. É importante destacar que as ocupações relacionam-se com as massas efetivas dos portadores e ao potencial químico $\mu(z)$, conforme detalhado na referência [40].

A matriz para o potencial de troca-correlação é dada abaixo [36]:

$$V_{XC} = \begin{pmatrix} Q_{XC} & S_{XC} & R_{XC} & 0 & 0 & 0 \\ S_{XC}^* & T_{XC} & 0 & R_{XC} & 0 & 0 \\ R_{XC}^* & 0 & T_{XC} & -S_{XC} & 0 & 0 \\ 0 & R_{XC}^* & -S_{XC} & Q_{XC} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{XC}^{so} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{XC}^{so} \end{pmatrix}, \quad (3.47)$$

tal que

$$Q_{XC} = \frac{1}{4} [V_{XC}^{hh} + 3V_{XC}^{lh}] \left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{k^2} \right) + V_{XC}^{hh} \left(\frac{k_z}{k} \right)^2, \quad (3.48)$$

$$T_{XC} = \frac{1}{4} [V_{XC}^{hh} + 3V_{XC}^{lh}] \left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{k^2} \right) + V_{XC}^{lh} \left(\frac{k_z}{k} \right)^2, \quad (3.49)$$

$$R_{XC} = -\frac{\sqrt{3}}{4} [V_{XC}^{hh} - V_{XC}^{lh}] \left(\frac{k_x - ik_y}{k} \right)^2, \quad (3.50)$$

$$S_{XC} = -i\frac{\sqrt{3}}{4} [V_{XC}^{hh} - V_{XC}^{lh}] \left(\frac{(k_x - ik_y)k_z}{k^2} \right), \quad (3.51)$$

$$Q_{XC}^{so} = V_{XC}^{so}. \quad (3.52)$$

A matriz (3.47) será do tipo diagonal se foram assumidos valores idênticos para V_{XC}^{hh} e V_{XC}^{hh} . Todavia vale ressaltar que as densidades de buracos leves e pesados são distintas em (3.41), (3.42) e (3.43).

Tendo todas estas interações sido introduzidas, na próxima sessão trataremos da forma como todas estas informações.

3.8 Programa Computacional

De maneira geral, temos soluções autoconsistentes das Equações da Massa Efetiva (EME) e de Poisson, onde o número de interações realizadas é predeterminado podendo ser alterado caso não haja convergência. A convergência do cálculo ocorre quando a diferença entre o potencial e a energia de Fermi da penúltima e da última interações é menor que $0,1 \text{ eV}$. Cada matriz, H_0 , V_{HET} , V_C e V_{XC} é montada. A Hamiltoniana total é então diagonalizada e calcula-se a energia de energia de Fermi através do preenchimento (*ocupação*) dos estados. A partir das ocupações dos estados calcula-se a distribuição de cargas no sistema e através desta o potencial de Coulomb via resolução da equação de Poisson. O potencial de troca-correlação também é calculado. Com estes potenciais é reiniciado o ciclo autoconsistente [41] na figura 3.2 é apresentado um fluxograma simplificado do funcionamento do programa. O programa que utiliza o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ descrito anteriormente foi criado em 1997 pelo laboratório de Novos Materiais Semicondutores do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP). Também foi possível aplicar a heteroestrutura semicondutoras nas fases cúbicas e wurtzita. Atualmente o programa está sendo desenvolvido numa parceria entre a Profa. Dra. Sara C. P. Rodrigues do Departamento de Física da UFRPE e o Prof. Dr. Guilherme M. Sipahi do Instituto de Física da USP de São Carlos para aplicação em sistemas de baixa dimensionalidade pontos quânticos epitaxiais.

De posse destes dados podemos então calcular os espectros de luminescência teóricos de tais sistemas como será descrito na sessão a seguir.

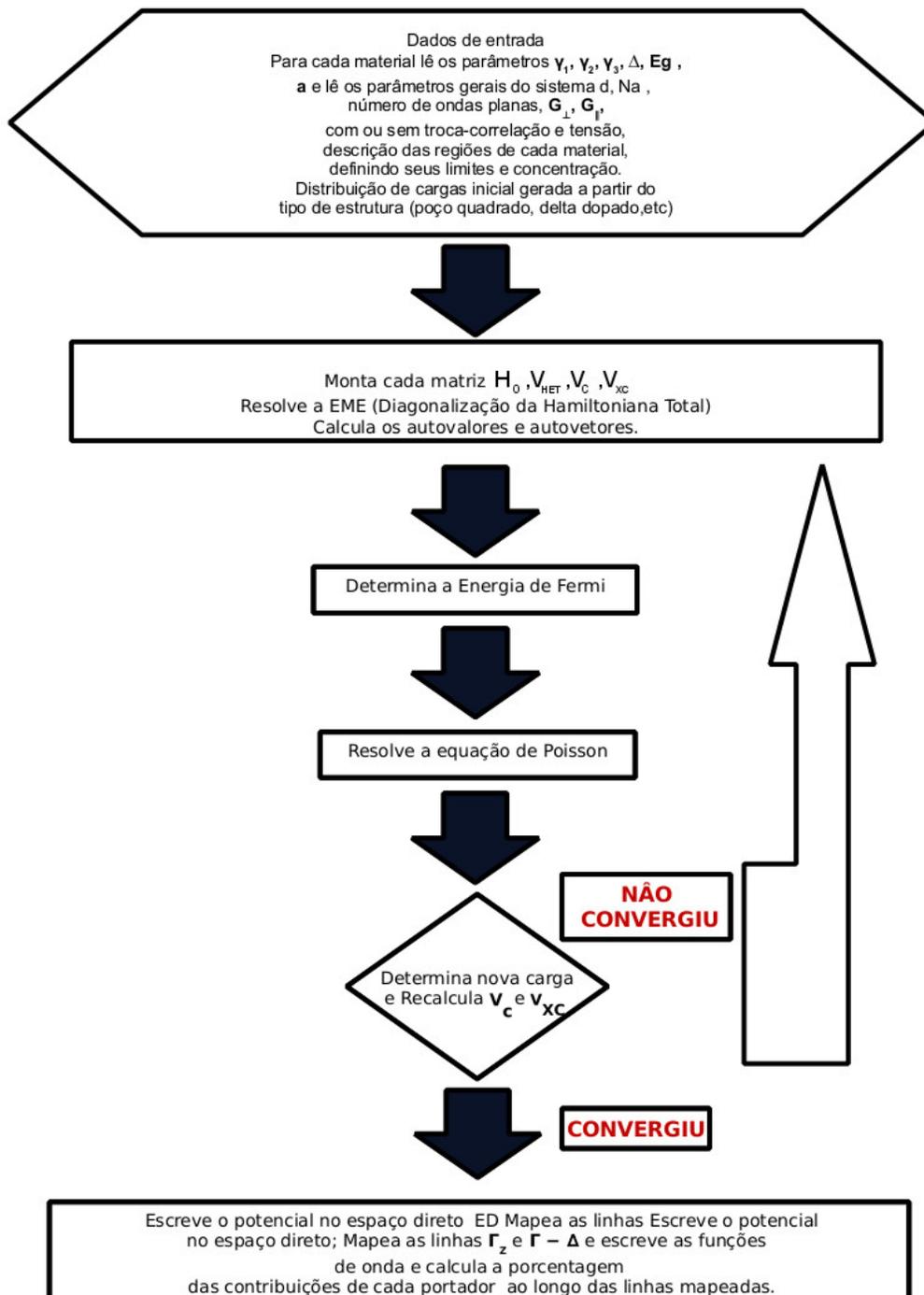


Figura 3.2: Diagrama esquemático autoconsistente para determinação das propriedades de um sistema.

3.9 Espectro de Luminescência Teórico

As principais aplicações dos *Quantum dots* para a tecnologia, estão associados a absorção e emissão de luz. Em semicondutores, o espectro de emissão, ocorre a partir de recombinação radiativa espontânea de pares elétron-buraco numa amostra, em outras palavras, os elétrons que, por alguma excitação externa, são promovidas da banda de condução para a banda de valência. Devido à banda de condução não ser um estado de menor energia, espontaneamente o elétron volta à banda de valência. A diferença de energia entre os estados inicial, na valência, e o final, na banda de condução, é emitida na forma de luz. [32]

Por este motivo decidimos utilizar a matriz 8×8 de Kane, pois nela, estamos tratando simultaneamente, as bandas de condução e valência. Com estes estados podemos calcular a intensidade do espectro de fotoluminescência teórico, que será descrito no tópico seguinte.

3.9.1 Determinação da Intensidade do Espectro de Luminescência

A expressão para a intensidade de fotoluminescência é dada, de forma geral, pela a seguinte expressão [42, 43, 38, 44]:

$$I(\omega) = \frac{2\hbar\omega^3}{c} \frac{e^2}{m_0c^2} \sum_{\vec{k}} \sum_{n_e} \sum_{n_q} f_{n_en_q}(\vec{k}) N_{n_e\vec{k}} [1 - N_{n_q\vec{k}}] \times \frac{\gamma_{n_e\vec{k}n_q\vec{k}}}{\pi [E_{n_e}(\vec{k}) - E_{n_q}(\vec{k}) - \hbar\omega]^2 + \gamma_{n_e\vec{k}n_q\vec{k}}^2}, \quad (3.53)$$

e é a carga do elétron, m_0 a massa de repouso do elétron, ω é a frequência da radiação incidente, E_{n_e} e E_{n_q} , com $q = hh, lh$ e soh , são as energias dos estados para elétrons e buracos, $\gamma_{n_e\vec{k}n_q\vec{k}}$ é o alargamento da transição, n_e e n_q são os estados associados às transições. Os termos $N_{n_e\vec{k}}$ e $[1 - N_{n_q\vec{k}}]$ são as probabilidades de ocupação para os elétrons e buracos, respectivamente, dados pela expressão:

$$N_{n_e\vec{k}} = \frac{1}{e^{[E_F - E_{n_e}(\vec{k})]/k_B T} + 1}, \quad (3.54)$$

e para buracos,

$$\left[1 - N_{n_q \vec{k}}\right] = \frac{1}{e^{\left[E_F - E_{n_q}(\vec{k})\right]/k_B T} + 1}, \quad (3.55)$$

onde E_F é a energia de Fermi e k_B é a constante de Boltzmann. A expressão para a força do oscilador é dada por:

$$f_{n_e n_q}(\vec{k}) = \frac{2}{m_0} \sum_{\sigma_e \sigma_q} \frac{\left| \langle n_e \sigma_e \vec{k} | p_x | n_q \sigma_q \vec{k} \rangle \right|^2}{E_{n_e}(\vec{k}) - E_{n_q}(\vec{k})}, \quad (3.56)$$

sendo p_x o momento de dipolo na direção x , $\langle n_e \sigma_e \vec{k} |$ é o estado inicial, $|n_q \sigma_q \vec{k} \rangle$ o estado final, σ_e e σ_q determinam os valores de *spin* para elétrons e buracos [45].

A última consideração a ser feita é a correção da energia do *gap*, que varia com a temperatura, através da fórmula de Varshni [46]:

$$E_g(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (3.57)$$

onde E_g é a energia do *gap* que pode ser direta ou indireta para uma determinada temperatura (T), E_0 é o valor da energia do *gap* para $T = 0K$, α e β são as constantes de correção para cada tipo de material. As constantes utilizadas para correção dos materiais estudados aqui estão dados na tabela abaixo [47]:

Parâmetros	α (meV/K)	β (K)
$CdSe_{(ZB)}$	0.696	281
$CdSe_{(WZ)}$	0.477	295

Até aqui foi tratado o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$, que foi utilizado para obter os espectros de luminescência teóricos. Outro ponto importante nas propriedades ópticas, é como estes sistemas interagem com uma luz que incide sobre os mesmos. Na sessão seguinte iremos começar a delinear os métodos utilizados para calcular tais interações.

3.10 Equação para ondas eletromagnéticas

O que queremos aqui é entender de que forma as ondas eletromagnéticas interagem com o sistema considerado aqui, os *quantum dots*. Uma forma de obter tal interação, é obter a forma com que o campo elétrico é afetado pela geometria e os materiais que compõem o sistema. Para tal é necessário a resolução das equações de Maxwell.

Normalmente, as equações de Maxwell, são definidas no domínio do tempo. Neste caso a lei de Gauss para campos elétricos, e a lei de Gauss para campos magnéticos, a lei de Faraday e a equação de Ampère-Maxwell, são dadas por:

$$\nabla \cdot \epsilon \vec{E} = \rho, \quad (3.58)$$

$$\nabla \cdot \mu \vec{B} = 0, \quad (3.59)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (3.60)$$

$$\nabla \times \vec{B} = \sigma \vec{E} + \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (3.61)$$

onde ϵ e μ são respectivamente a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética do meio, σ é a condutividade elétrica do meio.

Outra forma de definir estas equações no domínio da frequência. Para fazer esta mudança de domínio, utilizaremos a transformada de Fourier, o que queremos transformar, são as derivadas temporais para tal escrevemos:

$$\begin{aligned} f(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) e^{i\omega t} dt, \\ \frac{\partial f(t)}{\partial t} &= \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) \frac{\partial e^{i\omega t}}{\partial t} dt, \\ \frac{\partial f(t)}{\partial t} &= i\omega \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) e^{i\omega t} dt, \end{aligned} \quad (3.62)$$

isto significa, que uma derivada temporal no domínio do tempo se traduz em multiplicar a função por $i\omega$ no domínio da frequência, assim temos:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} &= i\omega, \\ \frac{\partial^2}{\partial t^2} &= -\omega^2.\end{aligned}\tag{3.63}$$

Assim as equações de Maxwell no domínio das frequência se tornam:

$$\nabla \cdot \epsilon \vec{E} = \rho,\tag{3.64}$$

$$\nabla \cdot \mu \vec{B} = 0,\tag{3.65}$$

$$\nabla \times \vec{E} = -i\mu\omega \vec{B},\tag{3.66}$$

$$\nabla \times \vec{B} = \sigma \vec{E} + i\omega\epsilon \vec{E}.\tag{3.67}$$

Podemos então substituir \vec{B} da equação 3.66 na equação 3.67 e obteremos:

$$\begin{aligned}\frac{i}{\omega} \left(\nabla \times \left(\frac{1}{\mu} \nabla \times \vec{E} \right) \right) &= i\omega\sigma \vec{E} - \omega^2\epsilon \vec{E}, \\ \nabla \times \left(\frac{1}{\mu} \nabla \times \vec{E} \right) - (\omega^2\epsilon - i\omega\sigma) \vec{E} &= 0, \\ \nabla \times \left(\frac{1}{\mu} \nabla \times \vec{E} \right) - \omega^2 \left(\epsilon - \frac{i\sigma}{\omega} \right) \vec{E} &= 0.\end{aligned}\tag{3.68}$$

Queremos escrever a equação em termos das permeabilidades magnética e permissividade elétricas relativas, dadas, respectivamente por $\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$ e $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$, substituído em 3.68 obteremos:

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\mu_r} \nabla \times \vec{E} \right) - \frac{\omega^2}{c^2} \left(\epsilon_r - \frac{i\sigma}{\omega\epsilon_0} \right) \vec{E} = 0.\tag{3.69}$$

onde foi usado que $c = (\mu_0\epsilon_0)^{-\frac{1}{2}}$. Notando que σ é a condutividade elétrica do meio.

Também é levado em consideração as condições de contorno entre interfaces para o campo elétrico:

$$\hat{n}_{12} \times (\vec{E}_2 - \vec{E}_1) = 0. \quad (3.70)$$

onde \hat{n}_{12} é o vetor normal entre os meios 1 e 2. Portanto a componente tangencial do campo elétrico é contínua ao passar pela interface. Temos também:

$$(\epsilon_2\vec{E}_2 - \epsilon_1\vec{E}_1) \cdot \hat{n}_{12} = \sigma_s. \quad (3.71)$$

onde σ_s é a carga superficial entre os meios, note que sem cargas superficiais, a componente normal do campo elétrico é contínua.

De posse da componente do campo elétrico do campo eletromagnético, podemos agora quantificar como esta onda é afetada pelo meio [48]. Se considerarmos uma partícula iluminada por uma radiação com radiância (intensidade incidente) I_0 . Devemos considerar que a onda incidente tem uma frente de onda que seja toda constante na superfície da partícula.

A potência total dispersada P_{Disp} é proporcional à intensidade incidente I_0 , a constante entre eles tendo dimensão de área:

$$P_{Disp} = C_{Disp}I_0, \quad (3.72)$$

onde C_{sca} é a seção transversal de dispersão. De Maneira similar para a absorção,

$$P_{Abs} = C_{Abs}I_0, \quad (3.73)$$

onde C_{abs} é a seção transversal de absorção. estes processos removem energia da radiação incidente, e o efeito combinado destes efeitos é a extinção a potência extinta é dada por:

$$P_{ext} = P_{Disp} + P_{Abs}, \quad (3.74)$$

e devido a linearidade das expressões, temos que:

$$C_{ext} = C_{Disp} + C_{Abs}, \quad (3.75)$$

que é a sessão transversal de extinção.

A potência incidente sobre a partícula, dada a onda incidente de intensidade I_0 é dada por:

$$P_{inc} = AI_0, \quad (3.76)$$

onde A é a área transversal da partícula. A razão entre a potência dispersa e a potência incidente é:

$$\frac{P_{Disp}}{P_{inc}} = \frac{C_{Disp}}{A} = Q_{Disp}, \quad (3.77)$$

onde Q_{Disp} é a eficiência de dispersão.

Definidos os parâmetros que nos ajudam a caracterizar a dispersão e absorção da luz por uma partícula, vamos agora tentar caracterizá-los para um conjunto de partículas. A dependência geral entre situações de partícula única e a situação de uma nuvem de partículas, é dada pela densidade de partículas na região estudada. Alguns pontos devem ser levados em consideração para simplificar esta transição. Consideraremos que, as partículas estão posicionadas aleatoriamente, isto implica que as fases das ondas dispersas chegam ao detector de forma aleatória, se o número de ondas é grande o suficiente, as diferentes fases somam em zero, e as intensidades podem ser somadas diretamente. Consideraremos também que o número de múltiplos eventos de dispersão é negligenciável e que não haja dispersão interativa, que significa que não devem haver aglomerados de partículas. Para evitar que isto ocorra, a separação entre partículas deve ser pelo menos três vezes maior que o diâmetro das partículas [49].

Se todas as condições são atendidas, podemos simplesmente somar as intensidade, portanto se tivermos N partículas, de mesmo tamanho, por unidade de volume, a potência por

unidade de área da partícula será dada por:

$$P_{Disp,N} = NP_{Disp}, \quad (3.78)$$

e dividindo pela intensidade incidente,

$$\frac{P_{Disp,N}}{I_0} = N \frac{P_{Disp}}{I_0} = NC_{Disp} = K_{Disp}, \quad (3.79)$$

o mesmo é aplicável à absorção, onde K_{Disp} é o coeficiente de dispersão.

Podemos também tomar uma certa distribuição de partículas com diferentes diâmetros. Permitamos que haja $n(D)dD$ partículas por unidade de volume no intervalo de diâmetros de D a $D + dD$. Desta forma podemos obter o número total de partículas usando:

$$N = \int n(D)dD, \quad (3.80)$$

assim,

$$K_{Disp} = \int_0^{\infty} C_{Disp}(D)n(D)dD. \quad (3.81)$$

A título de testar diferentes concentrações, podemos modificar a amplitude da expressão que se deseja utilizar para a distribuição de diâmetros, isto nos dará o número de partículas em um metro cúbico, porém para atender as condições dadas anteriormente o volume do espaço deve ser ocupado apenas 3% por partículas, levando isto em consideração, podemos definir, para cada tamanho de *quantum dot*, o número máximo das mesmas, podemos arranjar em uma unidade de volume e manter a condição desejada. Utilizaremos a seguinte relação :

$$NV_{dot} \leq 0,03m^3, \quad (3.82)$$

onde N é o número de partículas, V_{dot} é o volume de cada *quantum dot*, ficamos assim com o número máximo de partículas por metro cúbico, para que nossas condições sejam atendidas:

$$N \leq \frac{3}{4} \frac{1}{\pi R_{dot}^3}, \quad (3.83)$$

se tomarmos o raio do *quantum dot* (R_{dot}) como algo da ordem de nanômetros, obtemos um valor de $N \leq 10^{24}$ nanopartículas.

