



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

---

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

# Espalhamento Raman de Sistemas a Base de GaN Dopados

Leandro de Castro Guarnieri

Orientador:

*Prof. Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos*

Agosto de 2007

Universidade Federal de Juiz de Fora

# **Espalhamento Raman de Sistemas a Base de GaN Dopados**

Dissertação de mestrado apresentada ao  
Departamento de Física da UFJF como  
requisito parcial e obrigatório para a  
obtenção do título de mestre em Física.

Julgada em 15 de agosto de 2007.

# Dedicatória

Dedico à minha família por todo o apoio e carinho. Aos meus pais Paulo e Sônia que são os alicerces da minha vida. Aos meus irmãos Ana Paula e Felipe que são pessoas maravilhosas.

# Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos

- A **Deus** pela sua presença em todos os momentos difíceis e alegres na minha vida e por ter me ajudado em mais uma conquista.
- Ao meu orientador Prof. Virgílio C dos Anjos por ser o idealizador do trabalho e ter uma enorme participação na minha formação científica.
- A toda minha família que é minha fonte de inspiração, meu apoio e incentivo em tudo que faço. Amo vocês.
- A todos meus amigos do mestrado e do doutorado. Posso dizer que construímos parte de nossas histórias juntos, por isso, vocês serão para sempre inesquecíveis. Não posso deixar de mencionar a Adriana, o Ivo e a Flávia que foram meus amigos de sala com os quais me diverti e aprendi muito.
- A galera do albergue espanhol, Alberto, Rafael, Alexandre e o mascote Scheikão pelas festas e amolços dos quais participei, aumentando o meu ciclo de amizade
- Aos amigos Wesley, José Orlando, Lara, Paiva, Guilherme, Filipe, Gabriel, Lívia,

Franciane, Viviane, Adriana e aqueles que no momento não me lembro por terem participados dos bons e maus momentos de minha vida.

- A todos os professores do Departamento de Física que direta ou indiretamente participaram da minha formação.
- A toda equipe da pós-graduação, principalmente ao Domingos que sempre esteve disposto a me ajudar com os assuntos burocráticos.
- À CAPES, CNPQ e a UFJF que foram o suporte financeiro durante esse trabalho.

# Resumo

Neste trabalho apresentamos cálculos para o espalhamento Raman eletrônico via flutuação de densidade de carga para sistemas a base de GaN dopados. As estruturas estudadas foram a super-rede  $\delta$ -dopada e os sistemas de GaN uniformemente dopados. No caso da super-rede periodicamente dopada, a estrutura eletrônica foi determinada utilizando-se a Teoria do Funcional Densidade na aproximação de densidade local. Para os sistemas uniformemente dopados, a natureza das excitações elementares Raman foi investigada teoricamente e experimentalmente, tais sistemas consistem de estruturas cúbicas de GaN uniformemente dopadas (tipo-n) crescidas sobre substratos de GaAs.

# Abstract

In this work we present calculations of electronic Raman cross-sections of doped GaN based system via charge - density mechanism. The studied structures were  $\delta$ -doped superlattices and uniform doped GaN systems. In the case of periodically doped superlattice the electronic structure was obtained using Density Functional Theory in the local density approximation. Concerning the uniform doped system, the nature of their Raman elementary excitations were investigated theoretically and experimentally. Such structures consisted of cubic GaN uniformly doped (type-n) grown on GaAs substrates.

# Conteúdo

Dedicatória . . . . .	i
Agradecimentos . . . . .	i
Resumo . . . . .	iv
Abstract . . . . .	v
Conteúdo . . . . .	v
<b>1 Motivação ao estudo de estruturas de GaN</b>	<b>1</b>
<b>2 A Física do Nitreto de Gálio</b>	<b>4</b>
2.1 Estrutura Cristalina Hexagonal do Nitreto de Gálio . . . . .	4
2.2 Estrutura Cristalina Cúbica do Nitreto de Gálio . . . . .	4
2.2.1 Crescimento da estrutura cúbica Blenda de Zinco do GaN . . . . .	6
2.3 Estrutura de Bandas . . . . .	8
<b>3 Sistemas Estudados</b>	<b>12</b>
3.1 Super-Redes $\delta$ -Dopadas . . . . .	12
3.2 Sistema Uniformemente Dopado . . . . .	15
<b>4 Teoria do Funcional Densidade e Aproximação de Thomas-Fermi Aplicadas à Super-Redes Delta-dopadas</b>	<b>18</b>
4.1 Introdução . . . . .	18

4.2	Teoria do funcional de densidade . . . . .	20
4.2.1	Densidade como variável Básica . . . . .	20
4.2.2	O Princípio Variacional . . . . .	21
4.2.3	As Equações de Kohn-Sham . . . . .	22
4.2.4	A aproximação de Thomas-Fermi . . . . .	24
4.3	Aplicações . . . . .	26
4.3.1	Cálculos para Banda de Condução . . . . .	27
<b>5</b>	<b>Teoria Auto-Consistente para Obtenção de Espectros de FDS e FDC</b>	<b>32</b>
5.1	Introdução . . . . .	32
5.2	Seções de choque de espalhamento de luz . . . . .	33
5.3	Flutuações de densidade baseada na TFD . . . . .	38
5.4	Acoplamento com fônons LO . . . . .	41
5.5	Equações de movimento . . . . .	43
5.6	Amortecimento das flutuações de densidade . . . . .	44
5.7	Equações autoconsistentes . . . . .	47
5.8	Função resposta para FDC e Regra de Soma . . . . .	49
<b>6</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>54</b>
6.1	Introdução . . . . .	54
6.2	Resultados e discussões da Supe-rede delta dopada . . . . .	54
6.2.1	Estutura Eletrônica . . . . .	55
6.2.2	Espalhamento inelástico da luz . . . . .	58
6.3	Resultados e Discussões do Sistema Uniformemente Dopado . . . . .	60
	Conclusões . . . . .	71
	Bibliografia . . . . .	73

# Capítulo 1

## Motivação ao estudo de estruturas de GaN

Na primeira metade de 1980, Nishizawa et al [1], usou LPE (liquid phase epitaxy) para o crescimento do AlGaAs, conseguindo assim produzir um LED (light emitting diode) vermelho de grande brilho, que passou imediatamente a ser produzido em grande escala e rapidamente tomou o lugar das lâmpadas convencionais vermelhas e dos tubos de néon, pois a eficiência e a durabilidade destes emissores é baixa em relação ao LED. Outros usos desses novos emissores incluíam displays multicoloridos que foram desenvolvidos depois da introdução de leds vermelhos e verdes de GaP. Tais displays multicoloridos começaram a ser utilizados extensivamente em letreiros de estradas, estações de trem, em aeroportos e em ruas, no entanto a utilização destes displays tinha sido limitada devido ao baixo rendimento da luminescência ( $< 10\text{mcd}$ ) [2, 3] do LED azul feito de SiC disponível naquela época. O fraco desempenho deste LED se deve ao fato do SiC possuir gap indireto o que por conseguinte diminui a eficiência deste material como emissor de luz. A indústria óptico-eletrônica dessa época também teve grandes progressos a partir da introdução dos lasers de diodos, com comprimento de onda na faixa do vermelho, feitos por AlGaAs, pois

passaram a ser produzidos leitores e gravadores de cd's além da utilização em equipamentos médicos.

Apesar do grande progresso que ocorreu nessa época, cientistas procuravam por novos emissores de grande durabilidade que emitissem com alta intensidade no comprimento de onda na faixa do azul, porque sabiam que novos dispositivos óptico-eletrônicos poderiam ser feitos.

Em abril de 1989 Nakamura [4] iniciou suas pesquisas em sistemas semicondutores de GaN e em 1993 desenvolveu o primeiro LED azul de grande brilho (100 vezes maior do que aqueles descobertos até aquele momento) como mostra a fig. 1.1 Logo em seguida, também foi desenvolvido o primeiro laser de diodo violeta (com comprimento de onda em torno de 400 nm) baseado nos elementos do grupo III da tabela periódica e no nitrogênio. A introdução desse emissor preencheu a lacuna existente na totalidade de cores RGB (red, green, blue). Hoje em dia os LED's azuis já são utilizados em grandes displays planos

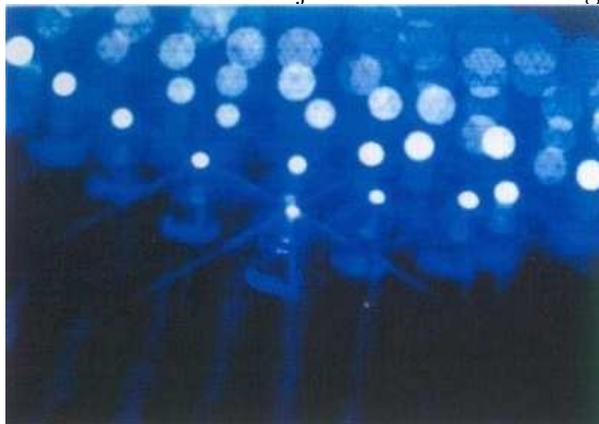


Figura 1.1: LED's Azuis de AlGa<sub>N</sub> dopados com Si

como outdoors de propagandas. Acredita-se que é comercialmente competitivo produzir grandes displays, maiores que 100 polegadas na diagonal, feitos de LED's. É esperado também que eles possam tornar-se competitivos para displays menores que 50 polegadas

de diâmetro afetando assim o mercado atual de televisores planos. Eles poderiam também se tornar importantes para pequenos displays coloridos planos para aplicações especiais tal como no interior dos trens ou estações de metrô.

No momento, os scanners, máquinas de fotocópias entre outros utilizam em seus interiores lâmpadas fluorescentes. Com uso de LED's provavelmente a qualidade destas máquinas melhorará. Os LED's em pouco tempo tomarão o lugar das lâmpadas incandescentes de sinal de trânsito. Este fato atualmente já se vê em cidades brasileiras. Em princípio os LED's poderiam ser também utilizados como luzes de nossas casas, contudo o fator preço impede que isso aconteça, porém, com o melhoramento da tecnologia, é esperado que ocorra uma redução de preço.

Lasers azuis, verdes e violetas feitos de GaN têm grande mercado: em leitura óptica, em gravação de dados, em discos de memória compactos e em memórias magneto-ópticas. Sabendo que a densidade de armazenamento nestas memórias é determinada pelo comprimento de onda da luz (outro fator importante é o efeito de aquecimento do material), é esperado que os lasers azuis aumentem a densidade de armazenamento por um fator de quatro quando comparado aos lasers infravermelho e vermelho empregados nos dias atuais. Existem também muitos outros mercados possíveis para estes tipos de lasers, como na aplicação em aparelhos de grande importância na medicina entre outros.

Pelo que foi apresentado acima podemos vislumbrar a importância do estudo de materiais a base de GaN.

# Capítulo 2

## A Física do Nitreto de Gálio

### 2.1 Estrutura Cristalina Hexagonal do Nitreto de Gálio

O Nitreto de Gálio pode ser crescido na fase hexagonal ou cúbica. A fase hexagonal é estável e sua estrutura cristalina caracteriza-se por ser do tipo wurtzita. Esta estrutura cristalina consiste em duas redes hexagonais compactas deslocadas uma da outra, ao longo do eixo  $c$ , por uma distância de  $3/8$ . Nesta estrutura cada átomo de gálio está rodeado por quatro átomos de nitrogênio e estão ligados formando uma ligação do tipo tetraédrica. Na fig 2.1 mostramos a estrutura cristalina do GaN hexagonal (wurtzita) ao longo das direções  $[0001]$  e  $[000\bar{1}]$

### 2.2 Estrutura Cristalina Cúbica do Nitreto de Gálio

A fase cúbica do GaN é metaestável e sua estrutura cristalina caracteriza-se por ser do tipo blenda de zinco. Esta estrutura cristalina consiste de duas redes fcc deslocadas, uma em relação à outra, de um quarto do parâmetro de rede na direção diagonal como na estrutura do diamante. Os átomos nesta estrutura estão distribuídos de forma que cada

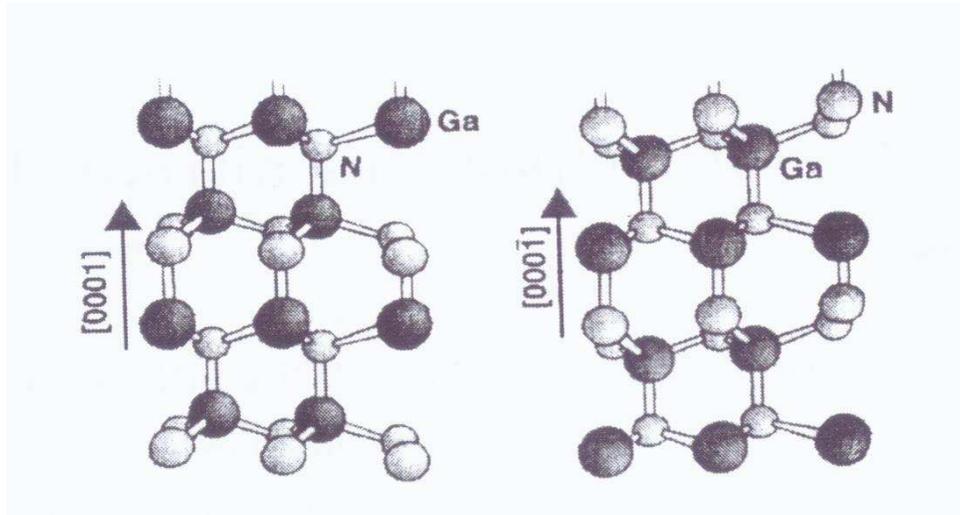


Figura 2.1: Estrutura cristalina do GaN hexagonal (wurtzita) para as direções  $[0001]$  e  $[000\bar{1}]$ .

tipo tem como vizinhos mais próximos quatro átomos de outro tipo (fig. 2.2). A principal diferença entre as estruturas blenda de zinco e a do diamante é a falta de simetria de inversão espacial da primeira. Sem simetria de inversão espacial ainda temos o resultado do teorema de Kramer [5] em que  $E(k) = E(-k)$  ou seja as energias nos pontos  $k$  e  $-k$ , em que  $k$  é um vetor de onda da primeira zona de Brillouin, são degeneradas. Contudo, a parte periódica das funções de Bloch não satisfaz a condição  $u_{-k}(r) = u_k(-r)$ , assim a dupla degenerescência na primeira zona de Brillouin não é necessária.

A estrutura blenda de zinco pertence ao grupo de simetria do tetraedro  $T_d^2$ , onde está incluso o spin do elétron. A zona de Brillouin é um octaedro truncado sendo que seus principais pontos e linhas de simetria estão indicados na (fig.2.3) onde usamos a notação de Bouckaert et al [6].

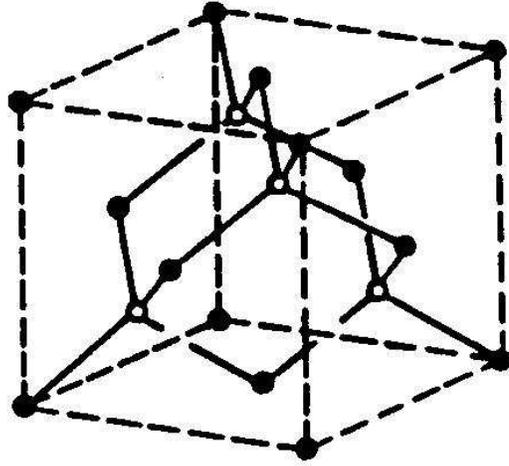


Figura 2.2: Estrutura cristalina do tipo blenda de zinco.

### 2.2.1 Crescimento da estrutura cúbica Blenda de Zinco do GaN

O crescimento do GaN numa estrutura cúbica de blenda de zinco pode ter sua superfície orientada na direção (001), como relatado nas refs. [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14], crescida em substrato de GaAs.

Um das motivações para trabalhar com a forma cúbica (blenda de zinco) do GaN é que, com a dopagem controlada (tipo p e n), ocorre um ganho ótico nas recombinações dos poços quânticos em relação a forma hexagonal do GaN [15]. E nesta dissertação estaremos trabalhando com a forma cúbica do GaN.

Rubio et al [18] calcularam a estrutura de banda eletrônica para o AlN e GaN nas configurações de wurtzita (hexagonal) e blenda de zinco. Eles acharam diferenças significativas na estrutura eletrônica para as diferentes estruturas e para os compostos semicondutores. Em particular, é previsto que o AlN tenha um band gap indireto na estrutura de Blenda

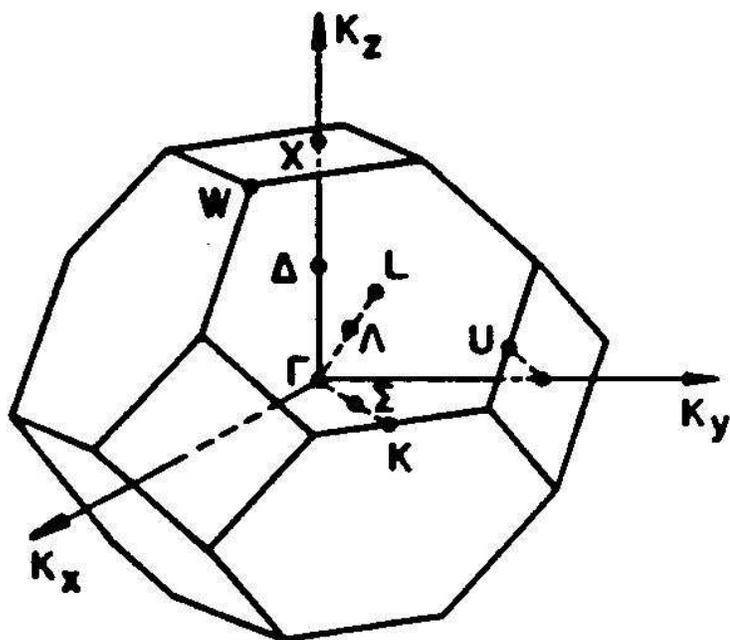


Figura 2.3: Primeira zona de Brillouin para a estrutura blenda de zinco, usando-se a notação de Bouckaert.

de Zinco, enquanto que na estrutura de wurtzita do AlN e nas estruturas Blenda de Zinco e wurtzita do GaN, acredita-se que exista gap direto (isso já foi confirmado nos dias de hoje).

## 2.3 Estrutura de Bandas

Estamos interessados na região próxima ao ponto  $\Gamma(k = 0)$ , onde estão localizados os extremos das bandas de condução e de valência do GaN. Este interesse advém do fato dos vetores de onda das super-redes, que falaremos no cap.3, serem geralmente muito menores que os vetores de onda da rede recíproca (para uma rede de  $500\text{\AA} \sim 100$  vezes menor), além disso, a luz possui a relação de dispersão proporcional a velocidade da luz. Isto implica que os processos ópticos que estamos interessados ocorrem em torno do ponto  $\Gamma$ .

