

Damaso Ribeiro dos Santos Júnior

SISBI/UFU



1000215479

**Aplicação do Método dos Elementos Finitos no Estudo da
Estrutura Eletrônica e Interação Elétron-Fônon em Pontos
Quânticos**

Uberlândia - MG

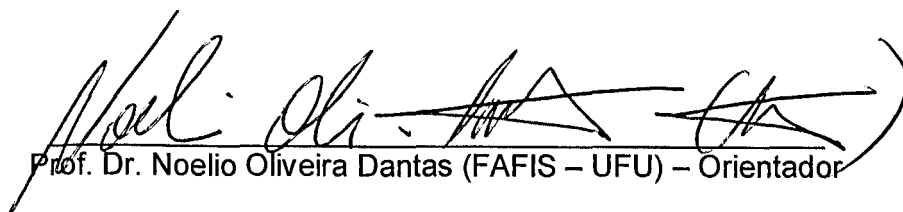
2004

Aplicação do Método dos Elementos Finitos na Determinação da Estrutura Eletrônica e da Interação Elétron-Fônon em Pontos Quânticos.

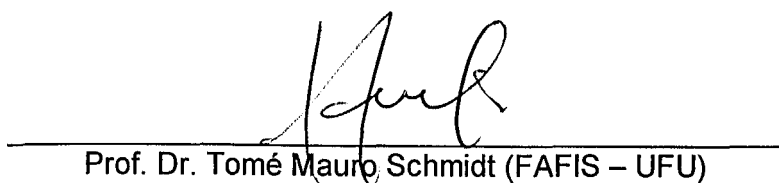
Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Física pela Universidade Federal de Uberlândia sob orientação do Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas.

Folha de Aprovação

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DAMASO RIBEIRO DOS SANTOS JÚNIOR – 5021240-8 APRESENTADA E APROVADA NA FACULDADE DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA.



Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas (FAFIS – UFU) – Orientador



Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt (FAFIS – UFU)



Prof. Dr. Gilmar Eugenio Marques (IFSC – UFSCar)

Uberlândia, 30 de abril de 2004

Esse trabalho contou com apoio financeiro da CAPES, FAPEMIG e CNPq

Ao meu pai e à minha família, pelos momentos difíceis que passamos nos
quais eu não pude estar presente.

Agradecimentos

Agradeço especialmente

Ao Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas, pela orientação e dedicação com que vem me acompanhando desde a graduação.

Ao Prof. Dr. Qu Fanyao, pelos ensinamentos teóricos e computacionais correspondentes a este trabalho.

Ao Roniere, pelos dias e noite trabalhando juntos, elaborando o programa que forneceu os resultados aqui utilizados.

Ao Dr. Augusto Alcalde, por ter me ajudado na elaboração desta dissertação.

Agradeço também, de forma muito afetuosa:

Aos amigos conquistados no LNMIS, sejam eles iniciação científica ou mestrandos. Obrigado pela agradável convivência e companheirismo.

Agrenor, Alex, Cássio, Edmar, Elias, Flávio, Flávio Augusto, Frederico (Monstrão), Maria José, Ricardo, Rui, Weyder;

Ao Ginetom e Diego, pela ajuda na obtenção dos resultados.

A todos os demais que me ajudaram, mas não estão mais presentes no LNMIS.

Ao professor Edmardo, pelo conhecimento transmitido durante a graduação.

Aos funcionários da FAFIS

André, Jussara, Rosália.

A Lúcia, secretária da pós, muito obrigado por tudo.

A Deus por nos conceder o conhecimento e a capacidade de aprender.

Ao meu pai e a minha mãe por terem possibilitado os meus estudos.

Aos meus familiares.

A todos o meu respeito e sincero agradecimento.

Resumo:

Os pontos quânticos são nanoestruturas nanocristalinas, que possuem propriedades opto-eletrônicas diferentes das apresentadas por semicondutores *bulk*. Devido ao seu forte potencial para aplicações em dispositivos eletrônicos, têm sido intensamente pesquisados. Porém, o mais importante ingrediente para um estudo sistemático das propriedades ópticas e de transporte em pontos quânticos semicondutores é a determinação rigorosa da sua estrutura eletrônica e densidade de probabilidade. Deste modo, diferentes métodos e modelos teóricos tem sido usado para estudar o problema. Muitos deles, têm as seguintes limitações: não possuem flexibilidade quanto condições de contorno impostas; requerem um esforço computacional muito alto; possuem limitações quanto a tamanho do nanocristal; e principalmente a resolução para sistemas quânticos de baixa simetria é muito complexa ou não é possível; Entretanto, o método dos elementos finitos (MEF) é um poderoso e flexível modelo teórico, que pode ser aplicado sem as limitações ou dificuldades de implementação que existem em outros métodos. Deste modo, desenvolveu-se, pelo MEF, o tratamento da estrutura eletrônica de pontos quânticos de diferentes formas geométricas (esféricos, elipsoidais, tipo-lente, cônicos e discos quânticos), na presença ou ausência de um campo magnético externo. A equação de Schrödinger foi discretizada por meio do método dos resíduos ponderados de Galerkin com uma malha não uniforme de elementos triangulares. Aplicou-se esse método e calculou-se as taxas de espalhamento dos portadores devido ao acoplamento com fônons acústicos em pontos quânticos. Têm-se considerado dois mecanismos de interação entre os portadores e os modos acústicos: acoplamento piezelétrico e por deformação de potencial. Encontrou-se que a forma geométrica do nanocristal tem forte influência na estrutura eletrônica e taxas de espalhamento eletrônico, via interação elétron-fônon por fônons acústicos. Encontrou-se que as propriedades físicas de pontos quânticos de semicondutores podem ser manipuladas por meio de mudanças no seu tamanho e/ou sua forma. Para um dado volume de ponto quântico, a energia do elétron aumenta com uma redução da sua simetria. Os

efeitos do campo magnético são também fortemente modificados pelo tamanho e forma do nanocristal. Isto é atribuído aos efeitos, da competição de confinamento quântico, introduzidos pela barreira de potencial e campo magnético aplicado.

Abstract:

The quantum dots are nanocrystals structures, which allows different optoelectronics properties from its bulk structure. These properties bring potential uses for applications in electronic devices, they have been intensely researched nowadays. However, the most important ingredient for a systematic study of the optical and transport properties in semiconductors quantum dots is the rigorous determination of its electronic structure and density of probability. In this way, different methods and theoretical models have been used to study its problem. Many of them, have the following limitations: no flexibility in the treatment of boundary conditions; high computational effort; limitations due to the nanocrystal size, and mainly, the resolution for low symmetry quantum systems is very complex or not possible. However, the finite elements method (FEM) is a powerful and flexible theoretical tool, which can be applied without the limitations or implementation difficulties that exist in other methods. In this way, it was developed, by means of FEM, a theoretical treatment of the electronic structure several quantum dot geometries (spherical, ellipsoidal, lens, conical and cylindrical), in presence or absence of an external magnetic field. The Schrödinger equation was discretized by means of the Galerkin's weighted residue method with a non-uniform mesh of triangular elements.

In this context the FEM was applied to calculate the electron scattering caused by its interaction with acoustic phonons. It is considered two mechanism of interaction: piezoelectric and the deformation potential coupling. It was found that the nanocrystal geometry shape has a strong influence in the electronic structure and electron-phonon scattering rates. Results show that the physical properties of semiconductor quantum dots can be easily controlled by manipulation of size or geometrical shape. For a specific volume of a quantum dot, the electron energy increases with a symmetry reduction. The magnetic field effects are also strongly modified by the size and shape of the nanocrystal. This is attributed to the interplay of magnetic and spatial confinement effects.

Lista de Figuras:

Figura 1.1	Algumas configurações usadas para obter confinamento eletrônico. a) heterojunção simples; b) poço quântico; c) poço quântico múltiplo ou super-rede.	5
Figura 1.2	Bandas de energias E1, E2, E3 e E4 calculadas em função da largura do poço quântico em uma super-rede de <i>band offset</i> igual a 0,4 eV.	5
Figura 1.3	Efeito do confinamento quântico no <i>gap</i> óptico de vários semicondutores: • <i>gap</i> do <i>bulk</i> ; ◊ <i>gap</i> óptico de pontos quânticos com raio = 10 nm e ▼ pontos quânticos com raio = 3 nm. As retas tracejadas horizontais definem a região de comunicação óptica.	6
Figura 1.4	Descrição esquemática das mudanças de densidade de energia em função do confinamento quântico.	7
Figura 1.5	a) Bandas de valência e de condução em semicondutor de <i>gap</i> direto. Neste caso, a transição ocorre com a emissão de um fóton e com vetor de onda desprezível na figura. b) No semicondutor de <i>gap</i> indireto, a transição através do <i>gap</i> envolve um fônon e um fóton, de modo que haja a conservação de momento e de energia.	11
Figura 1.6	<i>Gap</i> de energia em função da constante de rede para alguns semicondutores I-VII, III-V, II-VI e IV.	12
Figura 1.7	Diagrama esquemático representando o espectro de absorção de um semicondutor <i>bulk</i> (linha) e de um ponto quântico (barras).	16
Figura 1.8	Raio de Bohr do éxciton em função do <i>gap</i> de energia em alguns semicondutores III-V, II-VI e I-VII.	18
Figura 2.1	Rede de elementos finitos no domínio bidimensional.	30
Figura 2.2	Elemento triangular genérico de primeira ordem.	30
Figura 2.3	Diagrama esquemático das áreas de um elemento triangular	31

de primeira ordem que determinam as suas funções de formas.

- Figura 2.4 Rede de elementos tetraédricos de um nodo em cada vértice no domínio tridimensional. 32
- Figura 2.5 Malha para um SQD de raio $R = 250 \text{ \AA}$. a) malha com refinamento em todo o domínio; b) malha com refinamento localizado na região escura.
- Figura 3.1 Formas geométricas dos pontos quânticos estudados, onde a , b e c são os parâmetros geométricos para pontos quânticos: a) elipsoidal; b) tipo lente; c) esférico; d) cônico e e) disco quântico. 39
- Figura 3.2 Dependência da energia do elétron com a forma do ponto quântico $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}/\text{GaN}$ em função do seu tamanho na ausência do campo magnético aplicado. A figura inserida mostra a diferença da energia do elétron entre EQD's e SQD's em função do tamanho do nanocristal. Para todos os nanocristais, exceto SQD, $a = b = 0,24 c$. 42
- Figura 3.3 Densidade de cargas onda para um SQD AlGaIn/GaN com raio $R = 40 \text{ \AA}$ para os estados eletrônicos: a) $|\Psi_{10}|^2$; b) $|\Psi_{20}|^2$; c) $|\Psi_{30}|^2$ e d) $|\Psi_{2\pm 1}|^2$. 43
- Figura 3.4 Densidades de probabilidades eletrônicas para um ponto quântico esférico de raio $R = 40 \text{ \AA}$, na ausência de campo magnético externo. Têm-se os seguintes estados: a) estado fundamental; b) $n = 2$ e $m = 0$; c) $n = 3$ e $m = 0$; d) Os dois degenerados com $n = 2$ e $m = \pm 1$. 44
- Figura 3.5 Densidades de carga, no estado fundamental, para pontos quânticos: a) elipsoidal; b) tipo-lente; c) disco quântico; e d) cônico; O volume para todos os casos é igual a $\Omega = 2,68 \times 10^6 \text{ \AA}^3$, o que corresponde ao volume de um ponto quântico esférico de raio igual a $R = 40 \text{ \AA}$. 45
- Figura 3.6 Densidade de probabilidade, no estado fundamental, em pontos quânticos: a) elipsoidal; b) tipo-lente; c) disco quântico; e d) cônico; O volume para todos os casos é igual a $\Omega = 2,68 \times 10^6 \text{ \AA}^3$, o que corresponde ao volume de um ponto quântico esférico de raio igual a $R = 40 \text{ \AA}$. 46
- Figura 3.7 As energias das primeiras seis sub-bandas para três diferentes esferóides na ausência de campo magnético. Tem-se $\alpha = 0,24$ para $a \neq c$. 47
- Figura 3.8 Energia eletrônica para pontos quânticos $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}/\text{GaN}$, tipo-lente, de volume $\Omega = 2,14 \times 10^7 \text{ \AA}^3$, em função de 48

diferentes razões c/a , na ausência de um campo. Tem-se que os níveis eletrônicos são denotados por E_{nm} , sendo n e m são os números quânticos principal e magnético.