Experimentalmente existem valores comuns de concentração utilizados na produção de LEDs, por exemplo, estes valores estão abaixo de $\rho_{LED} = 50mg/cm^3$ [50]. Para definir a densidade de cada *quantum dot core-shell* tomarmos as dimensões, R_n , como raio do núcleo, e T_c para espessura da camada externa, como descrito na figura 3.3.

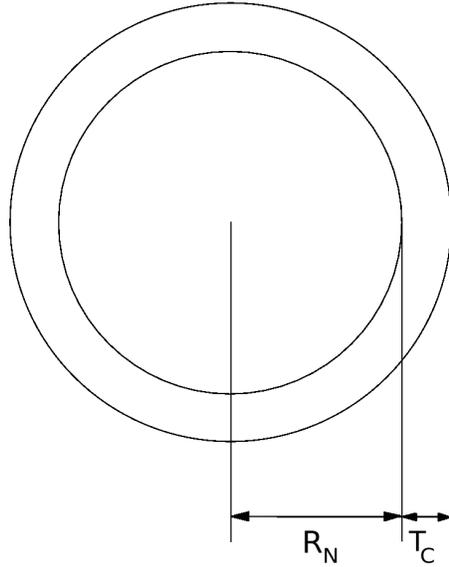


Figura 3.3: Representação diagramática das dimensões do *quantum dot core-shell*

considerando a densidade do material do núcleo como sendo ρ_N e da casca externa como ρ_C , baseados nisto podemos calcular a densidade do arranjo da figura 3.3. Temos então:

$$\rho_{dot} = \frac{R_N^3 \rho_N + [(R_N + T_C)^3 - R_N^3] \rho_C}{(R_N + T_C)^3}. \quad (3.84)$$

Assim a massa do *quantum dot* é dado por:

$$M_D = \frac{4}{3} \pi (R_N + T_C)^3 \rho_{dot}. \quad (3.85)$$

Tendo isto podemos calcular o número de partículas por unidade de volume necessárias

para alcançar tal densidade:

$$N = \frac{\rho_{LED}}{M_D}, \quad (3.86)$$

tomando a distribuição proposta na equação A.23 como sendo a distribuição normal com amplitude dada pela equação A.30 teremos:

$$K_{Disp} = N \int_0^\infty C_{Disp}(D)n(D)dD. \quad (3.87)$$

Temos agora que discutir a forma utilizada para resolver a equação diferencial de 3.69. Aqui descreveremos o método de elemento finito para solução da equação diferencial.

3.11 Método do Elemento Finito

A descrição das leis da física para problemas dependentes do espaço e do tempo, são usualmente descritas por equações diferenciais parciais (EDP's). A grande maioria das EDP's não pode ser resolvidas por meios analíticos. Por este motivo, métodos para obter soluções aproximadas são construídas, entre elas, aquelas que são baseadas em diferentes discretizações dos problemas. Por fim a solução é dada por métodos numéricos [51, 52].

Tomemos, por exemplo, uma função u que pode ser uma variável dependente em uma EDP. Esta função pode ser aproximada por uma função de u_h usando uma combinação linear de funções de base de acordo com a seguinte equação:

$$u_h = \sum_i u_i \psi_i, \quad (3.88)$$

onde, ψ_i denota as funções de base e u_i denota os coeficientes das funções que aproximam u em u_h .

De forma geral, qualquer função pode ser expandida em um conjunto de funções de base. A escolha da base é crucial para a qualidade da aproximação. Quanto menos funções

são usadas na base, mais próximos da função real as funções de base devem ser. Por outro lado, se tivermos uma base suficientemente grande, podemos utilizar funções mais simples. Aqui utilizaremos um número grande de funções para flexibilizar o método. este conceito é exemplificado na figura 3.4a, onde funções que são iguais a 1 nos nós que eles representam, e zero em todas as outras posições. A aproximação é feita por sete funções deste tipo.

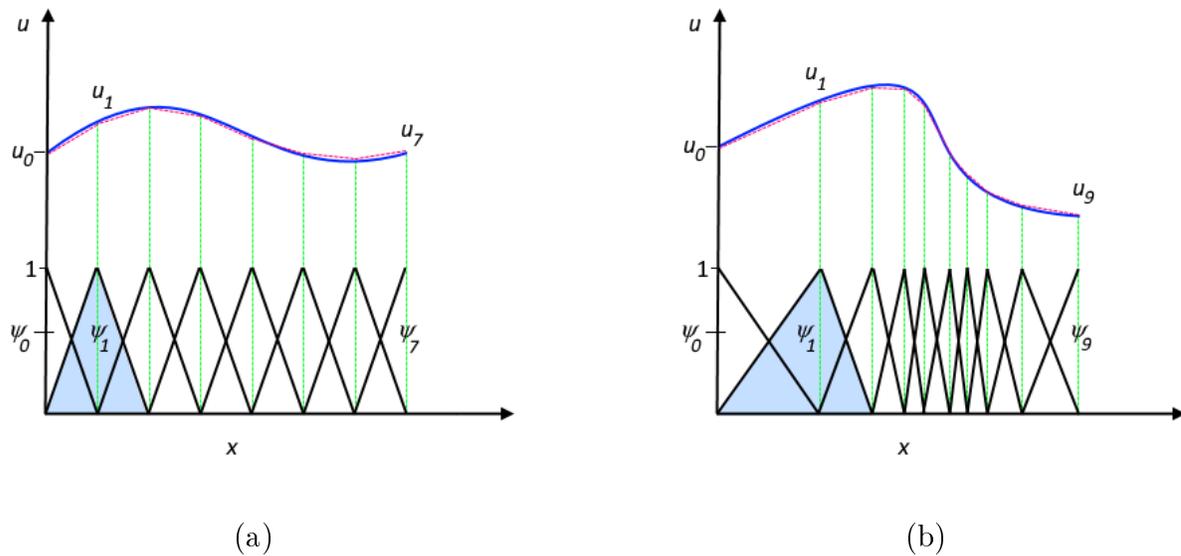


Figura 3.4: A função u (linha sólida azul) é aproximada na função u_h (linha pontilhada vermelha) que é uma combinação de funções ψ_i (linhas solidas pretas). Os coeficientes são denotados por u_i , com o i sendo o índice das funções.

Um dos benefícios de usar o método de elemento finito, é o fato de que há grande liberdade na seleção da discretização, tanto da função de base usadas, quanto na discretização espacial. Na figura 3.4b a discretização foi feita de maneira uniforme, mas isto não é obrigatório. De maneira geral podemos, em regiões de maior interesse, reduzir a distância entre diferentes nós de discretização. Por exemplo, podemos escolher distribuir com elementos menores em uma região em que o gradiente de u é maior como mostrado na figura 3.4b.

Portanto, o modo de se resolver a EDP neste caso, é discretizar o volume que será estudado. O próximo passo é reescrever a equação diferencial em uma forma integral, conhecida como forma fraca.

Para revisar os passos que envolvem a aproximação de elemento finito, consideremos

3.69 na seguinte forma:

$$\nabla \times \left(\frac{1}{i\omega\mu} \nabla \times \vec{E} \right) + j\omega\hat{\epsilon}\vec{E} = 0. \quad (3.89)$$

Para obter a forma fraca, multiplicaremos ambos os lados da equação por uma função teste ϕ_i e integrar sobre todo o domínio (Ω) a ser estudado.

$$\int_{\Omega} \left[\nabla \times \left(\frac{1}{i\omega\mu} \nabla \times \vec{E} \right) + j\omega\hat{\epsilon}\vec{E} \right] \phi_i dV = 0, \quad (3.90)$$

onde aqui assumiremos que tanto a função teste quanto a forma funcional do campo elétrico pertençam a o espaço de Hilbert, que é um espaço de dimensão infinita com funções de propriedades específicas. Isto pode ser visto como um conjunto de funções bem comportadas, que podem ser convenientemente manipuladas da mesma forma que vetores em um espaço vetorial.

Usando a primeira identidade de Green que é essencialmente a integração por partes temos:

$$\int_{\Omega} \left(\frac{1}{i\omega\mu} \nabla \times \vec{E} \right) \cdot \nabla \phi_i dV + \int_{\Omega} j\omega\hat{\epsilon}\vec{E}\phi_i dV = - \oint \frac{1}{j\omega\mu} \hat{n} \times (\nabla \times \vec{E}) \phi_i dS, \quad (3.91)$$

onde temos integrais no volume que compreende o sistema de interesse e uma integral que compreende a superfície que limita o sistema, enquanto \hat{n} é o vetor unitário normal à superfície do sistema.

Fazendo agora a mudança proposta na equação 3.11 porém na forma:

$$E = \sum_i E_i N_i, \quad (3.92)$$

tanto para a função do campo elétrico quanto para a função teste, para dar conta de , porém com índices diferentes. Obtemos então:

$$\sum_{i=1}^M A_{ij} E_i = f_j, \quad j = 1, 2, \dots, M \quad (3.93)$$

onde os elementos, A_{ij} , compreendem a chamada matriz de rigidez, que leva este nome por motivos históricos, já que originalmente este método era usado para calcular tensão estrutural no contexto da engenharia aeronáutica. M é o número de graus de liberdade da aproximação, o número de funções utilizadas na expansão. A matriz A_{ij} possui como elementos:

$$A_{ij} = \int_{\Omega} \left[\left(\frac{1}{i\omega\mu} \nabla \times N_i \right) \cdot (\nabla \times N_j) \right] dV + \int_{\Omega} j\omega \hat{\epsilon} N_i \cdot N_j dV, \quad (3.94)$$

enquanto os elementos do vetor de força são:

$$f_j = - \oint \frac{1}{j\omega\mu} \hat{n} \times (\nabla \times \vec{E}) N_j dS, \quad (3.95)$$

este vetor é formado pelas contribuições das integrais de superfície, nos limites do domínio estudado. Do teorema de unicidade, a componente tangencial do campo magnético $-\oint 1/j\omega\mu \hat{n} \times (\nabla \times \vec{E})$, nas fronteiras do domínio é a única necessidade para que haja uma única solução para as equações de Maxwell dentro do domínio. Este campo magnético tangencial nos limites do domínio é utilizado para dar conta de todas as fontes exteriores ao domínio, ao mesmo tempo que é utilizado para garantir as condições de continuidade nas interfaces de diferentes materiais.

Outro ponto importante é a forma como a discretização é feita no volume estudado, também conhecido como *mesh*. Existem diversas formas de realizar geometricamente esta discretização, o leitor é indicado à literatura, por este ser um assunto muito rico e extenso[53, 54].

No próximo capítulo iremos apresentar os resultados obtidos na aplicação dos métodos apresentados para os sistemas propostos.

Capítulo 4

Resultados

Neste capítulo iremos tratar dos resultados obtidos. Apresentaremos primeiramente os cálculos realizados para obter a dependência da energia do *gap* com o diâmetro, para o *quantum dot* coloidal de CdSe, sem casca externa, tanto para a situação para a simetria *zinc blende*, quanto para a simetria wurtzita. Baseados nos *gaps* obtidos neste modelo, simulamos os sistemas de heteroestrutura CdSe/ZnS *core-shell*, onde variamos o diâmetro do núcleo (*core*), feito de CdSe, e o tamanho da casca externa (*shell*) de ZnS. Também serão discutidos os resultados de seção transversal e coeficientes, de absorção e de dispersão para os sistemas de CdSe/ZnS, além de variar as dimensões das camadas da estrutura. Sempre que disponível os resultados foram comparados com dados experimentais.

4.1 Energia do *gap* de *quantum dots* de CdSe

Primeiramente trataremos dos cálculos realizados para obter a dependência da energia do *gap* com o diâmetro, para o *quantum dot* coloidal de CdSe. Considerando a figura 3.1 para simular tais sistemas tomamos o núcleo de CdSe e a região ao redor como sendo um isolante, com energia de *gap* alto, aqui utilizado um valor pelo menos dez vezes maior do que a energia do *gap* do CdSe, para garantir o confinamento dos portadores dentro do poço radial de CdSe.

Analisaremos separadamente os sistemas cujo método de crescimento resultou em uma

cristalização do CdSe, na fase *zinc blende* e na fase *wurtzita*.

4.1.1 Simetria *zinc blende*

Esta simetria nos diz o arranjo das posições para os ânions e cátions do cristal. No caso do CdSe temos como ânions os átomos de cádmio e como cátions os átomos de selênio.

Iremos calcular as estruturas de bandas dos sistemas citados, para obter a energia do *gap*. Para tal utilizamos o método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ dentro do modelo de Kane 8×8 , pois precisamos levar em consideração tanto as bandas de valência, quanto a banda de condução. Utilizaremos uma aproximação radial para simular o potencial gerado por uma nanopartícula de CdSe imerso em algum solvente, aqui apenas caracterizado pela constante dielétrica do meio e por uma energia de *gap* grande, aqui considerado como um *gap* de $50eV$, com o objetivo de garantir o confinamento dos portadores dentro da região do semicondutor que forma o *quantum dot*. Este valor de *gap* foi escolhido, pois para valores maiores que este não existem grandes mudanças na energia do *gap* calculado. Iremos considerar que sistemas com confinamento esférico, para estados com momento angular nulo, possuem a mesma solução dos sistemas de confinamento unidimensional e levaremos em conta o modelo de crescimento unidimensional definido na sessão 3.1. Para isso, usaremos os parâmetros apresentados na tabela 4.1, onde são apresentados os seguintes parâmetros : os parâmetros de Luttinger (γ_1 , γ_2 e γ_3), a energia de desdobramento *spin*-órbita (Δ), o parâmetro de rede (a), a energia de *gap* (E_g), as massas efetivas dos buracos pesado, leve e de *split-off* bem como a massa efetiva do elétron (m_{hh}^* , m_{lh}^* , m_{so}^* e m_{el}^*), todas em termos da massa do elétron livre em repouso m_0 e a constante dielétrica do material (ϵ), que aqui utilizaremos valores dependentes do diâmetro (D) obtidos da literatura [55], onde $\epsilon(D) = 1 + (\epsilon_0 - 1)/(1 + (\frac{7.5}{D})^{1,2})$ e $\epsilon_0 = 6,2$, que é o valor da constante dielétrica para o sólido macroscópico de CdSe.

Tabela 4.1: *Parâmetros utilizados para o CdSe. [56, 57, 58, 59]*

	γ_1	γ_2	γ_3	$E_g(eV)$	$\Delta(eV)$	$a(\text{Å})$	m_{hh}^*	m_{lh}^*	m_{so}^*	m_{el}^*	ϵ
CdSe	2,1	0,55	0,55	1,74	0,42	6,052	1,14	0,31	0,49	0,11	$\epsilon(D)$

Baseados nestes dados, simulamos a estrutura de bandas para diferentes diâmetros da

região de CdSe, e notamos a dependência da energia de *gap* com a variação deste. Resumimos os resultados na figura 4.1, onde podemos ver que, quanto menor o diâmetro do *quantum dot* maior é a energia de *gap* do sistema, e conforme o diâmetro aumenta o valor de energia do *gap* tende para o valor do sólido macroscópico, como era de se esperar. Esse comportamento é corroborado pelos dados experimentais[60].

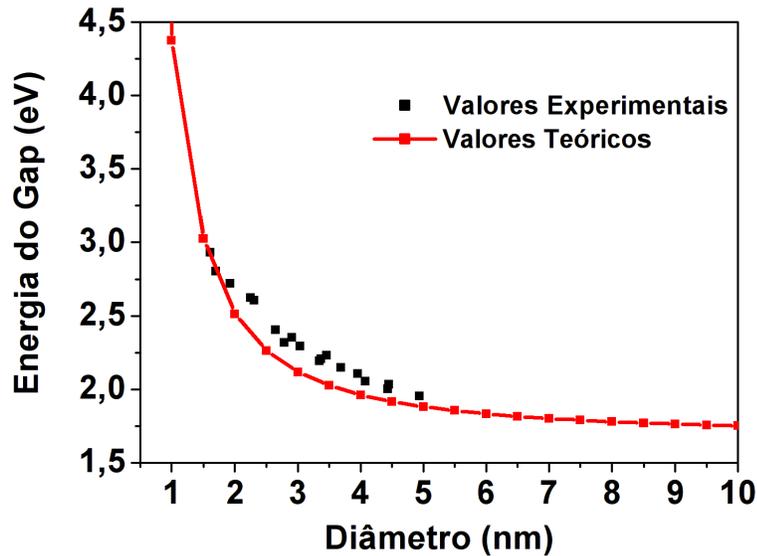


Figura 4.1: Energia do gap dependendo do diâmetro do quantum dot de CdSe com simetria cristalina Zinc Blende.

4.1.2 Simetria wurtzita

Queremos agora realizar simulações para CdSe na fase wurtzita. Notemos que esta estrutura possui menos pontos de simetria que a estrutura *zinc blende*. Na modelagem $\vec{k}\cdot\vec{p}$, ter menos pontos de simetria implica na necessidade de utilizar mais parâmetros para descrever a estrutura de bandas [61]. Uma outra forma de ver o problema é encontrada em Seoung-Hwan Park e Shun-Lien Chuang [3], onde temos como opção verificar que as estruturas se tornam similares tomando uma operação de rotação da estrutura *zinc blende* para a direção [111], que é compatível com a direção da diagonal do cubo, como apresentado na figura 4.2. Utilizando este método de realizar uma rotação, as simetrias se tornam compatíveis, e desta

forma podemos utilizar os mesmos parâmetros utilizados para a estruturas *zinc blende*, a menos da energia de *gap*, que aqui será utilizado $E_g = 1,858eV$ [62].

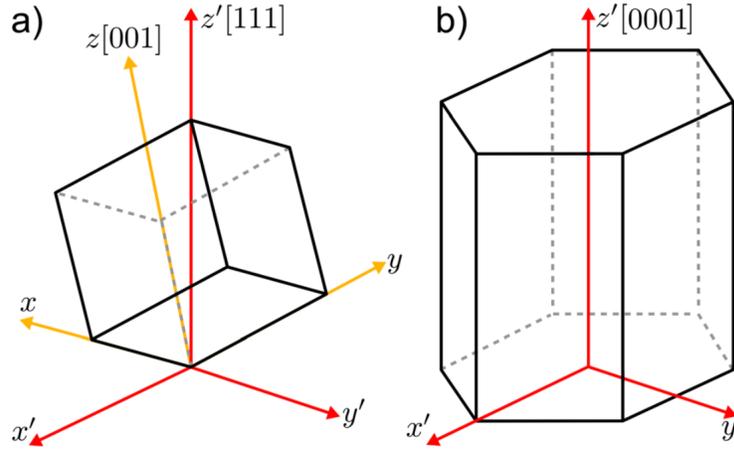


Figura 4.2: (a) *Célula unitária da estrutura zinc blende tomado em dois sistemas de coordenadas diferentes, perceba que após a mudança de coordenada, o eixo z' , passa pela diagonal principal do cubo.* (b) *célula unitária da estrutura wurtzita[3].*

De posse destas informações realizamos o mesmo procedimento utilizado na sessão 4.1.1, desta vez para a simetria wurtzita, para obter o comportamento entre o diâmetro do *quantum dot* e a energia do *gap*. Os resultados são apresentados na figura 4.3, e comparados com valores experimentais obtidos na literatura[63, 62].