Nos compostos binários do grupo III-V, como o GaN existem oito elétrons de valência por cela unitária, onde três são do elemento da coluna III (Ga) e cinco são da coluna V (N). Os outros elétrons ocupam orbitais mais profundos, não tomando parte nos processos que estamos interessados, como absorção e emissões ópticas. Os oitos elétrons exteriores se hibridizam para formar ligações tetraédricas entre um tipo de átomo (Ga) e seus vizinhos mais próximos (N). Em termos básicos podemos dizer que os orbitais de cada átomo (tipo s ou tipo p) se hibridizam com um orbital do átomo vizinho, produzindo dois níveis: um ligante e um antiligante. Devido ao grande número de celas unitárias, níveis ligantes e antiligantes se hibridizam formando a estrutura de bandas dos compostos. Os níveis tipo s ligantes são altamente ligados e ocupados por dois elétrons por cela unitária. Os seis elétrons restantes por cela preenchem os três orbitais, tipo p ligantes. As Bandas originárias dos orbitais antiligantes estão vazias, sendo que a mais baixa (banda s) forma a banda de condução. As bandas ligantes possuem energia menor que as bandas antiligantes dando origem à banda de valência sendo o topo da banda, do tipo p ligante.

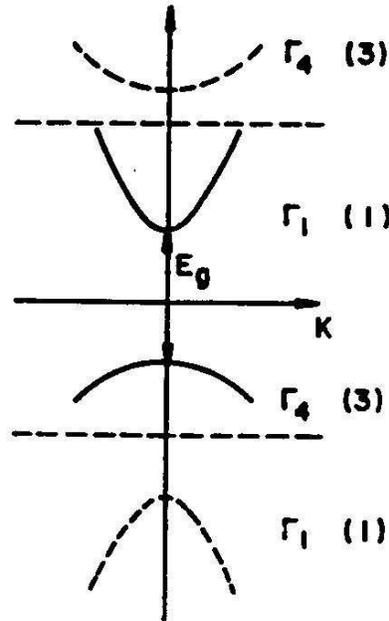


Figura 2.4: Estrutura de bandas em um semicondutor com spin-órbita igual a zero. Em parêntese estão indicadas as degenerescência das bandas.

Até aqui não discutimos o efeito do spin do elétron, nem acoplamento spin-órbita. O efeito de incluir-se o spin é o de se formar funções de ondas que são o produto de uma parte puramente espacial, com uma parte puramente de spin. Na ausência do acoplamento spin-órbita, as três bandas de valência (originárias dos orbitais p ligantes) são degeneradas em  $\Gamma$ . O acoplamento spin-órbita levanta esta de degenerescência sêxtupla e dá origem a um quadrupletto (simetria  $\Gamma_8$ ) que corresponde  $J = 3/2$  e a dubleto (simetria  $\Gamma_7$ ) que corresponde a  $J = 1/2$ , em que  $J$  é o momento angular total (Figs.2.4, 2.5).

Quatro funções de base ou combinações lineares delas descrevem os estados do cristal no ponto  $\Gamma$ . Elas são conhecidas como funções de Bloch do cristal. A função  $|S\rangle$ , descreve estado do cristal para energias que correspondem ao fundo da banda de condução. As funções  $|X\rangle, |Y\rangle, |Z\rangle$  descrevem estados do topo da valência. O fato das três funções da

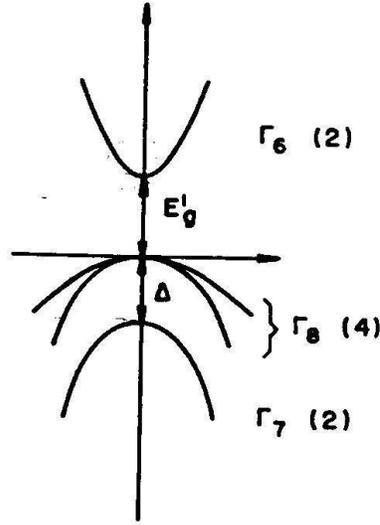


Figura 2.5: Estrutura de bandas para materiais do grupo III-V. Em parêntese estão indicadas as degenerescência das bandas.

banda de valência possuírem a notação acima é que as mesmas se transformam como os vetores  $x, y, z$ .

Devido ao acoplamento spin-órbita ser diferente de zero nos compostos III-V deve-se procurar uma base em  $k = 0$  tal que este termo seja diagonal. Com isso, ocorre nas combinações lineares das funções de base, uma inclusão de um termo devido ao spin. Estas funções foram obtidas a partir de um modelo idealizado por Kane [19].

Para banda de condução, os estados são representados por funções de onda tipo s-spin up e s-spin down:

$$(1/2, 1/2) : (S) \uparrow \tag{2.1}$$

$$(1/2, -1/2) : (S) \downarrow \tag{2.2}$$

Os estados do topo da banda de valência são representados por

$$(3/2, 3/2) : \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)(X + iY) \uparrow \quad (2.3)$$

$$(3/2, -3/2) : \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)(X - iY) \downarrow \quad (2.4)$$

para a banda de buraco pesado ao longo de  $k_z$ ,

$$(3/2, 1/2) : \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)(X + iY) \downarrow - \left(\sqrt{\frac{2}{3}}\right)Z \uparrow \quad (2.5)$$

$$(3/2, -1/2) : \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)(X - iY) \downarrow + \left(\sqrt{\frac{2}{3}}\right)Z \uparrow \quad (2.6)$$

para a banda de buraco leve ao longo de  $k_z$  e,

$$(1/2, 1/2) : \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)(X + iY) \downarrow + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)Z \uparrow \quad (2.7)$$

$$(1/2, -1/2) : \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)(X - iY) \uparrow - \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)Z \uparrow \quad (2.8)$$

para banda de split-off, em que os dois primeiros número entre parêntese representam os autovalores  $J$  e  $m_J$  dos operadores  $\hat{J}$  e  $\hat{J}_z$  respectivamente.

# Capítulo 3

## Sistemas Estudados

### 3.1 Super-Redes $\delta$ -Dopadas

À superposição alternada de camadas finas de materiais semicondutores em um arranjo periódico dá-se o nome de super-redes.

A idéia de super-redes foi apresentada pela primeira vez em um artigo famoso de Esaki e Tsu datado de 1970 [20], onde dois tipos de super-redes foram idealizados. Um baseado na variação das camadas e o outro baseado na variação de dopagem em um material homogêneo. Ao primeiro tipo dá-se o nome de super-rede composicional. Ao último, super-rede dopada.

A super-rede dopada consiste de um semicondutor onde dopagens homogêneas, tipo-n e tipo-p, são efetuadas em camadas finas e alternadas ao longo da direção de crescimento sendo conhecida como super-rede n-p-n-p. A carga positiva e negativa dos dopantes resulta em um potencial periódico chamado de potencial da super-rede.

Com o desenvolvimento de técnicas de crescimento, tais como crescimento por Epitaxia por Feixe Molecular (MBE - Molecular Beam Epitaxy), é possível controlar o crescimento de dopantes com grande precisão. O controle chegou a tal ponto que perfis de dopagens

de FWHM ("Full Width at Half Maximum") de 20 e 30 Å, são encontrados.

Tais perfis finos de dopagem podem ser matematicamente descritos por uma função delta de Dirac, caso não haja uma grande difusão de dopantes, sendo então referidos como dopagem do tipo- $\delta$ . Outros nomes como dopagem planar, dopagem pulso, ou dopagem de camada atômica, também são encontrados.

Uma definição de dopagem tipo- $\delta$  é a de um perfil em que a região dopada é confinada a poucas monocamadas da constante de rede do semicondutor. A distribuição de dopantes é então menor que outros comprimentos relevantes que escalam o semicondutor, como por exemplo, o comprimento de onda de de Broglie do portador livre (elétron ou buraco).

A importância da dopagem tipo delta está no interesse despertado pela possibilidade de ampliação e modulação dos campos elétricos que poderiam aumentar a eficiência dos dispositivos de comunicação ópticos [21].

Ao unir-se o conceito de dopagem tipo- $\delta$  ao de super-rede dopada chegamos ao conceito de super-rede tipo- $\delta$  dopada ou planarmente dopada. Esta estrutura consiste de planos de dopagem tipo- $\delta$  introduzidos periodicamente na direção de crescimento do cristal semicondutor homogêneo. De acordo com o tipo de dopantes podemos ter: (a) uma seqüência periódica, delta-dopada com o mesmo tipo de dopante, onde os planos delta-dopados são separados entre si por regiões não dopadas, que é conhecida como super-rede  $\delta$ -i- $\delta$ -i ;(b) uma seqüência periódica delta-dopada com dopantes tipo-n e tipo-p dispostos alternadamente entre regiões não dopadas. A este tipo dá-se o nome de super-rede de dente de serras ou n-i-p-i.

Neste trabalho trataremos com uma super-rede crescida na direção (001) do tipo  $\delta$ -i- $\delta$ -i de Nitreto de Gálio (GaN) com Si (do grupo IV da tabela periódica) como impureza substitucional ao Gálio produzindo uma dopagem do tipo-n. A figura 3.1 mostra a super-rede que iremos tratar e a célula periódica de período  $d$ .

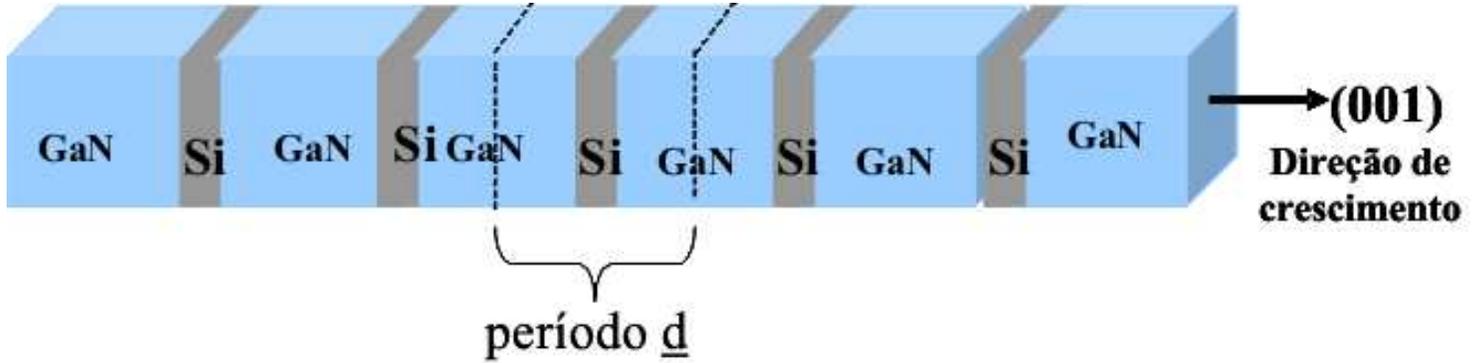


Figura 3.1: Super-rede- $\delta$  dopada com uma célula que se repete no espaço de período  $d$ .

Da mesma forma que a super-rede dopada, a super-rede  $\delta$ -dopada que trataremos gera um potencial periódico na direção de crescimento, para uma concentração relativamente alta de dopantes ( $\geq 10^{12} \text{cm}^{-2}$ ). Isto decorre do fato dos doadores ionizados (Si) formarem planos periódicos de carga positiva, em que cada Si contribui com um elétron para banda de condução. Assim desde que o alargamento da distribuição das impurezas permaneça menor que o menor confinamento do portador, um gás de elétrons quase-bidimensional se formará ao longo das camadas para super-redes de períodos suficientemente grandes.

A presença dos portadores livres blinda o potencial da super-rede gerando um potencial efetivo periódico na direção de crescimento.

Para estudar as propriedades eletrônicas nos basearemos no teorema de Bloch, podendo nos limitar ao estudo de uma única cela do potencial, ou seja,  $d/2 \leq z \leq d/2$  onde  $d$  é o período da super-rede. A extensão para outras regiões do espaço será feita usando o teorema de Bloch e propriedades de periodicidade.

Citemos algumas propriedades relevantes da super-redes  $\delta$ -dopadas:

- a) Gap de energia reduzido quando comparado com o gap do material hospedeiro.
- b) Gap indireto no espaço real devido à modulação da banda, possibilitando um aumento no tempo de vida de recombinações radiativas. Isto significa que as funções de

onda dos elétrons e buracos estão separadas espacialmente.

## 3.2 Sistema Uniformemente Dopado

Neste trabalho também compararemos estudos teóricos com estudos experimentais feitos em sistemas GaN uniformemente dopados com Si, que novamente entra como impureza substitucional no lugar do Gálio, produzindo uma dopagem tipo-n.

Os cálculos teóricos serão análogos aos realizados na super-rede, a diferença entre eles é que não necessitaremos calcular o potencial efetivo que atua sobre os elétrons, pois, com a distribuição uniforme de doadores, temos um potencial constante no espaço atuando sobre o gás de elétrons e formando assim um gás tri-dimensional.

A dificuldade em crescer boas amostras de GaN faz com que procuremos técnicas experimentais para sondar a cristalinidade, os defeitos e a liberdade dos portadores das amostras, deste modo, utilizaremos os espectros Raman como uma ferramenta para o estudo das propriedades ópticas de duas amostras uniformemente dopadas (tipo-n) de GaN com densidades diferentes e crescidas epitaxialmente em sua fase cúbica metaestável. As amostras são constituídas respectivamente por um substrato semi-isolante de GaAs (001) seguido por 10-c de GaN não dopada e por um sistema uniformemente dopado (GaN:Si). A espessura da porção uniformemente dopada é de  $0.7\mu m$ , como mostra a figura (3.2).

Nomearemos as amostras de amostra  $a$  e de amostra  $b$ , com densidades estimadas de  $n = 3.69 \times 10^{19} cm^{-3}$  e  $n = 1.12 \times 10^{20} cm^{-3}$ , respectivamente.

Na fig.3.3 apresentamos um espectro Raman polarizado de uma das amostras o qual foi obtido através da geometria de backscattering com as polarizações dos campos elétricos incidentes e espalhados da luz paralelos na direção  $x$  e vetores de ondas na direção  $z$  (incidente) e  $\bar{z}$  (espalhado), esta geometria de espalhamento é representada pela seguinte notação  $z(x, x)\bar{z}$  que significa  $k_L(\hat{\epsilon}_L, \hat{\epsilon}_S)k_S$  em que  $\hat{\epsilon}_{L,S}$  são os vetores polarização incidente

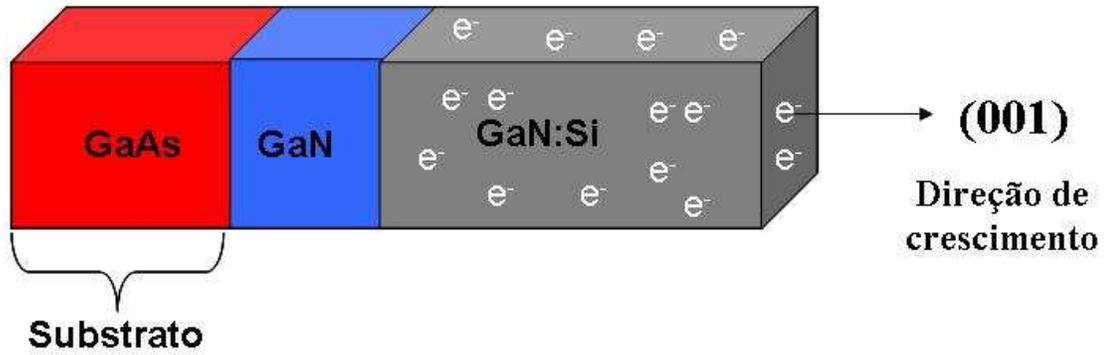


Figura 3.2: Amostra de GaN uniformemente dopada com Si crescido sobre um substrato de GaAs .

(L) e espalhados (S) e  $k_{L,S}$  são os vetores de onda incidente e espalhados. Nós cobrimos todo o espectro de comprimentos de onda com o laser de argônio (457 a 514,5 nm) em uma larga gama de diferença de energia e focamos as nossas atenções na natureza da estrutura dos espectros Raman, em particular, na estrutura que fica entre 550 e 750  $cm^{-1}$ , a qual existe dúvida na literatura a respeito de sua origem. Alguns autores atribuem a origem desses picos ao módulo acoplado entre fônon e plasmon super amortecido enquanto outros atribuem a uma desordem estrutural [22]. No capítulo 6 apresentaremos os resultados e discussões que nos levaram a uma conclusão sobre essa questão. As experiências de espalhamento Raman foram realizadas no laboratório de espectroscopia da UFSCar

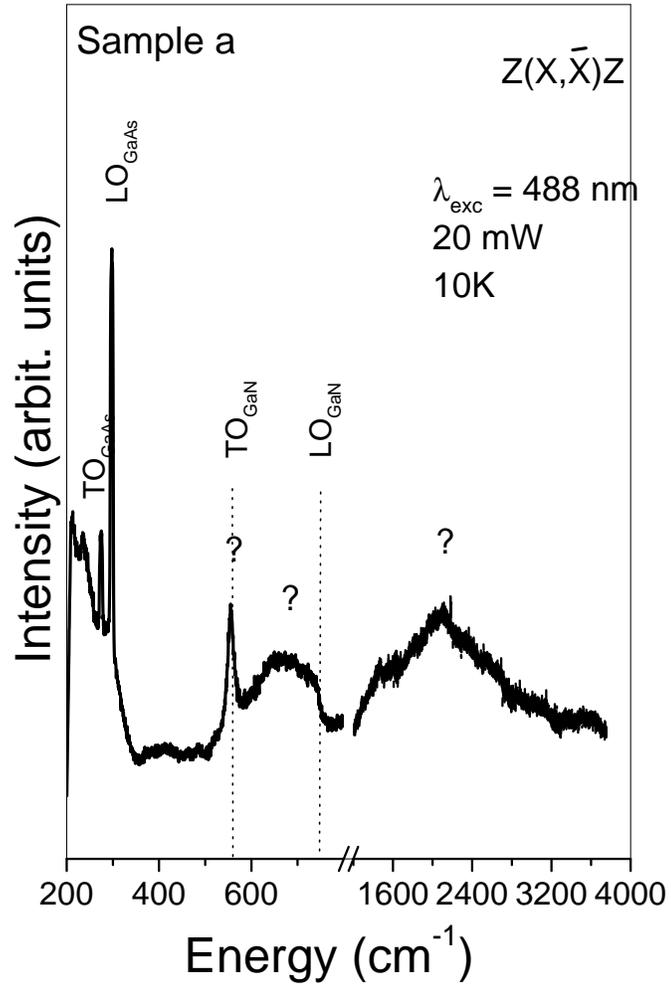


Figura 3.3: Espectro Raman de excitações de densidade de carga em uma estrutura de uniformemente dopada de GaN com densidade eletrônica de  $n = 3.69 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Comprimento de onda do laser é de  $488 \text{ nm}$ , intensidade da luz espalhada é de  $20 \text{ mW}$  e a temperatura da amostra é de  $10 \text{ K}$ .

# Capítulo 4

## Teoria do Funcional Densidade e Aproximação de Thomas-Fermi Aplicadas à Super-Redes Delta-dopadas

### 4.1 Introdução

Neste capítulo apresentaremos a teoria do funcional densidade e a aproximação de Thomas-Fermi (TF) com aplicação no cálculo da estrutura eletrônica de super-redes  $\delta$ -Si:GaN para  $T = 0K$ .

A partir da proposta por Kohn e Sham [23] em 1965, a chamada teoria do funcional de densidade (TFD) ou teoria do gás de elétrons não homogêneo, desenvolveu-se como um método útil e prático para estudar sistemas de muitos elétrons. A base da TFD remonta ao artigo de Hohenberg e Kohn (HK) [24] que fornece uma teoria exata no tratamento de sistemas eletrônicos no estado fundamental em termos da densidade  $n(\mathbf{r})$ . Estes autores

demonstraram que todos os aspectos da estrutura eletrônica de um sistema no estado fundamental não degenerado são completamente determinados por sua densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$ . Eles também calcularam uma expressão formal para energia  $E$  de tal sistema como um funcional da densidade  $n(r)$ . Este funcional contém um termo,  $F[n(\mathbf{r})]$ , que representa a energia cinética e de interação e para as quais, em vista da dificuldade de solução de problemas de muitos corpos, nenhuma expressão exata é conhecida. Entretanto, muitas aproximações para  $F[n(r)]$  foram propostas e utilizadas, sendo que a versão mais simples leva à aproximação de TF. Assim neste trabalho a teoria de TF será apresentada sob a luz da TFD.