- Figura 3.9 Diferença das energias do estado fundamental, dos pontos EQD's e SQD's em função do campo magnético. Para SQD, $R = 80 \text{ \AA}$ e para EQD $\alpha = 0,8$, com $R > a$ e $R < a$. Para todos os casos $\Omega = 2,14 \times 10^7 \text{ \AA}^3$. 50
- Figura 3.10 Dependência da energia do elétron, no estado fundamental, com a magnitude do campo magnético externo para um SQD de raio $R = 60 \text{ \AA}$ e um EQD com $\Omega = 9,04 \times 10^6 \text{ \AA}^3$, onde $R > a$ e $\alpha = 0,24$. 51
- Figura 3.11 Dependência da energia do elétron, no estado fundamental, com a magnitude do campo magnético externo para um SQD de raio $R = 60 \text{ \AA}$ e um EQD com $\Omega = 9,04 \times 10^6 \text{ \AA}^3$, onde $R < a$ e $\alpha = 0,24$. A figura inserida mostra a diferença das energias para EQD's e SQD's como função do campo magnético. 52
- Figura 3.12 Energia do elétron para pontos quânticos tipo-lente de volume $\Omega = 2,14 \times 10^7 \text{ \AA}^3$, na presença de um campo magnético de magnitude $B = 2\text{T}$ (linha pontilhada) e $B = 5 \text{ T}$ (linha tracejada). A figura inserida mostra a quebra de degenerescência para E_{10} e E_{20} , através da diferença de energia para campos magnéticos $B = 5 \text{ T}$ e $B = 2 \text{ T}$. 53
- Figura 3.13 Energia do elétron para pontos quânticos tipo-lente de volume $\Omega = 2,14 \times 10^7 \text{ \AA}^3$, para $\alpha = 0,25$ (linha pontilhada) e $\alpha = 1,5$ (linha tracejada), em função do campo magnético de magnitude. 54
- Figura 3.14 Densidade de probabilidade total das quatro primeiras subbandas para um SQD de raio $R = 48 \text{ \AA}$ na ausência (figura à esquerda) e presença (figura à esquerda) de um campo magnético externo ($B = 141 \text{ T}$). 54
- Figura 3.15 Densidade de probabilidade total das quatro primeiras subbandas para um EQD, onde $a = 80 \text{ \AA}$ e $c = 20 \text{ \AA}$ na ausência (figura à esquerda) e presença (figura à esquerda) de um campo magnético externo ($B = 141 \text{ T}$). 55
- Figura 3.16 Efeitos do campo magnético na estrutura eletrônica de um ponto quântico esférico de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}/\text{GaN}$ e raio $R = 250 \text{ \AA}$. 56
- Figura 3.17 Efeitos do campo magnético na estrutura eletrônica de um ponto quântico esférico de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}/\text{GaN}$ e raio $R = 250 \text{ \AA}$, deformado ao longo do plano perpendicular ao eixo z , 57

com $\alpha = 0,9$.

- Figura 3.18 Efeitos do campo magnético na estrutura eletrônica de um ponto quântico esférico de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}/\text{GaN}$ e raio $R = 250 \text{ \AA}$, deformado ao longo do plano perpendicular ao eixo z , com $\alpha = 0,8$. 57
- Figura 3.19 Dois pontos quânticos esféricos separados por uma distância d . 58
- Figura 3.20 Energias para as duas primeiras sub-bandas em função da distância d entre os pontos quânticos esféricos de raios de 40 \AA (linhas contínuas) e 30 \AA (linhas tracejadas). 59
- Figura 3.21 Diferença de energias para as duas primeiras sub-bandas em função da distância d entre os pontos quânticos esféricos de raios de 40 \AA (linha contínua) e 30 \AA (linha tracejada). 59
- Figura 3.22 Contorno das densidades superficiais de carga para dois SQD's separados por distâncias. a) $b = 20 \text{ \AA}$ e $R = 30 \text{ \AA}$, b) $b = 60 \text{ \AA}$ e $R = 30 \text{ \AA}$, c) $b = 20 \text{ \AA}$ e $R = 40 \text{ \AA}$, d) $b = 60 \text{ \AA}$ e $R = 40 \text{ \AA}$. 60
- Figura 4.1 Mudança da largura do *gap* (a) e energia das bandas de valência e de condução (b) sob a influência de uma vibração acústica 66
- Figura 4.2 Representação esquemática dos deslocamentos da rede para (a) o primeiro modo esferoidal e (b) modo transversal em um ponto quântico de simetria esférica. 70
- Figura 4.3 Representação esquemática do primeiro modo acústico misto. 70
- Figura 4.4 Espectro de energias dos modos esferoidais (a) e torsionais (b) para um ponto quântico esférico de CdSe em termos do momento angular l . 71
- Figura 5.1 Diagrama das transições eletrônicas para o estado fundamental para $\Delta m = -1$ (seta pontilhada), $\Delta m = 1$ (seta sólida), $\Delta m = 0$ (seta tracejada). A energia é mostrada qualitativamente, em função do campo magnético externo. 76
- Figura 5.2 Taxas de transição eletrônica com $\Delta m = 0$, para taxas $\alpha = 1,0; 0,9; 0,8; \text{ e } 0,7$, com acoplamento elétron-fônon: a) potencial de deformação (PD) e b) piezoelétrico (PE). A razão entre taxas de transição para: c) $W^{0,8} / W^{1,0}$ e d) $W^{0,9} / W^{1,0}$ também são apresentadas para acoplamento PD (linha tracejada) e PE (linha pontilhada). Os pontos quânticos são de ligas ternárias $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}$ de volume 77

$$\Omega = 6,5 \times 10^7 \text{ \AA}^3.$$

- Figura 5.3 a) Taxas totais de espalhamento via interação elétron-fônon em pontos quânticos esféricos ($\alpha = 1,0$) e elipsoidais ($\alpha = 0,9, 0,8$ e $0,7$) em função do campo magnético. b) Relação entre as taxas do SQD e EQD's também em função do campo magnético. Em todos os casos têm-se $\Delta m = 0$ e $R = 250 \text{ \AA}$. 78
- Figura 5.4 Taxas de transição eletrônica com $\Delta m = -1$, para taxas $\alpha = 1,0; 0,9; 0,8;$ e $0,7$, com acoplamento elétron-fônon: a) potencial de deformação (PD) e b) piezoelétrico (PE). A razão entre taxas de transição para: c) $W^{1,0} / W^{0,8}$ e d) $W^{1,0} / W^{0,9}$ também são apresentadas para acoplamento PD (linha tracejada) e PE (linha pontilhada). Os pontos quânticos são de ligas ternárias $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}$ de volume $\Omega = 6,5 \times 10^7 \text{ \AA}^3$. 80
- Figura 5.5 a) Taxas totais de espalhamento via interação elétron-fônon em pontos quânticos esféricos ($\alpha = 1,0$) e elipsoidais ($\alpha = 0,9, 0,8$ e $0,7$) em função do campo magnético. b) Relação entre as taxas de relaxação para EQD's comparadas com SDQ, em função do campo magnético. Em todos os casos tem-se $\Delta m = -1$ e $R = 250 \text{ \AA}$. 81
- Figura 5.6 Taxas de transição eletrônica com $\Delta m = 1$, para taxas $\alpha = 1,0; 0,9; 0,8;$ e $0,7$, com acoplamento elétron-fônon: a) potencial de deformação (PD) e b) piezoelétrico (PE). A razão entre taxas de transição para: c) $W^{0,8} / W^{1,0}$ e d) $W^{0,9} / W^{1,0}$ também são apresentadas para acoplamento PD (linha tracejada) e PE (linha pontilhada). Os pontos quânticos são de ligas ternárias $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}$ de volume $\Omega = 6,5 \times 10^7 \text{ \AA}^3$. 82
- Figura 5.7 a) Taxas totais de espalhamento via interação elétron-fônon em pontos quânticos esféricos ($\alpha = 1,0$) e elipsoidais ($\alpha = 0,9, 0,8$ e $0,7$) em função do campo magnético. b) Relação entre as taxas do SQD e EQD's também em função do campo magnético. Em todos os casos tem-se $\Delta m = 1$ e $R = 250 \text{ \AA}$. 83

Índice:

Ficha Catalográfica
Carta de Aprovação
Agradecimentos
Resumo
Abstract
Lista de Figuras

Capítulo 1. Introdução	01
1.1 Confinamento Quântico	03
1.2 Modelos Teóricos	08
1.3 Aspectos Básicos dos Semicondutores	10
1.4 Pontos Quânticos	16
1.5 Aplicações dos Pontos Quânticos	18
1.6 Objetivos	20
Capítulo 2. Estrutura Eletrônica em Pontos Quânticos	22
2.1 Apresentação, Noções Iniciais e Gerais	23
2.2 Método dos Elementos Finitos	24
2.2.1 Síntese histórica	24
2.2.2 Descrições preliminares	26
2.2.3 Modelo teórico	32
2.2.4 Aspectos técnicos de discretização de domínio	34
Capítulo 3. Cálculo de Autofunções e Autovalores em Pontos Quânticos de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}/\text{GaN}$	38
3.1 Aspectos Básicos	38

3.2	Resultados	41
3.2.1	Dependência das energias de confinamento do elétron com a forma geométrica de diversos pontos quânticos	41
3.2.2	Efeitos da forma geométrica em pontos quânticos de raio 250 Å	55
3.2.3	Dois pontos quânticos esféricos acoplados	58
Capítulo 4. Interação elétron-fônon em pontos quânticos semicondutores		61
4.1	Aspectos Básicos	61
4.2	Mecanismos de Acoplamento Elétron-Fônon	64
4.2.1	Acoplamento por potencial de deformação	65
4.2.2	Acoplamento por deformação acústica macroscópica (<i>ripple mechanism</i>)	67
4.2.3	Acoplamento piezoelétrico	68
4.2.4	Fônons Acústicos em Pontos Quânticos	69
Capítulo 5. Cálculo das taxas de espalhamento elétron-fônon acústico em pontos quânticos		72
5.1	Noções Gerais	72
5.1.1	Regra de Ouro de Fermi	73
5.2	Transição eletrônica com emissão de fônons acústicos em pontos quânticos	76
Capítulo 6. Conclusões e perspectivas		83
Referências Bibliográficas		87

Capítulo 1:

Introdução

Desde 1947, após a demonstração nos EUA do efeito transistor por J. Bardeen e W. Brattain em um cristal de germânio [CHIQUITO *et al.*, 1998], os materiais semicondutores têm sido os responsáveis por inúmeros avanços, seja no desenvolvimento de novas tecnologias ou na área de pesquisa científica básica. No final da década de 40, as dimensões dos transistores eram de alguns centímetros. Com a evolução tecnológica nos anos 50 e 60 já se fabricavam dispositivos semicondutores com dimensões de milímetros e de alguns micrometros. Foi a era de ouro para a corrida à miniaturização dos dispositivos semicondutores e que levou ao desenvolvimento de aparelhos elétricos e eletrônicos cada vez mais compactos, os quais só vieram a tornar-se comerciais a partir das décadas de 70 e 80. Muitos destes avanços ocorreram com o desenvolvimento e aprimoramento das técnicas de fabricação, como a epitaxia por feixe molecular ou MBE (*molecular beam epitaxy*). Tornou-se possível, então, o crescimento de camadas monoatômicas individuais uma após outra, produzindo redes cristalinas artificiais e interfaces quase perfeitas. Ainda nas décadas de 70 e 80 se iniciou a fabricação de dispositivos e circuitos integrados digitais contendo componentes com dimensões sub-micrométricas. A partir da segunda metade dos anos 80, começam a surgir pesquisas para o desenvolvimento de dispositivos semicondutores na escala nanométrica. Muitas novas estruturas foram produzidas nas quais os efeitos de quantização são fundamentais.

Atualmente o mercado mundial de eletrônica é da ordem de um trilhão de dólares. A capacidade de competir neste mercado caracteriza a economia das nações desenvolvidas e provavelmente continuará sendo esta a tendência para o futuro.

No Brasil a indústria de eletrônica é ainda incipiente e está muito longe de dominar todas as etapas necessárias à fabricação de um dispositivo eletrônico. Em 2001, o governo brasileiro lançou o Programa Brasileiro de Nanociência e Nanotecnologia, que se iniciou com a formação de quatro redes nacionais para pesquisa cooperativa cujos focos iniciais foram: nanodispositivos semicondutores, materiais nanoestruturados, nanobiotecnologia e nanotecnologia molecular/interfaces. Além da formação dessas redes de pesquisa, o Ministério de Ciência e Tecnologia criou o Instituto do Milênio para Nanociências (2002). As atividades de pesquisa da Rede Cooperativa para Pesquisa em Nanodispositivos Semicondutores e Materiais Nanoestruturados (NanoSemiMat) são focadas em quatro linhas de atividades principais, mas que eventualmente se superpõem, a saber:

- i. materiais semicondutores nanoestruturados III-V e II-VI;
- ii. propriedades ópticas e de transporte em nanodispositivos e semicondutores nanoestruturados;
- iii. nanodispositivos à base de silício e carbeto de silício, semicondutores de banda larga, cerâmicas e polímeros;
- iv. aplicações de nanodispositivos: sensores ópticos e físico-químicos.

Entre os vários estudos em andamento no contexto da NanoSemiMat, está a compreensão dos fenômenos físicos e químicos que estão associados a moléculas, átomos individuais, ou elétrons desses átomos e moléculas que constituem os materiais semicondutores. Esses materiais, quando produzidos em estruturas de multicamadas, muitas dessas com espessuras de apenas algumas dezenas de nanômetros, permitem que eles dêem origem a novas propriedades ópticas e eletrônicas que são úteis na produção de novos dispositivos que podem vir a ter um grande impacto social e econômico. Deste modo, pesquisas em desenvolvimento no Instituto de Física da USP-SP, por exemplo, concentram esforços na produção de materiais nanoestruturados e dispositivos optoeletrônicos à base de nitreto de gálio (GaN) e que poderão levar ao desenvolvimento da tecnologia nacional para a produção de nanodispositivos emissores de luz (LED's e Lasers) na região do visível (verde e azul). Tais nanodispositivos têm aplicações importantes no armazenamento de dados (gravação e leitura de DVD's), painéis eletrônicos, iluminação de trânsito etc. [www.comciencia.br, 2004].

É importante salientar que no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) da Faculdade de Física (FAFIS) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), no qual este trabalho foi realizado, vem desenvolvendo-se técnicas de crescimento de pontos quânticos semicondutores de PbS, PbSe, PbSSe, PbTe (SILVA *et al.*, 2003; DANTAS *et al.*, 2002a; DANTAS *et al.*, 2002b; QU *et al.*, 2002), e CdS, CdTe, CdSSe (JUNIOR *et al.*, 2002) em matrizes vítreas à base de óxidos. Este tipo de material é caracterizado também no próprio LNMIS, via análise dos espectros de absorção óptica (AO) e de fotoluminescência (PL). O LNMIS também vem sintetizando vidros dopados com elementos de terras raras, visando aplicações optoeletrônicas. Atualmente, o LNMIS desenvolve cinco projetos de pesquisa relacionados com nanocristais semicondutores (pontos quânticos) em matrizes vítreas, visando otimização dos mecanismos e procedimentos de síntese.