Como podemos ver, na figura 4.3 novamente temos um da energia do *gap* com a redução do tamanho do *quantum dot* e esta tendência é corroborada pelo conjunto de dados experimentais. Esta situação é razoável com o conceito de confinamento da mecânica quântica, similar ao problema de uma partícula confinada em uma caixa, quanto menor as dimensões da caixa, maiores são os valores de energia permitidos para a partícula.

Baseados nisto, podemos passar ao próximo passo da nossa análise das propriedades ópticas destes materiais, analisando os espectros de luminescência em heteroestruturas Cd-Se/ZnS *core-shell*.

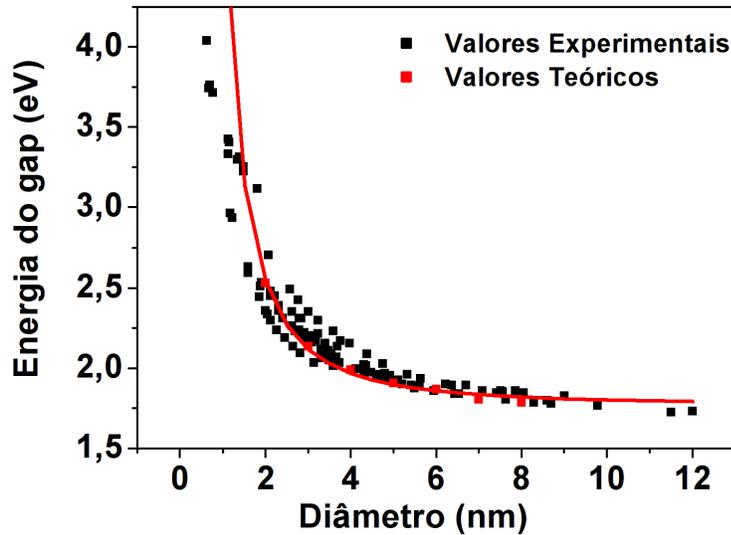


Figura 4.3: *Energia de gap dependendo do diâmetro do quantum dot de CdSe com simetria cristalina Wurtzita.*

4.2 Espectros de Luminescência teóricos em estruturas de CdSe/ZnS *core-shell*.

4.2.1 Simetria wurtzita

Agora vamos considerar a heteroestrutura CdSe/ZnS com simetria wurtzita em ambos os materiais que formam o sistema, em nossa aproximação temos que considerar os dois materiais, que formam a heteroestrutura, como queremos fazer uma aproximação unidimensional na direção radial utilizaremos a forma apresentada na figura 3.1. Levando em conta este arranjo, iremos calcular os espectros de luminescência teórico para o sistema citado variando o diâmetro do núcleo de CdSe e a espessura da casca externa de ZnS.

Para realizar nossos cálculos temos novamente que utilizar parâmetros que caracterizam o material que estamos interessados. Estes parâmetros são apresentados na tabela 4.2. Note que aqui utilizaremos os valores da energia do *gap* dependentes do diâmetro (D.D.) do *quantum dot*, como apresentado anteriormente na figura 4.3 para o núcleo de CdSe, enquanto a casca de ZnS manterá sua energia do *gap* correspondente ao material em sua

forma macroscópica. Os resultados obtidos são apresentados na figura 4.4.

Tabela 4.2: *Parâmetros utilizados para o CdSe e ZnS. [56, 57, 58, 64, 65, 66, 67, 68, 69]*

	γ_1	γ_2	γ_3	$E_g(eV)$	$\Delta(eV)$	$a(\text{Å})$	m_{hh}^*	m_{lh}^*	m_{so}^*	m_{el}^*	ϵ
<i>CdSe</i>	4,53	1,5	1,8	D.D.	0,42	6,05	1,14	0,31	0,49	0,11	$\epsilon(D)$
<i>ZnS_(WZ)</i>	3,16	0,75	1,26	3,93	0,07	5,41	1,76	0,218	0,447	0,18	5,2
<i>ZnS_(ZB)</i>	3,16	0,75	1,26	3,89	0,07	5,41	1,76	0,218	0,45	0,18	5,2

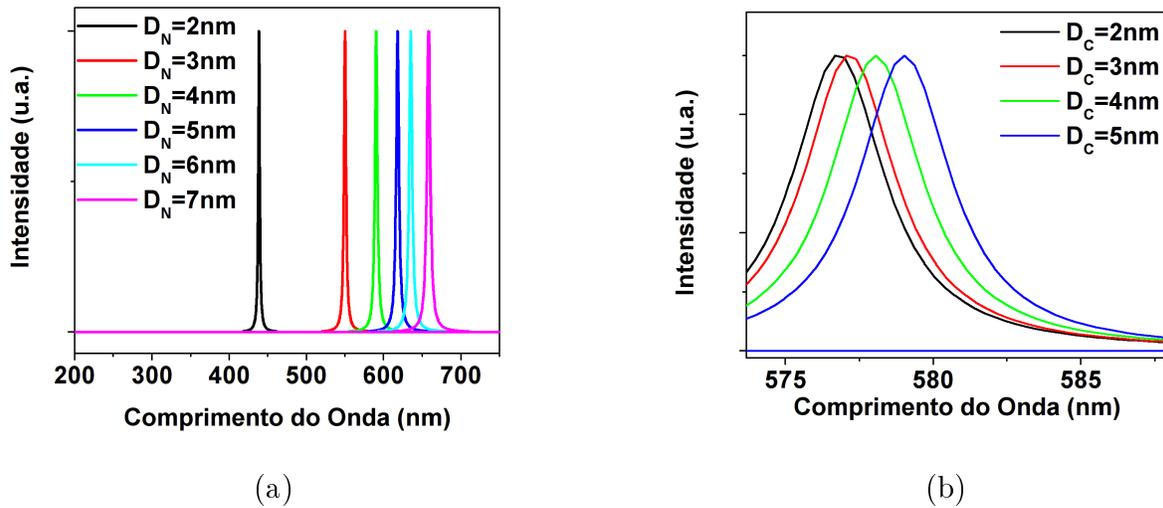


Figura 4.4: (a) *Espectros de luminescência teóricos para quantum dots com espessura da casca externa de ZnS fixa em $D_C = 3\text{nm}$ e variando o diâmetro do núcleo.* (b) *Espectros de luminescência teóricos para quantum dots com núcleo $D_N = 4\text{nm}$ variando a espessura da casca externa de ZnS.* Ambos os casos a uma temperatura de 300K e na fase wurtzita.

Podemos ver que com o aumento do tamanho do núcleo do *quantum dot* (D_N) temos um *redshift* nos picos de emissão, notamos também que existe um limite para a emissão com o aumento do tamanho do *quantum dot*, pois conforme o tamanho aumenta a energia do *gap* tende ao valor do material macroscópico. Observamos ainda que conforme aumentamos o tamanho da casca externa de ZnS (D_C), ocorre um pequeno *redshift*, e existe também uma tendência assintótica para o valor do pico, conforme o tamanho da casca diminui. Fica claro que a adição da casca externa possui como principal efeito, melhorar a eficiência da

luminescência com a passivação da superfície e aumentar o confinamento das cargas no núcleo do *quantum dot* e isso tem pouca influência na energia de emissão.

De posse disso podemos comparar os picos obtidos teoricamente com valores experimentais [63] para o caso em que D_N é variado. Estes resultados são apresentados na figura 4.5.

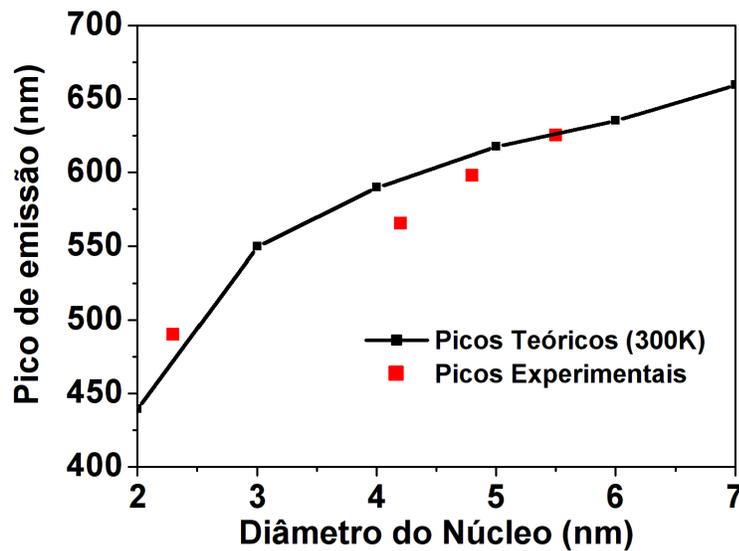


Figura 4.5: Comparação do valor dos picos de luminescência para *quantum dots* de CdSe/ZnS core-shell com valores experimentais com simetria wurtzita.

Os valores teóricos estão bem próximos dos picos obtidos experimentalmente, algumas diferenças podem ocorrer devido a incertezas no tamanho da casca externa de ZnS pois os valores dados no artigo experimental não são exatos. Vale também notar que as dimensões da casca e do núcleo do *quantum dot* estão próximos ao limite de aplicabilidade dos métodos de campo médio, que seria algo próximo de $2nm$. No artigo, temos camadas entre $0,31nm$ e $0,62nm$ que são, respectivamente, uma e duas *monolayers* (ML), que é o menor tamanho de casca que pode ser depositada devido a uma distância mínima relativa a interações eletrostáticas entre os íons, esta nomenclatura é a mais utilizada na literatura experimental. Porém como visto anteriormente na figura 4.4(b) as mudanças no tamanho da casca de ZnS não causa uma mudança significativa no pico de emissão do *quantum dot*.

4.2.2 Simetria Zinc Blende

Seguindo o mesmo procedimento do sistema na fase wurtzita, desta vez simularemos para os mesmos casos, agora na fase *zinc blende*. Da mesma forma anterior variamos o tamanho do núcleo (D_N) do *quantum dot* com o tamanho de casca externa (D_C) fixa, e variando o tamanho da casca com núcleo fixo. Os resultados obtidos são resumidos na figura 4.6, onde podemos ver novamente o mesmo comportamento obtido para o caso wurtzita, porém para o caso *zinc blende* os valores de energia são menores, logo temos as emissões mais próximas do vermelho. Novamente podemos ver que com a variação da casca externa temos novamente um pequeno *redshift* nos espectros de luminescência.

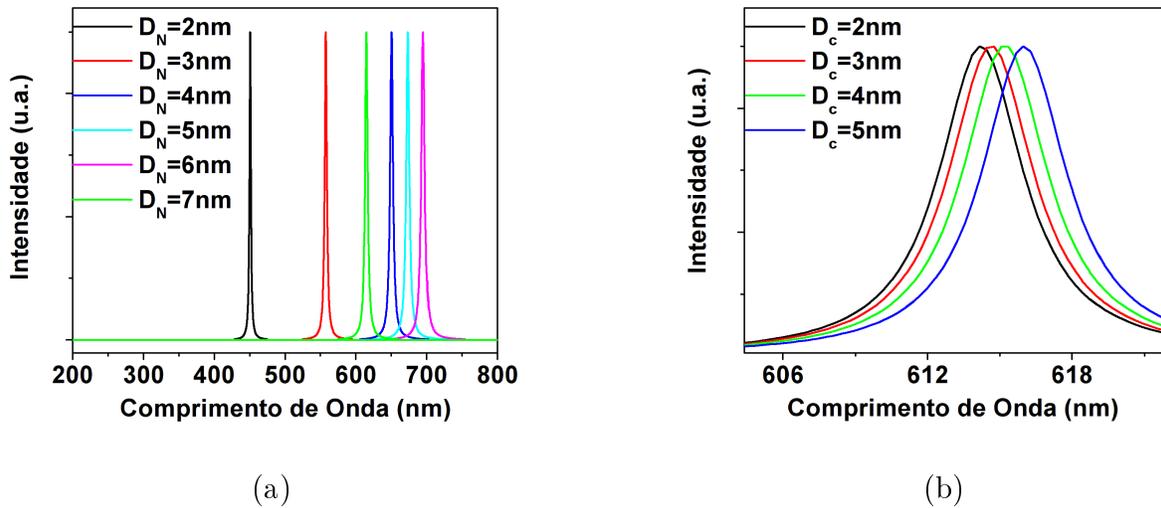


Figura 4.6: (a) Espectros de luminescência teóricos para *quantum dots* com espessura da casca externa de ZnS fixa em $D_C = 3\text{nm}$ e variando o diâmetro do núcleo. (b) Espectros de luminescência teóricos para *quantum dots* com núcleo $D_N = 4\text{nm}$ variando a espessura da casca externa de ZnS. Ambos os casos a uma temperatura de 300K e na fase *zinc blende*.

Novamente podemos comparar os picos dos espectros de luminescência teóricos obtidos teoricamente com os picos experimentais[17], desta vez os valores para os tamanho do *quantum dot* não estão explicitamente descritos no artigo, o que temos é uma relação entre os primeiros picos de absorção e o diâmetro do *quantum dot* obtida através de uma curva ajustada para os dados de Yu *et. al.*[70] e usando um modelo aproximação de massa efetiva

proposto por Brus [71] ficando assim:

$$D = (1,6122 * 10^{-9})\lambda^4 - (2,6575 * 10^{-6})\lambda^3 + (1,6242 * 10^{-9})\lambda^2 - (0,4277)\lambda + 41,57, \quad (4.1)$$

com D sendo o diâmetro em nm e λ o comprimento de onda também em nm . Baseado nisso podemos realizar a comparação como apresentado na figura 4.7.

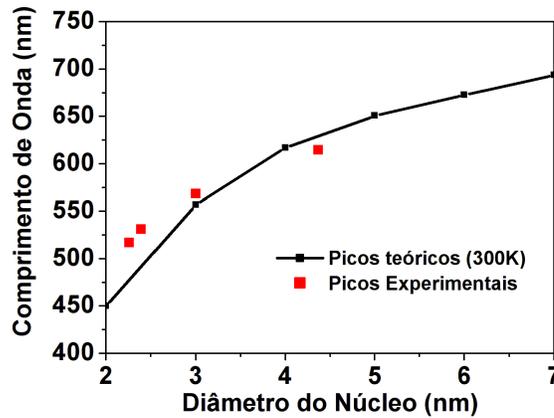


Figura 4.7: Comparação do valor dos picos de luminescência para quantum dots de CdSe/ZnS core-shell com valores experimentais na fase zinc blende.

Podemos ver que os valores teóricos estão próximos dos valores experimentais, porém a falta de mais dados experimentais deixa dúvidas quanto ao comportamento entre os valores experimentais e teóricos. Outro ponto importante a ser mencionado é que existem incertezas tanto no tamanho do núcleo quanto nas dimensões da casca externa, porém sabemos que a mudança no tamanho da casca externa não causa grandes mudanças no pico de emissão.

4.3 Absorção e dispersão nos sistemas de CdSe/ZnS core-shell

Passemos agora a realizar um estudo sobre a absorção desses materiais. Para tal resolveremos as equações de Maxwell usando o método do elemento finito, esta aplicação está contida no programa COMSOL *Multiphysics*. De modo geral, dada a geometria do sistema, o

programa gera uma quantização do espaço, e obtém o campo elétrico nesta região e baseado nisso, é calculado o vetor de *Poynting*.

Para obter a sessão transversal de dispersão e de absorção, que têm como significados físicos, a área efetiva de interação entre o corpo e a onda eletromagnética, é preciso calcular o quanto do campo elétrico da onda eletromagnética foi dispersado pela superfície do corpo, e quanto do campo elétrico foi atenuado, portanto absorvido pelo volume do corpo.

Desta forma, utilizamos as seguintes expressões para calcular a sessão transversal de dispersão e de absorção [50, 28]:

$$C_{Disp}(\lambda) = \frac{\int P_{Disp}(\lambda)dS}{P_{inc}(\lambda)}, \quad (4.2)$$

$$C_{Abs}(\lambda) = \frac{\int P_{Abs}(\lambda)dV}{P_{inc}(\lambda)}, \quad (4.3)$$

onde C_{Disp} é a sessão transversal de dispersão, que como podemos ver, vem de uma integral tomada sobre a superfície, de toda a potência (P_{Disp}) que é dispersada pela nanopartícula, e C_{Abs} é a sessão transversal de absorção, que vem de uma integração de toda a potência absorvida (P_{Abs}) no volume do corpo, pois estamos contando com todas as atenuações que a onda eletromagnética sofre no interior do corpo. Temos também $P_{inc}(\lambda)$ que é a energia total da onda incidente.

O sistema é montado como uma esfera que representa o *quantum dot*, aqui queremos calcular as sessões transversais para os *quantum dots* de CdSe de diferentes diâmetros com cascas externas de ZnS de diferentes espessuras. Na figura 4.8(a), podemos ver esquematicamente esta divisão, onde temos o *quantum dot* no centro do sistema rodeado por uma região que representa o solvente onde os *quantum dots* estão suspensos, e a região mais externa, onde temos a *Perfectly Matched Layer* (PML), que é uma forma de condição de contorno. Tentamos tratar a região externa ao *quantum dot* como infinita, para isso definimos a camada de PML como uma região onde a onda eletromagnética é perfeitamente absorvida, simulando uma onda que é dispersada para o infinito. Isto é necessário, pois a simulação, considera uma quantização do espaço, se fosse considerada uma região realmente infinita, teríamos que calcular as infinitas subdivisões do espaço geradas na quantização. Na figura

4.8(b) podemos ver a distribuição da intensidade do campo elétrico nas proximidades do *quantum dot*.

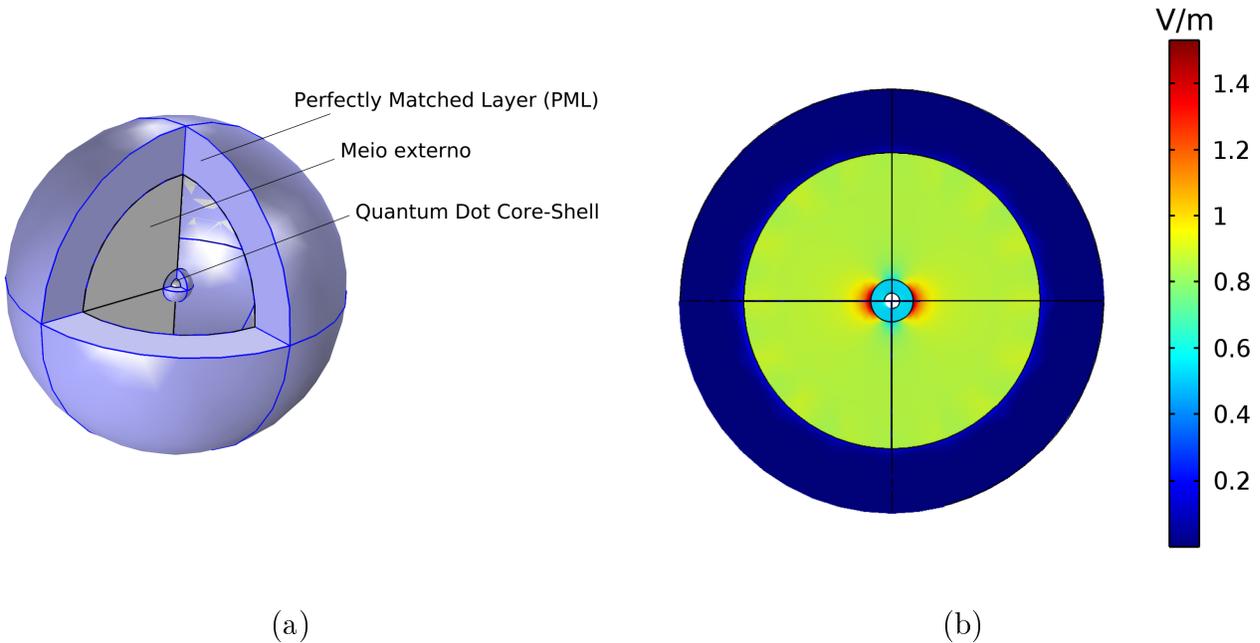


Figura 4.8: (a) Sistema utilizado para simular o *quantum dot*, explicitando os *quantum dots*, o meio externo a ele e a região de *Perfectly Matched Layer* e (b) a intensidade do campo elétrico na região ao redor do *quantum dot*.