Através do princípio variacional da energia de HK, Kohn e Sham reduziram o problema de muitos corpos a um sistema de equações autoconsistentes de uma partícula para a descrição do estado fundamental do sistema eletrônico. Para isso foi considerado um potencial efetivo,  $V_{ef}$ , no ponto  $\mathbf{r}$ , dependente da densidade total,  $n(\mathbf{r}')$ , e onde formalmente todos os efeitos de muitos corpos são levados em conta. O potencial efetivo pode ser escrito como,

$$V_{ef}(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{xc}(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

em que  $\phi(\mathbf{r})$  é o potencial eletrostático total e  $V_{xc}(\mathbf{r})$  é, por definição, o potencial de correlação e troca. A expressão de  $V_{xc}(\mathbf{r})$ , e conseqüentemente de  $V_{ef}(\mathbf{r})$ , depende de uma forma complicada de  $n(\mathbf{r})$ . Assim, na prática, recorre-se a uma aproximação chamada de aproximação de densidade local ("Local Density Approximation-LDA) em que  $V_{xc}(\mathbf{r})$  depende da densidade local  $n(\mathbf{r})$  no ponto  $\mathbf{r}$ .

Finalmente é interessante fazer uma comparação dos resultados que podem ser obtidos a partir de TFD e outros métodos. Evidentemente TFD fornece melhores resultados que a aproximação de Hartree já que a última não leva em conta nem efeitos de troca, nem de correlação. Quando comparamos TFD com Hartree - Fock os resultados de TFD, em

princípio, devem ser tipicamente melhores, devido ao fato das equações de Kohn - Sham (a serem vistas posteriormente) incluírem, de forma razoável, correlação e troca, enquanto as equações de Hartree-Fock incluem os termos de troca exatamente porém, desprezam completamente os efeitos do buraco de correlação [25]. Assim, para sistemas em que efeitos de correlação são importantes, a TFD deve apresentar resultados melhores.

## 4.2 Teoria do funcional de densidade

Desenvolveremos a seguir, para um sistema eletrônico no estado fundamental não degenerado, a formulação variacional e as equações auto-consistentes de Kohn - Sham.

### 4.2.1 Densidade como variável Básica

Consideremos um sistema de elétrons dentro de uma caixa sobre a influência de um potencial externo  $v(\mathbf{r})$  e interagindo entre si através da interação coulombiana. Em unidades atômicas o operador hamiltoniano desse sistema possui a forma,

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} + \mathbf{U} \quad (4.2)$$

em que

$$\mathbf{T} \equiv \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.3)$$

$$\mathbf{V} \equiv \int v(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.4)$$

$$\mathbf{U} \equiv \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi^*(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.5)$$

O operador densidade é dado por:

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})$$

Sendo o estado fundamental do sistema  $\Psi$  não degenerado, temos que para um potencial externo  $v(\mathbf{r})$ ,  $\Psi$  é um funcional único de  $v(\mathbf{r})$  e portanto o mesmo acontecendo com o valor esperado da densidade eletrônica,

$$n(\mathbf{r}) \equiv \langle \Psi, \mathbf{n}(\mathbf{r}) \Psi \rangle \quad (4.6)$$

Dessas considerações HK demonstraram que inversamente  $v(\mathbf{r})$  e  $\Psi$  são univocamente determinados através do conhecimento de  $n(\mathbf{r})$ . A demonstração foi feita por redução ao absurdo, onde se mostrou que a possibilidade da existência de potenciais externos diferentes  $v'(\mathbf{r})$  e  $v(\mathbf{r})$  ( $v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}) \neq cte$ ) possuírem um mesmo valor de  $n(\mathbf{r})$ , leva a uma inconsistência ao aplicar-se o princípio de energia mínima para o estado fundamental [24].

Conclui-se então que o conhecimento de  $n(\mathbf{r})$ , determina a função de onda do estado fundamental e, portanto todas as propriedades deste estado. Este é o teorema de Kohn - Hohenberg.

## 4.2.2 O Princípio Variacional

Como  $\Psi$  é um funcional da densidade  $n(\mathbf{r})$ , a energia cinética e a energia de interação também o são. Assim é possível definir um funcional universal,  $F[n(\mathbf{r})]$ , válido para qualquer número de partículas e qualquer potencial externo.

$$F[n(\mathbf{r})] \equiv \langle \Psi | (\mathbf{T} + \mathbf{U}) | \Psi \rangle. \quad (4.7)$$

Através desse funcional define-se, para um dado potencial, o funcional energia,

$$E_v[n] \equiv \int v(\mathbf{r}) \mathbf{n}(\mathbf{r}) \mathbf{d}\mathbf{r} + \mathbf{F}[n], \quad (4.8)$$

sendo que para o valor correto de  $n(\mathbf{r})$  HK demonstraram que  $E_v[n]$  assume seu valor mínimo, igual à energia do estado fundamental  $E$ , se as funções admissíveis são restritas

a condição,

$$N[n] = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \mathbf{N}. \quad (4.9)$$

onde  $N$  é o número de partículas do sistema. A maior parte da complexidade dos problemas de muitos corpos advém da determinação do funcional universal  $F[n]$ , já que se  $F[n]$  fosse um funcional simples e conhecido de  $n$ , o problema da determinação da energia do estado fundamental e da densidade seria relativamente fácil, requerendo a minimização de um funcional da densidade em três dimensões, isto é:

$$v + \frac{\partial F}{\partial n} = \mu \quad (4.10)$$

em que  $\mu$  é um multiplicador de Lagrange a ser determinado a partir da eq. (4.9).

É usual extrair de  $F[n]$  o termo devido à interação coulombiana ao escrever-se,

$$F[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[n], \quad (4.11)$$

tal que,

$$E_v[n] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mathbf{G}[n] \quad (4.12)$$

em que  $G[n]$  é um funcional universal como  $F[n]$ .

Kohn e Shan [23] definiram  $G[n]$  como:

$$G[n] \equiv T_s[n] + E_{xc}[n] \quad (4.13)$$

onde  $T_s[n]$  é a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes com densidade  $n(r)$  e onde  $E_{xc}[n]$  é, por definição, a energia de correlação e troca do sistema interagente com densidades  $n(\mathbf{r})$ .

### 4.2.3 As Equações de Kohn-Sham

Com a definição de  $G[n]$  na eq. 4.13 reescrevemos  $E_v[n]$  como,

$$E_v[n'(\mathbf{r})] = \mathbf{T}_s[\mathbf{n}'(\mathbf{r})] + \int \mathbf{v}(\mathbf{r})\mathbf{n}'(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

$$+E_{xc}[n'(\mathbf{r})] \quad (4.14)$$

Resta agora minimizar  $E_n[n']$  em termos de  $n'$ . Da eq. (4.14) vemos que, omitindo-se o último termo o problema de minimização de  $E_v[n']$  seria idêntico à minimização da energia de Hartree. Daí a razão de denominarmos  $E_{xc}[n'(r)]$  como a energia de correlação e troca.

Minimizando a eq.(4.14) sujeita à condição da eq. (4.9) obtemos a condição de Euler

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \phi(\mathbf{r}) + \mathbf{v}_{xc} - \mu = \mathbf{0} \quad (4.15)$$

em que

$$\phi(\mathbf{r}) = \mathbf{v}(\mathbf{r}) + \int \frac{\mathbf{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (4.16)$$

e  $v_{xc}(\mathbf{r})$  é a derivada funcional

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \mathbf{E}_{xc}[\mathbf{n}]}{\delta \mathbf{n}(\mathbf{r})} \quad (4.17)$$

como já nos referimos,  $\mu$  é o multiplicador de Lagrange associado a eq.(4.9). As eq. (4.15), (4.16) e (4.17) devem ser resolvidas autoconsistentemente, contudo faremos mais uma aproximação, a chamada aproximação de densidade local (Local Density Approximation-LDA), que será aplicada à eq. 4.17. Para um sistema em que densidade varie lentamente podemos aplicar LDA e escrevemos  $E_{xc}[n]$  como [23]:

$$E_{xc} = \int \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))\mathbf{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4.18)$$

em que  $\epsilon_{xc}(n)$  é energia de correlação e troca por partículas de um gás de elétrons uniforme.

Em LDA,

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{d}{d\mathbf{n}} \epsilon_{xc}(\mathbf{n}(\mathbf{r}))\mathbf{n}(\mathbf{r}) \equiv \mu_{xc}(\mathbf{n}(\mathbf{r})) \quad (4.19)$$

em que  $\mu_{xc}$  é a contribuição de correlação e troca para o potencial químico de um sistema uniforme.

Como vimos, quando da minimização de  $E_v[n']$ , a ausência de  $E_{xc}$  implicaria na minimização da energia segundo Hartree. Analogamente o conjunto de equações a serem resolvido auto-consistentemente na ausência de  $v_{xc}(\equiv \mu_{xc})$  nos leva à solução das equações de Hartree. Assim é plausível que a presença de  $v_{xc}$ , nos leve a solucionar auto-consistentemente as equações.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (4.20)$$

em que

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\mathbf{r}) \quad (4.21)$$

sendo  $\phi(\mathbf{r})$  dado pela eq. 4.16 e

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (4.22)$$

onde a soma deve ser efetuada sobre os  $N$  estados ocupados. As eqs. 4.20, 4.21 e 4.22 constituem as chamadas equações auto-consistentes de Kohn-Sham [25].

#### 4.2.4 A aproximação de Thomas-Fermi

A aproximação de Thomas-Fermi constitui a versão mais simples da teoria do funcional densidade. Historicamente esta aproximação tem como base a teoria estatística de Thomas-Fermi [26, 27] que foi aplicada no estudo do gás de elétrons não homogêneo. Tal aproximação local será melhor quando a densidade eletrônica  $n(r)$ , ou o potencial que a gera, varia de uma fração pequena sobre um comprimento de onda eletrônico característico. Esta condição nem sempre é obedecida como, por exemplo, em átomos e moléculas, onde em regiões próximas ao núcleo o potencial é singular. No entanto ainda assim existe um regime de validade da teoria, a saber, o limite estatístico de muitos elétrons. Portanto em resumo a aproximação de Thomas-Fermi é válida nos seguintes regimes:

a) Densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$  variando lentamente.

b) Limite de altas densidades.

O objetivo da aproximação de Thomas-Fermi é fornecer um método em que a densidade eletrônica seja obtida a partir de um potencial efetivo  $v_{ef}(\mathbf{r})$ , potencial este que compõe o conjunto de  $N$  equações de Schrödinger na aproximação do elétron independente de um sistema de  $N$  elétrons interagentes (vide a equação 4.20).

Como a teoria de Thomas-Fermi utiliza as relações de um gás de elétrons uniforme, o nosso ponto de partida será obtê-las.

Seja um gás de elétrons uniforme composto de  $N$  elétrons localizado numa região de volume  $V$ . Então sua densidade média é dada por:

$$n_0 = \frac{N}{V}. \quad (4.23)$$

No estado fundamental todos os espaços dos  $k$ , são preenchidos até  $k = k_F$ , que é o vetor de onda de Fermi do sistema. Temos então que o número de elétrons é dado pelo volume contido na região de zero até  $k_F$  dividido pelo volume elementar do espaço  $k$ ,

$$N = 2 \frac{4\pi \frac{k_F^3}{3}}{\frac{(2\pi)^3}{V}} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 \quad (4.24)$$

em que o fator 2 se deve ao fato de cada estado  $k$  possuir dois níveis eletrônicos (um para cada valor do spin). Assim a densidade eletrônica média se relaciona com  $k_F$  por

$$n_0 = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (4.25)$$

O próximo passo é assumir que as relações de um gás de elétrons homogêneo podem ser aplicadas localmente para um gás de elétrons não homogêneo. Isto implica que em uma dada posição  $\mathbf{r}$  o número de elétrons por unidade de volume  $n(\mathbf{r})$ , no estado fundamental é dada por

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{k}_F^3(\mathbf{r})}{3\pi^2} \quad (4.26)$$

em que  $k_F$  deve ser especificado para cada posição  $\mathbf{r}$ .

No regime em que a densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$  varie lentamente a energia cinética do sistema não interagente  $T_s[n]$ , pode ser aproximada pelo primeiro termo da expansão em séries do gradiente de  $n(\mathbf{r})$  [20],

$$T_s[n] = \int t[n(\mathbf{r})] \mathbf{d}\mathbf{r} \quad (4.27)$$

em que  $t[n]$  é a densidade de energia para um sistema de elétrons não interagentes com densidade  $n$ . Para elétrons livres na aproximação de bandas parabólicas pode se mostrar facilmente que a densidade de energia cinética é dada por

$$\mathbf{t}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] = \frac{3\hbar^2}{10\mathbf{m}^*} (3\pi^2)^{2/3} [\mathbf{n}(\mathbf{r})]^{5/3}. \quad (4.28)$$

Assim,

$$\mathbf{T}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] = \frac{3\hbar^2}{10\mathbf{m}^*} (3\pi^2)^{2/3} \int [\mathbf{n}(\mathbf{r})]^{5/3} \mathbf{d}\mathbf{r} \quad (4.29)$$

Utilizando esta equação juntamente com a equação (4.15) e desprezando efeitos de correlação e troca obtém-se,

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \frac{(2\mathbf{m}^*)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} (\mu - \phi(\mathbf{r}))^{3/2} \quad (4.30)$$

que nos dá a densidade de carga como função do potencial efetivo,  $v_{ef}(\mathbf{r}) \equiv \phi(\mathbf{r})$ . Na próxima seção mostraremos como esta equação nos permite calcular o potencial efetivo de super redes  $\delta$ -dopadas dentro da aproximação de T-F, lembrando que não necessitaremos calcular o potencial efetivo do sistema uniformemente dopado, pois este, como já dito, é contante no espaço.

### 4.3 Aplicações

Esta seção é dedicada à aplicação do formalismo desenvolvido nas seções anteriores na determinação do potencial efetivo da super-rede e das estruturas eletrônicas das bandas de

condução da super-rede e do sistema uniformemente dopado. Nesse cálculo utilizaremos as equações autoconsistentes de Kohn-Sham com base na aproximação de massa efetiva para elétrons na banda de condução dentro da aproximação de densidade local (LDA). Tanto a super-rede quanto o sistema uniformemente dopado, que iremos tratar, possuirão um número finito de celas unitárias implicando numa relação de dispersão discreta. Como passo inicial dos cálculos autoconsistentes da super-rede, determinaremos o potencial efetivo segundo a aproximação de Thomas-Fermi. É importante frisar que os cálculos serão realizados a temperatura  $T = 0K$ .

### 4.3.1 Cálculos para Banda de Condução

A aproximação de Thomas Fermi fornece uma forma fácil de determinar o potencial efetivo do sistema. Ela foi utilizada pela primeira vez em semiconductor  $\delta$ -dopado por Ioriatti [27] e em super-redes por Barbosa [28]. Utilizaremos da mesma a fim de que em uma primeira aproximação determinemos o potencial efetivo que alimentará as equações autoconsistentes de Kohn-Shan .

Utilizando a eq. (4.30) que nos dá a densidade de cargas como função do potencial efetivo, juntamente com a equação de Poisson, obtemos a equação diferencial não linear de T-F que, para uma super-rede de  $N$  períodos (onde  $N$  é ímpar)  $d$ , crescida na direção (001), é dada por

$$\frac{d^2 v_{ef}}{dz^2} = -\frac{8}{3\pi} [\mu - v_{ef}(z)]^{3/2} + 8\pi n_D f(z) - 8\pi n_A \quad (4.31)$$

com

$$f(z) = \frac{\sum_{j=-(N-1)/2}^{(N-1)/2} \exp\left\{-\left[\frac{2\sqrt{\ln 2}}{a}(z - jd)^2\right]\right\}}{\int \sum_{j=-(N-1)/2}^{(N-1)/2} \exp\left\{-\left[\frac{2\sqrt{\ln 2}}{a}(z - jd)^2\right]\right\} dz}. \quad (4.32)$$

Na eq. (4.31), as distâncias foram escaladas pelo raio de Bohr efetivo do GaN ( $a_0^* = \hbar^2/me^2 = 18,9\text{\AA}$ ) e as energias por Rydberg efetivo ( $Ry = e^2/2a_0^* = 71,27meV$ ). No

segundo termo da direita da equação 4.31,  $n_D$  é a densidade de dopantes por área de Bohr que supomos obedecer à distribuição gaussiana  $f(z)$  com largura  $a$  à meia altura. O terceiro termo indica que consideramos a existência de um fundo residual uniforme de aceitadores,  $n_A$ , como dopagem não intencional do material.

A equação diferencial não linear de T-F é resolvida numericamente ao impormos as seguintes condições de contorno na cela unitária da superredes:

$$\left. \frac{dv_{ef}}{dz} \right|_{z=d/2} = \left. \frac{dv_{ef}}{dz} \right|_{z=0} = 0 \quad (4.33)$$

Uma vez determinado o potencial de T-F, que equivale à aproximação de Hartree, este é usado como ponto de partida para as equações autonconsistentes, dentro da aproximação de massa efetiva. Como o movimento dos elétrons é quantizado na direção de crescimento  $z$  e livre no plano  $xy$  (onda plana), as equações autoconsistentes se reduzem às equações unidimensionais:

a) A equação de Schrödinger.

$$\left[ -\frac{d^2}{dz^2} + V_H(z) + V_{xc}(z) \right] \psi_{ik_z}(z) = \epsilon_{ik_z} \psi_{ik_z}(z) \quad (4.34)$$

em que  $i$  representa o índice de minibanda e  $k_z$  é o vetor de onda na direção  $z$ ;

b) A equação de Poisson que determina o potencial de Hartree,  $V_H$ , devido à interação eletrostática mútua entre os elétrons e a interação entre os elétrons e as impurezas intencionais e não intencionais é dada por

$$\frac{d^2 V_H}{dz^2} = -8\pi [n(z) - n_D f(z) + n_A]; \quad (4.35)$$

c) A densidade eletrônica

$$n(z) = \sum_{i,k_z} N_{i,k_z} |\psi_{ik_z}(z)|^2 \quad (4.36)$$

com

$$N_{i,k_z} = [\mu - \epsilon_{ik_z}] \theta[\mu - \epsilon_{ik_z}] / 2\pi \quad (4.37)$$

em que  $\theta$  é a função escada,  $\mu$  é a energia de Fermi e  $\epsilon_{ikz}$  é a energia da minibanda  $i$  com vetor de onda na direção  $z$ , ou seja  $k_z$ . Quando a expressão de  $N_{ikz}$  for somada sobre  $k_z$ , obtemos  $N_i$ , que é o número de elétrons por unidade de área na  $i$ -ésima minibanda.

Assim vemos do conjunto de eq. (4.34), (4.35), (4.36) e (4.37) que, assumido um potencial de entrada  $V_i(z)$ , podemos calcular as funções de onda. Das funções de onda podemos calcular a densidade de carga,  $n(z)$ , que por sua vez gera um potencial de saída  $V_f(z)$ . O método usual para resolver a equação de Schrödinger no  $(n+1)$ -ésimo passo é usar como potencial de entrada uma combinação linear do potencial de saída da interação no  $n$ -ésimo passo, ou seja,

$$V_i^{n+1}(z) = \alpha V_i^{(n)}(z) + (1 - \alpha)V_f^{(n)}(z) \quad (4.38)$$

com  $0 < \alpha < 1$ .