As características, aplicações, propriedades e alguns aspectos físicos das nanoestruturas semicondutoras serão discutidas a seguir, centradas na discussão principalmente dos chamados pontos quânticos.

1.1 Confinamento Quântico

A teoria do elétron livre pode explicar algumas propriedades dos sólidos cristalinos, mas falha na hora de distinguir seus diferentes tipos, os quais serão mostrados adiante. Para diferenciá-los, é necessário levar em conta a interação entre os íons periódicos desses sólidos e os elétrons mais externos que os cercam.

Um elétron em um átomo isolado tem estados quânticos estacionários caracterizados por níveis discretos e quantizados. Em um átomo com muitos elétrons, o estado fundamental é obtido distribuindo-se os vários elétrons nos níveis de menor energia possível, obedecendo ao Princípio de Exclusão de Pauli. Como o elétron é dotado de spin semi-inteiro, cada estado orbital comporta dois elétrons com spins opostos. No entanto, quando um grande número de átomos (cerca de $10^{22}/\text{cm}^3$) é colocado junto de forma organizada para formar um cristal, os elétrons de cada átomo ficam sujeitos a interações com os átomos vizinhos e seus níveis de energia se somam para formar bandas de energia, as quais são separadas por regiões proibidas de energias, denominadas de *gap*. Deste modo, o *gap* é a energia necessária para propulsionar um elétron da camada de valência para a de condução que é simplesmente a diferença entre os estados de maior energia ocupados e os

estados de menor energia da banda vazia, tipicamente medida em elétron-volts. Por exemplo, os nitretos do grupo III, GaN, AlN e InN, têm *gap* de 3,4, 6,2 e 1,9 eV, respectivamente [STRITE; MORKOC, 1992 *apud* IN, 2001]. Os diferentes tipos de sólidos cristalinos podem ser distinguidos de acordo com a ocupação dos elétrons nessas bandas. Em ordem crescente de condutividade elétrica, esses sólidos podem ser classificados em isolantes, semicondutores, semimetais ou metais.

Através da engenharia de *gap* é possível modificar o *gap* do material *bulk* por meio de heteroestruturas, tais como poços quânticos e super-redes, fios quânticos e pontos quânticos. Uma heteroestrutura semicondutora é uma estrutura constituída por dois ou mais semicondutores diferentes ou ligas de composições diferentes. As diversas camadas dos materiais geram uma variação do potencial, que consiste de barreiras e poços ao longo da direção perpendicular aos planos das camadas. Se a largura característica do poço é comparável com o comprimento de onda dos elétrons, cria-se uma série de estados quânticos nas camadas onde os elétrons estão confinados. Este confinamento restringe parcialmente o movimento dos elétrons perpendicular aos planos das camadas que constituem o poço; o sistema, portanto se comporta como um sistema eletrônico de quase duas dimensões, uma vez que fica livre nas direções paralelas aos planos.

Na figura 1.1 se mostram as três configurações básicas chamadas coletivamente de heteroestruturas: a heteroestrutura simples, o poço quântico com duas interfaces e o poço quântico múltiplo ou super-rede se a estrutura for parcialmente periódica. As heterointerfaces semicondutoras apresentam descontinuidades abruptas no perfil das bandas de valência e condução devido à diferença dos *gaps* de energia entre os materiais constituintes da heteroestrutura. Altas mobilidades obtidas em amostras dopadas por modulação assim como altas eficiências em transições radiativas de importância em tecnologia de dispositivos são algumas das novas propriedades que apresentam esses sistemas, devido ao confinamento quântico característico. A figura 1.2 mostra um caso particular de uma super-rede, onde L_A (largura do poço quântico) é igual à L_B (largura da barreira), a menor distância entre os poços quânticos. Note que, a medida que a distância entre os poços quânticos diminui, há um maior acoplamento entre eles e, conseqüentemente, os níveis eletrônicos de energia se abrem formando bandas de energias.

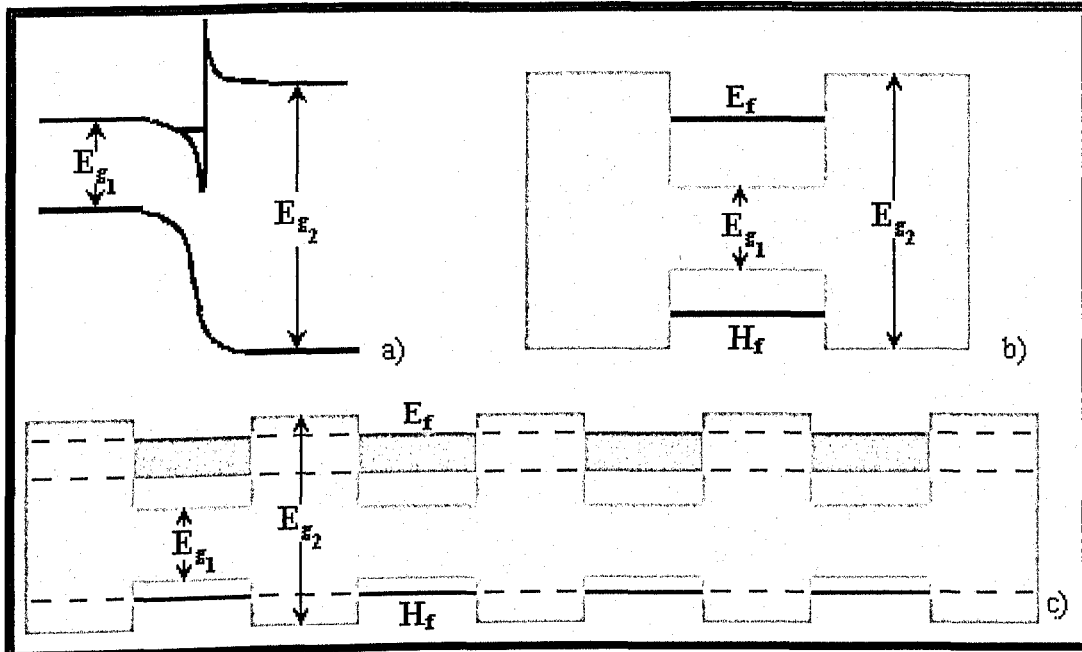


Figura 1.1: Algumas configurações usadas para obter confinamento eletrônico. a) heterojunção simples; b) poço quântico; c) poço quântico múltiplo ou super-rede [ALCALDE, 1999].

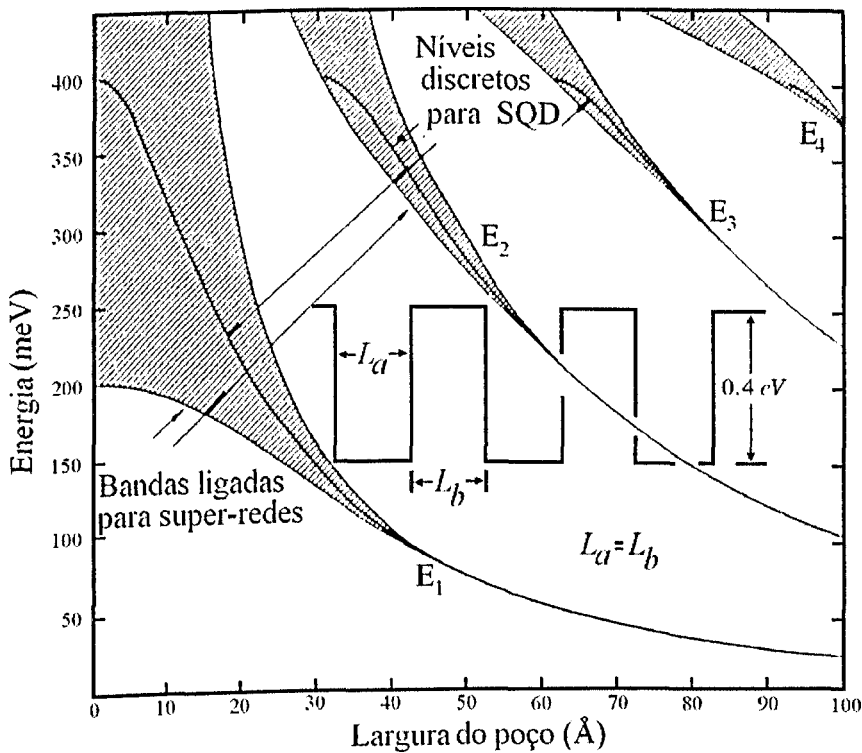


Figura 1.2: Bandas de energias E_1, E_2, E_3 e E_4 calculadas em função da largura do poço quântico em uma super-rede de *band offset* igual a $0,4 \text{ eV}$ [WEISPUCH; WINTER, 1991].

Em pontos quânticos, onde o confinamento está presente nas três direções espaciais, o confinamento quântico torna possível mudar as propriedades ópticas do material *bulk*, modificando completamente o seu *gap* óptico. Com o efeito de confinamento quântico pode-se trazer o *gap* óptico de uma grande variedade de semicondutores para a região de comunicação óptica no infravermelho próximo conforme mostra o gráfico da figura 1.3.

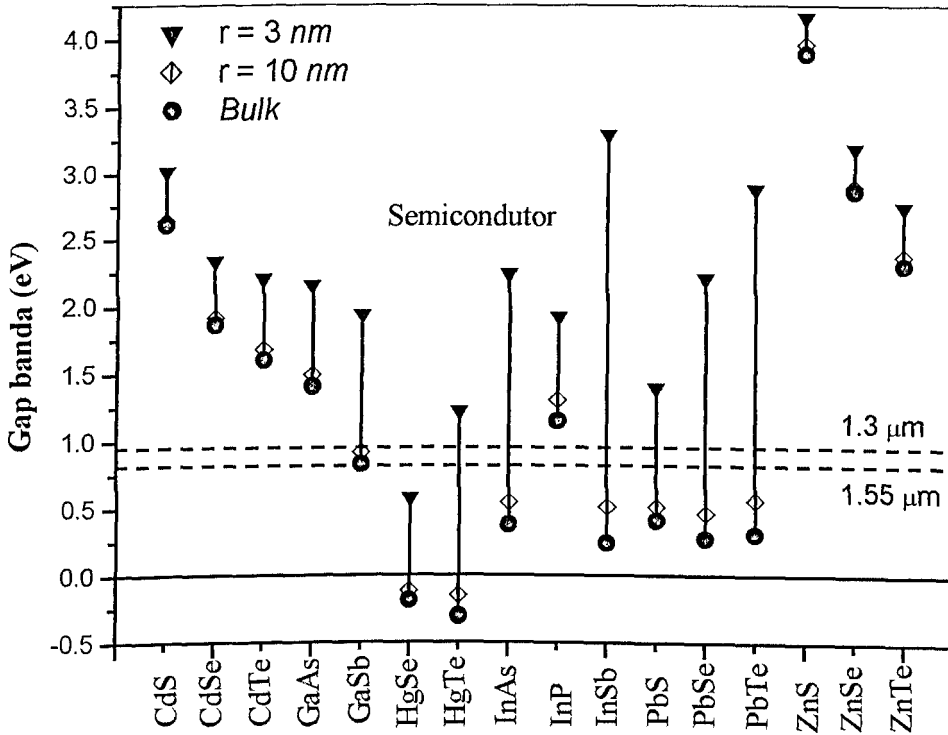


Figura 1.3: Efeito do confinamento quântico no *gap* óptico de vários semicondutores: ● *gap* do *bulk*; ◊ *gap* óptico de pontos quânticos com raio = 10 nm e ▼ pontos quânticos com raio = 3 nm. As retas tracejadas horizontais definem a região de comunicação óptica [NEVES, 2002].

Uma propriedade interessante a ser considerada é a densidade de estados eletrônicos. Esta função descreve o número de estados possíveis na banda de condução (ou valência) por unidades de energia e volume que podem ser preenchidos com elétrons. A densidade de estados eletrônicos pode ser expressa na forma:

$$N(E)dE = 2 \left(\frac{\text{número de estados entre } E \text{ e } E + dE}{\Omega} \right), \quad (1.1)$$

onde Ω representa o volume total do sistema. Usando uma dispersão parabólica de energia ($E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$), as densidades de estados para os casos tridimensional, bidimensional, unidimensional (fio quântico) e zero-dimensional podem ser escritas como:

$$N_{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}, \quad (1.2)$$

$$N_{2D}(E) = \sum_{E \geq E_C} \frac{m}{\pi \hbar^2}, \quad (1.3)$$

$$N_{1D}(E) = \sum_{E \geq E_C} \frac{1}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{m}{2(E - E_C)}}, \quad (1.4)$$

$$N_{0D}(E) = 2 \sum_C \delta(E - E_C), \quad (1.5)$$

onde E_C representa um nível permitido.

Note principalmente a dependência em energia para cada um dos casos acima. No caso do semicondutor *bulk* (3-D), a densidade de estados $\rho(E)$ varia de um modo contínuo [CHIQUITO *et al.*, 1999]. Quando se colocam barreiras de potencial limitando o seu movimento em uma das direções da ordem de raios de Bohr dos portadores no material, verifica-se que ocorre uma mudança na densidade de estados de energia permitidos [EISBERG *et al.*, 1979]. Limitando um dos lados deste cubo tridimensional, os elétrons ficam aprisionados em duas dimensões e a densidade de estados eletrônicos se torna quantizada, conforme apresenta a figura 1.4. Estes são os chamados poços quânticos.