Como explicado na seção 3.10 um dos principais parâmetros para a definição do material e sua interação com a onda eletromagnética é a função dielétrica. A parte real desta função representa a relação entre a quantidade de carga e o campo elétrico gerado em determinado meio. Enquanto a parte complexa insere uma atenuação na intensidade do campo elétrico enquanto este se propaga pelo meio. Tendo em vista isto, e levando em consideração o que já foi discutido anteriormente sobre a energia do *gap* depender do diâmetro, a função dielétrica também possui uma dependência com o diâmetro. Na figura 4.9 apresentamos os valores da função dielétrica para do CdSe obtidos da literatura [73]. A relação da energia do *gap* com o diâmetro, fica evidente na forma com que o primeiro pico da parte complexa da função dielétrica tem energia maior com a diminuição do diâmetro do *quantum dot*. Esta propriedade corrobora com os dados obtidos anteriormente nas figuras 4.1 e 4.3.

Dentro do sistema proposto temos também que definir as funções dielétricas da casca

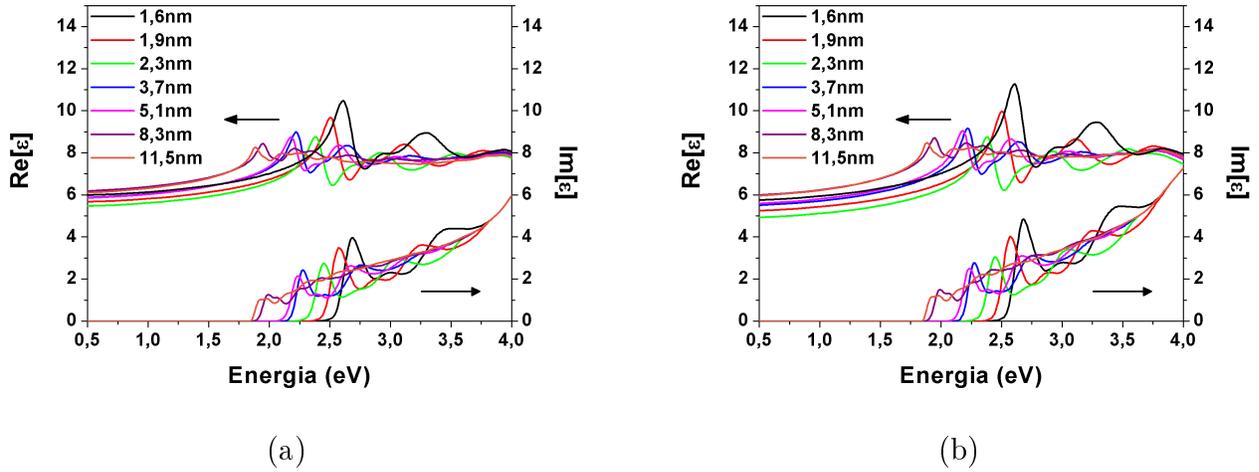


Figura 4.9: (a) Funções dielétricas, tanto a parte real quanto imaginária para diferentes diâmetros de quantum dots de CdSe na fase wurtzita e (b) quantum dots de CdSe na fase zinc blende.

externa de ZnS e do meio onde o *quantum dot* está suspenso, aqui consideraremos o hexano como solvente utilizado para o crescimento por haver resultados experimentais que podem ser comparados utilizando este solvente [74]. Os valores utilizados para o ZnS são os do material macroscópico, pois o valor de energia do *gap* do ZnS está fora dos valores de energia da faixa da luz visível, que será a faixa de energias analisadas aqui. Os valores para estes materiais foram obtidos a partir de bases de dados disponíveis na literatura [75]. A permeabilidade relativa de ambos os materiais é tomada como unitária, já que ambos os materiais não são magnéticos [76]. Para a condutividade elétrica utilizamos os valores $\sigma = 0,11S/m$ [77] para o CdSe e $\sigma = 10^{-4}S/m$ [78] para o ZnS.

4.3.1 Absorção

De posse destas definições podemos passar para os resultados obtidos para a seção transversal de absorção na figura 4.10, onde variamos o diâmetro do núcleo do *quantum dot* com uma casca externa de tamanho fixo em 1 *monolayer* (ML). Como podemos ver com o aumento do diâmetro interno temos, como esperado, um *red-shift* no pico de absorção, o mesmo comportamento observado anteriormente. Também percebemos um aumento na

sessão transversal de absorção, pois temos um volume maior onde a onda eletromagnética pode ser absorvida. Comparando a figura 4.10(a), que apresenta os resultados para a simetria wurtzita, e a figura 4.10(b) para *zinc blende*, não vemos grandes diferenças entre a posição dos picos de absorção, porém estes picos são ligeiramente mais intensos para o caso *zinc blende*, isto tem ligação direta com a escolha das funções dielétricas. Dado que não existem grandes diferenças nas posições dos picos das funções, entre as fases wurtzita e *zinc blende*, é de se esperar que a seção transversal de absorção apresente o mesmo comportamento.

Na figura 4.11 temos os mesmos sistemas porém com uma casca externa de 9ML, o aumento da mesma causa um aumento de forma distribuída em todos os comprimentos de onda da luz visível, isso torna os picos menos proeminentes, em relação aos comprimentos de onda nas proximidades do pico. Os valores da faixa do vermelho, que anteriormente tinham uma absorção próxima de zero para todos os tamanhos de diâmetro do núcleo, agora passam a ser não nulos pois a casca de ZnS absorve nestas faixas que o CdSe não absorve. Isto vale tanto para a simetria wurtzita na figura 4.11(a), quanto na *zinc blende* na figura 4.11(b).

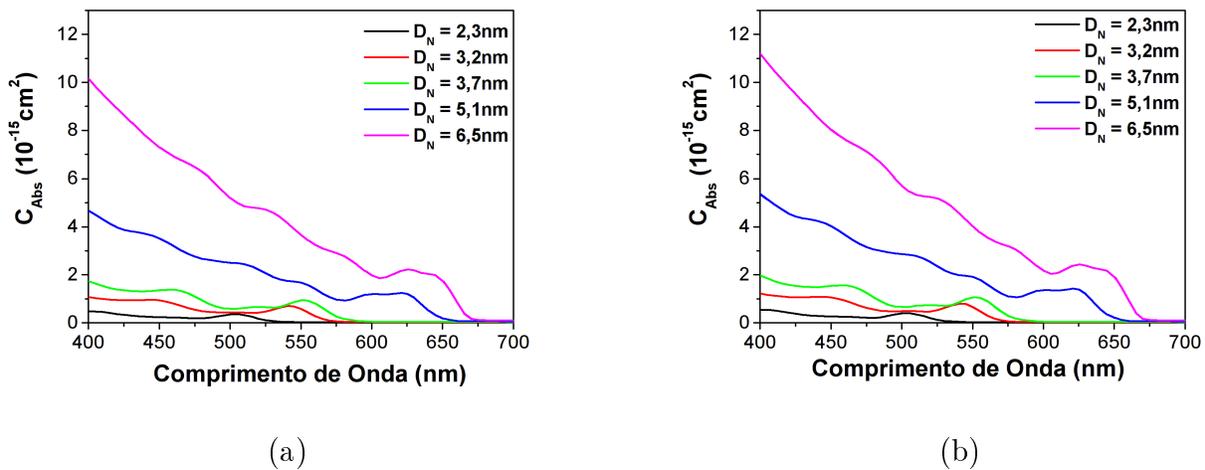


Figura 4.10: (a) Sessão transversal de absorção variando o diâmetro do núcleo com uma casca de 1 ML na fase wurtzita e (b) para a fase *zinc blende*.

Outra análise encontra-se nas figuras 4.12(a) para a fase wurtzita e 4.12(b) para a fase *zinc blende*, onde mantivemos o diâmetro do núcleo fixo em $D_N = 3,2\text{nm}$ e variamos o número de MLs. Podemos ver a mesma tendência de aumento da sessão transversal de absorção com o aumento do tamanho do *quantum dot*. Este comportamento está de acordo,

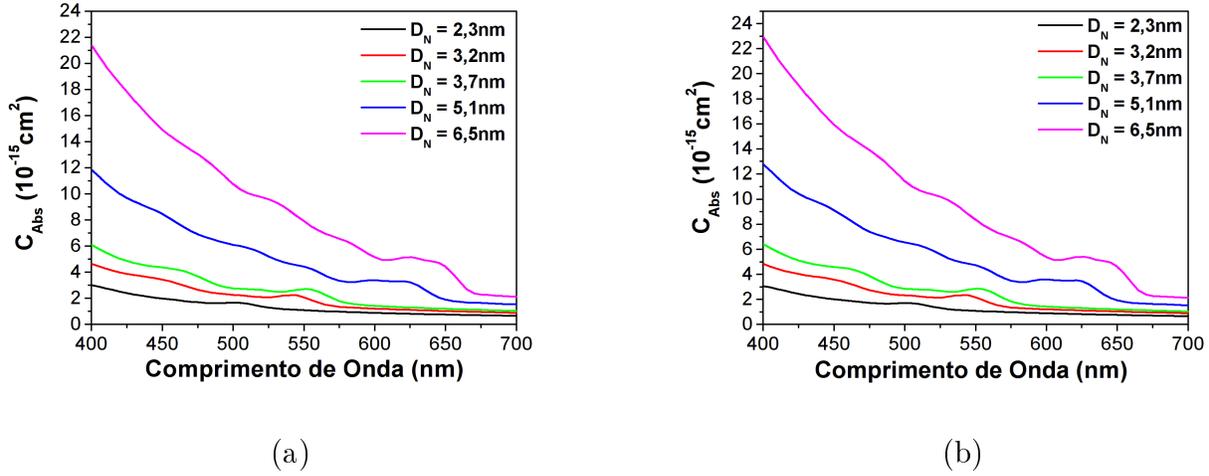


Figura 4.11: (a) Sessão transversal de absorção variando o diâmetro do núcleo com uma casca de 9 ML na fase wurtzita e (b) para a fase zinc blende.

pois ambos, tanto a emissão quanto a absorção, são mediados por transições entre as bandas de valência e de condução que são separadas energeticamente pela energia do *gap*. Nas figuras 4.12(a) e 4.12(b) verificamos um aumento da sessão transversal de absorção, para todos os comprimentos de onda do visível com o aumento da casca externa de ZnS, isto ocorre pois a função dielétrica utilizada nos cálculos para o ZnS possui valores não nulos para a parte complexa, em todos os comprimentos da luz visível. Logo o aumento da casca externa acarreta um aumento no volume de ZnS disponível para absorver a luz, portanto há um aumento na absorção em todos os comprimentos da luz visível. Quanto à comparação entre as duas simetrias, temos que a energia dos picos de absorção são os mesmos, a única diferença é a intensidade do pico, que podemos ver na figura 4.12(a) que são ligeiramente mais baixos em relação os apresentados na figura 4.12(b). Esta relação vem dos valores utilizados para a função dielétrica.

Trataremos agora do coeficiente de absorção, que compila a interação coletiva dos *quantum dot* com a luz incidente. Primeiramente na figura 4.13, apresentamos o coeficiente de absorção para um *quantum dot* com diâmetro do núcleo $D_N = 2,5nm$, para simetria wurtzita, onde a distribuição normal foi utilizada para servir como a distribuição de diâmetros

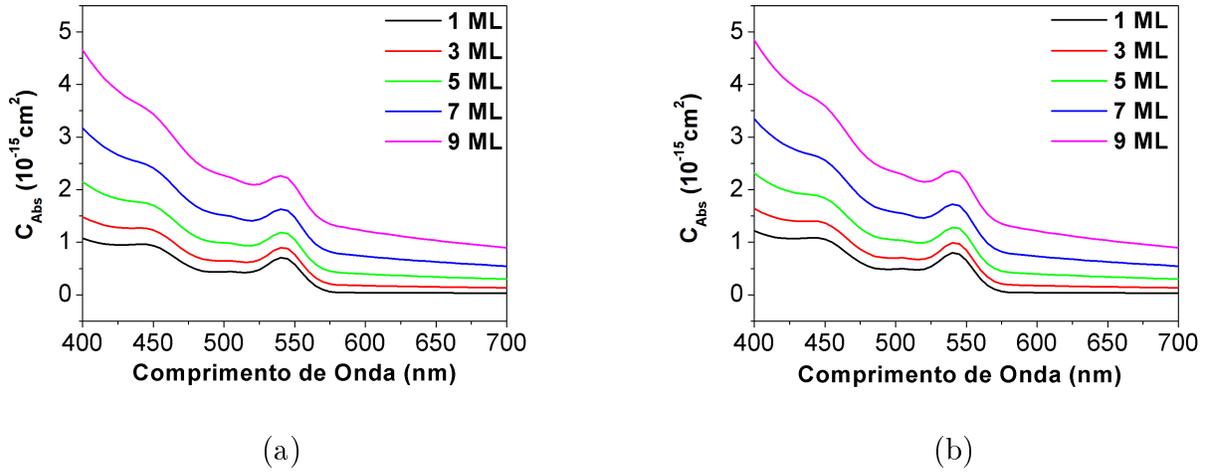


Figura 4.12: (a) *Sessão transversal de absorção variando o número de MLs com um diâmetro de núcleo fixo em $D_N = 3,2nm$ com simetria wurtzita e (b) para a simetria zinc blende.*

tratada na equação 3.80,

$$n(D) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(D-D_p)^2}{2\sigma^2}}, \quad (4.4)$$

onde temos D_p sendo o pico de diâmetro mais provável da distribuição (média), e σ é um parâmetro cujo quadrado representa a variância da distribuição, que quanto menor, simulará uma monodispersidade maior. Na figura 4.13(a) apresentamos a situação descrita acima com uma casca externa de 1ML onde variamos a valor de σ . Podemos ver que conforme σ aumenta, o pico mais alto, próximo de $500nm$, diminui e os outros comprimentos de onda aumentam, isso ocorre pois, com o aumento da variância temos variados tamanhos de *quantum dots* disponíveis para a absorção, e portanto variados comprimentos de onda serão absorvidos. Além disso, como a distribuição é normalizada temos menos *quantum dots* que absorvem no pico principal da média utilizada ($2,5nm$). Na figura 4.13(b) temos a mesma situação porém com uma casca externa de 9ML, aqui vemos um aumento de todos os valores de absorção, e os picos se tornam menos proeminentes, isto se dá pelo mesmo motivo apresentado para a redução da proeminência dos picos da sessão transversal de absorção. Esta relação é razoável, já que o coeficiente de absorção é obtido diretamente da sessão transversal de absorção.

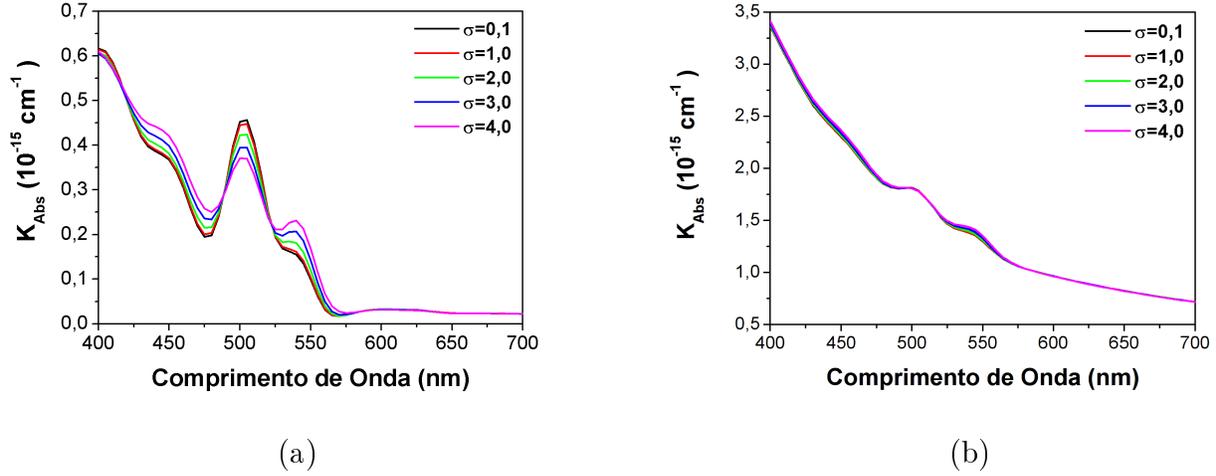


Figura 4.13: (a) Coeficiente de absorção variando o σ com um diâmetro de núcleo fixo em $D_N = 2,5nm$ com $1ML$ de casca externa e (b) para $9ML$ de casca externa. Ambas com simetria wurtzita.

Na figura 4.14 temos o mesmo sistema da figura 4.13 porém com diâmetro do núcleo de $D_N = 6,5nm$. Nesta situação, tanto para o caso com $1ML$ de casca externa da figura 4.14(a) quanto com $9ML$ da figura 4.14(b) não temos grandes alterações com a variação de σ . Como σ representa o quão dispersa está a distribuição de diâmetros, no caso onde o tamanho médio do diâmetro é alto, $D_N = 6,5nm$, a posição dos picos de absorção não se alteram significativamente. Desta forma, alterações na dispersão da distribuição não altera substancialmente o coeficiente de absorção.

Trataremos agora dos resultados para a simetria *zinc blende*. Na figura 4.15(a) apresentamos a situação descrita acima com uma casca externa de $1ML$ e em 4.15(b) para $9ML$ onde variamos o valor de σ . Temos resultados análogos aos resultados obtidos para a simetria wurtzita, porém os valores são ligeiramente mais altos para o coeficiente, pelos mesmos motivos que aparecem em todos os outros casos, vindos da diferença de valores entre as funções dielétricas das duas fases.

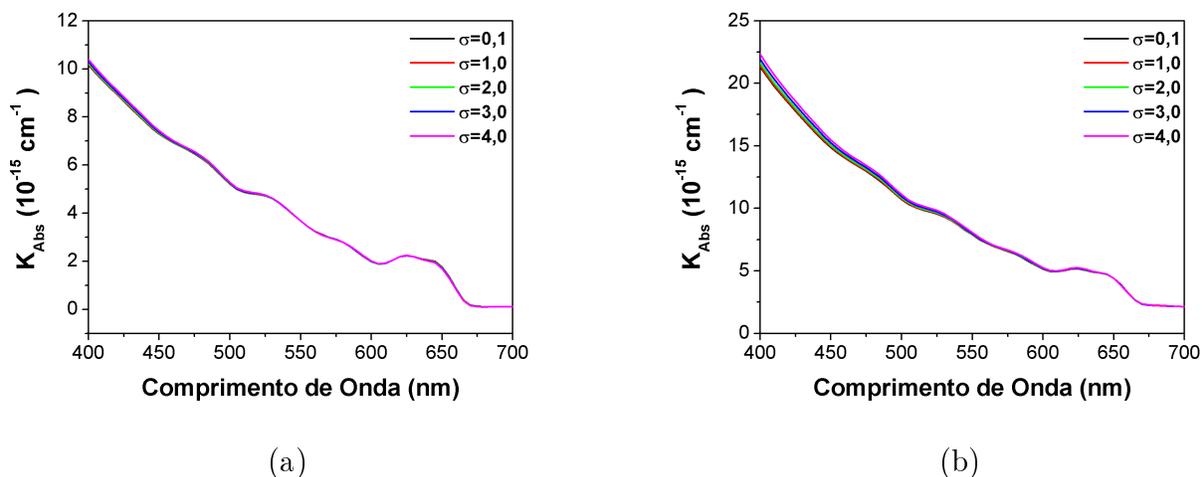


Figura 4.14: (a) Coeficiente de absorção variando o σ com um diâmetro de núcleo fixo em $D_N = 6,5\text{nm}$ com 1ML de casca externa e (b) para 9ML de casca externa. Ambas com simetria wurtzita.