O potencial de saída do  $n$ -ésimo passo não pode ser usado como potencial de entrada do  $(n+1)$ -ésimo, pois acarretaria problemas de convergência do método. Em relação ao passo em que o processo deve ser interrompido segue-se o critério de convergência usual que é o de verificar as energias encontradas. O processo é interrompido no momento em que esta energia não mais se altera dentro de uma precisão pré-fixada.

Para determinarmos a estrutura de minibandas dos sistemas estudados temos de resolver a equação de Schrödinger. Escolhendo a origem do sistema de coordenada tal que em uma cela unitária da super rede o potencial seja uma função par de  $z$ , podemos escolher duas soluções, com paridade definida, dependentes da energia  $E$ , satisfazendo:

$$\psi_p(0) = 1 \quad \psi_p'(0) = 0 \quad (4.39)$$

$$\psi_i(0) = 0 \quad \psi_i'(0) = 1 \quad (4.40)$$

cujos Wronskiano para todo o  $z$  é

$$W = \psi_p(z)\psi_i'(z) - \psi_p'(z)\psi_i(z) \equiv 1 \quad (4.41)$$

Desta forma podemos representar um função arbitrária  $\psi(z)$  do sistema como

$$\psi(z) = A\psi_p(z) + B\psi_i(z) \quad (4.42)$$

para  $|z| \leq d/2$ , em que A e B são constantes arbitrárias.

Do teorema de Bloch, da continuidade de  $\psi$  e de sua derivada em  $z = d/2$  obtemos:

$$A = 2\psi_i(d/2)\psi_i'(d/2) \quad B = i \sin k_z d$$

onde  $k_z$  é o vetor de onda de Bloch. Então

$$\psi(z) = \psi_p(z) + i \frac{\sin k_z d}{2\psi_i(d/2)\psi_i'(d/2)} \psi_i(z). \quad (4.43)$$

Obtém-se ainda para um dado valor da energia  $E$ , a relação de dispersão da super-rede e do sistema uniformemente dopado [29]

$$\cos(k_z d) = \psi_p'(d/2)\psi_i(d/2) + \psi_i'(d/2)\psi_p(d/2) = F(E). \quad (4.44)$$

Resolvendo a equação acima para vários valores de energia verifica-se a formação de minibandas como é mostrado pelo gráfico de  $F(E)$  versus  $E$ , já que apenas são permitidas energias tais que  $-1 \leq F(E) \leq 1$  (figura 6.1). Isso explica a razão de termos introduzido o índice de banda  $i$  na equação de Schrödinger, pois dado um valor de  $k_z$  temos várias soluções possíveis em energia. Assim para cada  $i$ , o conjunto de níveis eletrônicos especificados pela energia  $E = \epsilon_i(k_z)$  é chamado minibanda de energia. Os valores  $\epsilon_i(k_z)$  são separados por lacunas ou gaps de energias. Para energias correspondentes a este gaps não há estados de Bloch permitidos de forma a satisfazer às condições de contorno impostas.

Finalmente utilizando a relação de dispersão e efetuando a normalização rescrevemos a função de onda na banda de condução como:

$$\psi_{ik_z}(z) = \frac{\psi_p(z) + iR(E)\psi_i(z)}{\sqrt{\langle \psi_p | \psi_p \rangle + R(E)^2 \langle \psi_i | \psi_i \rangle}} \quad (4.45)$$

para  $z \leq |d/2|$  e com

$$R(E) = \frac{\sqrt{1 - F(E)^2}}{2\psi_i(d/2)\psi'_i(d/2)} \quad (4.46)$$

para  $k_z \geq 0$ . Note ainda que  $\psi_{-kz} = \psi_{kz}^*$  como consequência de simetria de inversão.

De posse dos dados da estrutura eletrônica da super-rede  $\delta$ -Si GaN:Si e dos sistemas uniformemente dopados GaN:Si, estamos aptos para fazer os cálculos de espalhamento de luz cujos detalhes apresentaremos no capítulo seguinte.

# Capítulo 5

## Teoria Auto-Consistente para Obtenção de Espectros de FDS e FDC

### 5.1 Introdução

Neste capítulo apresentaremos a teoria detalhada para a obtenção de seções de choque de espalhamento Raman via mecanismos de flutuações de densidade de spin (FDS) ou flutuações de densidade de carga (FDC) em estruturas semicondutoras. A teoria no estágio de desenvolvimento atual se aplica aos espalhamentos intersubbanda em um gás de elétrons não uniforme. Para isso iremos supor uma geometria conveniente de forma que o vetor de onda de espalhamento esteja ao longo da direção de incidência da luz (retro espalhamento). Esta restrição, conforme veremos, simplifica o problema gerando conjuntos de transições intersubbanda degeneradas acopladas e forçadas que culminam em seções de choque Raman chamadas de CDE - "Charge Density Excitations" no caso de FDC ou SDE-"Spin Density Excitations" no caso de FDS.

A formulação para o cálculo das seções de choque utiliza uma extensão da teoria do funcional densidade (TFD) aplicada para estados excitados e para fenômenos dependentes do tempo chamadas de aproximação de densidade local dependente do tempo (TDLDA- "Time -Dependent Local Density Aproximation") desenvolvida por Zangwill e Soven e aplicada na obtenção das seções de choque ressonantes de fotoabsorção de gases nobres (Ne, Ar, Kr e Xe) e fotoemissão em Bário e Cério. Nela o campo externo de radiação é substituído por um campo efetivo que auto-cosistentemente leva em conta a resposta de um sistema eletrônico quando submetido a uma perturbação externa [30]. A partir do campo efetivo, achamos funções respostas resolvendo as equações de movimento para as flutuações de densidade apropriadas a cada caso.

## 5.2 Seções de choque de espalhamento de luz

Nesta seção faremos uma apresentação concisa da teoria de espalhamento ressonante de luz para a obtenção das seções de choque de via mecanismo de FDC e FDS. Para obter maiores detalhes são listadas ao longo da seção algumas das principais referências sobre o assunto que podem ser encontradas na literatura.

Em primeiro lugar ilustraremos o processo de espalhamento Raman via mecanismo de FDC de forma que se possa compreender a razão da dependência deste processo com detalhes da estrutura de banda eletrônica que implicam em regras de seleção sobre as polarizações incidentes e espalhadas da luz. O mecanismo FDS segue de forma análoga. A fig. 5.1 é um diagrama esquemático de como se dá o processo Raman eletrônico ressonante com gap  $E_0 + \Delta_0$  no caso de FDC. Suponha que na banda de condução tenhamos um gás de elétrons cujas funções de onda são constituídas pelo produto de funções das auto-soluções das equações de Kohn-Sham  $\alpha$  e das funções de ondas de Kane ( $S \uparrow$  ou  $S \downarrow$ ), com energias das subbandas dadas por  $\epsilon_\alpha = E_\alpha(n, k_z) + \hbar^2 k_\parallel^2 / 2m_c$ . Por

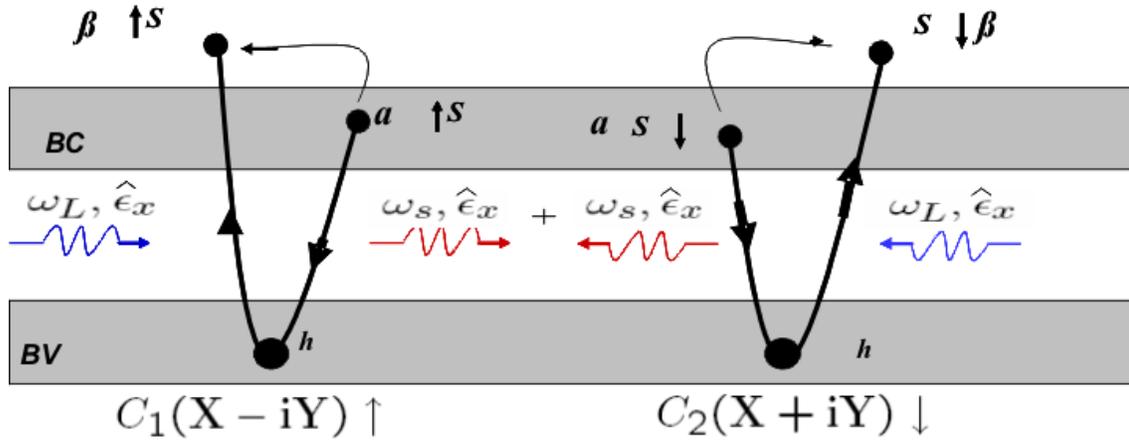


Figura 5.1: Esquema do processo Raman em situação de ressonância para o caso de CDE. A banda de valência (BV) contribui na criação do par elétron-buraco na banda de condução (BC) via transições interbanda virtuais. A figura mostra também as regras de seleção dependentes da polarização incidente e espalhada, em que  $C_{1,2}$  são constantes dependentes do tipo de buraco (vide cap.2) .

outro lado, na banda de valência, as funções de onda são dadas pelo produto de funções envelope  $h$  e uma mistura de funções de onda, oriundas de orbitais tipo  $p$ , resultante do acoplamento spin-órbita com energia  $\epsilon_h = E_v(n, k_z) + \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m_v$  onde  $k_{\parallel}$  é o vetor de onda bidimensional comum à banda de valência e condução. O processo Raman eletrônico via mecanismo de flutuações de densidade de carga que envolve a presença de dois fótons é então descrito da seguinte forma: um fóton incidente com energia  $\hbar\omega_L$  e polarização  $\epsilon_x$  é absorvido promovendo um elétron de spin para cima da banda de valência para um estado desocupado da banda de condução de mesmo spin. Em seguida um elétron de um estado ocupado de spin para cima relaxa para a banda de valência, emitindo um fóton de energia  $\hbar\omega_s$  e polarização  $\epsilon_x$ . O resultado líquido é a criação de uma excitação  $|\alpha, \uparrow\rangle \rightarrow |\beta, \uparrow\rangle$  na banda de condução conforme mostra a figura 5.1. O mesmo processo ocorre com elétrons de spin para baixo. No caso de FDS o processo é idêntico a menos do fato das polarizações

incidente e espalhada serem perpendiculares entre si e dadas respectivamente por  $\varepsilon_{\mathbf{x}}$  e  $\varepsilon_{\mathbf{y}}$ .

Os processos acima podem então ser descritos através dos seguintes potenciais externos efetivos atuando sobre o sistema eletrônico e dado por:

$$\delta V^{efet}(t) = \sum_{\alpha\beta} [(c_{\beta\uparrow}^\dagger c_{\alpha\uparrow} + c_{\beta\downarrow}^\dagger c_{\alpha\downarrow}) \delta V_{\beta\alpha}^{cd}] e^{-i(\omega+i\delta)t} \quad (5.1)$$

para flutuações de densidade de carga e

$$\delta V^{efet}(t) = -i \sum_{\alpha\beta} [(c_{\beta\uparrow}^\dagger c_{\alpha\uparrow} - c_{\beta\downarrow}^\dagger c_{\alpha\downarrow}) \delta V_{\beta\alpha}^{sd}] e^{-i(\omega+i\delta)t} \quad (5.2)$$

para flutuações de densidade de spin e em que  $\omega$  é a frequência de bombeamento externo,  $c_\beta^\dagger(c_\alpha)$  são operadores de criação e destruição e  $\delta \rightarrow 0^+$ , indica que adotamos condições de contorno adiabáticas, o que corresponde a ligarmos a perturbação lentamente evitando assim um "aquecimento" do sistema quando  $t \rightarrow \infty$ . Os fatores  $\delta V_{\beta\alpha}^{cd}$  e  $\delta V_{\beta\alpha}^{sd}$  que aparecem na eqs. (5.1) e (5.2) em regime de ressonância extrema; ou seja, quando a luz incidente do laser corresponde às energias envolvidas entre os estados da banda de condução  $\epsilon_\beta$  e de valência  $\epsilon_h$ , são definidos como [30, 31]:

$$\delta V^{ext} \equiv \delta V_{\beta\alpha}^{cd} = \delta V_{\beta\alpha}^{sd} = \frac{P_{cv}^2}{3m} \sum_h \frac{\langle \beta | e^{i\frac{1}{2}qz} | h \rangle \langle h | e^{i\frac{1}{2}qz} | \alpha \rangle}{E_g + i\gamma_g + \epsilon_\beta + \epsilon_h - \hbar\omega_L} \quad (5.3)$$

onde

$$P_{cv} \equiv \langle S | p_x | X \rangle = \langle S | p_y | Y \rangle = \langle S | p_z | Z \rangle$$

é o elemento de matriz de momentum interbanda apropriado para transições através do gap  $E_g$ , alargado por um fator de amortecimento fenomenológico  $\gamma_g$ .

Contudo, como não tínhamos laser que satisfizesse a condição de ressonância extrema nos estudos experimentais, utilizamos a aproximação de ressonância próxima para descrever os processos ópticos que ocorrem em nossos sistemas. Em ressonância próxima

os estados intermediários são eliminados por completeza e o denominador de energia da equação (5.3) é substituído por um denominador médio de tal forma que a equação (5.3) se torna:

$$\delta V^{ext} \equiv \delta V_{\beta\alpha}^{cd} = \delta V_{\beta\alpha}^{sd} = \frac{P_{cv}^2}{3m} \frac{\langle \beta | e^{iqz} | \alpha \rangle}{E_g + i\gamma_g - \hbar\omega_L} \quad (5.4)$$

É interessante mencionar que os potenciais efetivos representados pela eqs. (5.1) e (5.2) são resultado da interação com a matéria e descritos em termos do operador  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$  em segunda ordem em teoria de perturbação em que  $\mathbf{p}$  é o momentum eletrônico e  $\mathbf{A}$  é o potencial vetor do campo eletromagnético [32]. O processo descrito pela eq. (5.4) é chamado de processo Stokes.

Das eqs. (5.1) e (5.2) podemos desprender o significado físico dos nomes dos mecanismos. Para o caso de FDC verificamos que o "operador flutuação de carga" de spin pra cima se soma à contribuição de spin para baixo de forma que temos uma "flutuação resultante de carga" igual à soma das duas contribuições [31]. No caso de FDS, ao contrário, existe uma fase envolvendo os processos de spin para cima e para baixo. Assim o "operador de flutuação de densidade de carga total" não é excitado nesse processo [31]. Isto implica que em princípio este mecanismo não apresenta campos elétricos macroscópicos, portanto estas flutuações apresentariam caráter de partícula independente [33].

Na eq.(5.3),  $q = |\vec{k}_L - \vec{k}_S|$  é o modulo do vetor de onda de espalhamento da luz sendo que,  $|\vec{k}_L| = |\vec{k}_S| = q/2$  são os vetores de onda da radiação incidente e espalhada que iremos supor ao longo de uma mesma direção e iguais.

Utilizando a teoria de perturbação, as seções de choque de espalhamento podem ser expressas em termos da transformada de Fourier de funções de auto-correlação definidas por [31, 32, 34]

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} \propto \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \langle M^\dagger(t) M(0) \rangle \quad (5.5)$$

em que  $M^\dagger(t)$  é o operador de espalhamento apropriado na representação de interação e representa a média sobre estados iniciais de muitos corpos. Pode-se mostrar por sua vez que funções de correlação estão relacionadas via teorema da flutuação dissipação a funções resposta do tipo  $\langle M^\dagger(0) \rangle_\omega e^{-i\omega t}$  para um sistema submetido a uma perturbação externa dependente do tempo, isto é,

$$\int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \langle M^\dagger(t) M(0) \rangle = -\frac{\hbar}{\pi} \text{Im}[\langle M^\dagger(0) \rangle_\omega] \quad (5.6)$$

em que  $\langle M^\dagger(0) \rangle_\omega$  é a amplitude de Fourier em  $-\omega$  do valor esperado do operador de Schrödinger  $M(0)$ , no estado de muitos corpos que originalmente está no estado fundamental em  $t = -\infty$ . No nosso caso,

$$M(0) = \sum_{\alpha\beta} \delta V_{\beta\alpha}^{ext} (\langle c_{\beta\uparrow}^\dagger c_{\alpha\uparrow} \pm c_{\beta\downarrow}^\dagger c_{\alpha\downarrow} \rangle_\omega) \quad (5.7)$$

definidos a partir das eqs (5.1) e (5.2). A partir da eq. 5.5, obtém-se que,

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega} \propto -\frac{\hbar}{\pi} \text{Im}[\langle M^\dagger(0) \rangle_\omega] = -\frac{\hbar}{\pi} \text{Im} \sum_{\alpha\beta} [\delta V_{\beta\alpha}^{ext}]^* \langle c_{\alpha\uparrow}^\dagger c_{\beta\uparrow} \pm c_{\alpha\downarrow}^\dagger c_{\beta\downarrow} \rangle_\omega \quad (5.8)$$

em que  $\pm$  se referem aos mecanismos de FDC e FDS respectivamente. Da eq. (5.8) vê-se que o resultado da ação do potencial externo é produzir flutuações induzidas para cada par de excitações  $(\alpha\beta)$  dadas por,

$$\langle c_{\alpha\uparrow}^\dagger c_{\beta\uparrow} \pm c_{\alpha\downarrow}^\dagger c_{\beta\downarrow} \rangle_t \quad (5.9)$$

cujo valor esperado devemos calcular.

### 5.3 Flutuações de densidade baseada na TFD

Como indicado na seção anterior, quando um potencial externo atua sobre um sistema ele induz uma flutuação de densidade como resposta ao campo aplicado. Esta flutuação por sua vez produz um potencial induzido que apresenta uma dependência linear em relação ao potencial externo. Desta forma devemos sempre considerar a resposta do sistema submetido a um potencial total,

$$\delta V(t) = \delta V^{ext}(t) + \delta V^{ind}(t)$$

em que  $\delta V^{ext}(t)$  é uma perturbação externa fraca e  $\delta V^{ind}(t)$  é a flutuação induzida, no nosso caso de carga.

Para calcular a resposta do gás de elétrons não uniforme, submetido à ação de um potencial total, utilizamos o método de Zangwill e Soven do campo autoconsistente generalizado ou TDLDA (segundo notação de Zangwill e Soven) [30]. O método foi desenvolvido como uma generalização dependente do tempo da TFD e aplicado para o cálculo de seções de choque atômicas de fotoabsorção e fotemissão. Neste método, efeitos de dinâmicos de correlação e troca independentes do tempo foram utilizados, embora a situação física em questão fosse dependente do tempo. Apesar desta aproximação, as seções de choque de fotoabsorção forneceram uma descrição muito boa dos dados experimentais. A idéia central da aproximação do campo autoconsistente generalizado é supor que o sistema de muitos corpos responde ao campo total como sistema de partículas não interagentes. No caso estático ( $\omega = 0$ ) as flutuações são exatamente tratadas dentro do formalismo do funcional densidade. Potenciais induzidos são dados em termos de derivadas funcionais da densidade de energia elétron-elétron [25]. Elas incluem além da interação de Coulomb (termo de Hartree), efeito de muitos corpos devido à troca e correlação. No que concerne

ao nosso trabalho para o caso estático temos que,

$$\delta V_{cd}^{ind}(\vec{x}) = \int d\vec{x} \left[ \frac{e^2 \delta n(\vec{x})}{\epsilon_\infty |\vec{x} - \vec{y}|} + \frac{\delta^2 E_{xc}[n, m]}{\delta n(\vec{x}) \delta n(\vec{y})} \right] \delta n(\vec{y}) \quad (5.10)$$

é o potencial induzido devido a uma flutuação de carga independente do tempo,  $\delta n(\vec{x})$ , com a constante dielétrica de altas frequências, enquanto,

$$\delta V_{sd}^{ind}(\vec{x}) = \int d\vec{y} \frac{\delta^2 E_{xc}[n, m]}{\delta n(\vec{x}) \delta m(\vec{y})} \delta m(\vec{y}) \quad (5.11)$$

é o potencial induzido devido a uma flutuação de densidades de spin independente do tempo  $\delta m(\vec{y})$ .