Se continuarmos limitando as dimensões, teremos então os chamados fios quânticos (1-D) e os pontos quânticos (0-D). Neste último, o confinamento é presente nas três direções espaciais e cada estado quântico desse sistema pode ser ocupado somente por dois elétrons, conforme ocorre com os átomos, e a densidade de estados é descrita por uma função delta de Dirac [Equação 1.5]. No caso de um sistema real, no qual nem todos os pontos quânticos são idênticos, temos uma distribuição aleatória de energias possíveis. Então é razoável substituir a função delta de Dirac por uma distribuição, por exemplo, Gaussiana [Figura 1.4].

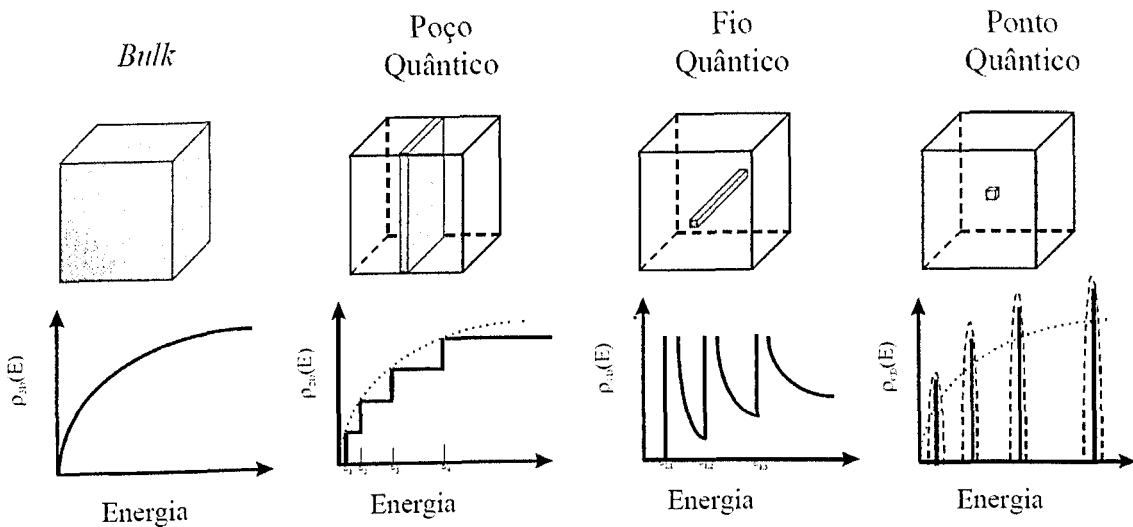


Figura 1.4: Descrição esquemática das mudanças de densidade de energia em função do confinamento quântico [REDÍGOLO, 2002]

1.2 Modelos Teóricos

Existem diversas aproximações e modelos teóricos que descrevem eficientemente o comportamento dos portadores dentro de nanoestruturas semicondutoras, sendo que a aproximação da massa efetiva é a mais usada na descrição de portadores em semicondutores. Neste modelo, o problema do elétron em movimento sob a influência simultânea de forças externas e potenciais eletrostáticos pode ser simplificado a um problema equivalente onde os *quasi-elétrons*, distinguíveis dos elétrons livres apenas por sua massa diferente, se movem apenas sob a influência de forças externas. Esta massa diferente é a chamada massa efetiva do elétron e é então menor do que a sua massa real. Esta aproximação é válida para muitos semicondutores. No caso do Arseneto de Gálio, por exemplo, a massa efetiva do elétron no centro da zona de Brillouin é cerca de 7 % do que seria no vácuo. As massas efetivas do GaN e AlN são em torno de $0,063 m_0$ e $0,083 m_0$, respectivamente. Este modelo somente é válido nas proximidades do centro da zona de Brillouin em torno da qual a dispersão de energia pode ser aproximada por uma função parabólica e a massa efetiva é constante, independente da direção.

No capítulo 2, apresentaremos o MEF e suas vantagens frente a vários outros métodos numéricos vastamente utilizados para descrever a estrutura eletrônica e funções de onda de pontos quânticos semicondutores. É importante notar que esses

métodos têm fornecido excelentes resultados na descrição de estados eletrônicos e propriedades ópticas em sistemas de alta simetria, porém podem tornar-se extremamente complicados se considerarmos alterações da geometria da nanoestrutura ou a aplicação de campos externos. Entretanto, com as aplicações recentes e as modernas técnicas de crescimento que permitem elevado controle da forma geométrica das nanoestruturas semicondutoras, especialmente dos pontos quânticos, há um aumento da necessidade de desenvolver métodos que permitam determinar a estrutura eletrônica em sistemas de diversas geometrias e considerando a presença de campos externos.

Todavia, considerando os aspectos anteriormente mencionados, o método dos elementos finitos (MEF), tem se mostrado promissor para a análise de propriedades eletrônicas e ópticas em diversas nanoestruturas [PASK, 2000, 1999; CADILHE, 2000; INOSHITA, 1990; KNIPP; REINECKE, 1996; CARLSSON *et al.*, 1998; JOHNSON, 1998; TSUCHIDA, 1996,1995; CHANG; DAGLI, 1995; SHERTZER; BOTERO, 1994; OGAWA *et al.*, 1996; KOJIMA, *et al.*, 1989; WHITE, *et al.*, 1989; WANG *et al.*, 1994]. Através do MEF pode-se considerar os efeitos da forma geométrica da nanopartícula e de perturbações externas, por exemplo, a aplicação de um campo magnético. Apesar disso, MEF é largamente usado na engenharia, mas ainda não é muito popular na física. Entretanto, seu uso aumentou desde que Askar e colaboradores [ASKAR, 1975; ASKAR; CAKMAK, 1978; ASKAR *et al.*, 1978] introduziram uma versão unidimensional em cálculos de estados ligados e espalhamento de sistemas de três átomos colineares. Shertzer [SHERTZER, 1989a, 1989b] estudou o átomo do hidrogênio em campos magnéticos; há algumas aplicações à estrutura eletrônica dos átomos [LEVIN, 1985; FLORES *et al.*, 1989]. A respeito dos problemas bidimensionais, pode-se mencionar, por exemplo, Sato e Iwata [SATO; IWATA, 1988], que aplicaram o método à análise dos estados ligados e Jaquet [JAQUET, 1987a, 1987b], que estudou sistemas reativos $A + BC$. Mais recentemente apareceu, junto com o uso de coordenadas hiperesféricas, aplicações aos problemas tridimensionais, como os trabalhos de Kuppermann e Hipes [KUPPERMANN, 1986], na colisão reativa, o Soares Neto e o Linderberg, que estavam interessados nos estados ligados e também na molécula de água [NETO SOARES; LINDERBERG, 1991a, 1991b].

O método consiste na divisão do contínuo em um número finito de elementos, onde primeiramente deve-se obter as equações que governam fisicamente um

elemento genérico por meio do método dos resíduos ponderados de Galerkin [BEDIVAN, 1995]. Posteriormente, deve-se agrupar todos os elementos da região solução e, finalmente, resolver o sistema de equações resultante [SADIKU, 1989, 1991].

Dentro da aproximação da massa efetiva juntamente com o MEF, este trabalho tem por objetivo a determinação, discussão, e análise da estrutura eletrônica de pontos quânticos considerando os efeitos da forma geométrica e a presença de campos magnéticos externos. Posteriormente, os resultados obtidos serão aplicados na determinação das taxas de relaxação de portadores via interação elétron-fônon em pontos quântico de ligas AlGaIn/GaN.

A interação elétron-fônon tem sido estudada por vários autores devido a sua importância em temas de interesse sócio-econômicos, tal como o computador quântico. Sherwin, por exemplo, tem estudado o efeito da decoerência do estado eletrônico em pontos quânticos devida a interações com fônons acústicos [SHERWIN, 1999], a qual é a mais problemática questão que pertence à maioria dos computadores quânticos, e leva a um efeito indesejável: a perda da informação quântica antes que possa ser interpretada.

1.3 Aspectos Básicos dos Semicondutores

Um aspecto interessante é que quando o GaN é ligado com AlN e InN, que são nitretos do grupo III, formam uma série de ligas ternárias com *gaps* na faixa de vermelho até o ultravioleta (UV). Devido a natureza do *gap* direto dos nitretos do grupo III-V, eles podem também gerar eficiente luminescência em contraste com o carbeto de silício (SiC) que é outro semicondutor com *gap* largo, porém indireto. Para semicondutores de *gap* direto, o mínimo da banda de condução ocorre no centro da zona de Brillouin ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$). Desta forma, a transição de um elétron do mínimo da banda de condução para o máximo da banda de valência é acompanhada da emissão de um fóton, conforme figura 1.5. Já para semicondutores de *gap* indireto a mesma transição não é possível apenas com a emissão ou absorção de fótons. Sendo assim, é possível ter uma transição através do *gap* com a emissão, ou absorção, de um fóton, desde que acompanhada da emissão ou absorção de um fônon. Esta transição, ilustrada na figura 1.5, é chamada de processo indireto. Como a transição em semicondutores de *gap* indireto envolve

fônons, a probabilidade de emissão ou absorção de fótons é muito menor que no caso de *gap* direto. Por esta razão é preciso utilizar semicondutores de *gap* direto para fabricar lasers e diodos emissores de luz.

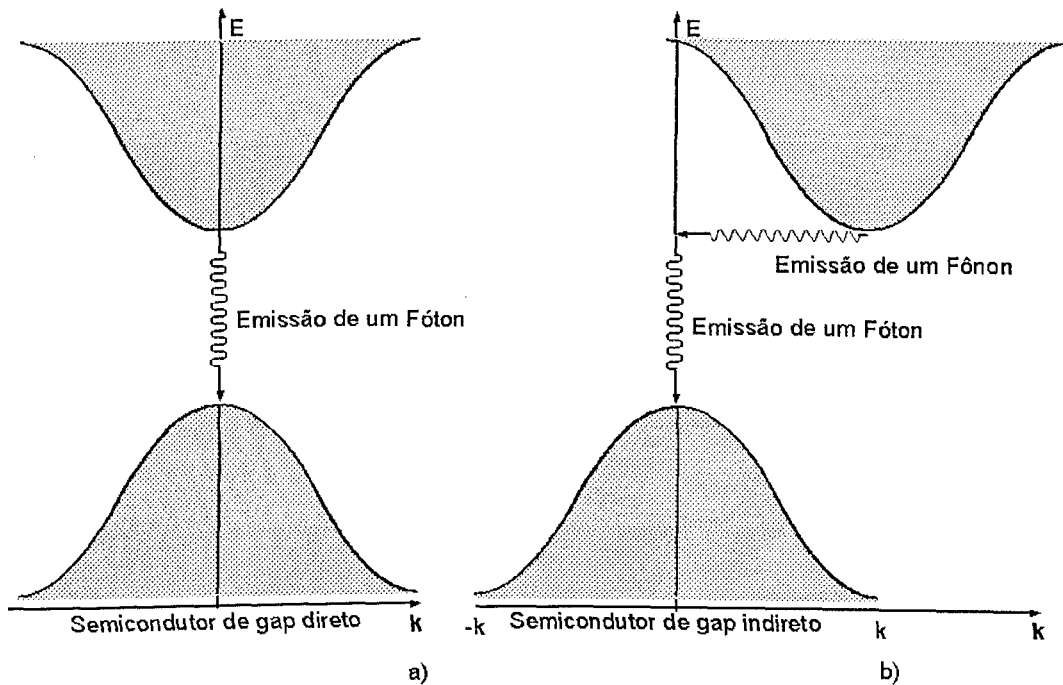


Figura 1.5: a) Bandas de valência e de condução em semicondutor de *gap* direto. Neste caso, a transição ocorre com a emissão de um fóton e com vetor de onda desprezível na figura. b) No semicondutor de *gap* indireto, a transição através do *gap* envolve um fônon e um fóton, de modo que haja a conservação de momento e de energia [REZENDE, 1996].

Os semicondutores são classificados pela sua composição química. Existem semicondutores, tais como o Si e o Ge, que estão localizados no grupo IV da tabela periódica, sendo por isso, referidos como semicondutores do grupo IV. Pode-se combinar dois diferentes semicondutores do grupo IV para obter materiais, tal como o SiC, que é investigado para aplicações eletrônicas em alta temperatura.

Analogamente, elementos do grupo III (II) podem ser combinados com elementos do grupo V(VI). Elementos do grupo I em junção com elementos do grupo VII conduz a altas energias de *gap*, desde que esses materiais sejam formados por ligações iônicas e não covalentes como nos semicondutores III-V e principalmente II-VI. Semicondutores II-VI existem na chamada estrutura *zincblende* que é uma rede cúbica. Alguns existem na estrutura *wurtzita* que corresponde a uma rede hexagonal. O GaAs é o mais conhecido semicondutor III-V, enquanto o GaN, conhecido há muito tempo, tem se tornado em um área de pesquisa muito importante. Os semicondutores II-VI formam uma classe de semicondutores que

exibem um grau de ligações iônicas maior que os compostos III-V. Compostos I-VII podem formar semicondutores que exibem uma alta ionicidade. O *gap* de energia é geralmente maior que em muitos semicondutores III-V. Os compostos AgCl e AgBr cristalizam na estrutura do NaCl, que também é cúbica, mas diferente da estrutura *zincblende*.

A figura 1.6 mostra energias do *gap* de semicondutores dos grupos IV, III-V, II-VI, e I-VII versus a constante de rede dos respectivos materiais. Existe uma clara tendência para um aumento do *gap* de energia com o aumento da ligação iônica, isto é, de semicondutores do grupo IV \rightarrow III-V \rightarrow II-VI \rightarrow I-VII.