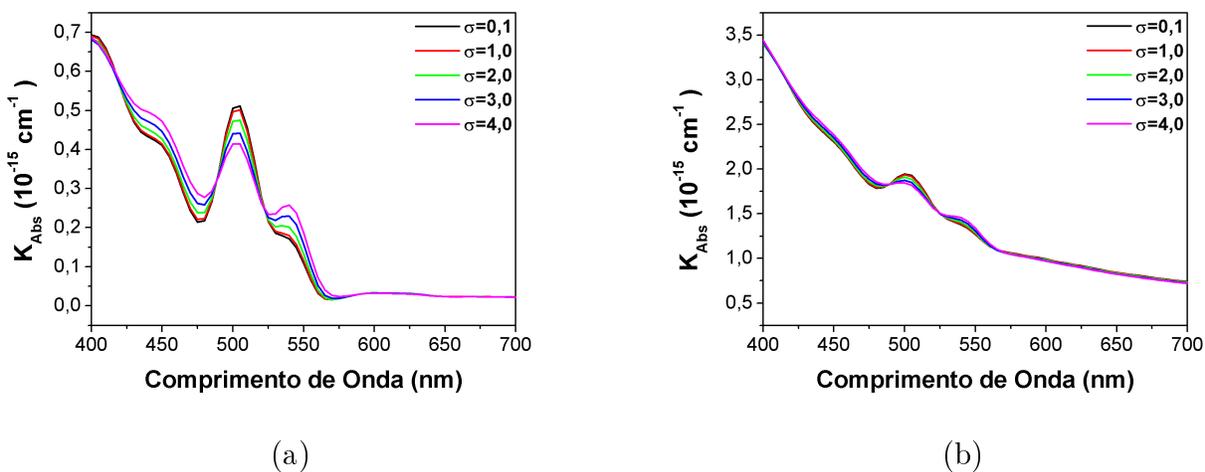


Figura 4.15: (a) Coeficiente de absorção variando o σ com um diâmetro de núcleo fixo em $D_N = 2,5\text{nm}$ com 1ML de casca externa e (b) para 9ML de casca externa. Ambas com simetria zinc blende.

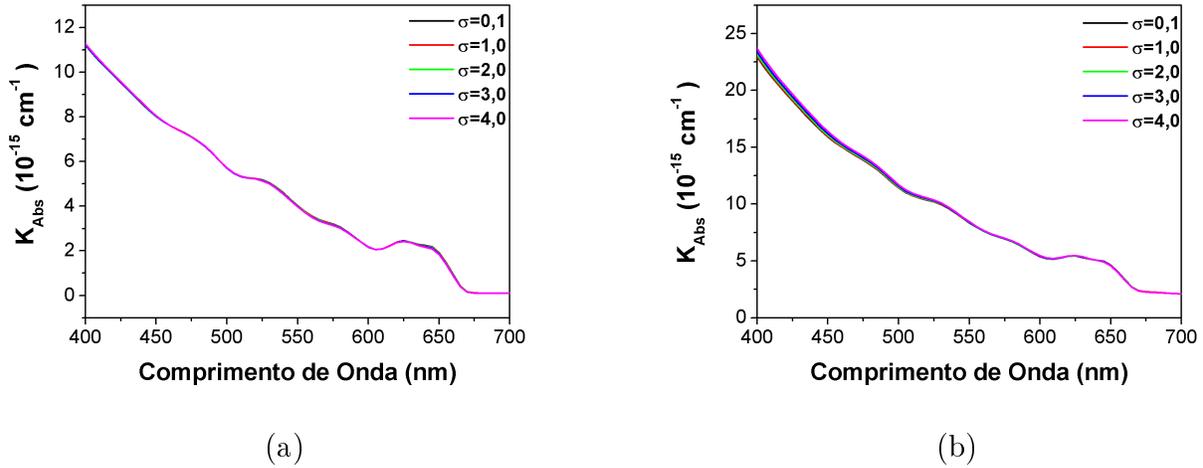


Figura 4.16: (a) Coeficiente de absorção variando o σ com um diâmetro de núcleo fixo em $D_N = 6,5 \text{ nm}$ com 1ML de casca externa e (b) para 9ML de casca externa. Ambos com simetria zinc blende.

4.3.2 Dispersão

Passemos agora a tratar da dispersão da luz, ao incidir sobre o *quantum dot*. Podemos ver que, tanto na figura 4.17(a) que representa a simetria wurtzita, quanto na figura 4.17(b) para a simetria *zinc blende*, a dispersão varia muito pouco em todos os comprimentos de onda. De maneira muito sutil, podemos perceber uma pequena redução na dispersão no ponto do pico de absorção referente. Isto se dá porque neste ponto, a luz é absorvida, portanto menos pode ser dispersado.

Para os casos das figuras 4.18(a) e 4.18(b), que representam uma situação análoga, porém com casca externa de ZnS de 9ML com simetrias wurtzita e *zinc blende* respectivamente. Podemos ver que os valores variam mais entre os comprimentos de onda, novamente temos isto advindo da dispersão do ZnS que se estende por todo os comprimentos de onda do visível, sendo isto mais intenso para a luz azul.

O comportamento tratado anteriormente com o aumento do número de *monolayers* é melhor retratada nas figuras de 4.19(a) e (b), onde podemos ver o aumento da dispersão na faixa de luz próxima do azul com o aumento do número de *monolayers*. Isto vale tanto para a simetria wurtzita, quanto para a *zinc blende*.

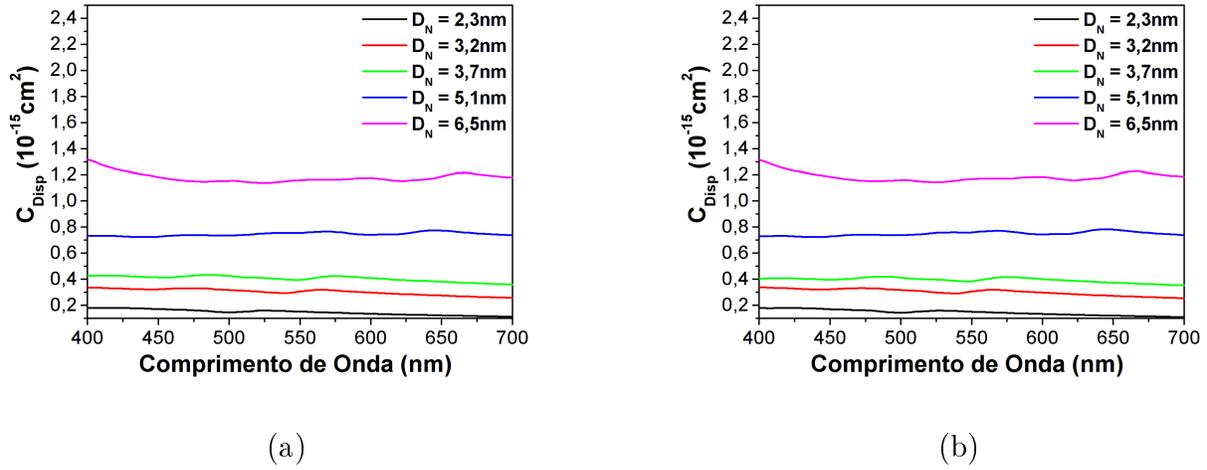


Figura 4.17: (a) Sessão transversal de dispersão variando o diâmetro do núcleo com uma casca de 1 ML com simetria wurtzita e (b) para a simetria zinc blende

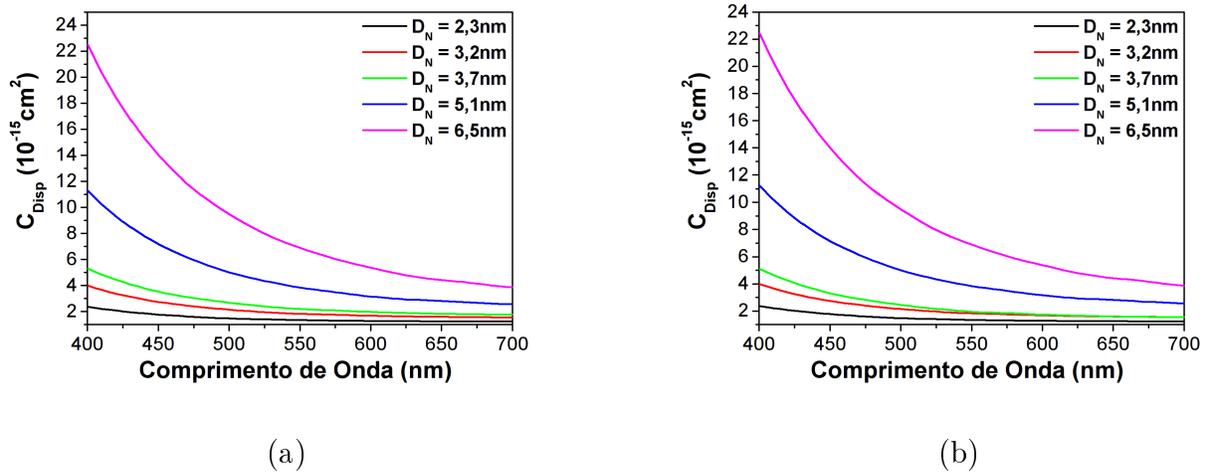


Figura 4.18: (a) Sessão transversal de dispersão variando o diâmetro do núcleo com uma casca de 9 ML com simetria wurtzita e (b) para a simetria zinc blende

Passemos agora a apresentar os resultados para o coeficiente de dispersão para os mesmos sistemas que foram analisados para os coeficientes de absorção, novamente utilizando a distribuição normal como distribuição de diâmetros dos *quantum dots* disponíveis.

Na figura 4.20(a) podemos ver que conforme aumentamos σ , o coeficiente aumenta ligeiramente em todos os comprimentos de onda, isto se dá pois a sessão transversal de dispersão não varia muito para valores de diâmetro do núcleo nas proximidades de $D_N =$

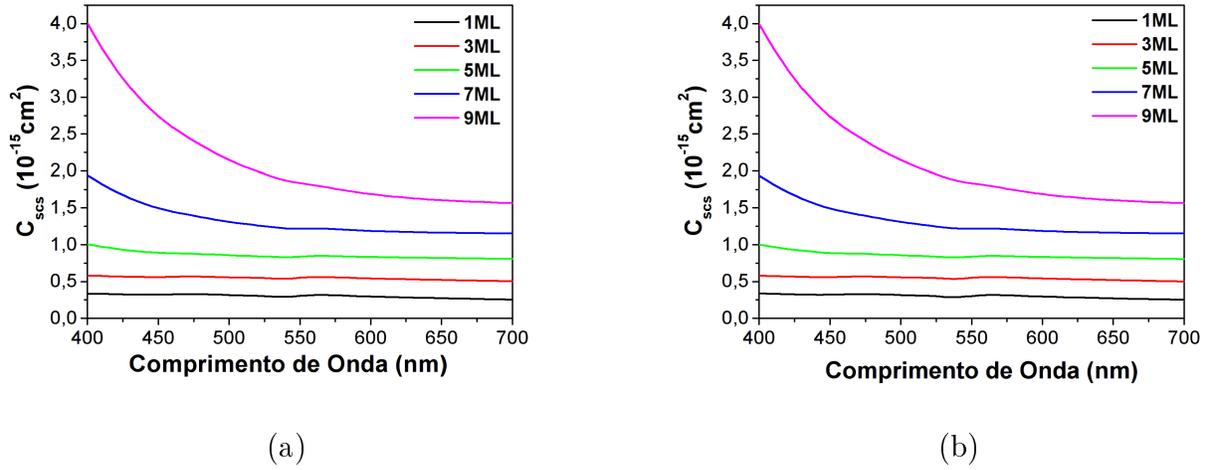


Figura 4.19: (a) Sessão transversal de dispersão variando o número de MLs com um diâmetro de núcleo fixo em $D_N = 3,2nm$ com simetria wurtzita e (b) para a simetria zinc blende

$2,5nm$. O quanto o valor do coeficiente de absorção varia para diferentes σ 's, depende do quanto a sessão transversal varia em relação à mudança no diâmetro do *quantum dot*. Por outro lado na figura 4.20(b), que apresenta a mesma situação com casca externa de 9ML, vemos que não há grandes alterações com a variação de σ .

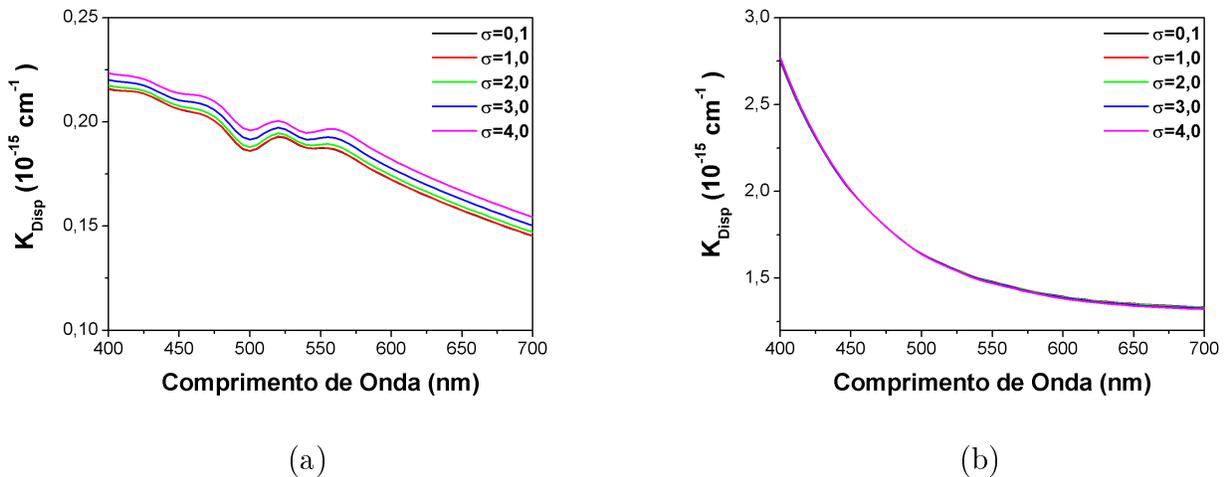


Figura 4.20: (a) Coeficiente de dispersão variando o σ com um diâmetro de núcleo fixo em $D_N = 2,5nm$ com simetria wurtzita com 1ML de casca externa e (b) para 9ML de casca externa

Na figura 4.21 temos o mesmo sistema da figura 4.20 porém com diâmetro do núcleo de $D_N = 6,5nm$. Novamente podemos notar nesta situação, tanto para o caso com 1ML de casca externa da figura 4.21(a) quanto com 9ML da figura 4.21(b) que temos um aumento do valor do coeficiente de dispersão para todos os comprimentos de onda com o aumento de σ .

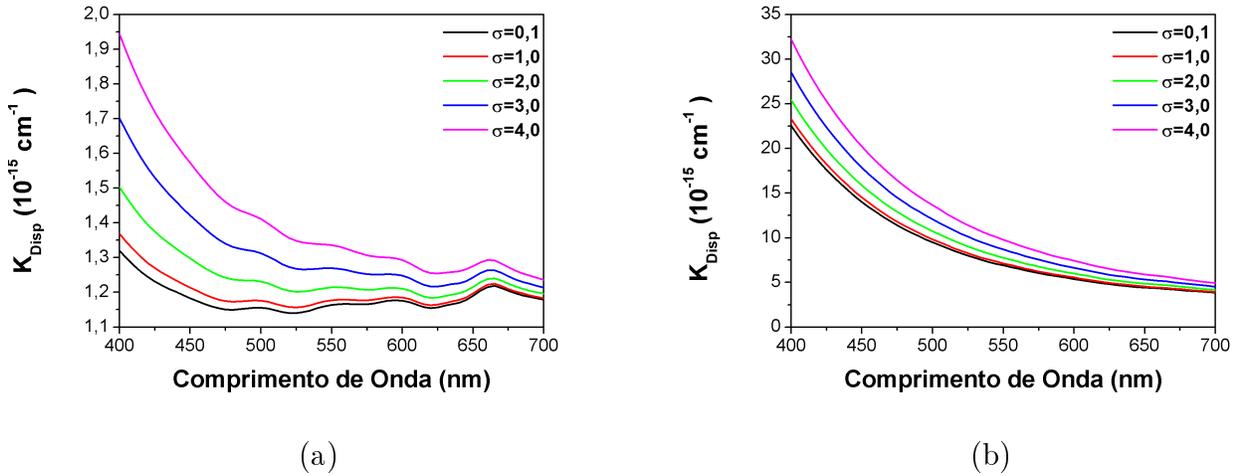
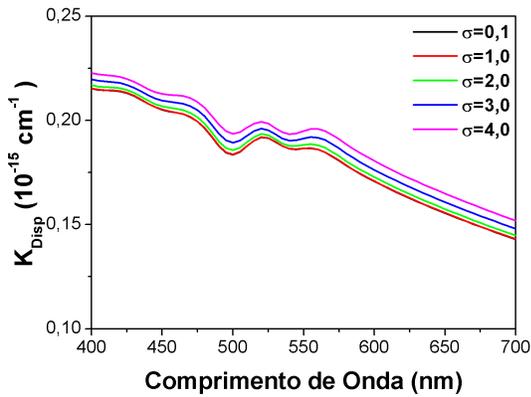
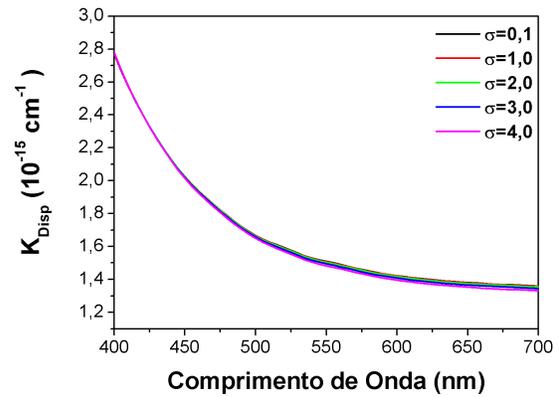


Figura 4.21: (a) Coeficiente de dispersão variando o σ com um diâmetro de núcleo fixo em $D_N = 6,5nm$ com simetria wurtzita com 1ML de casca externa e (b) para 9ML de casca externa

Trataremos agora dos resultados para a simetria *zinc blende*. Na figura 4.22(a) apresentamos a situação descrita acima com uma casca externa de 1ML e em 4.22(b) para 9ML onde variamos a valor de σ , para um valor do diâmetro de núcleo do *quantum dot* de $D_N = 2,5nm$. Temos resultados análogos aos resultados obtidos para a simetria wurtzita, porém os valores são ligeiramente mais altos para o coeficiente. O mesmo ocorre no caso com $D_N = 6,5nm$, apresentado na figura 4.23. A razão se deve aos mesmos motivos já explicados anteriormente.