As derivadas funcionais que aparecem nas expressões (5.10) e (5.11) são tomadas respectivamente em  $n(\vec{x}) = n_0(\vec{x})$  e  $m(\vec{x}) = 0$ , ou seja, no estado fundamental não polarizado. Na aproximação de densidade local (LDA), estas derivadas funcionais são dadas por:

$$\frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n(\vec{x}) \delta n(\vec{y})} = U_{cd}[n_0(\vec{x})] \delta(\vec{x} - \vec{y})$$

$$\frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n(\vec{x}) \delta m(\vec{y})} = U_{sd}[n_0(\vec{x})] \delta(\vec{x} - \vec{y})$$

Mesmo sem uma justificativa formal Zangwill e Soven assumiram que estes potenciais representariam a situação dependente do tempo ( $\omega \neq 0$ ). Isto nos leva a uma versão dependente do tempo das eq. (5.10) e (5.11) da forma:

$$\delta V_{cd}^{ind}(\vec{x}, t) = \frac{e^2}{\epsilon_\infty} \int d\vec{y} \frac{\delta n(\vec{y}, t)}{|\vec{x} - \vec{y}|} + U_{cd}[n_0(\vec{x})] \delta n(\vec{x}, t) \quad (5.12)$$

e

$$\delta V_{sd}^{ind}(\vec{x}, t) = U_{sd}[n_0(\vec{x})] \delta m(\vec{x}, t). \quad (5.13)$$

Baseado na eq. (5.9) as densidades de flutuação induzida deste trabalho na representação de coordenadas são dadas respectivamente por,

$$\delta n(\vec{x}, t) = \sum_{\alpha\beta} \psi_{\alpha}^*(\vec{x})\psi_{\beta}(\vec{x})\langle c_{\alpha\uparrow}^{\dagger}c_{\beta\uparrow} + c_{\alpha\downarrow}^{\dagger}c_{\beta\downarrow} \rangle_t$$

$$\delta m(\vec{x}, t) = i \sum_{\alpha\beta} \psi_{\alpha}^*(\vec{x})\psi_{\beta}(\vec{x})\langle c_{\alpha\uparrow}^{\dagger}c_{\beta\uparrow} - c_{\alpha\downarrow}^{\dagger}c_{\beta\downarrow} \rangle_t$$

Devemos observar que as duas flutuações correspondem a excitações independentes do gás de elétrons as quais não interagem entre si. As expressões explícitas para  $U_{cd}[n_0(\vec{x})]$  e  $U_{sd}[n_0(\vec{x})]$  podem ser obtidas a partir dos dados do gás de elétrons uniforme [35]. Em unidades de Rydberg e raio de Bohr efetivo as expressões são:

$$U_{cd}(\vec{x}) = -1.706r_s(\vec{x})^2 a_B^3 \left[ 1 + \frac{0.6213r_s(\vec{x})}{11.4 + r_s(\vec{x})} \right] Ry$$

$$U_{sd}(\vec{x}) = -1.706r_s(\vec{x})^2 a_B^3 \left[ 1 - 0.036r_s(\vec{x}) + \frac{1.36r_s(\vec{x})}{1 + 10r_s(\vec{x})} \right] Ry$$

em que  $r_s(\vec{x}) = [4\pi a_B^3 n(\vec{x})/3]^{-1/3}$  é o raio de Wigner-Seitz do gás de elétrons e  $a_B$  é o raio de Bohr efetivo. Por outro lado o potencial de correlação e troca usados por nós na resolução das equações de Kohn-Sham é dado por:

$$V_{xc}(\vec{x}) = \frac{2}{\pi\alpha r_s} [1 + Bx \log(1 + 1/x)]$$

onde  $x = r_s/21$ ,  $\alpha = (4/8\pi)^{1/3}$  e  $B = 0.7734$ .

Justificativas formais para generalizações dependentes do tempo do teorema de Hohenberg e Kohn foram feitas por vários autores. Algumas se mostraram válidas para dois casos especiais [36]: a) para potenciais dependentes da posição e tempo que fossem restritos as funções que possuíssem uma dependência periódica com o tempo. b) para potenciais constituídos de uma parte estática e de uma pequena perturbação dependente do tempo. Um embasamento matemático rigoroso somente veio a ser fornecido no trabalho

Runge e Gross em 1984 [36]. Nele um formalismo comparável à teoria Hohenberg - Kohn foi desenvolvido para sistemas arbitrários dependentes do tempo. Foi provado que o potencial de partícula independente,  $v(\vec{r}, t)$  que leva a uma densidade  $n(\vec{r}, t)$  é univocamente determinado tal que o mapa  $v \rightarrow n$  é inversível.

Em 1985 Gross e Kohn (para o caso  $\underline{b}$  acima) forneceram uma aproximação de densidade local para o valor do potencial de correlação e troca dependente do tempo dentro da teoria da resposta linear e compararam com os resultado da expressão "adiabática", ( $\omega = 0$ ), utilizadas por Zangwill e Soven [37]. No espírito da teoria do funcional densidade eles procuraram uma expressão para potencial de correlação e troca que fosse um funcional linear da flutuação induzida pela perturbação pequena do potencial externo estático. Utilizando uma LDA dupla resultou que o potencial de correlação e troca era aproximadamente proporcional à flutuação induzida. O fator de proporcionalidade, dependente da frequência e da densidade do sistema (apenas com a perturbação estática), por sua vez, era constituído de uma parte real e imaginária. A parte real era reduzida ao caso de Zangwill e Soven que ficou entre 1% (para Ne (2p)) e 3% (para Xe(4d)). Isto mostra que a não consideração da dependência com a frequência no potencial de correlação e troca não introduz um erro significativo pelo menos nestes processos de fotoabsorção.

## 5.4 Acoplamento com fônons LO

Excitações de densidade de spin não possuem campos elétricos resultantes já que a flutuação de densidade eletrônica permanece inalterada durante o processo. As flutuações de densidade de carga de spin para cima se cancelam com as excitações com as de spin para baixo. Por outro lado o mesmo não acontece com excitações de densidade de carga. Elas carregam consigo um campo elétrico macroscópico longitudinal de forma que há o acoplamento deste campo com os fônons longitudinais ópticos.

O hamiltoniano de Fröhlich do sistema elétron-fônon é dado por:

$$H = H_{el} + \hbar\omega_l \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^\dagger a_{\vec{k}} + iF \sum_{\vec{k}} \frac{1}{k} (a_{\vec{k}} \rho_{\vec{k}}^\dagger - a_{\vec{k}}^\dagger \rho_{\vec{k}})$$

Onde  $H_{el}$  é o hamiltoniano do sistema eletrônico com as interações elétron-elétron blindadas por  $\epsilon_\infty$ ,  $\omega_l$  é a frequência do fônon LO e

$$F = \sqrt{\frac{2\pi e^2 \hbar \omega_L}{V} \left( \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)}$$

é a constante de Fröhlich. A equação de movimento para  $\langle a_{\vec{k}} \rangle$  é

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle a_{\vec{k}} \rangle_t = \hbar\omega_l \langle a_{\vec{k}} \rangle_t - i \frac{F}{k} \langle \rho_{\vec{k}} \rangle_t$$

enquanto a equação de movimento para  $a_{-\vec{k}}^\dagger$  é dada por

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle a_{-\vec{k}}^\dagger \rangle_t = -\hbar\omega_l \langle a_{-\vec{k}}^\dagger \rangle_t - i \frac{F}{k} \langle \rho_{\vec{k}} \rangle_t.$$

Para uma dependência temporal  $e^{-i\omega t}$  estas equações de movimento podem ser combinadas fornecendo

$$\langle a_{\vec{k}} - a_{-\vec{k}}^\dagger \rangle_t = -\frac{iF}{\hbar k} \frac{2\omega_l}{\omega^2 - \omega_l^2} \langle \rho_{\vec{k}} \rangle_t$$

A existência de tais flutuações implica em um potencial de campo médio para elétrons

$$\delta V^{ind}(\vec{x}, t) = \frac{2\omega_l V F^2}{4\pi e^2 \hbar (\omega^2 - \omega_l^2)} \int d\vec{y} \frac{e^2}{|\vec{x} - \vec{y}|} \delta n(\vec{y}, t)$$

Note que o fator multiplicativo na integral acima é  $1/\epsilon_L(\omega) - 1/\epsilon_\infty$  sendo

$$\epsilon_L(\omega) = \epsilon_\infty \left( \frac{\omega^2 - \omega_l^2}{\omega^2 - \omega_l^2} \right) \quad (5.14)$$

a função dielétrica da rede, a qual desprezamos o termo de amortecimento devido aos fônons pelo fato do mesmo ser pequeno. Adicionando esta contribuição com a mediada

por  $\epsilon_\infty$  (vide eq.5.12) encontramos que o potencial induzido para o caso de flutuações de densidade de carga é

$$\delta V_{cd}^{ind}(\vec{x}, t) = \int d\vec{y} \frac{e^2}{\epsilon_L(\omega)|\vec{x} + \vec{y}|} \delta n(\vec{y}, t) + U_{cd}(\vec{x}, t) \delta n(\vec{x}, t)$$

Por outro lado o potencial induzido devido a excitações de densidade de spin se mantém o mesmo e é dado por:

$$\delta V_{sd}^{ind}(\vec{x}, t) = U_{sd}(\vec{x}, t) \delta m(\vec{x}, t)$$

## 5.5 Equações de movimento

Nesta seção calcularemos o valor esperado no tempo  $t$  das eq.(5.9) através da solução de suas correspondentes equações de movimento. Por simplicidade calcularemos o valor esperado do operador  $c_\alpha^\dagger c_\beta$  com os estados  $(\alpha)\beta$  constituídos da parte orbital e de spin.

O nosso ponto de partida é supor que o gás de elétrons não uniforme seja submetido a um potencial *total* (externo + induzido) dependente do tempo cuja representação em termos das autofunções das equações de Kohn - Sham seja dada por:

$$\delta V(t) = \sum_{\nu, \nu'} \langle \nu' | \delta V | \nu \rangle c_{\nu'}^\dagger c_\nu e^{-i(\omega + i\delta)t} \quad (5.15)$$

As autofunções das equações de Kohn - Sham representam estados de partícula independente  $\nu$  (orbital e spin) com energia  $\epsilon_\nu$ . Desta forma a equação de movimento para o valor esperado de um par de excitações elétron - buraco,  $\langle c_\alpha^\dagger c_\beta \rangle_t$  é dado por:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle c_\alpha^\dagger c_\beta \rangle_t = \langle [c_\alpha^\dagger c_\beta, H_{ef}] \rangle_t \quad (5.16)$$

em que

$$H_{ef} = \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} c_{\nu}^{\dagger} c_{\nu} + \sum_{\nu, \nu'} \langle \nu' | \delta V | \nu \rangle c_{\nu'}^{\dagger} c_{\nu} e^{-i(\omega+i\delta)t} \quad (5.17)$$

é o Hamiltoniano efetivo do sistema e  $\langle \rangle_t$  representa o valor esperado de muitos corpos  $|\psi(t)\rangle$ . No regime de resposta linear onde  $\delta V(t)$  pode ser considerado arbitrariamente pequeno a equação de movimento torna-se,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} \rangle_t = \langle [c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta}, \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} c_{\nu}^{\dagger} c_{\nu}] \rangle_t + \langle [c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta}, \sum_{\nu, \nu'} \delta V_{\nu, \nu'} c_{\nu'}^{\dagger} c_{\nu}] \rangle_0 \quad (5.18)$$

com  $\langle \rangle_0$  sendo o valor esperado no estado inicial em  $t \rightarrow \infty$ . Ao aplicarmos as regras de comutação de operadores fermiônicos obtemos,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} \rangle_t = (\epsilon_{\beta} - \epsilon_{\alpha}) \langle c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} \rangle_t + (n_{\alpha} - n_{\beta}) \delta V_{\beta\alpha} e^{-i(\omega+i\delta)t} \quad (5.19)$$

Na equação acima  $n_{\alpha}$ ,  $n_{\beta}$  são números de ocupação respectivos do estado  $\alpha$  e  $\beta$ . Como a perturbação é periódica no tempo podemos escrever  $\langle c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} \rangle_t = \langle c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} \rangle_{\omega} e^{-i\omega t} e^{\delta t}$  e desta forma obter:

$$\langle c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} \rangle_t = \frac{1}{\hbar} \left( \frac{n_{\alpha} - n_{\beta}}{\omega + i\delta - \omega_{\beta\alpha}} \right) \delta V_{\beta\alpha} e^{-i(\omega+i\delta)t} \quad (5.20)$$

em que  $\omega_{\beta\alpha} = (\epsilon_{\beta} - \epsilon_{\alpha})/\hbar$  é a frequência de Bohr associada com a transição.

## 5.6 Amortecimento das flutuações de densidade

Uma das dificuldades que se depara ao tentar determinar a resposta de um sistema submetido a uma perturbação externa é levar em conta corretamente o amortecimento

produzido por centros espalhadores. Isto implica no conhecimento da função espectral do processo. Esta seção é dedicada à proposta desta função.

Leis de conservação representam uma das ferramentas mais valiosas aos físicos, pois elas proporcionam um teste rigoroso para qualquer descrição aproximada de um sistema de muitas partículas. Dentre elas, uma das mais simples é a de conservação do número de partículas. Ela tem como consequência direta a famosa regra de soma, "f-sum rule". Esta regra de soma nos fornece uma relação entre fator de estrutura dinâmico (intrinsecamente relacionado com a função resposta do sistema) e o número de partículas (vide seção. 5.8).

Uma das equações que garantem a conservação do número de partículas é a equação de continuidade

$$\nabla \cdot \vec{J} + \frac{\partial}{\partial t} n = 0$$

Conhecendo a equação da continuidade, ao tentarmos incluir o amortecimento corretamente procuramos garantir que a corrente local do sistema fosse conservada ou, o que vem a ser o mesmo, garantir que o número de partículas do sistema permanecesse o mesmo. Um possível esquema de conservação de corrente é como segue. Primeiro consideremos as equações de movimento na ausência de amortecimento

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} + c_{\beta^*}^{\dagger} c_{\alpha^*} \rangle = \hbar\omega_{\beta\alpha} \langle c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} - c_{\beta^*}^{\dagger} c_{\alpha^*} \rangle \quad (5.21)$$

e

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} - c_{\beta^*}^{\dagger} c_{\alpha^*} \rangle = \hbar\omega_{\beta\alpha} \langle c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} + c_{\beta^*}^{\dagger} c_{\alpha^*} \rangle + 2(n_{\alpha} - n_{\beta})\delta V_{\beta\alpha}(t) \quad (5.22)$$

Nestas equações iremos supor explicitamente que se  $\alpha$  corresponde a um estado com energia  $\epsilon_{\alpha}$  e função orbital  $\psi_{\alpha}(\vec{x})$ , então o estado  $\alpha^*$  corresponde a um estado orbital da

função de onda  $\psi_\alpha^*(\vec{x})$  com a mesma energia  $\epsilon_\alpha$ . Note ainda que por reversão temporal,  $V_{\beta,\alpha}(t) = V_{\beta^*,\alpha^*}(t)$ . Para incluirmos amortecimento, mantivemos a primeira das equações sem modificações e incluímos na segunda um termo de relaxação ôhmico, isto é,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle c_\alpha^\dagger c_\beta - c_{\beta^*}^\dagger c_{\alpha^*} \rangle = \hbar\omega_{\beta\alpha} \langle c_\alpha^\dagger c_\beta + c_{\beta^*}^\dagger c_{\alpha^*} \rangle + 2(n_\alpha - n_\beta)\delta V_{\beta\alpha}(t) - i\hbar\gamma_{\beta\alpha} \langle c_\alpha^\dagger c_\beta - c_{\beta^*}^\dagger c_{\alpha^*} \rangle.$$

Dado que

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{x}) = -i\omega \sum_{\alpha\beta} \psi_\beta \psi_\alpha^* \langle c_\alpha^\dagger c_\beta \rangle_t = -i\frac{\omega}{2} \sum_{\alpha\beta} \langle c_\alpha^\dagger c_\beta + c_{\beta^*}^\dagger c_{\alpha^*} \rangle_t \psi_\beta \psi_\alpha^* \quad (5.23)$$

e

$$\nabla \cdot \vec{J} = \frac{\hbar}{2mi} \nabla \cdot \sum_{\alpha\beta} [\psi_\alpha^* \nabla \psi_\beta - \psi_\beta \nabla \psi_\alpha^*] \langle c_\alpha^\dagger c_\beta \rangle_t \quad (5.24)$$

ou equivalentemente

$$\nabla \cdot \vec{J} = \frac{i}{2} \sum_{\alpha\beta} \omega_{\alpha\beta} \langle c_\alpha^\dagger c_\beta - c_{\beta^*}^\dagger c_{\alpha^*} \rangle_t \psi_\beta \psi_\alpha^*$$

pode-se demonstrar que a equação de movimento para  $\langle c_\alpha^\dagger c_\beta + c_{\beta^*}^\dagger c_{\alpha^*} \rangle_t$  expressa a conservação da corrente local para cada par de transição  $(\alpha\beta)$ .

Resolvendo o sistema de equação (5.21) e (5.22) para  $\langle c_\alpha^\dagger c_\beta \rangle_t$  e utilizando a equação de continuidade encontramos que

$$\langle c_\alpha^\dagger c_\beta \rangle_t = \frac{1}{\hbar} \frac{\omega + \omega_{\beta\alpha}}{\omega^2 - \omega_{\beta\alpha}^2 + i\gamma_{\beta\alpha}\omega} (n_\alpha - n_\beta) \delta V_{\beta\alpha}(t). \quad (5.25)$$

## 5.7 Equações autoconsistentes

Como vimos,

$$\delta V(t) = \delta V^{ext}(t) + \delta V^{ind}(t) \quad (5.26)$$

é o potencial total agindo sobre sistema eletrônico. Consideremos o caso de FDC. Utilizando a eq. (5.25), temos que a flutuação de carga induzida associada ao segundo termo da equação acima é

$$\delta n(\vec{x}, t) = \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\beta\alpha} \frac{2\hbar\omega_{\beta\alpha}n_{\alpha}(1-n_{\beta})}{\hbar^2(\omega^2 - \omega_{\beta\alpha}^2 + i\gamma_{\beta\alpha}\omega)} \delta V_{\beta\alpha}(t) \quad (5.27)$$

em que

$$\Phi_{\beta\alpha} = \psi_{\alpha}^*(\vec{x})\psi_{\beta}(\vec{x})$$

Na eq. (5.27) gostaríamos de frisar que o elemento de matriz  $\delta V_{\beta\alpha}(t)$  é constituído da contribuição do potencial externo mais o induzido. Este último, por sua vez, depende do potencial total. Temos então que resolver um problema de equações autoconsistente.