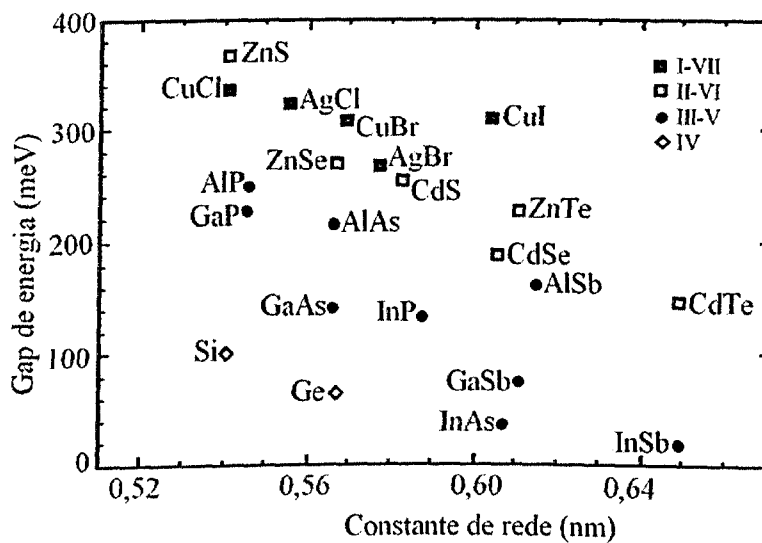


Figura 1.6: *Gap* de energia em função da constante de rede para alguns semicondutores I-VII, III-V, II-VI e IV [GRAHN, 199].

Existem também, outros elementos semicondutores tais como o selênio e o telúrio do grupo VI e os calcogênios. Outros semicondutores IV-VI são o PbS, PbSe e PbTe. Uma combinação do grupo V e VI é também possível.

Nesta dissertação, existe um interesse particular em nitretos do grupo III-V os quais são materiais piezoelétricos [GUALTIERI *et al.* 1994]. A ligação química entre o nitrogênio e os átomos do grupo-III realça a natureza iônica, pois o nitrogênio é eletronegativamente mais forte se comparado com os átomos do grupo-V. Os nitretos têm uma estrutura cristalina não centrossimétrica com um eixo polar ao longo de uma das direções cristalinas. Essa propriedade material conduz ao forte efeito piezoelétrico nos nitretos. Conseqüentemente, os pontos quânticos

tencionados homoganeamente são sujeitos a um campo piezoelétrico interno grande, que têm um forte impacto nas propriedades ópticas [TAKEUCHI *et al.* 1997].

As constantes de rede apropriadas para estas estruturas de nitretos são dadas na tabela 1.1. Ao contrário dos arsenetos, as constantes de rede variam fortemente com as composições químicas, conduzindo a uma má combinação para heterojunções e pontos quânticos, em torno de 2,5% para GaN/AlN e 11% para InN/GaN.

Tabela 1.1

	AlN	GaN	InN
a (Å)	3,110±0,002	3,1892±0,0009	3,540±0,008
c (Å)	4,978±0,002	5,1850±0,0005	5,8±0,10

Constantes de rede de nitretos wurtzita à temperatura ambiente [ORTON; FOXON, 1998].

As energias dos *gaps* dos nitretos a 5 K e a temperatura ambiente são dados na tabela 1.2.

Tabela 1.2

	AlN	GaN	InN
E_g (5K) (eV)	6,28	3,50	1,91
E_g (300K) (eV)	6,20	3,44	1,89

Energia do *gap* da banda para nitretos wurtzita nitretos a 5 K e à temperatura ambiente [TANSLEY; FOLEY, 1986; GUO; YOSHIDA, 1994].

Uma boa aproximação para as constantes de rede de ligas ternárias é a dependência linear com a composição a qual é conhecida como a Lei de Vegard. Deste modo, as constantes de rede de ligas ternárias $Al_xGa_{1-x}N$ são dadas por

$$a_{Al_xGa_{1-x}N} = (1-x)a_{GaN} + x a_{AlN} . \quad (1.6)$$

A banda de energia de uma liga ternária tal como $Al_xGa_{1-x}N$ é dada pela média da composição e peso do GaN e *gap* da banda do AlN, incluindo um termo não linear descrito pelo parâmetro *bowing* b :

$$E_{g(Al_xGa_{1-x}N)} = (1-x)E_{g(GaN)} + x E_{g(AlN)} - b x (1-x) . \quad (1.7)$$

Recentes estudos em camadas *epilayers* de InGaN tensionadas têm considerado o efeito da tensão e revelado que o parâmetro *bowing* está em um intervalo de 3,2 eV [TAKEUCHI *et al.*, 1997] e 3,8 eV [MCCLUSKEY *et al.*, 1998], que é muito maior que os valores de 1,0 eV medidos anteriormente [OSAMURA *et al.*, 1972, 1975; NAKAMURA, 1995]. No caso de ligas de AlGaN, a dependência da composição no *gap* da banda é controverso. While Koide *et al.* [KOIDE *et al.* 1987] encontrou $b = 1,0$ eV, enquanto Yoshida *et al.* [YOSHIDA, *et al.*, 1982] observou $b = -0,8$ eV. Entretanto, recentes estudos [WICKENDEN *et al.*, 1994] sugere uma relação linear indicando $b = 0$.

Um aspecto também interessante é que as heterojunções de dois semicondutores diferentes envolvem a mudança abrupta da banda de energia da estrutura através da junção, resultando em uma descontinuidade ou *offsets* nas bandas de condução e de valência. As características eletrônicas e ópticas de dispositivos de heterojunções, por exemplo, transporte de cargas pela interface e confinamento de portadores ou confinamento óptico em pontos e poços quânticos, são significativamente influenciadas pelo desalinhamento da estrutura das bandas entre os dois semicondutores. As informações das *offsets* são cruciais para o desenvolvimento dos dispositivos.

A tabela 1.3 resume os valores teóricos e experimentais conferidos para taxas de *offsets* da banda de condução (ΔE_c) para os *offsets* da banda de valência (ΔE_v) em heterointerfaces de nitretos. As medidas foram feitas por Martin *et al.*, usando espectroscopia de foto emissão de raios X (XPS). As investigações teóricas por Van de Walle *et al.* e Wei *et al.* são baseadas no método de funcional de densidade de pseudopotencial (*pseudopotential density functional method*) e o método *linearized augmented plane wave* (LAPW), respectivamente. Enquanto a estimativa experimental da taxa $\Delta E_c / \Delta E_v$ para interfaces de GaN/AlN é consistente com os valores teóricos de Van de Wall *et al.* e Wei *et al.*, as investigações de heterojunções de InN/GaN mostram discordâncias significantes.

Nos capítulos 2 e 4 serão fornecidas as expressões matemáticas para a solução da equação de Schrödinger e cálculo das taxas de espalhamento via interação elétron-fônon pela aplicação do MEF no contexto da aproximação da massa efetiva, onde os parâmetros físicos, dos nitretos, necessários são dados na

tabela 1.4. Para ligas ternárias de $Al_xGa_{1-x}N$ os parâmetros estão relacionados com b pela expressão

$$Y_{(Al_xGa_{1-x}N)} = (1-x)Y_{(GaN)} + xY_{(AlN)} - b \times (1-x), \quad (1.8)$$

onde γ representa o parâmetro a ser obtido.

Tabela 1.3

	$\Delta E_c/\Delta E_v$		
	InN/GaN	GaN/AlN	InN/AlN
Martin <i>et al.</i> [MARTIN <i>et al.</i> , 1994]	30:70	75:25	60:40
Van de Walle <i>et al.</i> [WALLE, 1997]	80:20	75:25	
Wei <i>et al.</i> [WEI; ZUNGER, 1996]	83:17	70:30	75:25

Cálculos e medidas das taxas de descontinuidade da banda de condução pela descontinuidade da banda de valência para heteroestruturas InN, GaN e AlN.

Tabela 1.4

	GaN	AlN	b	
Gap de energia (eV)	3,42	1,89	1,3	
Constante de rede (Å)	5,6533	0,0078	0,0000	
Massa efetiva do elétron m_e (m_0)	0,063	0,083	0,000	
Constante dielétrica estática	12,9	2,84	0,0	
Constante dielétrica de alta frequência	10,89	2,73	0,00	
Densidade (g/cm^3)	5,32	1,56	0,00	
Velocidade das ondas acústicas (10^5 cm/s)				
Direção [100]	V_L	4,73	5,6	0,24
	V_T	3,34	9,61	0,16
Direção [110]	V_L	5,24	6,26	0,24
	V_T	3,34	3,96	0,16
Direção [111]	V_L	5,40	6,45	0,26
	V_T	2,7	3,29	0,12
Constantes elásticas (10^{11} dyn/cm ²)				
	C11	11,88	0,14	0,00
	C12	5,38	0,32	0,00
	C44	5,94	-0,05	0,00
Constante piezoelétrica (Cm ²)				
	e_{14}	-0,16	0,065	0

Parâmetros de nitretos semicondutores a 300K onde b é o parâmetro *bowing*.

1.4 Pontos Quânticos

O confinamento espacial nas três direções, característica dos pontos quânticos, produz uma modificação da estrutura eletrônica e densidade de estados em relação ao material *bulk*, como foi visto na seção 1.1. Como consequência da redução da dimensionalidade, o *gap* aumenta com o decréscimo do tamanho da partícula. Devido a estes efeitos, ambos os espectros de absorção e fotoluminescência dos semicondutores se deslocam para energias mais altas conforme a diminuição do tamanho das partículas. Um dos principais motivos de se estudar pontos quânticos é a procura de picos de absorção/emissão óptica em região de interesse para aplicação em optoeletrônica. Esses picos são provenientes da absorção/emissão de fótons para transições de energia possíveis em determinadas bandas. A estrutura discreta de estados da energia é característica em pontos quânticos e conduz a um espectro de absorção óptica discreto, sendo que este comportamento é marcadamente distinto da estrutura contínua dos espectros de absorção ópticos característicos dos materiais *bulk*, conforme ilustra Figura 1.7.

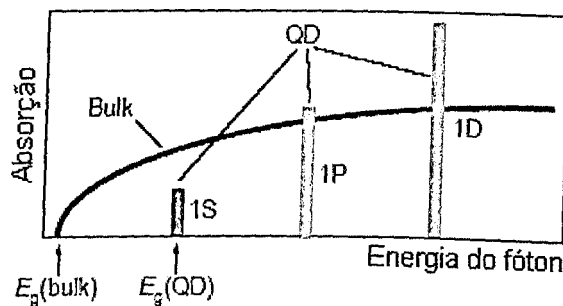


Figura 1.7: Diagrama esquemático representando o espectro de absorção de um semicondutor *bulk* (linha) e de um ponto quântico (barras).

Resultados experimentais revelam que os picos de absorção ou fotoluminescência (PL) em pontos quânticos apresentam alargamento. Os alargamentos envolvidos podem ser classificados de homogêneos e não-homogêneos. Os primeiros são devidos aos espalhamentos, tais como, os causados pela interação elétron-fônon, e os não-homogêneos, que são consequência da distribuição não uniforme de tamanhos de pontos quânticos.

Um tipo de estrutura de particular interesse são os pontos quânticos crescidos pelo método de fusão em matriz vítrea. Para analisar o confinamento de portadores neste tipo de estrutura, considera-se que os nanocristais (pontos quânticos)

possuem forma esférica de raio R e ficam embutidos em um outro material, o hospedeiro. Essa consideração é baseada nas imagens obtidas por microscópio eletrônico de transmissão, onde a forma é aproximadamente esférica. Comparando-se o raio a do ponto quântico com os raios de Bohr dos elétrons e buracos, dados, respectivamente, por

$$a_e = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 m_e} \text{ e } a_b = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2 m_b}, \quad (1.9)$$

onde ϵ é a constante dielétrica estática. Distinguem-se, portanto, três regimes de confinamento que são definidos pelas condições:

- i. $a < a_b < a_e$: confinamento forte, onde os dois tipos de portadores ficam confinados;
- ii. $a_b < a < a_e$: confinamento intermediário, onde o elétron é fortemente confinado;
- iii. $a_b < a_e < a$: confinamento fraco.

Deste modo, em comparação com uma célula unitária, um ponto quântico tem um tamanho macroscópico, mas em qualquer outra escala macroscópica ele é considerado pequeno [HAUG *et al.*; TSUDA, 1990]. Se um elétron é excitado da banda de valência para a de condução de um semiconductor, deixando um buraco na banda de valência, o elétron e o buraco podem criar um estado ligado por interação de Coulomb. Este estado ligado, conhecido como éxciton, tem uma energia de recombinação bem menor do que a energia do *gap* entre as bandas. O raio de Bohr do éxciton (a_B) é dado pela seguinte equação [GAPONENKO, 1998]:

$$a_B = \frac{4\pi\pi_0\epsilon_\infty\hbar^2}{m_0e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right), \quad (1.10)$$

onde ϵ_∞ é a constante dielétrica do meio para alta frequência, e m_e^* e m_h^* são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente (ambas em função de m_0), e m_0 é a massa do elétron livre. O raio de Bohr resultante para os éxcitons em semicondutores é muito maior do que o de um átomo de Hidrogênio, uma vez que as massas efetivas dos portadores são consideravelmente menores que a massa de um elétron em repouso, e ϵ_∞ é consideravelmente maior do que 1 para um semiconductor. A dependência do raio de Bohr do éxciton com a energia do *gap* é mostrada na figura 1.8 para semicondutores III-V, II-VI e I-VII de *gap* direto [GRAHN, 1999]. O raio de Bohr diminui com o aumento do *gap* de energia.