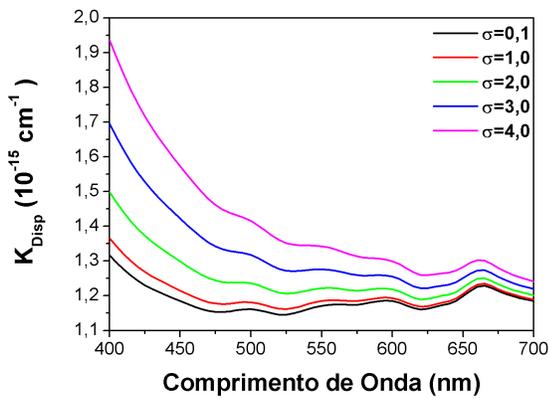


(a)

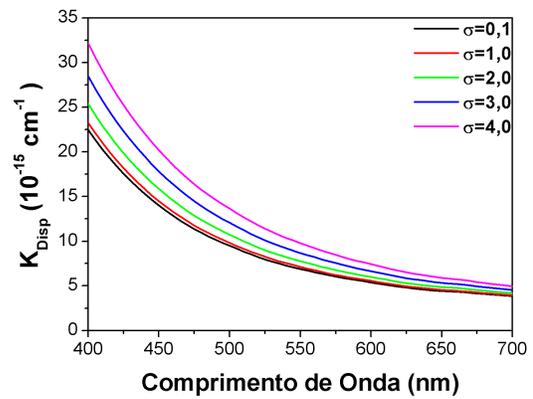


(b)

Figura 4.22: (a) Coeficiente de dispersão variando o σ com um diâmetro de núcleo fixo em $D_N = 2,5\text{nm}$ com simetria zinc blende com 1ML de casca externa (b) para 9ML de casca externa



(a)



(b)

Figura 4.23: (a) Coeficiente de dispersão variando o σ com um diâmetro de núcleo fixo em $D_N = 6,5\text{nm}$ com simetria zinc blende com 1ML de casca externa (b) para 9ML de casca externa.

4.3.3 Dependencia dos coeficientes com o número de Quantum Dots

Até aqui, os coeficientes de absorção e dispersão foram calculados levando em consideração uma concentração de uma partícula por centímetro cúbico, fazendo $N = 1 \text{ QuantumDot}/m^3$ na equação 3.87. Vamos agora exemplificar o que ocorre quando levamos uma concentração de *quantum dots* em solução de $50\text{mg}/\text{cm}^3$, na equação A.30. Sabemos que conforme modificamos o diâmetro interno e a espessura da casca externa, teremos uma densidade diferente para o *quantum dot* que constituem a solução, portanto para diferentes dimensões do *quantum dot*, para a mesma concentração em solução temos diferentes números de partículas como discutido na seção 3.10. Esta relação é exemplificada na figura 4.24, onde podemos ver que quanto menor o tamanho do *quantum dot*, mais partículas são necessárias para alcançar a concentração de $50\text{mg}/\text{cm}^3$.

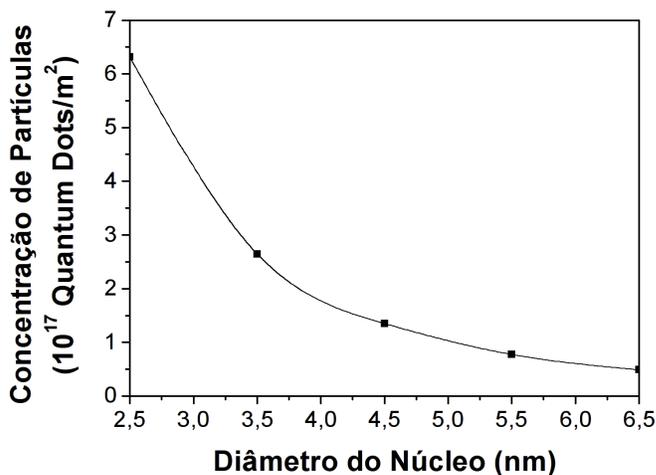


Figura 4.24: Número de partículas em relação à variação do diâmetro interno do *quantum dot*, com uma espessura da casca de $1ML$, para uma concentração de solução de $50\text{mg}/\text{cm}^3$.

Esta relação entre o número de partículas necessárias para alcançar a concentração para diferentes dimensões de *quantum dots*, causa uma diferença no resultado final dos coeficientes. Esta situação é exemplificada na figura 4.25, onde podemos ver que em 4.25(a) quanto maior o diâmetro interno, maior o coeficiente de absorção, já que o *quantum dot* tem um volume maior para absorver a luz incidente, porém quando fixamos a concentração e temos um número de partículas dependente do diâmetro, como apresentado na figura 4.24 a relação

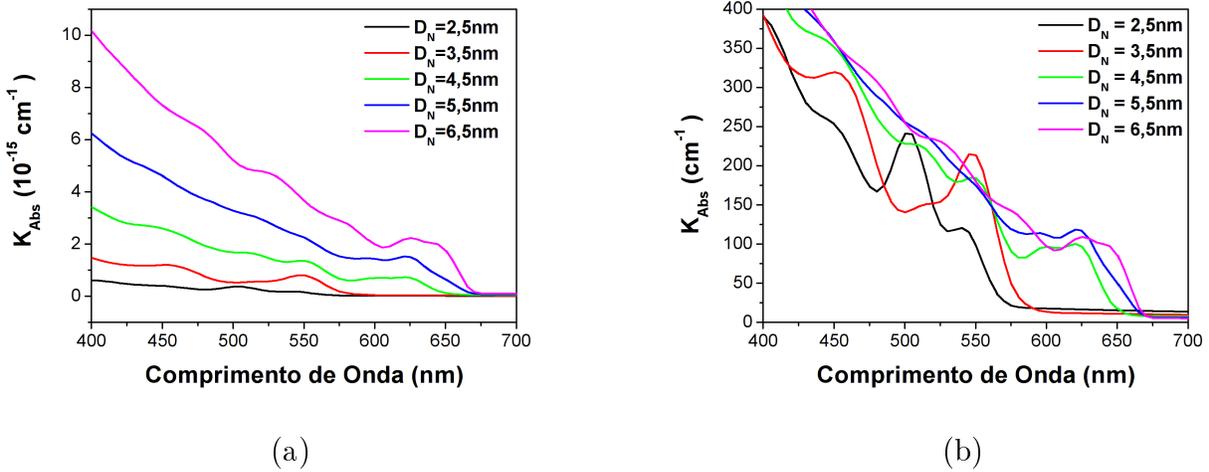


Figura 4.25: (a) Coeficiente de absorção variando o diâmetro do núcleo do quantum dot com uma casca externa de 1ML na fase wurtzita com $N = 1 \text{ QuantumDot}/\text{m}^2$ (b) para o mesmo sistema agora considerando um número de partículas referente a uma concentração fixa em $50\text{mg}/\text{cm}^3$

se inverte, pois para diâmetros menores, temos um número maior de *quantum dots* para alcançar a concentração desejada. Tais informações são importantes para exemplificar a importância de entender como o número de *quantum dots* na amostra influencia a absorção para diferentes diâmetros. A seguir faremos as considerações finais.

Capítulo 5

Conclusões

Com base nos resultados obtidos para a variação da região de confinamento, que simula o diâmetro do *quantum dot* de CdSe, para nossa aproximação unidimensional, pudemos perceber como a energia do *gap* efetivo aumenta com a diminuição do diâmetro, e que os valores obtidos teoricamente estão de acordo com os valores experimentais, tanto para a fase wurtzita quanto para fase *zinc blende*. Isto ocorre devido aos efeitos de confinamento. Baseados nas energias do *gap* obtidas, determinamos os espectros de luminescência teóricos, onde foram calculados, tanto para a fase wurtzita quanto *zinc blende*, sistemas com casca externa de ZnS de $3nm$ variando o diâmetro do núcleo. Os resultados obtidos indicam que os picos de emissão sofrem um *redshift* com o aumento do diâmetro do núcleo, devido ao comportamento da energia do *gap*. Para o caso em que mantivemos o diâmetro do núcleo fixo em $4nm$ e variamos a espessura da casca externa de ZnS, foi verificado um pequeno *redshift* com o aumento da casca externa. Estes comportamentos aparecem tanto para a fase wurtzita quanto para *zinc blende*, porém para a fase *zinc blende* todas as energias são mais próximas do vermelho e o *redshift* com o aumento da casca é menos proeminente.

Um comportamento similar ao *redshift* obtido nos espectros de luminescência teóricos, ocorre entre a variação do diâmetro do *core* do *quantum dot* e o primeiro pico de absorção, já que a absorção assim como a luminescência são mediadas pela energia do *gap* que também é dependente do diâmetro. Para os casos com uma casca de ZnS maior, os picos ficam menos proeminentes, já que o ZnS possui valores não nulos para função dielétrica complexa para

todas as energias da faixa da luz visível, assim os valores da seção transversal de absorção para todos os comprimentos de onda aumentam com o aumento da espessura da casca externa. A diferença entre as fases wurtzita e *zinc blende* está na intensidade dos picos que vem da diferença da função dielétrica das duas fases.

Para o coeficiente de absorção, onde analisamos como o desvio da monodispersividade pode afetar a forma com que o conjunto de *quantum dots* absorvem a luz. Vimos que, com o aumento da variância da distribuição gaussiana, temos uma redução da intensidade do maior pico de absorção e um aumento dos coeficientes para comprimentos de onda próximos ao pico, referentes à absorção dos *quantum dots* de tamanhos diferentes. Isto se torna menos visível para diâmetros maiores, já que os os valores de energia de *gap* ficam mais próximos.

Para o caso da seção transversal de dispersão da luz, vemos que ela varia muito pouco em todos os comprimentos de onda. Podemos ver, de maneira muito sutil, uma redução na dispersão nos comprimentos de onda que estão próximos das energias do *gap* dos respectivos diâmetros, isto ocorre porque, nestes pontos, a luz começa a ser absorvida, modificando a intensidade da luz dispersada. Nos casos com espessura da casca de ZnS maiores, os valores variam mais entre os comprimentos de onda, novamente isto vêm da dispersão do ZnS, que se estende por todos os comprimentos de onda do visível, sendo isto mais intenso para a luz azul. Este efeito é também exemplificado no caso em que variamos o número de *monolayers* (ML).

Passando agora para o coeficiente de dispersão, com o aumento do desvio da média, o coeficiente de dispersão aumenta, isto porque os valores da sessão transversal de dispersão não variam sensivelmente entre diferentes comprimentos de onda, isto ocorre tanto para o caso com casca com *1ML* quanto para o caso de *9ML*, para ambas as fases, wurtzita e *zinc blende*. Um comportamento similar ocorre para médias de diâmetro maiores na distribuição, porém o aumento do coeficiente de dispersão com o aumento do desvio da média da distribuição se torna mais proeminente para comprimentos de onda menores. A ligeira diferença, se dá porque para diâmetros maiores temos um ligeiro aumento da sessão transversal de dispersão para comprimentos de onda próximos do azul.

Por fim, nos casos em que investigamos a dependência do coeficiente de absorção, com a quantidade de *quantum dots* suspensos na amostra, vimos que, para *quantum dots* menores,

precisamos de mais *quantum dots* para alcançar a concentração desejada de $50\text{mg}/\text{cm}^3$ em comparação com sistemas de *quantum dots* maiores. Esta relação faz com que, o coeficiente de absorção de amostras compostas de *quantum dots* menores tenha um coeficiente de absorção maior que as amostras compostas por *quantum dots* maiores, um comportamento oposto do observado no caso onde o número de *quantum dots* é constante em todas as amostras.

Todos estes resultados servirão de guia para futuros experimentos. Pretendemos realizar os mesmos cálculos para diferentes materiais. Queremos também buscar meios de refinar e obter novas funções dielétricas para os materiais e suas dependências com o diâmetro do *quantum dot*.

Apêndice A

Demonstração método $\vec{k} \cdot \vec{p}$

Passemos agora à uma demonstração, visando a apresentação dos conceitos por trás do método $\vec{k} \cdot \vec{p}$. Para tal, consideraremos uma hamiltoniana H_0 , com um potencial periódico V , que representa a periodicidade da rede cristalina que estamos desejando estudar.

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V. \quad (\text{A.1})$$

Adicionaremos um potencial suave U , que representa uma impureza, ficamos assim com a seguinte escrita para a hamiltoniana.

$$H = H_0 + U. \quad (\text{A.2})$$

A hamiltoniana H_0 possui como autofunção as funções de Bloch $\psi_{n\vec{k}}$ com autovalores $\epsilon_n(\vec{k})$, n indexa a banda e \vec{k} está confinado à primeira zona de Brillouin do cristal. Portanto temos,

$$H_0 \psi_{n\vec{k}} = \epsilon_n(\vec{k}) \psi_{n\vec{k}}. \quad (\text{A.3})$$

Para encontrar o estado relacionado à impureza devemos resolver a equação de Schrö-

dingir:

$$(H_0 + U)\Psi = \epsilon\Psi. \quad (\text{A.4})$$

Precisamos escolher um conjunto completo de funções, para expandir Ψ . Uma opção seria utilizar as funções de Bloch, porém será definida aqui um novo conjunto de funções, as funções de Luttinger-Kohn. Para fazer a demonstração destas funções primeiro, faz-se necessária uma discussão que nos motive a forma funcional da possível base a ser usada. Primeiramente trataremos a função de onda de Bloch com a notação de *braket*

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi_{n\vec{k}} \rangle = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \langle \vec{r} | \psi_{n\vec{k}} \rangle, \quad (\text{A.5})$$

estas funções obedecem as relações de completeza e ortogonalidade,

$$\sum_{n\vec{k}} \langle \psi_{n\vec{k}} | \psi_{n\vec{k}} \rangle = 1, \quad (\text{A.6})$$

$$\langle \psi_{n\vec{k}} | \psi_{n'\vec{k}'} \rangle = \delta_{nn'} \delta(\vec{k} - \vec{k}'). \quad (\text{A.7})$$

A relação de normalização pode ser mais proximamente analisada, tomando explicitamente as funções de Bloch.

$$\int \psi_{n'\vec{k}'}^* \psi_{n\vec{k}} d\vec{r} = \int e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}} u_{n'\vec{k}'}^* u_{n\vec{k}} d\vec{r}. \quad (\text{A.8})$$

Note que na situação em que $\vec{k}' = \vec{k}$ dentro da integral, teremos apenas as funções periódicas, e nesta situação teremos:

$$\int u_{n'\vec{k}'}^* u_{n\vec{k}} d\vec{r} = \delta_{n'n}. \quad (\text{A.9})$$

A relação acima implica que as funções que formam a parte periódica que possui a simetria da rede da função de Bloch, são ortogonais para os mesmos vetores \vec{k} , mas não para vetores \vec{k} diferentes

$$\begin{aligned}\langle u_{n'\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle &= \delta_{n'n} \\ \langle u_{n'\vec{k}'} | u_{n\vec{k}} \rangle &\neq 0\end{aligned}\tag{A.10}$$

Para prosseguir, portanto, é útil definir um novo conjunto completo de funções, para expandir Ψ . Para tal iremos definir as funções de Luttinger-Kohn, a principal diferença é que elas representam as funções de Bloch em um ponto $\vec{k} = \vec{k}_0$. De modo geral a escolha de \vec{k}_0 é arbitrária, porém esta escolha nos auxilia na expansão das soluções, em torno de algum ponto da banda de energia do sistema, que nos interesse de maneira particular.

Como queremos obter informações relativas aos máximos da banda de valência (mínimo da banda de condução, para materiais de *gap* direto), em muitos dos materiais o ponto de máximo é o ponto $\vec{k} = 0$, por este motivo, este ponto será utilizado em nossos cálculos, assim ficamos com a função da seguinte maneira:

$$\chi_{n\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n0}.\tag{A.11}$$

Precisamos considerar se essas novas funções são ortonormais, então,

$$\langle \chi_{n\vec{k}} | \chi_{n'\vec{k}'} \rangle = \int e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\cdot\vec{r}} u_{n0}^* u_{n0} d\vec{r},\tag{A.12}$$

como as funções u_{n0} tem a periodicidade da rede, podemos expandir em um série de Fourier, utilizando os vetores da rede recíproca:

$$u_{n0}^* u_{n0} = \sum_m B_m^{nn'} e^{-i\vec{K}_m\cdot\vec{r}},\tag{A.13}$$

onde $B_m^{nn'}$ são os coeficientes numéricos, e \vec{K}_m são os vetores da rede recíproca, portanto

temos, substituindo A.13 em A.12:

$$\begin{aligned}
\langle \chi_{n\vec{k}} | \chi_{n'\vec{k}'} \rangle &= \int e^{i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}} \sum_m B_m^{nn'} e^{-i\vec{K}_m \cdot \vec{r}} d\vec{r} \\
&= \int e^{i(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{K}_m) \cdot \vec{r}} \sum_m B_m^{nn'} d\vec{r} \\
&= (2\pi)^3 \sum_m B_m^{nn'} \delta(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{K}_m).
\end{aligned} \tag{A.14}$$

Porém como \vec{k}' e \vec{k} estão ambos na primeira zona de Brillouin, $\vec{k}' - \vec{k} = \vec{K}_m$ somente se $m = 0$. Portanto,

$$\langle \chi_{n\vec{k}} | \chi_{n'\vec{k}'} \rangle = \delta(\vec{k}' - \vec{k}) B_0^{nn'} (2\pi)^3, \tag{A.15}$$

usando o teorema de Fourier, para obter os coeficientes de expansão temos,

$$B_m^{nn'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{i\vec{K}_m \cdot \vec{r}} u_{n0}^* u_{n0} d\vec{r}, \tag{A.16}$$

onde Ω representa o volume da célula unitária. Assim, considerando novamente $m = 0$ pelos motivos anteriormente citados,

$$B_0^{nn'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} u_{n0}^* u_{n0} d\vec{r} = \frac{1}{(2\pi)^3} \delta_{n'n}, \tag{A.17}$$

logo, substituindo A.17 em A.15,

$$\langle \chi_{n\vec{k}} | \chi_{n'\vec{k}'} \rangle = \delta(\vec{k}' - \vec{k}) \delta_{n'n}, \tag{A.18}$$

que é a ortonormalidade requerida. A partir daqui será utilizado o *Ansatz* como expansão para a função de onda proposta em A.4:

$$\Psi = \sum_{n'} \int A_{n'}(k') \chi_{n'k'} d\vec{k}'. \tag{A.19}$$

Substituindo esta expansão em A.4, e multiplicando pela esquerda por $\chi_{n\vec{k}}^*$, obteremos,

$$\begin{aligned} (H_0 + U) \sum_{n'} \int A_{n'}(k') \chi_{n'\vec{k}} d\vec{k}' &= \epsilon \sum_{n'} \int A_{n'}(k') \chi_{n'\vec{k}} d\vec{k}' \\ \sum_{n'} \int A_{n'}(\vec{k}') \chi_{n\vec{k}}^* (H_0 + U) \chi_{n'\vec{k}} d\vec{k}' &= \epsilon \sum_{n'} \int A_{n'}(k') \chi_{n\vec{k}}^* \chi_{n'\vec{k}} d\vec{k}' \quad (\text{A.20}) \\ \sum_{n'} \int A_{n'}(k') [\langle \chi_{n\vec{k}} | H_0 | \chi_{n'\vec{k}} \rangle + \langle \chi_{n\vec{k}} | U | \chi_{n'\vec{k}} \rangle] d\vec{k}' &= \epsilon \sum_{n'} \int A_{n'}(\vec{k}') \chi_{n\vec{k}}^* \chi_{n'\vec{k}} d\vec{k}'. \end{aligned}$$

Vamos, separadamente, tratar os termos da hamiltoniana, começando pelo termo de H_0 , primeiramente escreveremos os termos do *braket* da função de Luttinger-Kohn em termos das funções de Bloch, onde, aqui nesta demonstração, tomaremos o \vec{k} que é fixo na base de Luttinger-Kohn será $\vec{k} = \vec{k}_0$, e ao fim iremos tomá-lo igual a zero para tomar o fundo da banda:

$$\langle \chi_{n\vec{k}} | H_0 | \chi_{n'\vec{k}} \rangle = \langle \psi_{n\vec{k}} | e^{-i(\vec{k}-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} H_0 e^{i(\vec{k}-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} | \psi_{n'\vec{k}} \rangle. \quad (\text{A.21})$$

Porém temos que $H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$ ficando assim,