Associemos uma coordenada harmônica a cada par  $(\alpha\beta)$  de transições definindo como:

$$x_{\beta\alpha} = \frac{\sqrt{2\hbar\omega_{\beta\alpha}n_{\beta\alpha}}}{\hbar^2(\omega^2 - \omega_{\beta\alpha}^2 + i\gamma_{\beta\alpha}\omega)} \delta V_{\beta\alpha}(t)$$

em que  $n_{\beta\alpha} = n_{\alpha}(1-n_{\beta})$ . Como cada par de transições interage através de suas flutuações de densidade associadas, as várias amplitudes  $x_{\beta\alpha}$  se acoplam entre si através da equação:

$$\hbar^2(\omega^2 - \omega_{\beta\alpha}^2 + i\gamma_{\beta\alpha}\omega)x_{\beta\alpha} = \sum_{\gamma\delta} U_{\beta\alpha,\delta\gamma}x_{\delta\gamma} + \sqrt{2\hbar\omega_{\beta\alpha}n_{\beta\alpha}}\delta V_{\beta\alpha}^{ext}$$

onde os elementos de matriz são definidos como:

$$U_{\beta\alpha,\delta\gamma}(\omega) = \sqrt{4\hbar\omega_{\beta\alpha}\hbar\omega_{\delta\gamma}n_{\beta\alpha}n_{\delta\gamma}} \int \Phi_{\beta\alpha}^*(\vec{x})\Phi_{\delta\gamma}(\vec{y})\left[\frac{e^2}{\epsilon_L(\omega)|\vec{x}-\vec{y}|} + U_{cd}\delta(\vec{x}-\vec{y})\right]d\vec{x}d\vec{y}$$

Desta forma o problema ficou formalmente reduzido a solução do problema de um conjunto de osciladores harmônicos acoplados forçados e amortecidos. Ao invés de considerar a situação geral em que o potencial externo pode depender das coordenadas perpendiculares ao eixo da estrutura semicondutora, iremos nos restringir ao caso de campos externo aplicado longitudinalmente à direção de crescimento da mesma (definida como direção  $z$ ). Assim a flutuação de densidade será função somente de  $z$ , portanto o potencial induzido produzirá uma oscilação coletiva entre duas subbandas ( $\alpha\beta$ ) em que todas as transições participam com amplitudes iguais. Correspondentemente, definimos então uma nova coordenada harmônica dada por

$$\overline{x_{\beta\alpha}} = \frac{\sqrt{2\hbar\omega_{\beta\alpha}N_{\beta\alpha}}}{\hbar^2(\omega^2 - \omega_{\beta\alpha}^2 + i\gamma_{\beta\alpha}\omega)}\delta V_{\beta\alpha}(t) \quad (5.28)$$

em que

$$N_{\beta\alpha} = 2 \sum_{k_{\parallel}} n_{\alpha}(k_{\parallel})(1 - n_{\beta}(k_{\parallel})) \quad (5.29)$$

sendo que o fator 2 se deve a soma sobre os graus de liberdade de spin. A partir de agora os subscritos, denotam números quânticos de subbanda da estrutura semicondutora. Com estas definições, a equação de movimento de  $\overline{x_{\beta\alpha}}$  permanece a mesma do que aquela para  $x_{\beta\alpha}$  sendo que o fator  $n_{\beta\alpha}$  é agora substituído por  $N_{\beta\alpha}$  em todas as equações anteriores.

## 5.8 Função resposta para FDC e Regra de Soma

A seção de choque de espalhamento para o caso de FDC pode ser obtida a partir do conhecimento da seguinte função resposta:

$$\langle M^\dagger(0) \rangle_\omega = \sum_{\alpha\beta k_\parallel} [\delta V_{\beta\alpha}^{ext}(k_\parallel)]^* \langle c_{\alpha\uparrow}^\dagger(k_\parallel) c_{\beta\uparrow}(k_\parallel) + c_{\alpha\downarrow}^\dagger(k_\parallel) c_{\beta\downarrow}(k_\parallel) \rangle_\omega$$

Esta pode ser reescrita a partir das eqs. (5.27) com a restrição do potencial atuar na direção z, somando a contribuição da flutuação de spin para cima com o spin para baixo. Assim

$$\langle M^\dagger(0) \rangle_\omega = \sum_{\alpha\beta} [\delta V_{\alpha\beta}^{ext}]^* \frac{2\hbar\omega_{\beta\alpha} N_{\alpha\beta}}{\hbar^2(\omega^2 - \omega_{\beta\alpha}^2 + i\gamma_{\beta\alpha}\omega)} \delta V_{\beta\alpha}(t),$$

lembrando que  $\delta V_{\beta\alpha}^{ext}$  é dado pela eq.(5.4), desprezando o termo de  $\frac{p_{cv}^2}{3m}$ , pois o mesmo adicionará uma constante na função reposta, usando a definição anterior de  $\bar{x}_{\beta\alpha}$  e a seguinte:

$$f_{\beta\alpha} = \sqrt{2\hbar\omega_{\beta\alpha} N_{\beta\alpha}} \frac{\langle \beta | e^{iqz} | \alpha \rangle}{E_g - \hbar\omega_L + i\gamma_g}, \quad (5.30)$$

chegamos a relação seguinte, desprezando o momento interbanda:

$$\langle M^\dagger(0) \rangle_\omega = \sum_{\alpha\beta} f_{\beta\alpha}^* \bar{x}_{\beta\alpha}. \quad (5.31)$$

Podemos a partir da eq.(5.30) encontrar as seguintes relações para  $N_{\beta\alpha}$ .

$$N_{\beta\alpha} = \frac{A}{2\pi} \begin{cases} E_\beta - E_\alpha & \text{se } E_\beta \leq E_F \\ E_F - E_\alpha & \text{se } E_\beta > E_F. \end{cases} \quad (5.32)$$

Na forma em que se apresentam os  $N_{\beta\alpha}$ , foi feita a soma nos estados de ondas planas perpendiculares a direção de crescimento, sendo que, no primeiro caso o fundo da subbanda do estado final  $\beta$  se encontra abaixo da energia de fermi,  $E_F$  e no segundo o fundo da subbanda do estado final  $\beta$  se encontra acima da energia de Fermi.

A seção de choque é proporcional a parte imaginária da função resposta como mostra a eq.(5.6), assim:

$$G(\omega) = -\frac{\hbar}{\pi} \text{Im} \langle M^\dagger(0) \rangle_\omega = -\frac{\hbar}{\pi} \text{Im} \sum_{\alpha\beta} f_{\beta\alpha}^* \bar{x}_{\beta\alpha} = -\frac{\hbar}{\pi} \text{Im}(\mathbf{f}^* \cdot \bar{\mathbf{x}}) \quad (5.33)$$

em que os  $\bar{x}_{\beta\alpha}$  são componentes da equação matricial

$$[\hbar^2\omega^2 - \mathbf{U}(\omega) + \mathbf{i}\Gamma\hbar\omega]\bar{\mathbf{x}} = \mathbf{f} \quad (5.34)$$

com  $\Gamma_{\beta\alpha} = \hbar\gamma_{\beta\alpha}$ . Para os casos específicos dos sistemas de multicamadas delta-dopadas e uniformemente dopadas, as matrizes de acoplamento coulombiano  $U$  para FDC se tornam:

$$U_{\beta\alpha,\delta\gamma} = \frac{\sqrt{4\hbar_{\beta\alpha}\hbar_{\delta\gamma}N_{\beta\alpha}N_{\delta\gamma}}}{NA d} \left[ \sum_g \frac{4\pi e^2}{\epsilon_L(\omega)} \frac{\rho_{\beta\alpha}^*(g)\rho_{\delta\gamma}(g)}{|q+g|^2} + d \int_{\text{cela}} U_{cd}(z)\Phi_{\beta\gamma}^*(z)\Phi_{\delta\gamma}^*(z)dz \right] + \delta_{\beta\alpha,\delta\gamma}(\hbar(\omega_{\beta\alpha})^2). \quad (5.35)$$

Supondo um vetor de onda de espalhamento  $q$  ao longo do eixo do sistemas multicamadas e funções de onda eletrônicas com condições periódicas de contorno sobre as  $N$  celas, a conservação de momentum de Bloch nos assegura que somente pares de excitações ( $\beta\alpha$ ) e ( $\delta\gamma$ ), possuindo números de ondas que diferem entre si de  $(q+g)$ , são acoplados. Na eqs. (5.32) e (5.35)  $A$  é a área da seção reta perpendicular à direção de crescimento da super-rede e do sistema uniformemente dopado,  $d$  é o tamanho de sua cela unitária,  $q$  conforme já dito é o momento transferido para a excitação ao longo do eixo dos sistemas estudados,  $g = (2\pi/d \times \text{inteiro})$  é o número de onda da rede recíproca e

$$\rho_{\beta\alpha}(g) = \int_{\text{cela}} e^{-i(q+g)z}\Phi_{\beta\alpha}(z)dz.$$

Nestas integrais cada função de onda  $\psi_\beta$  ou  $\psi_\alpha$  do produto  $\Phi_{\beta\alpha}(z)$  é normalizada na cela unitária.

Para encontrarmos uma seção de choque final, devemos resolver a eq. matricial (5.34).

Multiplicando a eq.(5.34) pela esquerda por:

$$(\mathbf{U} - \hbar^2 \omega^2) \cdot \mathbf{\Gamma}^{-1} + i\hbar\omega$$

e considerando que  $\mathbf{U}$  e  $\mathbf{\Gamma}$  sejam reais obtemos,

$$[(\mathbf{U} - \hbar^2 \omega^2) \cdot \mathbf{\Gamma}^{-1} \cdot (\mathbf{U} - \hbar^2 \omega^2) + \hbar^2 \omega^2 \mathbf{\Gamma}] \cdot \mathbf{x}_1 = -[(\mathbf{U} - \hbar^2 \omega^2) \cdot \mathbf{\Gamma}^{-1} \cdot \mathbf{f}_1 - \hbar\omega \mathbf{f}_1]$$

e

$$[(\mathbf{U} - \hbar^2 \omega^2) \cdot \mathbf{\Gamma}^{-1} \cdot (\mathbf{U} - \hbar^2 \omega^2) + \hbar^2 \omega^2 \mathbf{\Gamma}] \cdot \mathbf{x}_2 = -[(\mathbf{U} - \hbar^2 \omega^2) \cdot \mathbf{\Gamma}^{-1} \cdot \mathbf{f}_2 + \hbar\omega \mathbf{f}_2]$$

em que  $\mathbf{x}_1(\mathbf{f}_1)$  e  $\mathbf{x}_2(\mathbf{f}_2)$  denotam as partes real e imaginária de  $\mathbf{x}(\mathbf{f})$  respectivamente.

Desprezando a dependência da matriz de acoplamento  $\mathbf{U}$  com a frequência, assumindo por simplicidade que a parte imaginária de  $\mathbf{f}$  seja zero e devido ao fato das matrizes  $\mathbf{U}$  e  $\mathbf{\Gamma}$  serem reais, a equação para  $\bar{\mathbf{x}}$  toma a seguinte forma:

$$[(\mathbf{U} - \hbar^2 \omega^2) \cdot \mathbf{\Gamma}^{-1} \cdot (\mathbf{U} - \hbar^2 \omega^2) + \hbar^2 \omega^2 \mathbf{\Gamma}] \cdot \mathbf{x}_2 = -\hbar\omega \mathbf{f}. \quad (5.36)$$

Tomamos a parte imaginária de  $\bar{\mathbf{x}}$  por causa da eq.(5.33). Como  $\mathbf{U}$  é real e simétrica sua decomposição espectral é dada em termos da seguinte equação de autovalores:

$$\mathbf{U} \cdot \vec{\lambda} = \lambda \vec{\lambda}. \quad (5.37)$$

Supondo ainda que o amortecimento seja o mesmo para todas as transições, ou seja, que  $\mathbf{\Gamma} = \gamma \mathbf{1}$  e assumindo  $\hbar = 1$ , a equação para  $x_2$  é reescrita como:

$$[(\lambda - \omega^2) \cdot \mathbf{\Gamma}^{-1} \cdot (\lambda - \omega^2) + \omega^2 \mathbf{\Gamma}] \vec{\lambda} \cdot \vec{x}_2 = -\omega \vec{\lambda} \cdot \vec{f} \quad (5.38)$$

ou ainda

$$[(\lambda - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2] \vec{\lambda} \cdot \vec{x}_2 = -\omega \gamma \vec{\lambda} \cdot \vec{f} \quad (5.39)$$

o que nos fornece:

$$\vec{\lambda} \cdot \vec{x}_2 = -\frac{\omega\gamma}{[(\lambda - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2]} \vec{\lambda} \cdot \vec{f}. \quad (5.40)$$

Podemos expandir a matriz  $x_2$  em termos dos autovetores da matriz  $\mathbf{U}$ ,

$$\vec{x}_2 = -\sum_{\lambda} (\vec{\lambda} \cdot \vec{x}_2) \vec{\lambda} \quad (5.41)$$

dessa forma,

$$\vec{x}_2 = -\sum_{\lambda} \frac{\omega\gamma}{[(\lambda - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2]} (\vec{\lambda} \cdot \vec{f}) \vec{\lambda}. \quad (5.42)$$

Assim a seção de choque fora da ressonância pode ser escrita como:

$$G(\omega) = -\frac{\hbar}{\pi} \sum_{\lambda} \frac{\omega\gamma}{[(\lambda - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2]} (\vec{\lambda} \cdot \vec{f})^2. \quad (5.43)$$

A seção de choque deve obedecer a seguinte regra de soma (conforme ref.[33]):

$$\frac{1}{V} \int_0^{\infty} \omega G(\omega) d\omega = \frac{q^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right) \gamma_0^2. \quad (5.44)$$

onde  $1/\gamma_0$  é o fator ressonante de energia para o espalhamento em ressonância próxima dado por  $\bar{E} - \omega_L$ . Desta forma temos que a regra de soma inclui a seguinte expressão:

$$I = \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \omega \frac{\omega^2\gamma}{[(\lambda - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2]} = a \int_0^{\infty} du \frac{1}{(\frac{1}{u} - u)^2 + a^2} \quad (5.45)$$

em que fizemos a seguinte mudança de variáveis  $u = \omega/\sqrt{\lambda}$  e  $a = \gamma/\sqrt{\lambda}$ . Façamos agora a seguinte mudança de variáveis na integral 5.45  $y = 1/u$  e em seguida,  $y = -y$  obtendo:

$$I = a \int_{-\infty}^0 \frac{dy}{y^2} \frac{1}{(\frac{1}{y} - y)^2 + a^2}. \quad (5.46)$$

Somando as integrais 5.45 e a 5.46 e fazendo a substituição  $x = y - 1/y$  obtendo:

$$2I = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{x^2 + a^2} = \pi \quad (5.47)$$

Vemos então que a integral da frequência multiplicada pela função resposta, a qual está relacionada à função espectral, independe de como sistema é amortecido. Com isso a regra de soma toma a seguinte forma final adimensionalizada:

$$\frac{1}{N_p d} \sum_{\lambda} (\vec{\lambda} \cdot \vec{f}^*)^2 = q^2 \left(\frac{N}{V}\right) \gamma_0^2, \quad (5.48)$$

em que o símbolo \* significa que retiramos a dependência com a área da matriz  $\mathbf{f}$ ,  $N_p$  é o número de período da super-rede e  $d$  é o tamanho de sua cela unitária.

Equações similares podem ser obtidas para flutuação de densidade de spin. Elas são obtidas através da diferença da flutuação de densidade de carga de spin para cima e spin para baixo, retirando o termo colombiano (termo de Hartree) e substituindo o potencial  $U_{cd}$  pelo termo equivalente  $U_{sd}$  nas expressões previamente definidas para matriz de acoplamento  $\mathbf{U}$ .

# Capítulo 6

## Resultados e Discussões

### 6.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados numéricos da teoria desenvolvida nos Cap.4 e 5 aplicada ao sistema de multicamadas  $\delta$ -dopadas e sistemas uniformemente dopados. Em primeiro lugar serão apresentados os dados referentes à estrutura eletrônica da super-rede delta dopada e em seguida os dados referentes ao espalhamento inelástico de luz para os mecanismos de flutuações de densidades de carga dos sistemas estudados. Nos cálculos os seguintes parâmetros do GaN foram utilizados e mantidos fixos: a energia do gap  $\overline{Eg} = 3.200\text{meV}$ , a massa efetiva da banda de condução,  $m_c = 0.15m_0$  e a constante dielétrica  $\epsilon_\infty = 5.35$ .

### 6.2 Resultados e discussões da Supe-rede delta dopada

### 6.2.1 Estrutura Eletrônica

Nesta seção apresentaremos os resultados autoconsistentes referentes à estrutura eletrônica das bandas de condução de uma estrutura periodicamente  $\delta$ -dopada do tipo-n. Basicamente o sistema consiste de uma seqüência periódica de planos  $\delta$ -dopados com Si separados espacialmente por uma camada de GaN intrínseco. No total consideramos 11 períodos igualmente espaçados de uma distância  $d = 500\text{\AA}$  e com densidade de portadores

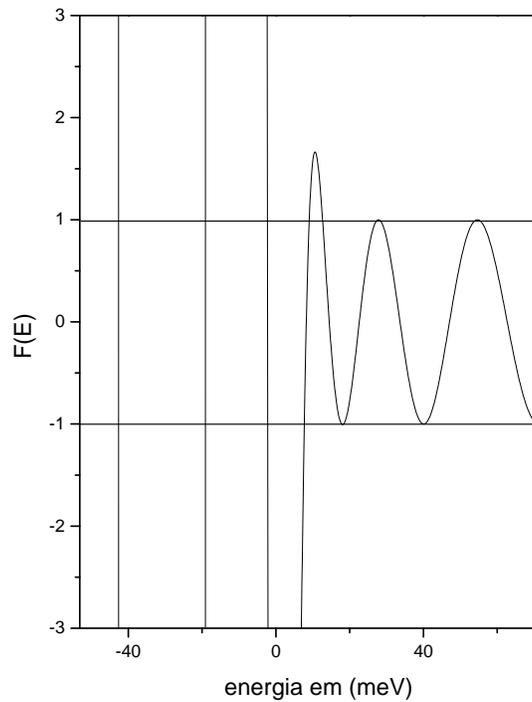


Figura 6.1: Gráfico utilizado para determinarmos o espectro de minibandas de uma supere-rede

$n_S = 4.0 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ . Como existe, na prática, a difusão de doadores, substituímos em nossos cálculos a distribuição discreta de doadores, em cada camada, por uma distribuição

gaussiana com  $d = 100\text{\AA}$  de FWHM (largura total a meia altura) na direção perpendicular ao plano de dopantes. De forma a tornar o cálculo mais realista supusemos ainda a existência de uma distribuição uniforme não intencional de aceitadores negativamente carregados com densidades de  $n_A = 1. \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ .