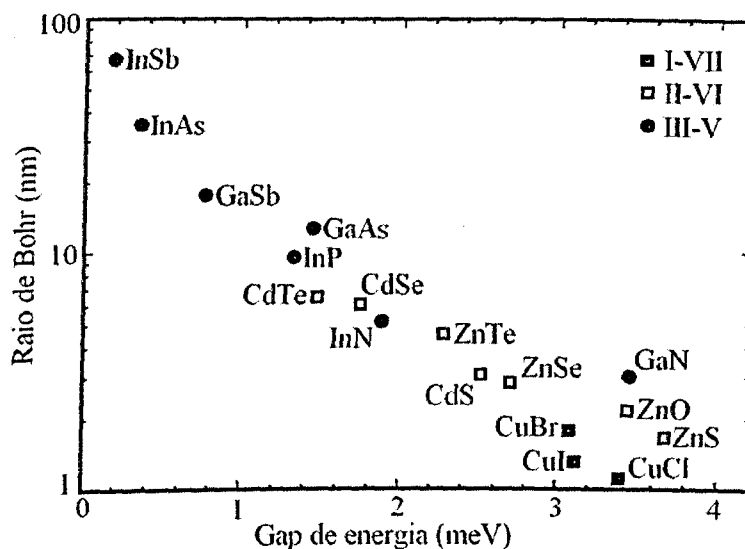


Figura 1.8: Raio de Bohr do éxciton em função do gap de energia em alguns semicondutores III-V, II-VI e I-VII [GRAHN, 1999].

1.5 Aplicações dos Pontos Quânticos

O rápido sucesso atingido pela comunicação óptica está relacionado fundamentalmente a sua excepcional capacidade de transportar uma grande quantidade de informações entre dois pontos com extrema rapidez [BORRELLI *et al.*, 1987]. Um modo de manipular os sinais luminosos é convertê-los em sinais eletrônicos, com os quais já estamos habituados a trabalhar e que conta também com um grande suporte em termos de tecnologia já desenvolvida. Entretanto, existe uma outra possibilidade que permite o direcionamento e a modulação de sinais ópticos de um modo análogo a aquele empregado com sinais elétricos. Este processo se convencionou a chamar de chaveamento fotônico.

A maior motivação para se estudar o chaveamento totalmente óptico é a velocidade com que eles, teoricamente, podem ser operados e isso representa ir além dos limites fundamentais que os dispositivos acionados eletronicamente já estão encontrando. No campo de materiais, a obtenção de novos compostos que apresentem as características desejadas tem constituído um desafio cada vez mais interessante. Mas recentemente, avanços na tecnologia de nanofabricação têm tornado possível a fabricação de pontos quânticos semicondutores nos quais o movimento de portadores pode ser confinado a uma região muito pequena do espaço. Além do mais, recentes avanços da técnica MBE têm oferecido a

oportunidade de se fabricar estruturas semicondutoras com perfis de potencial que possuem formas quase arbitrárias. Isto permite que manipulemos, através da forma e/ou tamanho, os pontos quânticos semicondutores de modo a obtermos as propriedades óptica-eletrônicas mais interessantes para aplicação em dispositivos fotônicos.

A área de pesquisa e desenvolvimento de nanoestruturas é muito extensa e interdisciplinar. Esta atividade cresceu explosivamente nos últimos anos e está principalmente focada em laser de pontos quânticos em cascata [WINGREEN, 1997]; nanocristais funcionais e seu uso em sistemas de detecção [CASTRO *et al.*, 1999]; fibras ópticas com pontos quânticos [BURT, 1997]; fotodetectores de infravermelho [LI *et al.*, 2000; PAN *et al.*, 2000]; diodos e lasers [KOVSH *et al.*, 2000; GRAY *et al.*, 1999]; células solares [AROUTIOUNIAN *et al.*, 2001]; portas lógicas [GLANZ, 1997; AMLANI *et al.*, 1999]; materiais biológicos fluorescentes [BRUCHEZ *et al.*, 1998]; e comunicação e computação quântica [SHERWIN *et al.*, 1999].

A pesar de existir um grande controle sobre os processos de crescimento e engenharia de *gap* existem ainda alguns problemas abertos, em especial, aqueles referentes com a forma geométrica dos pontos quânticos. Atualmente tem se mostrado que as propriedades dos nanocristais, associadas ao confinamento quântico, são fortemente dependentes do tamanho e forma dos pontos quânticos. Isto abre novas perspectivas para criar materiais com propriedades projetadas, não apenas pela mudança da composição química dos componentes, como feito no passado, mas controlando o tamanho e/ou a forma [DANTAS *et al.*, 2002]. Deste modo, pontos quânticos semicondutores são intensamente atraentes para as novas aplicações nanotecnológicas que vêm surgindo em áreas tais como spintrônica [WOLF *et al.*, 2001], optoeletrônica [ANDO, 2000; SHIM *et al.*, 2001].

Ultimamente, muitos esforços experimentais vêm sendo dedicados para entender os efeitos do tamanho e forma do nanocristal sobre as propriedades físicas dos pontos quânticos [HENS *et al.*, 2002; LEDENTDOV *et al.*, 1998; BIMBERG *et al.*, 2000]. Por exemplo, medidas ópticas demonstraram que um pequeno desvio relativo da simetria de pontos quânticos esféricos levou a um dramático efeito sobre as propriedades ópticas do nanocristal semicondutor [HENS *et al.*, 2002]. Muito recentemente, vários interessantes resultados experimentais foram observados nas medidas de propriedades óptica-magnéticas, tais como a estrutura fina do éxciton [VOLM *et al.*, 1996; EFANOV *et al.*, 2004], Efeito Zeeman [EUNSOON *et al.*, 1998], e

formação de níveis de Landau [NOMURA *et al.*, 1997]. Contudo, somente modelos teóricos simplificados podem ser encontrados na literatura. Para entender mais a fundo essas observações experimentais e prever as novas propriedades dos pontos quânticos é necessário o desenvolvimento de ferramentas teóricas mais sofisticadas.

Atualmente, é possível obter mediante diversas técnicas de crescimento, formas de pontos quânticos que incluem discos [LAMOUCHE *et al.*, 1995; PEETERS *et al.*, 1996], lentes [WOJS *et al.*, 1996; RODRÍGUEZ *et al.*, 2001] e formas cônicas [LELONG *et al.*, 1996; KUO *et al.*, 2000]. Formas esféricas [SERCEL *et al.*, 1990; ROSEN *et al.*, 1998; SINGH *et al.*, 2000], piramidais [GRUDMAN *et al.*, 1995; CUSAK *et al.*, 1996; WILLIAMSON *et al.*, 1999; PRIOR, 1999; CALIFANO *et al.*, 2000a; SHUMWAY *et al.*, 2000] e cúbicas [LI *et al.*, 1998; CALIFANO *et al.*, 2000b] também têm sido obtidas. O cálculo dos níveis de energia tem sido feito usando a aproximação da massa efetiva [LAMOUCHE *et al.*, 1995; PEETERS *et al.*, 1996; LELONG *et al.*, 1996; KUO *et al.*, 2000; SINGH *et al.*, 2000; GRUDMAN *et al.*, 1995; CALIFANO *et al.*, 2000a, 2000b; WOJS *et al.*, 1996; RODRÍGUEZ *et al.*, 2001; SHUMWAY *et al.*, 2000; LI *et al.*, 1998]. O método multibandas $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ com potencial de confinamento finito [GRUDMAN *et al.*, 1995; CUSAK *et al.*, 1996; PRIOR, 1999] e infinito [SERCEL *et al.*, 1990; ROSEN *et al.*, 1998], e método dos pseudopotenciais [WILLIAMSON *et al.*, 1999] também foram usados. Neste cenário, foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa do LNMIS estudos sistemáticos sobre os efeitos do campo magnético sobre as propriedades eletrônicas de pontos quânticos de ligas AlGaIn através do método dos elementos finitos, levando em conta os efeitos das formas geométricas dos nanocristais.

1.6 Objetivos

Os objetivos desta dissertação são os seguintes:

- i. Discutir a aplicação do método dos elementos finitos no cálculo de estrutura eletrônica em pontos quânticos semicondutores, salientando as vantagens em relação a outros métodos vastamente aplicados na física teórica de semicondutores. Em especial, mostrar que este método permite descrever com grande eficácia e precisão pontos quânticos de diferentes formas geométricas;

- ii. Desenvolver ferramentas de cálculo flexíveis e robustas baseadas no MEF que permitam o cálculo da estrutura eletrônica de pontos quânticos de diversas geometrias e em presença de campos magnéticos externos;
- iii. Estudar a estrutura eletrônica e autovetores de pontos quânticos semicondutores AlGaIn/GaN de diferentes formas geométrica na presença e ausência de um campo magnético externo. Analisar a dependência da estrutura eletrônica desses pontos quânticos em relação às formas apresentadas.
- iv. Aplicar os resultados obtidos ao problema da dependência das taxas de transição elétron-fônon em pontos quânticos semicondutores AlGaIn/GaN de diferentes formas geométrica na presença e ausência de campos magnéticos externos. Analisar este processo considerando os mecanismos de acoplamento potencial de deformação e piezoelétricos com emissão de fônons acústicos.

Deste modo, esta dissertação divide-se da seguinte forma. Uma introdução geral sobre pontos quânticos foi apresentada neste capítulo. No capítulo 2 discutir-se-á os aspectos básicos da estrutura eletrônica de pontos quânticos, considerando os vários métodos e modelos teóricos utilizados. Descrever-se-á o método dos elementos finitos, salientando as vantagens que este possui em relação aos outros métodos citados.

No capítulo 3 apresentar-se-á os resultados obtidos pela aplicação do MEF no contexto da aproximação da massa efetiva para pontos quânticos de AlGaIn/GaN com diferentes formas geométricas. Mostrar-se-á, então, a forte dependência da energia dos elétrons com a forma geométrica do ponto quântico e analisar-se-á a dependência com o campo magnético externo. Já o capítulo 4 reservar-se-á a interação elétron-fônon com ênfase nos principais tipos de espalhamento, o de potencial de deformação e piezoelétrico. Apresentar-se-á uma breve introdução sobre fônons em pontos quânticos, destacando os fônons acústicos. Os resultados obtidos das taxas de espalhamento via interação elétron-fônon, na presença e ausência de um campo magnético externo, apresentar-se-ão no capítulo 5, antecedido por uma introdução sobre o assunto. Conclusões e perspectivas apresentar-se-ão no capítulo 6.

Capítulo 2:

Estrutura Eletrônica em Pontos Quânticos

2.1 Apresentação, Noções Iniciais e Gerais

Pontos quânticos semicondutores são pequenas estruturas cristalinas do material semicondutor *bulk* com dimensões reduzidas. A estrutura de rede desses materiais é muito similar à do semicondutor *bulk*, porém possuem diferentes propriedades ópticas e eletrônicas.

Para o estudo de pontos quânticos é necessário descrever o espectro de níveis de energia dos portadores em presença de um dado potencial de confinamento espacial. Particularmente, para o caso de uma partícula confinada entre as “paredes” de um potencial, a equação de Schrödinger descreve o comportamento dos portadores neste sistema, gerando um conjunto de autoestados e autovalores permitidos. Portanto, para obter-se a estrutura eletrônica dos portadores, confinados, é necessário resolver-se a equação de Schrödinger neste sistema. Logo, torna-se necessário a aplicação de um modelo teórico que se ajuste ao sistema quântico em estudo.

O cálculo das propriedades eletrônicas de pontos quânticos envolve muitas dificuldades, devido ao fato de que nanocristais contém muitos átomos, dificultando o uso de métodos *ab initio*, ao mesmo tempo, que poucos átomos para permitir o uso total da periodicidade da rede, o que levaria a uma grande simplificação dos cálculos. Apesar disso, vários modelos teóricos, tal como o modelo da aproximação da massa efetiva em uma única banda parabólica [EFROS *et al.*, 1982] são usados na determinação da estrutura eletrônica de pontos quânticos. Este modelo é o modelo de confinamento quântico mais usado na literatura em análise de resultados

experimentais obtidos em pontos quânticos (WOGGON *et al.*, 1995). Apesar de não explicar completamente todas as transições ópticas observadas, esse método continua sendo usado por vários autores devido à simplicidade das expressões para as energias de confinamento, especialmente no caso do regime de confinamento forte [EFROS *et al.*, 1982]. A aproximação da massa efetiva parabólica [RAMANIAH, 1995] não leva em conta a mistura de bandas, que é muito importante quando elétrons ou buracos pertencem a bandas degeneradas, ou tem *gaps* estreitos. Além disso, este modelo não leva em consideração a não-parabolicidade das bandas.

Além dele, outros modelos são largamente usados, tais como modelo *Tight-Binding* [O'REILLY, 2002], método variacional [EFROS; RODINA, 1989; KAINZ, 2002; PFANNKUCHE; 1993, REUSCH, 2001], diagonalização completa [MENÉNDEZ, 2004], método de multibandas $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ [LÓPEZ, 2002; JOHNSON, 1998; PLANELLES, 2001; PLANELLES, 2002; PRADO *et al.*, 2003a, 2003b; BITTENCOURT *et al.*, 2004] e outros, permitem obter a estrutura de bandas do cristal *bulk* com razoável precisão e podem ser usados e/ou adaptados em sistemas de dimensão reduzida, particularmente em pontos quânticos. Em alguns casos, o emprego desses métodos em pontos quânticos pode ser extremamente complexo, especialmente quando é aplicado um campo magnético externo ou a forma da nanoestrutura deixa de possuir alta simetria. Deste modo, existe uma vasta variedade de problemas, apenas resolvidos com precisão insuficiente (ou que não podem ser resolvidos) por métodos convencionais. Diante disto, para o estudo do espectro eletrônico em sistemas semicondutores de baixa dimensionalidade, tais como, elétrons (buracos) em pontos quânticos ou nas nanopartículas semicondutoras, um poderoso e flexível método numérico é necessário. O método dos elementos finitos (MEF) é um método numérico para resolver problemas de condições de contorno, sendo uma técnica de análise numérica destinada à obtenção de soluções aproximadas de problemas regidos por equações diferenciais, como por exemplo, a de Schrödinger [LEVIN, 1985; SHERTZER, 1994]. Além disso, o MEF tem se mostrado uma ferramenta confiável, flexível e com alta precisão, frente às restrições apresentadas por outros métodos.