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n\vec{k}} | e^{-i(\vec{k}-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} \left[\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] e^{i(\vec{k}'-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} | \psi_{n'\vec{k}} \rangle &= \\ \langle \psi_{n\vec{k}} | e^{-i(\vec{k}-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} \frac{p^2}{2m} e^{i(\vec{k}-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} + e^{i(\vec{k}-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} e^{-i(\vec{k}'-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} V(\vec{r}) | \psi_{n'\vec{k}} \rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

agora para prosseguir temos que determinar o comutador de \hat{p}^2 com $e^{i(\vec{k}-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}}$, para tal utilizaremos uma função teste $\Phi(\vec{r})$, notando que \hat{p} é o operador momento,

$$\begin{aligned} [\hat{p}^2, e^{i(\vec{k}-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}}] \Phi(\vec{r}) &= \hat{p}^2 e^{i(\vec{k}'-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} \Phi(\vec{r}) - e^{i(\vec{k}'-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} \hat{p}^2 \Phi(\vec{r}) \\ &= \hat{p}(\hbar(\vec{k}' - \vec{k}_0) e^{i(\vec{k}'-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} \Phi(\vec{r}) + e^{i(\vec{k}'-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} \hat{p} \Phi(\vec{r})) - e^{i(\vec{k}'-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} \hat{p}^2 \Phi(\vec{r}) \\ &= \hbar^2 (\vec{k}' - \vec{k}_0)^2 e^{i(\vec{k}'-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} \Phi(\vec{r}) + \hbar(\vec{k}' - \vec{k}_0) e^{i(\vec{k}'-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} \hat{p} \Phi(\vec{r}) + \\ &+ \hbar(\vec{k}' - \vec{k}_0) e^{i(\vec{k}'-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} \hat{p} \Phi(\vec{r}) + \hbar(\vec{k}' - \vec{k}_0) e^{i(\vec{k}'-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} \hat{p}^2 \Phi(\vec{r}) - \\ &- \hbar(\vec{k}' - \vec{k}_0) e^{i(\vec{k}'-\vec{k}_0)\cdot\vec{r}} \hat{p}^2 \Phi(\vec{r}), \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

portanto,

$$\left[\hat{p}^2, e^{i(\vec{k}' - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}} \right] = \hbar^2 (\vec{k}' - \vec{k}_0)^2 e^{i(\vec{k}' - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}} \hat{p}^2 + 2\hbar (\vec{k}' - \vec{k}_0) e^{i(\vec{k}' - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}} \hat{p}. \quad (\text{A.24})$$

Assim usando esta relação em A.22 para mudar a ordem dos termos e notando que,

$$e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}} = \delta(\vec{k} - \vec{k}'), \quad (\text{A.25})$$

$$\langle \psi_{n\vec{k}} | \delta(\vec{k} - \vec{k}') \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{k}_0)^2 + V(r) \right] | \psi_{n'\vec{k}'} \rangle, \quad (\text{A.26})$$

mas, como citado anteriormente, as funções de Bloch são autofunções do hamiltoniano H_0 ,

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] | \psi_{n'\vec{k}'} \rangle = \epsilon_n(\vec{k}') | \psi_{n'\vec{k}'} \rangle, \quad (\text{A.27})$$

assim podemos escrever, notando a ortonormalidade das funções de Bloch,

$$\langle \chi_{n\vec{k}} | H_0 | \chi_{n'\vec{k}'} \rangle = \delta(\vec{k} - \vec{k}') \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{k}_0)^2 + \epsilon_n(\vec{k}) \right] \delta_{nn'} + \delta(\vec{k} - \vec{k}') \frac{\hbar}{m} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{p}_{nn'}, \quad (\text{A.28})$$

onde,

$$\vec{p}_{nn'} = \langle \chi_{n\vec{k}} | \vec{p} | \chi_{n'\vec{k}'} \rangle. \quad (\text{A.29})$$

Vamos agora tratar o potencial de impureza contido na equação A.20,

$$\langle \chi_{n\vec{k}} | U | \chi_{n'\vec{k}'} \rangle = \int e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} U u_{n'\vec{k}'}^* u_{n\vec{k}} d\vec{k}, \quad (\text{A.30})$$

usando novamente a relação A.13,

$$\langle \chi_{n\vec{k}} | U | \chi_{n'\vec{k}'} \rangle = \sum_m \int e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} B_m^{nn'} e^{-i\vec{K}_m \cdot \vec{r}} U d\vec{k}. \quad (\text{A.31})$$

Faremos agora uma transformada de Fourier no potencial de impureza do espaço de posições para o espaço recíproco,

$$U(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} U(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (\text{A.32})$$

se fizermos esta transformada de Fourier em termos de ondas com número de onda $(\vec{k} - \vec{k}' + \vec{K}_m)$ teremos,

$$U(\vec{k} - \vec{k}' + \vec{K}_m) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{-i(\vec{k} - \vec{k}' + \vec{K}_m)\cdot\vec{r}} U(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (\text{A.33})$$

substituindo de volta em A.31,

$$\langle \chi_{n\vec{k}} | U | \chi_{n'\vec{k}'} \rangle = (2\pi)^3 \sum_m B_m^{nn'} U(\vec{k} - \vec{k}' + \vec{k}_m). \quad (\text{A.34})$$

Este potencial de impureza, sendo suave, os valores de \vec{k} e \vec{k}' serão muito menores quando se toma a expansão de ordem maior de \vec{k}_m para $m \neq 0$, e assim, somente termos com $m = 0$ serão mantidos. Teremos então,

$$\langle \chi_{n\vec{k}} | U | \chi_{n'\vec{k}'} \rangle = (2\pi)^3 \sum_m B_0^{nn'} U(\vec{k} - \vec{k}'), \quad (\text{A.35})$$

utilizando agora a relação A.17 obteremos,

$$\langle \chi_{n\vec{k}} | U | \chi_{n'\vec{k}'} \rangle = \delta_{nn'} U(\vec{k} - \vec{k}'). \quad (\text{A.36})$$

Substituindo as equações A.28 e A.36 e a relação de ortogonalidade das funções de Luttinger-Kohn, na equação A.20 e tomando $\vec{k}_0 = 0$ teremos:

$$\left(\epsilon_n(\vec{k}) + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right) A_n(\vec{k}) + \sum_{n' \neq n} \frac{k_\alpha p_{nn'}^\alpha}{m} A_{n'}(\vec{k}) + \int U(\vec{k} - \vec{k}') A_n(\vec{k}') d\vec{k}' = \epsilon A_n(\vec{k}), \quad (\text{A.37})$$

onde o termo $k_\alpha p_{nn'}^\alpha$ representa o produto escalar, a qual é aplicada a regra de soma de Einstein.

Porém esta forma ainda não é a que desejamos. Para obter a forma desejada, para tal notemos que se o ponto $\vec{k}_0 = 0$ for um mínimo ou máximo da banda, o termo linear é nulo, isso porque \vec{p} é proporcional a uma derivada, logo esta derivada tomada em um ponto de máximo ou de mínimo, é sempre zero. Para tratar esta situação, tomaremos uma transformação que substitua este termo linear por um termo quadrático.

Procederemos da seguinte maneira, buscaremos uma transformação canônica T , que remova o termo de primeira ordem, tomemos assim:

$$A_n(\vec{k}) = \sum_{n'} \int \langle \chi_{n\vec{k}} | T | \chi_{n'\vec{k}'} \rangle B_{n'}(\vec{k}'), \quad (\text{A.38})$$

e tentar achar T , tal que não existam termos de interação entre bandas de primeira ordem. Para tornar a notação mais clara, tomemos a seguinte notação para a equação A.37,

$$HA = \epsilon A, \quad (\text{A.39})$$

e a equação A.38 como,

$$A = TB \equiv e^S B, \quad (\text{A.40})$$

onde T é a transformação, que aqui reescreveremos como e^S , esta escolha é feita para obter uma expansão para S , que nos permita tratar especificamente dos termos lineares. Temos então, substituindo esta relação em A.39 temos,

$$He^S B = \epsilon e^S B, \quad (\text{A.41})$$

multiplicando pela esquerda por e^{-S} :

$$\begin{aligned} e^{-S} H e^S B &= \epsilon e^{-S} e^S B, \\ e^{-S} H e^S B &= \epsilon B, \end{aligned} \quad (\text{A.42})$$

expandindo as exponenciais em série de Taylor podemos reescrever:

$$e^{-S} H e^S B = \bar{H} B = \epsilon B, \quad (\text{A.43})$$

onde,

$$\bar{H} = H + [H, S] + \frac{1}{2} [[H, S], S] + \dots \quad (\text{A.44})$$

Vamos agora tomar $H = H^{(0)} + H^{(1)} + U$ para simplificar os cálculos, onde temos:

$$\begin{aligned} \langle \chi_{n'\vec{k}'} | H^{(0)} | \chi_{n\vec{k}} \rangle &= \left[\frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 + \epsilon_n(\vec{k}) \right] \delta_{nn'} \delta(\vec{k} - \vec{k}') \\ \langle \chi_{n'\vec{k}'} | H^{(1)} | \chi_{n\vec{k}} \rangle &= \frac{\hbar}{m} k_\alpha p_{nn'}^\alpha \delta(\vec{k} - \vec{k}') \\ \langle \chi_{n'\vec{k}'} | U | \chi_{n\vec{k}} \rangle &= U(\vec{k} - \vec{k}') \delta_{nn'}, \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

assim,

$$\bar{H} = H^{(0)} + U + H^{(1)} + [H^{(0)}, S] + [H^{(1)}, S] + \frac{1}{2} [[H^{(0)}, S], S] + [U, S] + \frac{1}{2} [[U, S], S] + \dots \quad (\text{A.46})$$

Queremos escolher S de tal forma que os termos lineares, aqui representados pelo elemento $H^{(1)}$, sejam eliminados pela transformação, para tal, tomemos:

$$H^{(1)} + [H^{(0)}, S] = 0, \quad (\text{A.47})$$

pelas definições feitas em A.45 podemos escrever:

$$\langle \chi_{n'\vec{k}'} | H^{(1)} | \chi_{n\vec{k}} \rangle = - \langle \chi_{n'\vec{k}'} | H_0 S - S H_0 | \chi_{n\vec{k}} \rangle, \quad (\text{A.48})$$

o termo da direita pode ser simplificado lembrando-se que $\chi_{n\vec{k}}$, é autofunção de $H^{(0)}$ com autovalor ϵ_{n0} :

$$\langle \chi_{n'\vec{k}'} | H_0 S - S H_0 | \chi_{n\vec{k}} \rangle = (\epsilon_{n0} - \epsilon_{n'0}) \langle \chi_{n'\vec{k}'} | S | \chi_{n\vec{k}} \rangle, \quad (\text{A.49})$$

portanto, com isso temos, usando as equações A.45 e A.49, podemos escrever,

$$\begin{aligned} \langle \chi_{n'\vec{k}'} | S | \chi_{n\vec{k}} \rangle &= -\frac{k_\alpha p_{nn'}^\alpha \delta(\vec{k} - \vec{k}')}{m w_{nn'}}, \quad n \neq n', \\ &= 0, \quad n = n', \end{aligned} \quad (\text{A.50})$$

onde $w_{nn'} = (\epsilon_n - \epsilon_{n'})$. O próximo termo que envolve $H^{(1)}$, é o do comutador deste com S . A eliminação do termo será feita pela relação:

$$+\frac{1}{2} [[H^{(0)}, S], S] = \frac{1}{2} [H^{(1)}, S], \quad (\text{A.51})$$

a igualdade destes termos vem do fato de que já é conhecido que o comutador $[H^{(0)}, S]$ é igual a $-H^{(1)}$ pela equação A.47. Temos então que achar uma transformação S que elimine o termo, $\frac{1}{2} [H^{(1)}, S]$ para eliminar completamente o termo de primeira ordem. De maneira análoga à feita anteriormente, damos origem ao termo:

$$\langle \chi_{n'\vec{k}'} | \frac{1}{2} [H^{(1)}, S] | \chi_{n\vec{k}} \rangle = \frac{\hbar^2 k_\alpha k_\beta}{2m^2} \left[\sum_{n'' \neq n, n'} p_{nn''}^\alpha p_{n''n'}^\beta \left(\frac{1}{w_{nn''}} + \frac{1}{w_{n'n''}} \right) \right]. \quad (\text{A.52})$$

Os termos de correção referentes a U são encontradas considerando o termo do comutador $[U, S]$ e usando as relações de A.45 e A.50, obteremos:

$$\langle \chi_{n'\vec{k}'} | U | \chi_{n\vec{k}} \rangle = \begin{cases} \frac{(k_\alpha - k'_\alpha) U(\vec{k} - \vec{k}') p_{nn'}^\alpha}{m w_{nn'}}, & n \neq n', \\ 0, & n = n'. \end{cases} \quad (\text{A.53})$$

Assim, aplicada a transformação, a equação A.37, agora para a função $B_n(\vec{k})$ se torna:

$$\left(\epsilon_n(\vec{k}) + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} + \frac{\hbar k_\alpha k_\beta}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{p_{nn'}^\alpha p_{n'n}^\beta}{w_{nn'}} \right) B_n(\vec{k}) + \int U(\vec{k} - \vec{k}') B_n(\vec{k}') d\vec{k}' = \epsilon B_n(\vec{k}), \quad (\text{A.54})$$

Esta é a equação de massa efetiva para o espaço k . Comumente, a massa do termo de k^2 , é modificado para uma massa efetiva, onde o termo que inclui o acoplamento de banda

é o tensor momento. Temos assim um tensor de massa efetiva dada por:

$$M_{\alpha\beta nn'}^{-1} = \frac{1}{m} \delta_{nn'} \delta_{\alpha\beta} + \sum_{n'' \neq n} \frac{p_{nn''}^{\alpha} p_{n''n}^{\beta}}{w_{nn''}}, \quad (\text{A.55})$$

esta massa efetiva, de maneira geral, incorpora as interações médias dos portadores com a rede cristalina, na conta final destas interações, tudo funciona como se o elétron tivesse uma massa diferente da massa real dele.

Até aqui, tratamos nosso problema considerando apenas a situação em que os estados são não degenerados. Passemos agora a demonstrar a situação de estados degenerados.

Aqui tomaremos o caso em que a degenerescência acontece no ponto $\vec{k} = 0$. Chamaremos as funções degeneradas como ϕ_j com $j = 1, 2, \dots, r$, com r sendo o número de estados degenerados. A implicação da degenerescência é estados diferentes terem a mesma energia, assim temos:

$$H\phi_j = \epsilon_0\phi_j. \quad (\text{A.56})$$

Vamos agora convencionar que as funções de onda no ponto $\vec{k} = 0$ para as outras bandas, que não fazem parte do conjunto degenerado, por ϕ_i com $i \neq j$. Definiremos agora um conjunto completo de funções baseadas nas funções degeneradas. Estas funções degeneradas engloba tanto as funções degeneradas j , bem como outras funções i no índice n :

$$\phi_{n\vec{k}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \phi_n. \quad (\text{A.57})$$

Usando uma metodologia similar ao modelo não degenerado, podemos obter:

$$\left(\epsilon_n(\vec{k}) + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \right) A_j(\vec{k}) + \sum_i \frac{\hbar^2 k_{\alpha} p_{ij}^{\alpha}}{m} A_i(\vec{k}) + \int U(\vec{k} - \vec{k}') A_j(\vec{k}') d\vec{k}' = \epsilon A_j(\vec{k}). \quad (\text{A.58})$$

Existem diferenças fundamentais com o caso degenerado. Utilizamos o índice j ao invés de n , isto é feito para diferenciar, dentro do somatório dos estados de índice i , que são os

estados não degenerados. Isto ocorre, neste caso, pois estamos considerando um sistema cristalino que possui simetria de inversão. Se um cristal possui um centro de simetria, os elementos da matriz do momento entre diferentes ϕ_j se anulam. A razão se deve ao fato de considerar que os diferentes ϕ_j pertencem a alguma representação irredutível do grupo de simetrias do cristal. Porém, todas as funções do citado grupo irredutível de simetrias serão, ou ímpares, ou pares sob inversão, pois como a operação de inversão comuta com todos os elementos do grupo de simetrias. Os elementos da matriz do momento, se anula em estados que possuem a mesma paridade, portanto podemos escrever:

$$p_{jj'}^\alpha = 0. \quad (\text{A.59})$$

por este motivo o somatório só é feito em estados não degenerados.

É importante notar aqui que, a estrutura *Zinc Blende* não tem a operação de simetria de inversão, pertencendo ao grupo de simetria tetragonal T_d , ao contrário da estrutura do diamante, que tem centro de inversão, pertencendo ao grupo e simetria O_h . Esta diferença de simetria faz com que a equação A.59, não seja verdadeira para o caso *Zinc Blende*, os termos de interação entre os estados degenerados da banda de valência não são rigorosamente zero, gerando termos não nulos lineares em \vec{k} . Entretanto, os termos lineares são em geral pequenos, por esse argumento o modelo de Luttinger-Kohn pode ser aplicado ao caso de estruturas com simetria *Zinc Blende*, desprezando estes termos.

Como na situação não degenerada, o próximo passo é remover o acoplamento de bandas em primeira ordem em \vec{k} . O resultado da transformação fica:

$$\sum_{j'} \left(\epsilon_0 \delta_{jj'} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \delta_{jj'} + \frac{k_\alpha k_\beta}{m^2} \sum_i \frac{p_{ji}^{\alpha\beta} p_{ij'}^{\alpha\beta}}{\epsilon_0 - \epsilon_i} \right) B_{j'}(\vec{k}') + \int U(\vec{k} - \vec{k}') B_j(\vec{k}') d\vec{k}' = \epsilon B_j(\vec{k}), \quad (\text{A.60})$$

tomando o zero da energia em ϵ_0 , podemos então escrever:

$$\sum_{j'} \left(D_{jj'}^{\alpha\beta} k_{\alpha\beta} \right) B_{j'}(\vec{k}') + \int U(\vec{k} - \vec{k}') B_j(\vec{k}') d\vec{k}' = \epsilon B_j(\vec{k}), \quad (\text{A.61})$$

e o tensor de massa efetiva para o caso degenerado é definido como:

$$D_{jj'}^{\alpha\beta} k_{\alpha\beta} = \frac{1}{2m} \delta_{jj'} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m} \sum_i \frac{p_{ji}^\alpha p_{ij'}^\beta}{\epsilon_0 - \epsilon_i}, \quad (\text{A.62})$$

onde ϵ_0 é a energia das banda degeneradas, ϵ_i a energia das outras bandas além da degenerada. Este tensor é a base da teoria de massa efetiva, ele é simétrico em relação ao índices α e β , e como o produto das autofunções pelo momento é hermitiano, o tensor é hermitiano em relação aos índices de banda (i e j).

Apêndice B

Expansão do Modelo para Heteroestruturas

Como citado no texto principal a introdução de uma nova periodicidade em uma das direções de crescimento, leva a necessidade de redefinir os vetores de onda quantizados. Anteriormente eles foram quantizados levando em consideração apenas a periodicidade da rede, agora levaremos também em consideração a periodicidade da super-rede. Assim as funções de Bloch podem ser definidos neste novo sistema, com número de onda K , e a condição de periodicidade infinita da super-rede levando à relação:

$$K = \frac{2\pi}{d}l, \quad (\text{B.1})$$

onde d é igual a um período da super-rede, e l um número inteiro.

Neste trabalho a direção de crescimento do cristal é considerada como $[0,0,1]$, que coincide com a direção do eixo cartesiano \hat{z} , com a super-rede consistindo de poços quadrados na mesma direção, devido às diferentes energias de *gap* dos materiais. Baseado nisto nosso vetor de onda é reescrito como:

$$\vec{K} = K\hat{z} + \vec{k}. \quad (\text{B.2})$$

Este novo vetor de onda, as bases, tanto das funções de Bloch e de Luttinger-Kohn

são alterados e por consequência as matrizes tanto do modelo de Luttinger-Kohn e Kane, a depender do modelo que se deseja trabalhar, deve ser adequadamente reescritos.