A presença do fundo de aceitadores desloca o nível de Fermi para o nível de aceitadores. Tais estados são ocupados por elétrons tomados dos poços de potencial. Com isso o

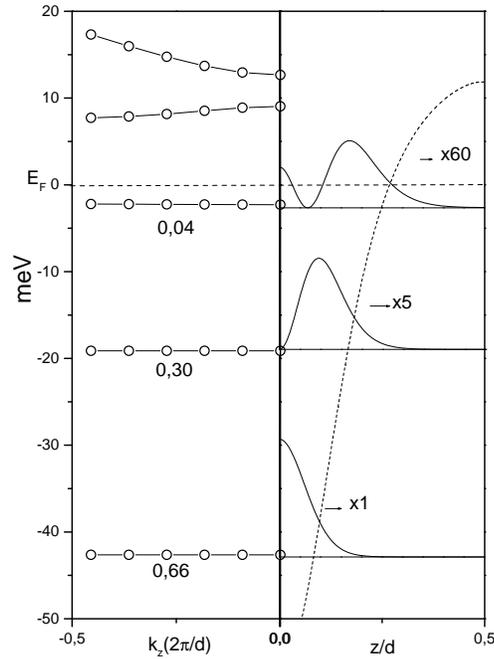


Figura 6.2: No lado esquerdo da figura temos o espectro de minibandas de condução calculado autoconsistentemente para uma cela de uma super-rede  $\delta$ -dopada de 11 períodos e distribuição gaussiana dos dopantes com largura a meia altura de  $100\text{\AA}$ , satisfazendo condições periódicas de contorno. As densidades relativas e o potencial gerado se encontram no lado direito da figura.

número de elétrons numa célula unitária não é mais igual ao número  $n_D$  de átomo doadores. Supondo que cada átomo aceitador tome um elétron do poço de potencial temos que o número de doadores é dado por:

$$n_D = d.n_A + n_S \quad (6.1)$$

Para solucionar o problema da super-rede  $\delta$ -Si:GaN para banda de condução resolvemos as equações 4.34, 4.35, 4.36 sujeitas as condições de contorno da super-rede eq. 4.33. Uma vez determinadas as funções de onda e o potencial efetivo, determinamos a estrutura de minibanda da super-rede através da relação de dispersão das super-redes (eq.4.44) [22]. O gráfico da fig.6.1 ilustra a forma encontrada para determinar as minibandas da super-rede.

Na fig. 6.2 encontram-se os dados referentes à banda de condução do sistema de multicamadas delta dopada obtidos pela TFD dentro da aproximação de massa efetiva utilizando as condições periódicas de contorno. No lado esquerdo da figura é mostrada a energia de Fermi que é a energia do estado de maior energia de ocupação e os espectros discretos de subbandas  $E_c(i, k_z)$ . Nele podemos observar a existência de três minibandas ocupadas, sendo que, a de mais baixa energia, corresponde a 66% da ocupação total dos estados disponíveis, a segunda e a terceira banda têm 30% e 4% da ocupação total respectivamente. Podemos ver através do gráfico que não existe relação de dispersão nas três bandas preenchidas. Logo esse sistema é estritamente bidimensional, pois o gás de elétrons está totalmente confinado em uma direção. A figura mostra o perfil do potencial efetivo da super-rede e o módulo das funções de onda ao quadrado em  $k_z = 0$ . Percebemos também que ocorre uma diminuição das lacunas de energia que separam as minibandas sucessivas.

## 6.2.2 Espalhamento inelástico da luz

Nesta seção é apresentado o resultado da seção de choque do espalhamento inelástico de luz para a obtenção do espectro polarizado associado ao mecanismo de flutuação de densidade de carga. Por razões de comensurabilidade com a discretização das minibandas de energia, iremos supor que o módulo do vetor de onda de espalhamento seja,

$$q = |\vec{k}_L - \vec{k}_S| = 0.685 \times 10^6 \text{ cm}^{-1},$$

ao longo da direção de crescimento. Este valor é muito próximo daquele dado pela relação de dispersão do fóton [31].

Antes de passarmos à análise dos espectros polarizados é importante mencionar que no cálculo está implícita a invariância translacional ao longo das direções paralelas à camada de dopagem de forma que cada transição, entre estados da banda de condução, representa uma superposição coerente degenerada de transições verticais. No entanto, em um sistema real, excitações deste tipo não devem ser estritamente estáveis dada a presença de vários potenciais espalhadores dentre os quais o mais importante se deve às impurezas doadoras distribuídas aleatoriamente no plano da dopagem [38].

Em teoria de transporte de sistemas metálicos normais, dois tipos de tempo característicos são definidos: um é chamado tempo de relaxação  $\tau_s$  de partícula independente e o outro tempo de vida de espalhamento  $\tau_t$ . O primeiro está relacionado com a parte imaginária  $\Gamma$  da função de auto-energia de partícula independente por,  $\Gamma = \hbar/2\tau_s$ . Ele é uma medida do tempo na qual um autoestado de momentum pode ser definido na presença de centros espalhadores. Por outro lado, o tempo de espalhamento está relacionado com a condutividade dc  $\sigma$  por,  $\sigma = ne^2\tau_t/m$ , onde  $n$  é a densidade de portadores e  $e$  e  $m$  são carga e massa efetiva eletrônica respectivamente. Estes tempos estão ligados às chamadas mobilidades quânticas e mobilidades de transporte. A primeira representa a probabilidade por unidade de tempo que um portador seja espalhado para qualquer esta-

do de momentum com conservação de energia. A última representa esta probabilidade mediada por um fator que suprime o espalhamento para frente [39]. Por comparação com os espectros experimentais dos gases uniformes, que mostraremos na próxima seção, inferimos um fator de alargamento para todas as minibandas de  $\gamma = 160\text{meV}$ . A figura

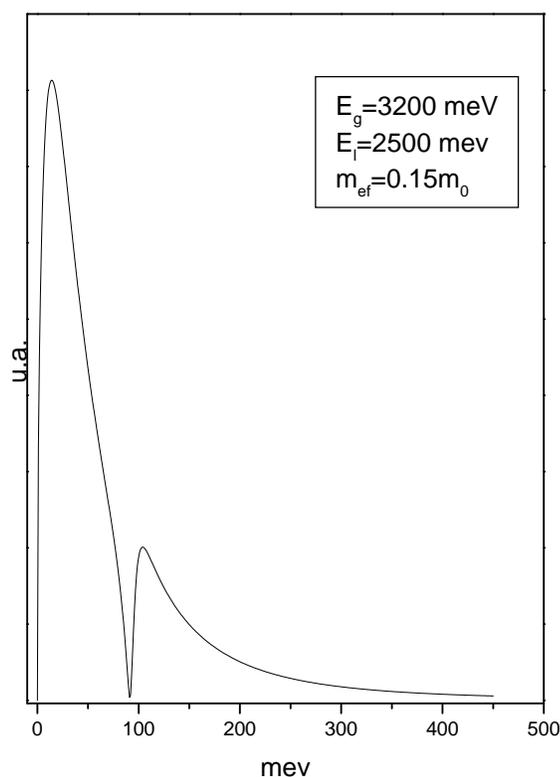


Figura 6.3: Espectro quase ressonante de uma super-rede delta dopada, onde  $E_g$  é a energia do gap,  $E_l$  é a energia incidente do laser e  $m_{ef}$  é a massa efetiva do elétron.

6.3 mostra a seção de choque para o caso de FDC em ressonância próxima com interação

coulombiana e sem efeitos de correlação e troca dada pela eq.(5.43). Podemos ver no gráfico que quando a frequência de excitação eletrônica coincide com aquela do fônon LO do GaN (91.5 meV), a função dielétrica (5.14) é zero o que implica num acoplamento infinito levando portanto a uma ausência de excitações nesta região. Por outro lado na região de frequência do fônon TO (68.4 meV) a constante dielétrica da rede é infinita o que implica num acoplamento igual a zero, conseqüentemente, na região do fônon TO, os espectros polarizados possuem apenas caráter de partícula independente.

Do gráfico vemos que o mesmo é similar a de um sistema uniformemente dopado [31] e reflete a relação de dispersão das minibandas acima da energia de Fermi que formam um quase contínuo e portanto de caráter 3D.

### 6.3 Resultados e Discussões do Sistema Uniformemente Dopado

Os espectros Raman polarizados foram obtidos numa geometria de backscattering  $z(x, x)\bar{z}$ , em particular, a direção de incidência do feixe coincide com a direção de crescimento da estrutura semicondutora, conseqüentemente o vetor de onda de espalhamento transferido para o elétron  $\vec{q}$  está na direção  $z$ . As figuras 6.4 e 6.5 mostram espectros Raman experimentais polarizados para as amostras  $a$  e  $b$  (o diagrama esquemático das amostras foi apresentado no cap.3), uniformemente dopadas, as quais foram excitadas por um laser de Argônio com comprimento de onda entre 457,9 e 514,5 nm. Em ambos os gráficos, os modos dos fônons longitudinal óptico (LO) e transversal óptico (TO) do substrato de GaAs podem ser vistos nas estruturas com energia próximas de  $300cm^{-1}$  ( $1meV$  corresponde a  $8,066cm^{-1}$ ). Para energias maiores que  $400cm^{-1}$ , existem estruturas com interrogações que serão investigadas. Os picos que aparecem nas energias de  $555cm^{-1}$  e  $559cm^{-1}$  para

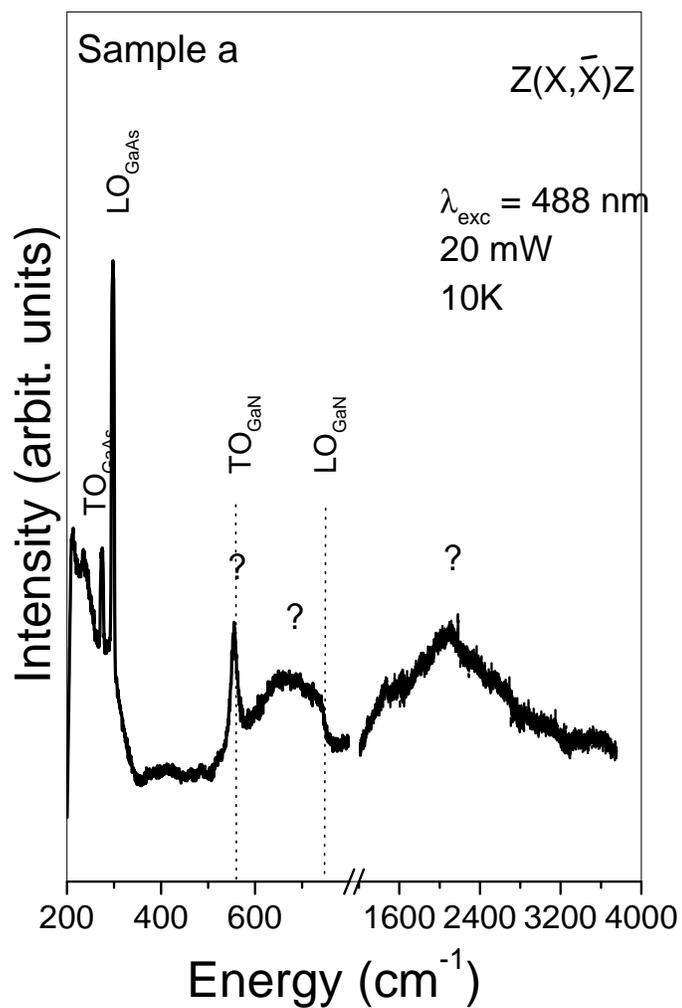


Figura 6.4: Espectro Raman polarizado experimental do sistema GaN uniformemente dopado (amostra *a*) excitado pelo laser de 488nm. As interrogações são as estruturas que queremos investigar. A figura também mostra as posições esperadas para os fônons ópticos do GaN e GaAs.

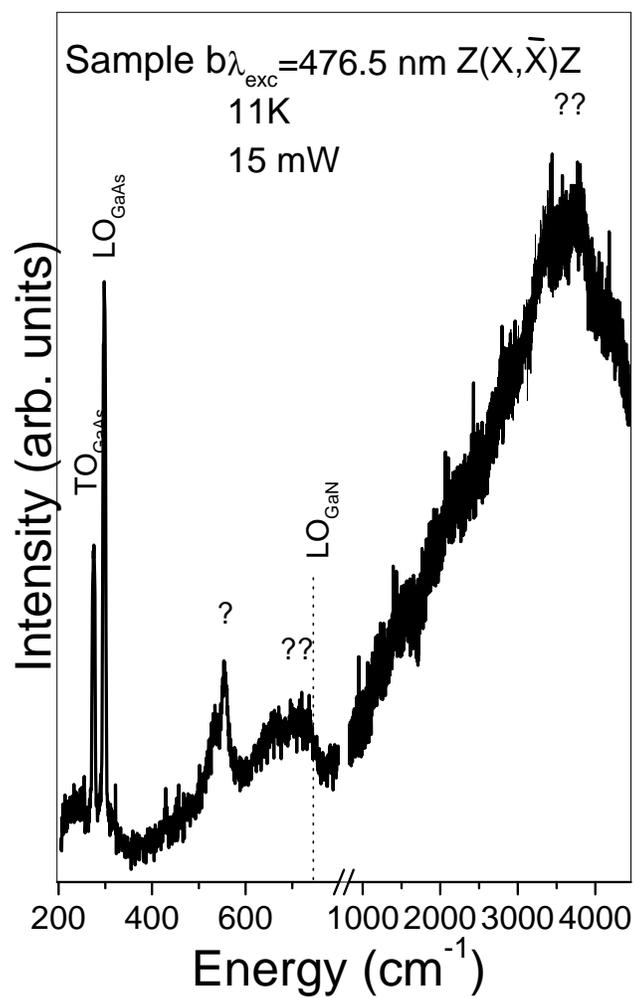


Figura 6.5: Espectro Raman experimental polarizado da amostra  $b$  usando o laser de argônio com comprimento de onda de  $476,5 \text{ nm}$ .

as amostras  $a$  e  $b$  respectivamente, são interpretados por nós como sendo provenientes do modo acoplado entre fônon LO-plasmon de baixa frequência ( $L_-$ ) dos sistemas de GaN uniformemente dopados. Para verificarmos isto, calculamos numericamente a seção de choque Raman para amostras  $a$  e  $b$ , através da equação 5.43, mostradas na figuras 6.6 e 6.7. Nestes gráficos, podemos ver que a frequência do modo ( $L_-$ ) das amostras ( $a$ ) e ( $b$ ) são  $532cm^{-1}$  e  $548cm^{-1}$  respectivamente e estão perto dos picos experimentais. Comparando os picos dos resultados teórico e experimental do modo acoplado  $L_-$ , vemos que há uma grande diferença de intensidade entre os mesmos, isso ocorre porque, para facilitar os nossos cálculos, não levamos em conta o tempo de vida dos fônons na definição da função dielétrica da rede  $\epsilon_L(\omega)$  (eq.5.14). A inclusão do tempo de vida resultaria na adição de um termo de amortecimento fenomenológico que tornaria a função dielétrica complexa. Apesar de termos interpretado os picos em  $532cm^{-1}$  e  $548cm^{-1}$  da amostra  $a$  e  $b$  como  $L_-$ , não podemos descartar a existência do modo TO, pois as duas excitações podem estar sobrepostas.

Os picos que aparecem nos gráficos experimentais da fig.6.4 e fig.6.5 com energias  $2024cm^{-1}$  e  $3509cm^{-1}$  são interpretados como sendo provenientes do modo acoplado fônon LO e plasmon ( $L_+$ ), pois os cálculos teóricos desse modo fornecem picos em  $2072cm^{-1}$  e  $3509cm^{-1}$  respectivamente, como podemos ver através das figuras 6.6 e 6.7. A diferença da energia teórica e experimental é pequena para a amostra  $a$  e exata para amostra  $b$ . Pelas larguras das figuras experimentais, notamos que o modo acoplado  $L_+$  é super amortecido, o que nos levou a escolher o valor de  $160meV$  para as larguras de linha de cada transição eletrônica (vide o termo  $\gamma$  da equação 5.43).

Nos cantos superiores direitos das figs. 6.6 e 6.7, apresentamos os cálculos da força de oscilador do plasmon sem o acoplamento com os fônons e as forças de oscilador de partícula independente. Aqui fazemos a observação que os modos de partícula independente podem

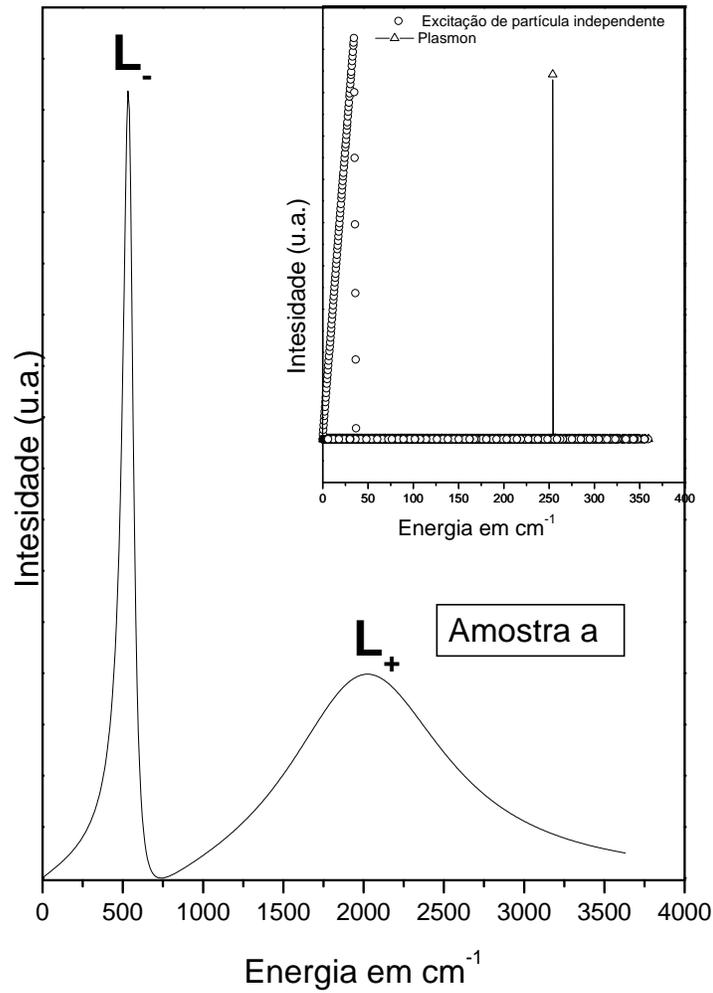


Figura 6.6: Cálculo do espectro Raman polarizado da amostra *a* com as mesmas condições da fig.6.4. O espectro mostra o acoplamento entre plasmon e fônon. No canto superior direito são apresentadas as forças de oscilador de partícula independente e o plasmon.