Neste trabalho, a utilização do MEF, no contexto da aproximação da massa efetiva, aplicado em pontos quânticos de diversas formas geométricas (esférico, elipsoidal, tipo lente, disco e cone), forneceu resultados com boa precisão. O estudo

foca-se na discussão detalhada do MEF, no contexto da equação de Schrödinger, aplicada ao cálculo de níveis eletrônicos em pontos quânticos.

2.2 Método dos Elementos Finitos

O MEF é um procedimento numérico com aplicação em várias áreas da mecânica dos meios contínuos, onde se trata a matéria como sendo um meio contínuo, sem vazios interiores, desconsiderando sua estrutura molecular.

A seguir, detalha-se o MEF descrevendo-o e demonstrando a sua aplicabilidade na resolução da equação de Schrödinger utilizada para descrição da estrutura eletrônica dos pontos quânticos estudados. Também será mostrado como e porque este método possui mais vantagens que os outros citados, assim como pode ser aplicado em sistemas de dimensão reduzida, como por exemplo, os pontos quânticos, de diversas formas geométricas.

2.2.1 Síntese histórica

A discretização de sistemas contínuos consiste em separar os sistemas em componentes básicos, onde tem-se a oportunidade de estudar o comportamento dos elementos, que é mais simples, e depois sintetizar as soluções parciais para o estudo do sistema global.

O MEF é seguramente o processo que mais tem sido usado para a discretização de sistemas contínuos face à analogia física direta que se estabelece, com o seu emprego, entre o sistema físico real (por exemplo, a forma do ponto quântico) e o modelo (malha de elementos finitos).

Suas origens estão na análise estrutural, a qual se iniciou logo após o período compreendido entre 1850 e 1875 com os trabalhos de Maxwell, Castigliano, Mohr e outros. Progressos no desenvolvimento de teorias e de técnicas analíticas para o estudo de estruturas foram particularmente lentos entre 1875 e 1920. Isto foi devido às limitações práticas na solução das equações algébricas. Por volta de 1920, em função dos trabalhos de Maney (EUA) e de Ostenfeld (Dinamarca), passou-se a utilizar a idéia básica de análise aproximada de treliças e pórticos baseada nos deslocamentos como incógnitas. Estas idéias são as precursoras do conceito de análise matricial de estruturas, em uso hoje em dia.

Várias limitações no tamanho dos problemas a solucionar continuaram a prevalecer até 1932, quando Hardy Cross introduziu o Método da Distribuição de Momentos, sendo o principal método de análise estrutural que foi praticado pelos próximos 25 anos. No começo de 1940, McHenry, Hrenikoff e Newmark demonstraram que podiam ser obtidas soluções razoavelmente boas de um problema contínuo, substituindo-se pequenas porções do contínuo por uma distribuição de barras elásticas simples.

Mais tarde, Argyris, Turner, Clough, Martin & Topp demonstraram que era possível substituir as propriedades do contínuo de um modo mais direto supondo que as pequenas porções se comportavam de forma simplificada. Argyris e Patton, entre outros, previram o impacto dos computadores digitais, surgidos por volta de 1950, e estabeleceram codificações para análise estrutural em forma matricial.

Duas publicações notáveis, que podem ser consideradas marcos no estudo do MEF, foram os trabalhos de Argyris & Kelsey e de Turner, Clough, Martin & Topp. Tais publicações uniram os conceitos de análise estrutural e análise do contínuo, e lançaram os procedimentos resultantes na forma matricial; elas representaram uma influência preponderante no desenvolvimento do MEF nos anos subseqüentes. A publicação clássica de Turner *et al.* é de 1956. Com estas e com outras publicações um desenvolvimento explosivo do MEF aconteceu.

Mas já em 1941, o matemático Courant sugeria a interpolação polinomial sobre uma subregião triangular como uma forma de obter soluções numéricas aproximadas. Ele considerou esta aproximação como uma solução de Rayleigh-Ritz de um problema variacional. Este é o MEF como se conhece hoje em dia. O trabalho de Courant foi, no entanto, esquecido até que engenheiros, independentemente, o desenvolveram. O nome Elementos Finitos, que identifica o uso preciso da metodologia geral aplicável a sistemas discretos, foi dado em 1960 por Clough. É de 1950 o trabalho de Courant, McHenry & Hrenikoff, particularmente significativo por causa da sua ligação com problemas governados por equações aplicáveis a outras situações que não a mecânica estrutural.

Durante ainda a década de 1950, pesquisadores estabeleceram elementos para sólidos, placas sob flexão, cascas finas e outras formas estruturais. Este período foi seguido por um intensivo desenvolvimento de programas computacionais para colocar as potencialidades do MEF ao alcance dos usuários. Em 1963 o

método foi reconhecido como rigorosamente correto e tornou-se uma respeitável área de estudos acadêmicos.

Dez artigos foram publicados em 1961 sobre elementos finitos: 134 em 1966 e 844 em 1971. Em 1976, com apenas duas décadas de aplicações do MEF na engenharia, o número de publicações na área já excedia a 7000. Hoje muitos pesquisadores continuam a se ocupar com o desenvolvimento de novos elementos e de melhores formulações e algoritmos para fenômenos especiais, e na elaboração de novos programas que facilitem o trabalho dos usuários [RIBEIRO, 2004].

Mais recentemente, houve um enorme avanço na simplificação do procedimento das análises mais simples através da geração e adaptação automática de malha para a redução de erro. Atualmente existem vários programas comerciais bastante completos que permitem aplicar o MEF à análise de diferentes tipos de situações físicas: COSMOS, NASTRAN, MARC, ABACUS, ANSYS, ADINA, etc.

O uso do MEF em problemas de física quântica aumentou desde que Askar e colaboradores [ASKAR, 1975; ASKAR; CAKMAK, 1978; ASKAR *et al.*, 1978] introduziram uma versão unidimensional em cálculos de estados ligados e espalhamento de sistemas de três átomos colineares. Desde então, o uso do MEF tem se tornado uma área promissora para resolução de problemas de física quântica, em que outros métodos não resolvem, ou resolvem sem a mesma flexibilidade e precisão.

2.2.2 Descrições preliminares

O Método dos Elementos Finitos (MEF) consiste na divisão do domínio em um número finito de elementos, tornando, assim, um problema contínuo, em um discreto. A divisão do contínuo em regiões facilita a modelagem de problemas, envolvendo domínios não-homogêneos, onde as propriedades físicas variam em função das coordenadas espaciais. O método pode ser formulado matricialmente, facilitando sua implementação computacional.

Diversos problemas, com importância para a física, podem ser descritos em termos de equações, com derivadas parciais. Com exceção de alguns casos particulares, de alta simetria, não é possível obter uma solução analítica para esses problemas. O MEF é, atualmente, o método numérico mais utilizado, pela engenharia, para obter soluções aproximadas destes tipos de problemas e é uma

ferramenta sumamente estendida e empregada tanto na investigação como no desenvolvimento da maior parte dos âmbitos científicos e tecnológicos. Apesar disso, o MEF não é o método numérico mais explorado por físicos em geral, sendo preterido por outros, tais como: *ab initio*, Monte Carlo, diferença finita, etc.

O MEF tem sido usado por um período muito longo, na área da dinâmica dos fluidos e estruturas e algumas aplicações em problemas de mecânica quântica. Geralmente, para problemas que envolvem equações diferenciais parciais, a solução é aproximada, por uma superposição das funções de base, que são válidas dentro de uma série de elementos locais, na região em que o problema é discretizado. O MEF é um dos métodos numéricos implementados para resolver problemas de valor de contorno, os quais consistem em determinar a função que satisfaz a uma determinada equação diferencial em um dado domínio, conhecendo-se *a-priori* os valores que a função e/ou suas derivadas assumem no contorno do domínio.

O uso do MEF em física, como por exemplo, para cálculos de estruturas eletrônicas, antes do surgimento de computadores de alto desempenho, era bastante limitado devido à demanda de processamento computacional. Com o advento dos computadores modernos, a sua utilização, para resolver problemas quânticos, tornou-se extremamente viável, sendo que as grandes vantagens desse método são as seguintes:

- i. A flexibilidade, quanto a condições de contorno. Um bom exemplo é a estrutura eletrônica de uma heteroestrutura semicondutora, tal como a $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}/\text{GaN}$. As condições de contorno (para a função envelope) da heterointerface são $\psi_A = \psi_B$ e $\frac{1}{m^*} \left(\frac{\partial \psi}{\partial n_A} \right) = \frac{1}{m^*} \left(\frac{\partial \psi}{\partial n_B} \right)$, onde A e B indicam os lados diferentes da interface e n denota a normal à interface. O MEF pode tratar facilmente esta descontinuidade devido à flexibilidade na escolha das malhas, uma vez que é possível definir uma malha contínua na interface.
- ii. Grande flexibilidade, também, na análise de diferentes geometrias de pontos quânticos e outras nanoestruturas semicondutoras. Isto se deve ao fato de que não é necessário alterar a formulação no programa principal, bastando modificar a discretização do domínio apenas alterando os dados de entrada.

- iii. Orbitais localizados podem ser tratados sem nenhuma dificuldade, desde que se possa usar malhas não uniformes. Por exemplo, pode-se colocar mais elementos na região onde as oscilações das funções de onda sejam mais rápidas. Este refinamento local reduz consideravelmente o esforço computacional.
- iv. As transformadas de Fourier não são necessárias, desde que todos os cálculos sejam realizados no espaço real.
- v. Facilidade de adaptação para vários problemas físicos. Por exemplo, tendo um programa computacional do MEF, para uma equação de Schrödinger com potencial V_A , basta substituir o potencial e a função ponderada na sub-rotina de criação de malhas e, em princípio, é possível resolver o problema para um outro potencial V_B .

O MEF é um entre os vários métodos conhecidos de cálculo numérico, para buscar soluções das equações de Poisson e Schrödinger. O MEF torna-se especialmente atraente graças à sua grande flexibilidade frente às mais variadas formas do domínio, além de um baixo esforço computacional.

Em geral, um programa de elementos finitos deve ter pelo menos cinco etapas, quais são: A entrada de dados, a superposição das matrizes e vetores do elemento, a imposição das condições de contorno, a solução do sistema de equações e a saída dos resultados.

A fase da entrada de dados é uma das mais sofisticadas etapas de um programa de elementos finitos moderno. Basicamente, nesta fase são introduzidos no programa, o número de nodos, o número de elementos, a conectividade dos elementos, as coordenadas dos nodos, as constantes do material (massa efetiva, *band-offset*) e as constantes geométricas do problema. Além disso, a leitura das condições de contorno pode ser feita nesta fase. O que torna esta fase sofisticada nos programas modernos, são os mecanismos de geração automática de malha, que produzem efeitos contundentes na qualidade dos resultados. Cite-se aqui, entre outros, os geradores de malha sensíveis à geometria a ser discretizada e os geradores de malha de refino, usando medidas de erro da solução do problema em um passo anterior.

A fase de superposição de matrizes e vetores é direta, geralmente sem grandes segredos. Esta fase, evidentemente, contém as fases de geração das matrizes de rigidez do elemento.

A fase de imposição das condições de contorno também é livre de complicações, podendo variar o modo como se fará esta alteração das equações globais da estrutura a ser estudada.

Também a fase da solução do sistema de equações que representa a estrutura estudada é uma etapa direta, podendo variar os tipos de métodos de solução, que são muitos. Citam-se entre os mais usados, o método de eliminação de Gauss, o método Skyline e o método da solução frontal. Cada um destes métodos tem suas vantagens e desvantagens, cabendo ao usuário uma detalhada análise para a escolha do método mais apropriado, quando da montagem de um programa.

A fase de saída de resultados também é uma das mais sofisticadas etapas em modernos programas de elementos finitos. A saída de resultados pode ser feita apenas pela impressão de números, que devem ser interpretados pelo usuário.

Evidentemente, cada programa de elementos finitos possui sua estrutura própria que pode apresentar muito mais fases do que as aqui apresentadas, mas necessariamente ele deve conter as fases básicas aqui discutidas brevemente.

Deste modo, a implementação do FEM envolve alguns passos básicos: dividir o domínio em elementos finitos; obter as equações governantes para um elemento típico; agrupar todos os elementos do domínio; resolver o sistema de equações resultante.

Para a discretização do domínio bidimensional utilizou-se elementos triangulares, como mostrado na Figura 2.1; tal escolha deve ser atribuída principalmente a duas características: a primeira é que os elementos triangulares se adaptam bem em diversas geometrias; a segunda é que com elementos triangulares, torna-se relativamente simples a geração de malhas e o tratamento matemático do problema físico.