É importante também notar que, os materiais envolvidos na super-rede tem parâmetros diferentes, e o modelo deve levar em conta tal feito. Para tanto, os parâmetros passarão a depender a posição, na direção \hat{z} . Desta forma γ_1 , γ_2 e γ_3 passam a ser $\gamma_1(z)$, $\gamma_2(z)$ e $\gamma_3(z)$, assim como Δ passa a ser dependente da posição também. entretanto, estes novos parâmetros são produtos de funções em z , representadas de forma geral pela função $f(z)$, operadores em z . Estes produtos não são mais hermitianos, e uma simetrização destes operadores se faz necessária, pois a matriz de Kane, ao representar o operador hamiltoniano, deve ser hermitiana. Vamos agora apresentar as considerações que devem ser feitas para simetrizar os operadores. Os produtos que aparecem são da forma geral:

$$f(z)p_i p_j, \quad (\text{B.3})$$

onda $p_{i,j}$ denota a coordenada do operador momento e os índices i, j percorrem as coordenadas x, y e z . O produto de operadores pode ser simetrizado pela expressão:

$$f(z)p_i p_j \rightarrow \frac{1}{2}[p_j^* f(z)p_i + p_i^* f(z)p_j]. \quad (\text{B.4})$$

Como a função só depende de z , para i e j diferentes de z a função de $f(z)$ comuta com os operadores. Se apenas i ou j , a substituição é dada por:

$$f(z)p_z \rightarrow \frac{1}{2}[f(z)p_z + p_z^* f(z)], \quad (\text{B.5})$$

e finalmente, para ambos os momentos na coordenada z , a condição para hermiticidade do produto de operadores transforma em:

$$f(z)p_z p_z \rightarrow p_z^* f(z)p_z. \quad (\text{B.6})$$

É válido notar que a função $f(z)$ não varia continuamente, mas assume valores de acordo com a sua posição na super-rede, como exemplificado abaixo:

$$\begin{aligned}
f(z) &= f_1, & d_0 \leq z \leq d_1, \\
f(z) &= f_2, & d_1 \leq z \leq d_2, \\
f(z) &= f_3, & d_2 \leq z \leq d_3, \\
f(z) &= f_n, & d_{n-1} \leq z \leq d_n.
\end{aligned} \tag{B.7}$$

De posse destas novas definições, somos capazes de redefinir os termos da matriz de Kane, que será utilizada para obter os resultados da presente dissertação. A forma geral da matriz permanece a mesma, já que as simetrias do sistema estão inalteradas. Porém os termos são alterados, temos então, para os termos com $\vec{K} = \vec{K}'$:

$$\hat{Q} = -\frac{\hbar^2}{2md} \left[\sum_{i=1}^n (\gamma_1^i + \gamma_2^i)(z_i - z_{i-1})(k_x^2 + k_y^2) + K^2 \sum_{i=1}^n (\gamma_1^i - 2\gamma_2^i) \right], \tag{B.8}$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2md} \left[\sum_{i=1}^n (\gamma_1^i - \gamma_2^i)(z_i - z_{i-1})(k_x^2 + k_y^2) + K^2 \sum_{i=1}^n (\gamma_1^i + 2\gamma_2^i) \right], \tag{B.9}$$

$$\hat{S} = i\frac{\hbar^2 2\sqrt{3}}{2md} (k_x^2 - ik_y^2) K \sum_{i=1}^n \gamma_3^i (z_i - z_{i-1}), \tag{B.10}$$

$$\hat{R} = \frac{\hbar^2 \sqrt{3}}{2md} \left[\sum_{i=1}^n \gamma_2^i (z_i - z_{i-1})(k_x^2 - k_y^2) - 2i \left(\sum_{i=1}^n \gamma_3^i (z_i - z_{i-1}) \right) k_x k_y \right], \tag{B.11}$$

$$\Delta = \frac{1}{d} \sum_{i=1}^n \Delta_i (z_i - z_{i-1}), \tag{B.12}$$

$$\hat{A}(z)k^2 = \hat{A} \left(k^2 \frac{1}{d} \sum_{i=1}^n \hat{A}_i (z_i - z_{i-1}) \right), \tag{B.13}$$

$$E_g = \frac{1}{d} \sum_{i=1}^n E_{gi} (z_i - z_{i-1}), \tag{B.14}$$

$$\hat{P}_{\pm} = \frac{1}{d}(k_x + k_y) \sum_{i=1}^n \hat{P}_i(z_i - z_{i-1}), \quad (\text{B.15})$$

$$\hat{P}_z = \frac{1}{d} \vec{K} \sum_{i=1}^n \hat{P}_i(z_i - z_{i-1}). \quad (\text{B.16})$$

e para $\vec{K} \neq \vec{K}'$:

$$\begin{aligned} \hat{Q} = & \frac{i\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{(\vec{K}' - \vec{K})} \frac{1}{d} \times \\ & \left\{ \left[(\gamma_1^n + \gamma_2^n) - (\gamma_1^1 + \gamma_2^1) + \sum_{i=1}^{n-1} [(\gamma_1^i + \gamma_2^i) - (\gamma_1^{i+1} + \gamma_2^{i+1})] e^{i(\vec{K}' - \vec{K})z_i} \right] (k_x^2 + k_y^2) + \right. \\ & \left. + \left[(\gamma_1^n - 2\gamma_2^n) - (\gamma_1^1 - 2\gamma_2^1) + \sum_{i=1}^{n-1} [(\gamma_1^i - 2\gamma_2^i) - (\gamma_1^{i+1} - 2\gamma_2^{i+1})] e^{i(\vec{K}' - \vec{K})z_i} \right] \vec{K} \vec{K}' \right\}, \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

$$\begin{aligned} \hat{T} = & \frac{i\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{(\vec{K}' - \vec{K})} \frac{1}{d} \times \\ & \left\{ \left[(\gamma_1^n - \gamma_2^n) - (\gamma_1^1 - \gamma_2^1) + \sum_{i=1}^{n-1} [(\gamma_1^i - \gamma_2^i) - (\gamma_1^{i+1} - \gamma_2^{i+1})] e^{i(\vec{K}' - \vec{K})z_i} \right] (k_x^2 + k_y^2) + \right. \\ & \left. + \left[(\gamma_1^n + 2\gamma_2^n) - (\gamma_1^1 + 2\gamma_2^1) + \sum_{i=1}^{n-1} [(\gamma_1^i + 2\gamma_2^i) - (\gamma_1^{i+1} + 2\gamma_2^{i+1})] e^{i(\vec{K}' - \vec{K})z_i} \right] \vec{K} \vec{K}' \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

$$\hat{S} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{2\sqrt{3}}{d} (k_x - ik_y) \frac{(\vec{K}' + \vec{K})}{(\vec{K}' - \vec{K})} \left[(\gamma_3^n - \gamma_3^1) + \sum_{i=1}^{n-1} (\gamma_3^i - \gamma_3^{i+1}) e^{i(\vec{K}' - \vec{K})z_i} \right], \quad (\text{B.19})$$

$$\begin{aligned} \hat{R} = & \frac{i\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{(\vec{K}' - \vec{K})} \frac{\sqrt{3}}{d} \times \left\{ \left[(\gamma_2^n - \gamma_2^1) + \sum_{i=1}^{n-1} (\gamma_2^i - \gamma_2^{i+1}) e^{i(\vec{K}' - \vec{K})z_i} \right] (k_x^2 - k_y^2) - \right. \\ & \left. - 2i \left[(\gamma_3^n - \gamma_3^1) + \sum_{i=1}^{n-1} (\gamma_3^i - \gamma_3^{i+1}) e^{i(\vec{K}' - \vec{K})z_i} \right] k_x k_y \right\}, \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

$$\hat{\Delta} = -i \frac{1}{d(\vec{K}' - \vec{K})} \left[(\Delta_n - \Delta_1) + \sum_{i=1}^{n-1} (\Delta_i - \Delta_{i+1}) e^{i(K' - K)z_i} \right], \quad (\text{B.21})$$

$$\hat{A}(z)k^2 = -i \frac{(k_x^2 + k_y^2 + \vec{K}\vec{K}')}{d(\vec{K}' - \vec{K})} \left[(\hat{A}_n - \hat{A}_1) + \sum_{i=1}^{n-1} (\hat{A}_i - \hat{A}_{i+1}) e^{i(\vec{K}' - \vec{K})z_i} \right], \quad (\text{B.22})$$

$$E_g = -i \frac{1}{d(\vec{K}' - \vec{K})} \left[(E_n - E_1) + \sum_{i=1}^{n-1} (E_i - E_{i+1}) e^{i(\vec{K}' - \vec{K})z_i} \right], \quad (\text{B.23})$$

$$\hat{P}_{\pm} = -i \frac{(k_x \pm ik_y)}{d(\vec{K}' - \vec{K})} \left[(P_n - P_1) + \sum_{i=1}^{n-1} (P_i - P_{i+1}) e^{i(\vec{K}' - \vec{K})z_i} \right], \quad (\text{B.24})$$

$$\hat{P}_z = -i \frac{(\vec{K}' + \vec{K})}{2d(\vec{K}' - \vec{K})} \left[(P_n - P_1) + \sum_{i=1}^{n-1} (P_i - P_{i+1}) e^{i(\vec{K}' - \vec{K})z_i} \right]. \quad (\text{B.25})$$

com estas expressões acima, o hamiltoniano de Kane, fica determinado.

Bibliografia

- [1] C. Kittel. *Introdução a Física do Estado Sólido*. LTC - Oitava edição, 2006.
- [2] B. Singh e B. Singh N. Aggarwal, A. Vasishth. Investigation of room temperature ferromagnetic behaviour in dilute magnetic oxides. *Integrated Ferroelectrics*, 186(1):10–16, 2018.
- [3] S. Park e S. Chuang. *Journal of Applied Physics*, 87(1):353–364, 2000.
- [4] H. Lu e X. Meng. *Scientific Reports*, 5(1):16939, 2015.
- [5] P. S. Nair, K. P. Fritz e G. D. Scholes. *Nano Micro Small*, 3(3):481–487, 2007.
- [6] *Nature Nanotechnology*, 5:381, 2010.
- [7] Y. Shirasaki , G. J. Supran , M. G. Bawendi e V. Bulović. *Nature Photonics*, 7:13, 2012.
- [8] J. Cho, J. H. Park e J. K. Kim. *Laser and photonics Review*, 11(2), 2017.
- [9] S. Nizamoglu, T. Ozel, E. Sari e H. V. Demir. *Nanotechnology*, 18(6):065709, 2007.
- [10] M. Fang, C. Peng, D. Pang e Y. Li. *Cancer Biol Med*, 9(3):151–163, 2012.
- [11] J. D. C. Martin e V. Stone. *Theranostics*, 2(7):668, 2012.
- [12] H. G. Carey, A. L. Abdelhady, Z. Ning, S. M. Thom, O. M. Bakr e E. H. Sargent. *Chem. Rev.*, 115:12732–12763, 2015.
- [13] C. R. Kagan, E. Lifshitz, E. H. Sargent e D. V. Talapin. *Mat. Sci.*, 353(6302):885, 2016.
- [14] L. Sinatra, J. Pan e O. M. Bakr. *Material Matters*, 12:1, 2017.

- [15] C. M. Evans, L. C. Cass, K. E. Knowles, D. B. Tice, R. P. Chang e E. A. Weiss. *Journal of Coordination Chemistry*, 65:2391–2414, 2012.
- [16] G. H. Carey, A. L. Abdelhady, Z. Ning, S. M. Thon, O. M. Bakr e E. H. Sargent. *Chem. Rev.*, 115(23):12732–12763, 2015.
- [17] H. Shen, H. Wang, Z. Tang, J. Z. Niu, S. Lou, Z. Du e L. S. Li. *CrystEngComm*, 11:1733–1738, 2009.
- [18] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen e M. G. Bawendi. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(46):9463–9475, 1997.
- [19] G. H. Carey, A. L. Abdelhady, Z. Ning, S. M. Thon, O. M. Bakr e E. H. Sargent. *Chemical Reviews*, 115(23):12732–12763, 2015.
- [20] W. Nan, Y. Niu, H. Qin, F. Cui, Y. Yang, R. Lai, W. Lin e X. Peng. *Journal of the American Chemical Society*, 134(48):19685–19693, 2012.
- [21] B. B. Sergey e F. R. Vladimir. *Russian Chemical Reviews*, 85(12):1297, 2016.
- [22] Y. Volkov. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 468(3):419–427, 2015.
- [23] C. R. Kagan, E. Lifshitz, E. H. Sargent e D. V. Talapin. *Science*, 353(6302), 2016.
- [24] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H. J. Eisler e M. G. Bawendi. *Science*, 290(5490):314–317, 2000.
- [25] N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller e H. Weller. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(29):7177–7185, 2002.
- [26] E. O. Kane. *J. Phys. Chem. Solids*, 1:83, 1956.
- [27] J. M. Luttinger e W. Kohn. *Phys. Rev.*, 97(1):869, 1955.

-
- [28] Antônio F. R. de Toledo Piza. *Absortion and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley Science Paperback Series. Wiley, 2004.
- [29] R. Eisberg e R. Resnick. *Física Quântica - Átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Campus editora Ltda., 1994.
- [30] M. Cardona e P. Y. Yu. *Fundamentals of semiconductors physics and materials properties*. Physics and Materials Properties. Springer, 1996.
- [31] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Thomson Learning, 1976.
- [32] S. H. Simon. *The Oxford Solid State Basics*. Oxford University Press, 2013.
- [33] S. M. Dresselhaus, G. Dresselhaus e A. Jorio. *Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter*. Springer, 2008.
- [34] M.L Glasser. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10(2):229 – 241, 1959.
- [35] K. M. Rosso. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 42(1):199, 2001.
- [36] Jandrews Lins Gomes. Análise das propriedades eletrônicas , ópticas de semicondutores magnéticos diluídos baseados nos grupos II-VI , III-V. Master's thesis, 2013.
- [37] Ivan Silvestre Paganini Marin. Propriedades eletrônicas de heteroestruturas semicondutoras magnéticas diluídas. Master's thesis, Departamento de Física da Universidade de São Paulo, 2007.
- [38] S. C. P. Rodrigues. *Estrutura de bandas de heteroestruturas semicondutoras dopadas tipo-p*. Tese de doutorado, IFUSP, São Paulo, 2001.
- [39] L. Hedin e B. I. Lundqvist. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 4(14):2064, 1971.
- [40] G. M. Sipahi, R. Enderlein, L. M. Scolfaro, J. R. Leite, E. C. da Silva e A. Levine. *Phys. Rev. B*, **57**:9168, 1998.
- [41] Sara Cristina Pinto Rodrigues. Estrutura de Bandas de Heteroestruturas Semicondutoras Dopadas Tipo-p. Master's thesis, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 2001.

- [42] G. M. Sipahi. *Teoria do confinamento de buracos em heteroestruturas semicondutoras do tipo δ -doping*. Tese de doutorado, IFUSP, São Paulo, 1997.
- [43] R. Enderlein e N. J. M. Horing. *Fundamentals of semiconductor physics and devices*. World Scientific, 1997.
- [44] Jefferson Augusto de Oliveira Galindo. Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas em semicondutores magnéticos diluídos (smnds) do grupo iii-v baseados em arsenetos. Master's thesis, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2018.
- [45] S. C. P. Rodrigues, G. M. Sipahi, L. M. R. Scolfaro, O. C. Noriega, J. R. Leite, T. Frey, D. J. As, D. Schikora e K. Lischka. *Physica Status Solidi (A)*, 190(1):121–127, 2002.
- [46] Y. P. Varshni. *Physica*, 34(1):149–154, 1967.
- [47] I. Vurgaftman, J. R. Meyer e L. R. Ram-Mohan. *Journal of Applied Physics*, 89(11):5815–5875, 2001.
- [48] A.R. Jones. Light scattering for particle characterization. *Progress in Energy and Combustion Science*, 25(1):1 – 53, 1999.
- [49] M. Kerker. *The Scattering of Light*. New York: Academic Press, 1969.
- [50] J. Li, Y. Tang, Z. Li, X. Ding, Y. Dong e B. Yu. *Materials*, 10, 2017.
- [51] A. C. Cangellaris. pages 107–116, 1996.
- [52] Comsol multiphysics CYCLOPEDIA. The finite element method (fem), 2017.
- [53] A. C. Cangellaris. Frequency-domain finite element methods for electromagnetic field simulation: fundamentals, state of the art, and applications to emi/emc analysis. pages 107–116, 1996.
- [54] P. J. Frey e P. L. George. *Mesh Generation: Application to Finite Elements*. ISTE, 2007.
- [55] L. W. Wang e A. Zunger. *Phys. Rev. B*, 15(53):9579–9582, 1996.

- [56] S. S. Dhayal , L. M. Ramaniah , H. E. Ruda e S. V. Nair. *The Journal of Chemical Physics*, 141(20):204702, 2014.
- [57] W. Shan, J. J. Song, H. Luo e J. K. Furdyna. *Phys. Rev. B*, 50:8012–8015, Sep 1994.
- [58] U. Laheld, e G. T. Einevoll. *Phys. Rev. B*, 55:5184–5204, Feb 1997.
- [59] U. Lunz, J. Kuhn, F. Goschenhofer, U. Schussler, S. Einfeldt, C. R. Becker e G. Landwehr. *Journal of Applied Physics*, 80(12):6861–6863, 1996.
- [60] R. K. Čapek, I. Moreels, K. Lambert, D. De Muynck, Q. Zhao, A. Van Tomme, F. Vanhaecke e Z. Hens. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(14):6371–6376, 2010.
- [61] P. E. Faria Junior e G. M. Sipahi. *Journal of Applied Physics*, 112(10):103716, 2012.
- [62] C. de Mello Donegá, R. T. Koole e A. F. Terzis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(16):6511–6520, 2009.
- [63] S. Baskoutas e A. F. Terzis. *Journal of Applied Physics*, 99(1):013708, 2006.
- [64] D. J. Norris e M. G. Bawendi. *Phys. Rev. B*, 53:16338–16346, Jun 1996.
- [65] P. Lawaetz. *Phys. Rev. B*, 4:3460–3467, 1971.
- [66] S. Z. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekhus, H. Fjellvag, U. Grossner e B. G. Svensson. *Journal of Crystal Growth*, 287(1):162–168, Jan 2006.
- [67] G. A. Samara. *Phys. Rev. B*, 27:3494–3505, Mar 1983.
- [68] U. Rössler e M. Lietz. *physica status solidi (b)*, 17(2):597–604.
- [69] L. C., Marvin e T. K. Bergstresser.
- [70] W. Yu, L. Qu, W. Guo e X. Peng. *Chem Mater*, 15:2854–2860, 2003.
- [71] L. Brus. *J. Phys. Chem.*, 90(12), 1986.
- [72] C. F. Bohren e D. R. Huffman. *Schrödinger e Heisenberg - Física além do senso comum*. Imortais da ciência. Odysseus editora Ltda., 2004.

-
- [73] M. Alves-Santos, R. Di Felice e G. Goldoni. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(9):3776–3780, 2010.
- [74] C. A. Leatherdale, W. K. Woo, F. V. Mikulec e M. G. Bawendi. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(31):7619–7622, 2002.
- [75] Mikhail N. Polyanskiy. Refractive index database. <https://refractiveindex.info>. Accessed on 2018-09-10.
- [76] H. Lian e C. Hu M. Cao. *Nanoscale*, 2:2619–2623, 2010.
- [77] D. Patidar, K. S. Rathore, N. Saxena, K. Sharma e T. P. Sharma. *Chalcogenide Letters*, 5:21–25, 02 2008.
- [78] C. Mosiori, W. K. Njoroge e O. John, 08 2014.