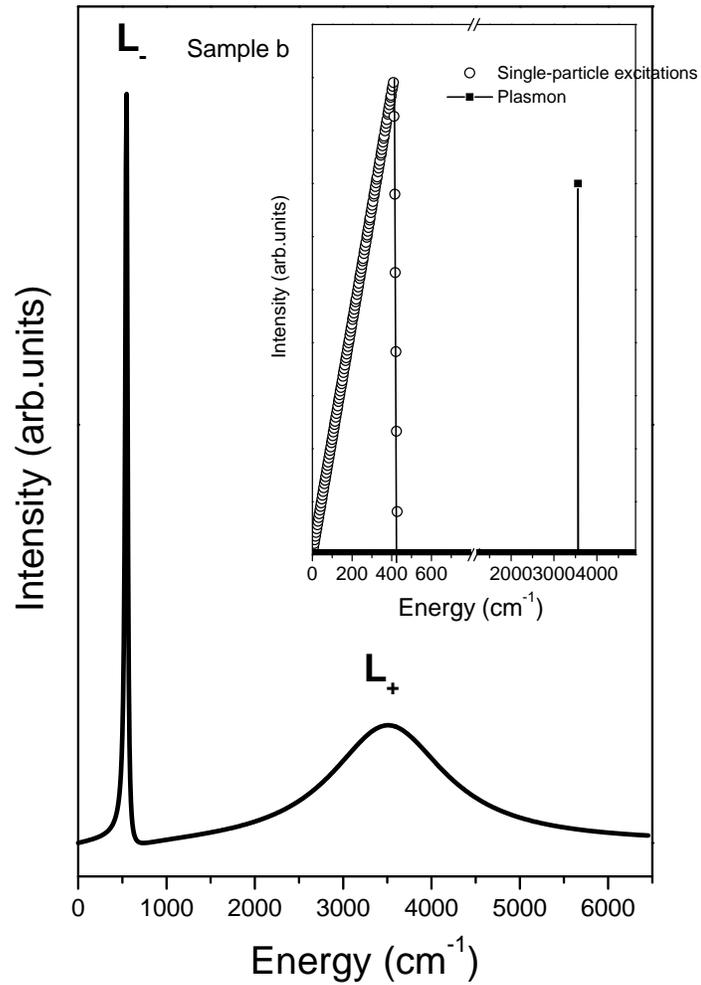


Figura 6.7: Cálculo teórico do espectro Raman polarizado da amostra *b*. No canto superior direito são apresentados as forças de osciladore de excitações de partículas independentes e plasmon.

aparecer no gráfico experimental quando a experiência for conduzida em condições de extrema ressonância, ou seja, quando a luz do laser incidente estiver ressonante com as transições interbanda i.e., transições entre a banda de valência e banda de condução.

Iremos agora investigar a natureza da estrutura situada entre 550 e 750  $cm^{-1}$  em ambas amostras. A primeira informação que podemos obter dos resultados anteriores ou seja das figs. 6.6 e 6.7, é que a estrutura não é originária de excitações eletrônicas ou de modos acoplados elétron-fônons. Isto se deve ao fato das energias dos modos acoplados não coincidirem com a faixa de energia desta estrutura larga. Uma interpretação possível é que esta estrutura Raman pode ser oriunda da densidade de fônons que seriam ativados pela desordem entre as camadas de semicondutores na interface entre o GaN cúbico não dopado e o GaAs. Para considerar tal suposição, variamos o comprimento de onda do laser de Argônio com as seguintes energias 2.73eV (referente à 457.9nm), 2.60eV (referente à 476,5nm ), 2.54eV (referente à 488nm ) e 2.41eV (referente à 514nm ) abaixo da energia do gap do GaN (3.2 eV). Como as energias da laser são cada vez menores comparadas ao gap óptico do GaN, o GaN se torna transparente, pois quase não absorve energia e a maior contribuição do sinal produzido pelo espalhamento Raman viria do bulk do substrato de GaAs. Numa situação opostas, com o decréscimo do comprimento de onda ou o aumento da energia dos fótons, poderíamos esperar uma menor penetração do feixe de luz, por causa de um possível aumento na probabilidade de absorção nas primeiras camadas de GaN, pois estas se tornariam menos transparente, devido aos estados de impurezas que devem existir dentro do gap fundamental do GaN. Para verificarmos esse comportamento, aumentamos a energia do laser com os mesmos comprimentos de onda citados anteriormente e analisamos a largura a meia altura do fônon LO do GaAs. Caso ocorresse uma menor penetração do feixe de luz com o aumento da energia dos fótons, esperaríamos um alargamento da largura à meia altura do fônon LO do GaAs, pois,

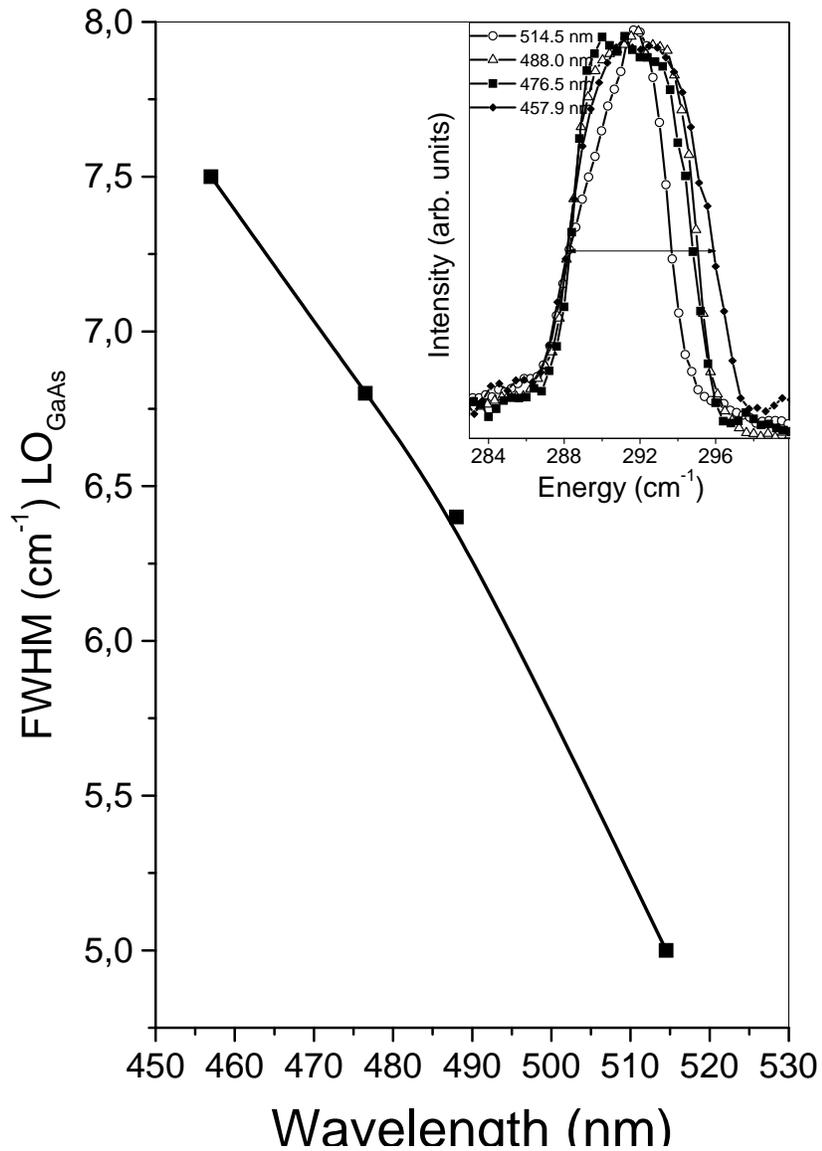


Figura 6.8: Full Width at Half Maximum do fônon LO do GaAs em função de comprimentos de onda selecionados para averiguar se podemos sondar a interface GaN-GaAs. No canto superior direito mostramos o perfil do fônon LO do GaAs em função do comprimento de onda do laser incidente.

possivelmente, deve existir uma desordem na região de interface entre GaAs e GaN, causado pelo descasamento dos parâmetros de rede do GaAs ( $a_0 = 5.65A$ ) e do GaN ( $a_0 = 4.25A$ ), ocorrido no crescimento da amostra. Analisando o gráfico da fig. 6.8, em que a largura a meia altura do fônon - LO do GaAs foi esboçada em função do comprimento de onda do laser, verificamos que realmente ocorre um aumento da largura a meia altura do fônon- LO a medida que aumentamos a energia dos fótons, dessa forma realmente existe uma desordem na região de interface do GaAs com o GaN, como previsto anteriormente, e há uma menor penetração do feixe de luz a medida que os energias do laser selecionada aumenta. Temos assim um sensor de profundidade dependente da variação da energia dos fótons. Para as baixas energias do laser utilizado, teremos uma penetração mais profunda do feixe luz na amostra, logo os picos do espectro Raman de maiores intensidades terão procedência de uma região mais profunda (i. e. regiões da amostra mais distantes da face de incidência), para as altas energias do laser, teremos uma menor penetração da luz na amostra, assim os picos do espectro Raman de maiores intensidades terão procedência da região mais próxima ao plano de incidência da luz. Com esse sensor de profundidade poderemos analisar a procedência da estrutura entre as energias dos fônons do GaN. No canto superior direito da figura 6.8 é mostrado o perfil do espectro Raman do fônon LO do GaAs para os vários comprimentos de ondas selecionados.

A figura 6.9 mostra o comportamento do espectro Raman polarizado da amostra *a* em função dos comprimentos de ondas utilizados previamente, o mesmo comportamento foi observado na amostra *b* (não mostrado). O decréscimo do comprimento de onda indica uma menor penetração da luz na amostra como dito anteriormente. Nota-se claramente na fig. 6.9 que, com a diminuição da penetração do feixe de luz, a intensidade da estrutura larga diminui em relação à estrutura identificada anteriormente como  $L_-$ , proveniente da região uniformemente dopada. Assim sendo, podemos concluir que: 1) as duas estruturas,

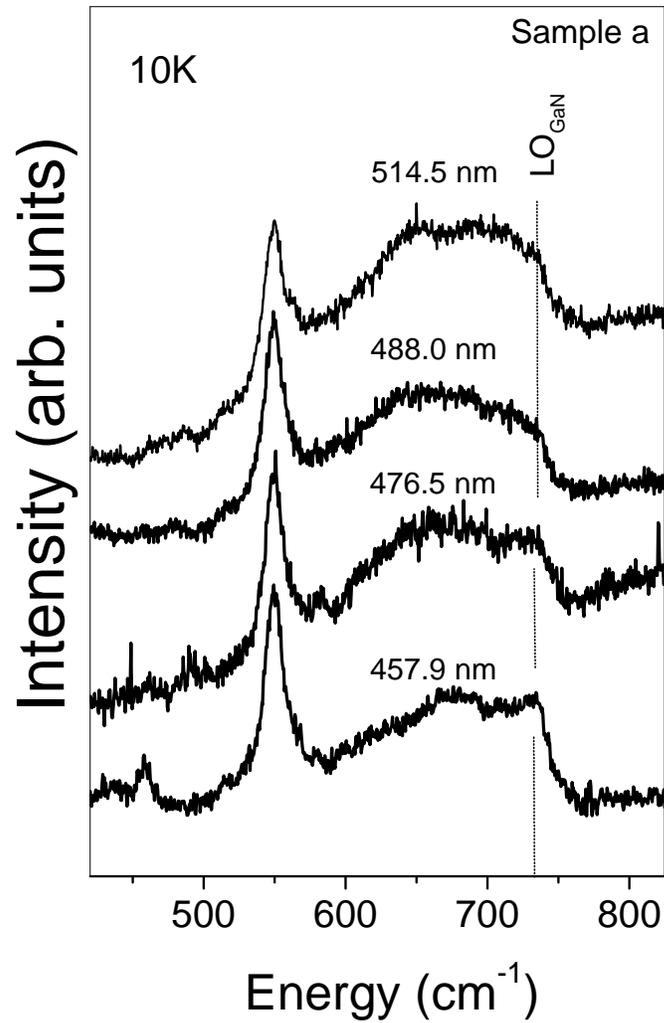


Figura 6.9: O comportamento de espectro de Raman polarizado de amostra *a* em função dos mesmos comprimentos de onda previamente utilizados, para comparar o comportamento de intensidade de entre modo o  $L_-$  e a estrutura de na região entre 550 e 750  $\text{cm}^{-1}$ .

$L_-$  e a larga faixa entre  $550\text{cm}^{-1}$  e  $750\text{cm}^{-1}$ , são provenientes de regiões diferentes, por causa do aumento da variação relativa entre as intensidades do pico  $L_-$  e da estrutura larga, com o aumento da energia do feixe de luz; 2) a estrutura larga se origina de uma região mais profunda em relação a região relacionada a  $L_-$ , por causa da diminuição de sua intensidade em relação ao pico  $L_-$ , com o aumento da energia do feixe luz. Dessa forma, a estrutura larga deve se originar na região da interface de GaN-GaAs, tal interpretação corrobora com a observação do alargamento do GaAs, com a diminuição do comprimento de onda, discutido previamente, além do fato, de não poder ser originada das excitações do gás de elétrons, como mostrado na fig.6.6. Isto posto, interpretarmos então, que a larga faixa de estrutura entre  $550\text{cm}^{-1}$  e  $750\text{cm}^{-1}$  é uma densidade de estados de fônons do GaN, fruto da desordem na interface de GaN- GaAs.

Como último comentário, podemos observar que um traço do fônon-LO do GaN parece surgir nas amostras *a* e *b* nos comprimento de onda de 476,5 e 457 nm. Interpretamos esse aumento do sinal como advindo de uma parte de maior cristalinidade na região não dopada.

# Conclusões

Neste trabalho apresentamos uma teoria autoconsistente para o cálculo da seção de choque de espalhamento inelástico de luz via mecanismo de flutuações de densidade de carga e spin para o gás de elétrons não uniforme de um sistema de GaN delta dopado e para o gás de elétrons em um sistema uniformemente dopado em regime de ressonância próxima com o gap fundamental do GaN a temperatura  $T = 0K$ .

No cálculo da estrutura eletrônica das bandas de condução da super - rede foi utilizada a teoria do funcional densidade dentro da aproximação local, usando condições periódicas de contorno, sendo que, como "input" inicial, utilizamos o potencial obtido através da teoria de Thomas- Fermi.

Observamos que a seção de choque da super-rede  $\delta$ -dopada é similar a de um sistema uniformemente dopado [31] e reflete a relação de dispersão das minibandas acima da energia de Fermi que formam um quase contínuo e portanto de caráter 3D.

Mostramos que a espectroscopia Raman pode ser usada como um sensor de profundidade em amostras de semicondutores através da variação da energia do laser incidente. Em particular, nós investigamos as excitações elementares de duas amostras uniformemente dopadas de GaN, crescidas epitaxialmente na fase cúbica sobre um substrato de GaAs. Os cálculos dos modos acoplados fônon LO e plasmon das amostras foram identificados com excelente acordo entre a teoria e a experiência. Nós verificamos que o  $L_+$  corresponde ao acoplamento de fônon-LO e plasmons super-amortecidos. As posições das

energias das excitações de partícula independente e dos plasmons foram previstas. Analisando os nossos resultados, concluímos que a estrutura que fica entre as energias dos fônons ópticos do GaN, para as estruturas uniformemente dopadas, devem ser originárias de densidades de fônons do GaN que surgem devido a desordem na interface GaN-GaAs.

# Bibliografia

- [1] J.Nishizawa, K. Itoh, Y. Okumo, and F. Sakurai, *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 2210.
- [2] K. Koga, T. Yamaguchi, *Prog. Crystal Growth and Charact.* **23** (1991) 127.
- [3] J. Edmond, H. Kong and. Dmitriev Inst. Phys. Conf. Ser. **137** (1994) 515.
- [4] S. Nakamura, and G. Fasol, *The Blue Laser Diode* (Springer, Berlin, 1997).
- [5] G. Dresselhaus, *Phys. Rev.* **517** (1999) 565.
- [6] Bouckaert, Smolchowsky and Wigner, *Phys. Rev.* **50**, 58 (1936).
- [7] S. A. Nikishin, V.G. Antupov, Shrivimov, G.A. Soryogin, and H. Temkin, *Appl. Phys. Letter* **69** (1996) 3227.
- [8] M Mizuta, S. Fujieda, Y. Matsumoto, and T. Kawamura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, (1986) L945.
- [9] S. Strite, J. Ruan, Z. Li, A. Salvador, H. Chen, D. J. Smith, W. J. Choyke, and H. Morkoç, *Sci Technol.B* **9** (1991).
- [10] H. Okamura, S. Misawa, and S. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **59**(1991) 1058.
- [11] M. E. Lin, G. Xue, G. L. Zhou, J. E. Greene, and H. Morkoç., *Appl. Phys. Lett.* **63**, (1993) 932.

- [12] T. S. Cheng, L. C. Jenkins, S. E. Hooper, C. T. Foxon, J. W. Orton, and D. E. Lacklison, *Appl. Phys. Lett.* **66**, (1995) 1509.
- [13] V. G. Antipov, A. S. Zubrilov, A. V. Merkulov, S. A. Nikishin, A. A. Sitnikova, M. V. Stepanov, S. I. Troshkov, V. P. Ulin, and N., Faleev, *Semiconductors* **29**, (1995) 946 .
- [14] H. Yang, O. Brandt, M. Wassermeier, H. P. Schonherr, and K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **68**, (1996) 244.
- [15] J. R. L. Fernandez, F. Cerdeira, E. A. Meneses, M. J. S. P. Brasil , J. A. N. T. Soares, A. M. Santos, O. C. Noriega, J. R. Leite, D. J. As, U. Köhler, S. Potthast, and D. G. Pacheco-Salazar, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 155204 (2003).
- [16] O. Brandt, Hui Yang, H. Kostial, and K. H. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **69**, (1996) 27707.
- [17] M. E. Lin, G. Xue, G. L. Zhou, J. E. Greene, and H. Morkoç, *Appl. Phys. Lett.* **63**, (1993) 932.
- [18] A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, E. L. Shirley and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **48** 11, (1993) 810 .
- [19] E. O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids*, **1** (1957) 249
- [20] L. Esaki, R. Tsu, *IBM J. Res. Dev.*, **14**, (1970) 61.
- [21] C. V. B. Tribuzy, M. C. L. Areiza, S. M. Landi, M. Borgstrom, M. P. Pires, and P. L. Souza, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 023501 (2005)
- [22] Yu A. Pusep, M. T. O. Silva, J. R. L. Fernandez, V. A. Chitta, J. R. Leite, T. Frey, D. J. As, D. Schikora and K. Lischka , *J. Appl. Phys.* **91**, 6197 (2002)

- [23] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., **140**, (1965) 1133.
- [24] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Ver., **136**, (1964) 864.
- [25] S. Lundqvist, N. H. Mach, Theory of Inhomogeneous Electron Gas, Plenum Press, New York (1983).
- [26] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc., **23** (1927) 542.
- [27] L. Ioriatti, Phys.Rev . B,**41**, (1990) 8340.
- [28] J. C. Barbosa, Tese de Mestrado, IFQSC, USP, Dep. Física e Ciência dos Materiais, (1990).
- [29] G. Bastard, Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures, ed. por Lês Edition de Physique, France.
- [30] A. Zangwill e P. Soven, Phys. Rev. A, **21**, 1561; A. ZAngwill e P.Soven, Phys. Rev. Lett., **45**,(1980) 204
- [31] M. Cardona, em Light Scattering in Solids IV, Topics Appl. Phys, vol.**54**, (Springer, Belin, Heidelberg, New York, 1984), ed. M. Cardona e G. Güntherodt, Cap 2.
- [32] F. A. Blum, Phys. Rev. B,**1**,(1970) 1125.
- [33] M. V. Klein, em Light Scattering in Solids, Topics Appl. Phys, vol. **8**, (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1975) ed. M. Cardona.
- [34] D. Hamilton e A. L. McWhorter, em Light Scattering in Solids, ed. por G. B. Wright (Springer, New York, 1969) pg. 309.
- [35] D. Gammon, B. V. Shanabrook, J. C. Ryan e D. S. Katzer, Phys. Rev. B, **52**, 997 (1984).

- [36] E. Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett., **52**, 997 (1984).
- [37] E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett., **55**, 2850 (1985).
- [38] P. M. Koenraad, B. F. A. Van Hest, F.A. Blom, R. Van Dalen, M. Leys, J. A. A. J. Perenboom e J. H. Wolter, Physica B, 177, 485 (1992)
- [39] V. Anjos Tese de Doutorado, IFSC, USP, 1998