Deste modo, divide-se o domínio em um número finito N de elementos triangulares com um nodo em cada vértice (Figura 2.1). A solução aproximada para o domínio é

$$\psi(x, y) \approx \sum_{e=1}^N \psi^e(x, y). \quad (2.1)$$

Usando-se elementos triangulares de primeira ordem (Figura 2.2), ψ^e pode ser definida como uma função para um elemento típico, dada pela seguinte aproximação

$$\psi^e(x, y) = a + bx + cy. \quad (2.2)$$

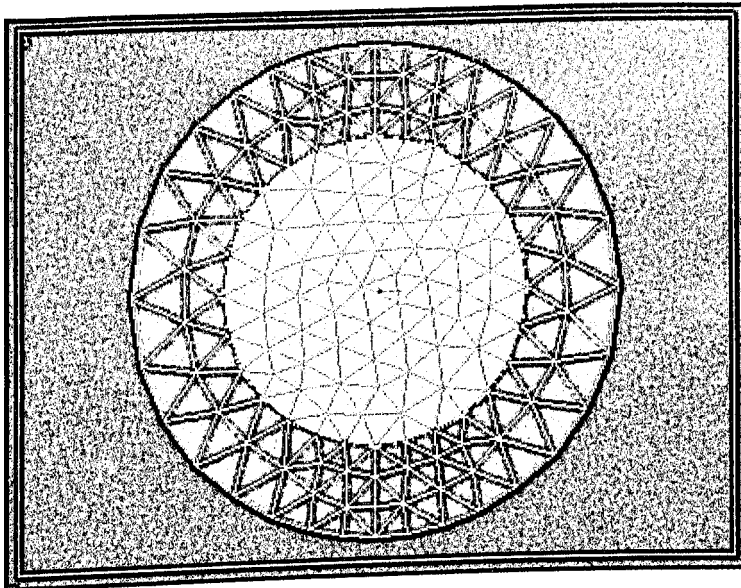


Figura 2.1: Rede de elementos finitos no domínio bidimensional.

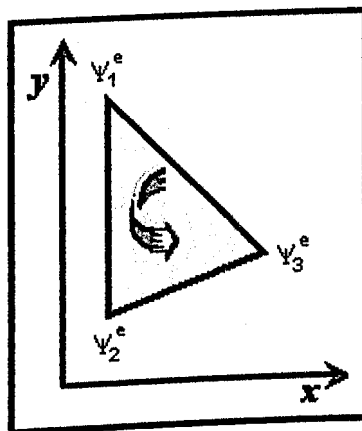


Figura 2.2: Elemento triangular genérico de primeira ordem.

Através dos valores nodais (ψ_1^e , ψ_2^e e ψ_3^e), como mostra a Figura 2.2, é possível encontrar um sistema de três equações e três incógnitas

$$\begin{aligned} \psi_1^e(x,y) &= a + bx_1 + cy_1 \\ \psi_2^e(x,y) &= a + bx_2 + cy_2 \\ \psi_3^e(x,y) &= a + bx_3 + cy_3 \end{aligned} \quad \text{ou} \quad \begin{bmatrix} \psi_1^e \\ \psi_2^e \\ \psi_3^e \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & y_1 \\ 1 & x_2 & y_2 \\ 1 & x_3 & y_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}. \quad (2.3)$$

Os coeficientes a , b e c podem ser obtidos por

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & y_1 \\ 1 & x_2 & y_2 \\ 1 & x_3 & y_3 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \psi_1^e \\ \psi_2^e \\ \psi_3^e \end{bmatrix}. \quad (2.4)$$

Substituindo-os na Equação 2.1, e modificando-a, pode-se expressar a solução $\psi(x,y)$ em um ponto qualquer, no interior do elemento, através de uma interpolação linear das funções de onda em seus vértices.

$$\psi^e(x,y) = N_1 \psi_1^e + N_2 \psi_2^e + N_3 \psi_3^e, \quad (2.5)$$

onde

$$N_i = \frac{a_i + b_i x + c_i y}{2\Delta}, \quad (2.6)$$

e

$$a_i = x_j y_k - x_k y_j, \quad (2.7)$$

$$b_i = y_j - y_k, \quad (2.8)$$

$$c_i = x_k - x_j, \quad (2.9)$$

$$\Delta = \frac{b_1 c_2 - b_2 c_1}{2}, \quad (2.10)$$

onde Δ é a área do elemento e $i, j, e k$ são cíclicos e variam de 1 a 3. As funções N_i são denominadas funções de forma do elemento e são dadas por $N_i = \Delta_i / \Delta$, onde Δ_i são as áreas mostradas na Figura 2.3.

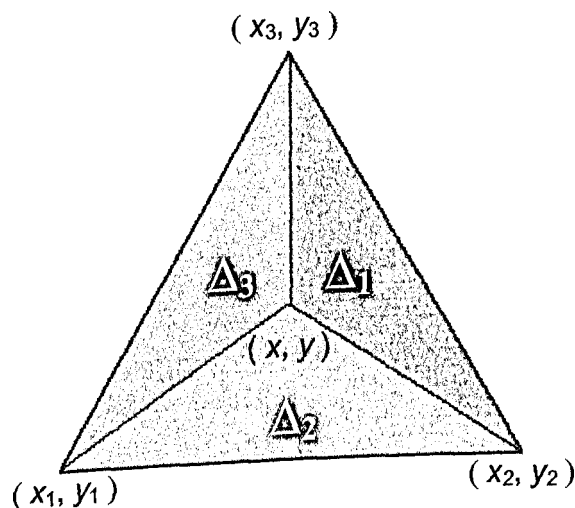


Figura 2.3: Diagrama esquemático das áreas de um elemento triangular de primeira ordem que determinam as suas funções de formas.

Além disso, N_i tem as seguintes propriedades

$$N_i(x_j, y_j) = \delta_{ij} \quad (2.11)$$

e

$$\sum_{i=1}^3 N_i(x_j, y_j) = 1. \quad (2.12)$$

O valor de Δ é positivo se os nodos são numerados, a partir de um nodo qualquer, em sentido anti-horário, como mostra a Figura 2.2. Nota-se que a Equação 2.5 fornece ψ para um ponto (x, y) qualquer dentro do elemento onde é conhecida em cada vértice.

Analogamente, para a discretização do domínio tridimensional utilizaram-se elementos tetraédricos, como mostrado na Figura 2.4, cujos tamanhos podem ser ajustados de acordo com a variação da solução do problema.

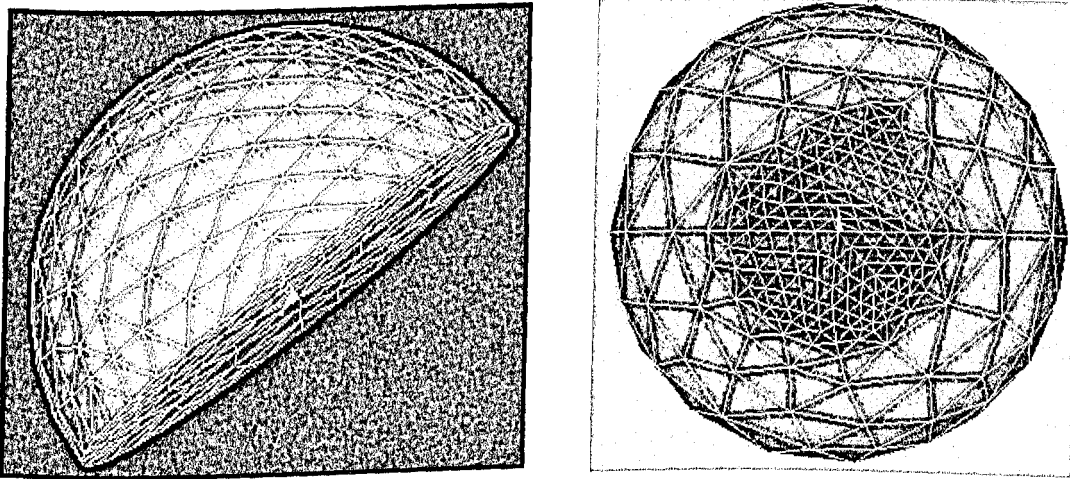


Figura 2.4: Rede de elementos tetraédricos de um nodo em cada vértice no domínio tridimensional.

2.2.3 Modelo teórico

Assumindo que o campo magnético é aplicado ao longo da direção z , é conveniente resolver a correspondente equação de Schrödinger em coordenadas cilíndricas (ρ, z, ϕ) [FANYAO *et al.*, 2003]. A função de onda envelope do elétron, $\psi_{nl}(\rho, z)$, e energia E_{nl} são calculados por

$$\left[-\nabla^2 \left(\frac{1}{m(r)} \nabla^2 \right) + V_{eff}(\rho, z) \right] \psi_{nl}(\rho, z) = E_{nl} \psi_{nl}(\rho, z), \quad (2.13)$$

onde ∇^2 é o operador Laplaciano em duas dimensões no plano (ρ, z) , $\rho = r \sin\theta$, $z = r \cos\theta$, $l = 0, 1, 2, \dots$ é o número quântico do momento angular (L) projetado

sobre o eixo- z , n é o número quântico principal, $m(r)$ é a massa efetiva do elétron, e o potencial efetivo $V_{\text{eff}}(\rho, z)$ é dado por:

$$V_{\text{eff}}(\rho, z) = V(\rho, z) + \frac{1}{m(r)} \left(\frac{l}{\rho} \right)^2 - \frac{2l}{m(r)} B + \frac{1}{m(r)} (\rho B)^2, \quad (2.14)$$

onde B é a intensidade do campo magnético aplicado e $V(\rho, z)$ é o potencial de confinamento quântico com $V = 0$ eV (V_0) dentro da esfera (fora da nanopartícula).

No contexto do MEF, a Equação 2.14 pode ser resolvida da seguinte forma. Primeiramente toda a região do sistema é dividida em elementos no espaço real. As formas dos elementos são arbitrárias desde que possam obedecer às condições de contorno na interface da nanopartícula e do substrato, e às condições de contorno longe da nanopartícula. Para simplicidade, usa-se malhas com elementos triangulares. Então quantidades, tais como, funções de onda, gradiente da função de onda e potencial efetivo são expressos em termos de valores discretizados nos nodos, e valores dentro dos elementos são determinados por interpolação linear usando as funções de formas lineares $N(\rho, z)$ adotadas. Então, $\psi_{nl}(\rho, z)$ no k -ésimo elemento é descrita por

$$\psi_{nl}^{(k)} = \sum_{j=1}^3 \psi_j^{(k)} N_j(\rho, z), \quad (2.15)$$

onde os coeficientes na somatória são os valores das funções de onda nos nodos individuais. Finalmente, utilizando o método dos resíduos ponderados de Galerkin [FANYAO *et. al*, 2003], obtém-se a matriz de elementos da equação de Schrödinger, no k -ésimo elemento, dada por

$$H_{ij}^{(k)} \psi_j^{(k)} = \lambda_{nl} D_{ij}^{(k)} \psi_j^{(k)}, \quad (2.16)$$

onde os índices i e j variam de 1 a 3, com índices repetidos indicando somatório e λ_{nl} são os valores das energias dos estados eletrônicos. Os elementos da matriz de rigidez local $H_{ij}^{(k)}$ e a matriz massa $D_{ij}^{(k)}$ são dados por:

$$H_{ij}^{(k)} = \int \int_{(k)} \left[\frac{1}{m(r)} \nabla N_i \nabla N_j + V_{\text{eff}}(z, \rho) N_i N_j \right] \rho \, d\rho \, dz \quad (2.17)$$

e

$$D_{ij}^{(k)} = \int \int_{(k)} N_i N_j \rho \, d\rho \, dz. \quad (2.18)$$

Uma vez que a matriz local de equações é calculada para cada elemento, os mesmos devem ser unidos de tal modo que as funções de onda e suas derivadas devem ser contínuas nas fronteiras. Tal continuidade das funções de onda é alcançada pelo mapeamento da matriz local de equações, para cada elemento para a matriz global das equações simples, como

$$H_{ij} \psi_j = \lambda_{nl} D_{ij} \psi_j . \quad (2.19)$$

Este problema de autovalores (λ_{nl}) e autovetores (ψ_j) é resolvido usando procedimentos numéricos padrões [FANYAO *et al.*, 2003].

O MEF é um procedimento eficiente e conveniente para cálculo de estrutura eletrônica ou para outras propriedades físicas em uma nanoestrutura semicondutora, com seu sucesso em aplicações em problemas de mecânica quântica referenciado nos trabalhos de Qu Fanyao *et al.* [Fanyao *et al.*, 2003] e referências inclusas. É interessante enfatizar que as funções de base no MEF são estritamente locais e mutuamente interligadas. Desta forma, o método é completamente geral e sua convergência pode ser controlada sistematicamente, além de ser aplicável em pontos quânticos com qualquer forma geométrica.

No próximo item, apresenta-se-ão alguns aspectos técnicos referentes à discretização do contínuo, com aplicação nos cálculos de estrutura eletrônica e taxas de transição eletrônica via interação elétron-fônon, em pontos quânticos, a serem apresentadas nos capítulos 3 e 5, respectivamente.

2.2.4 Aspectos técnicos de discretização de domínio

Na abordagem, quanto à utilização do MEF, para a determinação da estrutura eletrônica e densidade de cargas, deve-se definir uma malha onde é discretizada toda a região que representará o ponto quântico e o substrato. Isto equivale a uma discretização do volume da região de confinamento, em que pretende-se resolver a equação de Schrödinger, aplicando-se as condições de continuidades afim de estender as soluções para todo o volume final.

Uma parte dos sistemas (geometrias) de interesse, analisada neste trabalho, tem simetrias cilíndricas ou axiais que podem ser exploradas, obtendo-se uma

simplificação dos cálculos. Nestes casos, a malha torna-se bi-dimensional, pois o operador $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \psi}$ comuta com a Hamiltoniana.

Utilizou-se para a discretização do domínio o programa ANSYS, o qual permite um refinamento por áreas determinadas. Como um exemplo de sua aplicação, são mostradas na Figura 2.5 duas malhas para simulação de um ponto quântico esférico de raio $R = 250 \text{ \AA}$, onde o refinamento é dado em todo o domínio (a) e apenas em uma região determinada (b). Para este caso, a discretização da malha com refinamento global resultou em 5408 elementos e 2811 nodos. Já com refinamento local têm-se 3674 elementos e 1889 nodos, o que representa uma diminuição de aproximadamente 30% no número total de elementos. Sendo assim, utilizou-se a malha mostrada na Figura 2.5b, para a determinação da estrutura e taxas de transição eletrônica via interação elétron-fônon, em pontos quânticos, a serem apresentadas no capítulo 5.

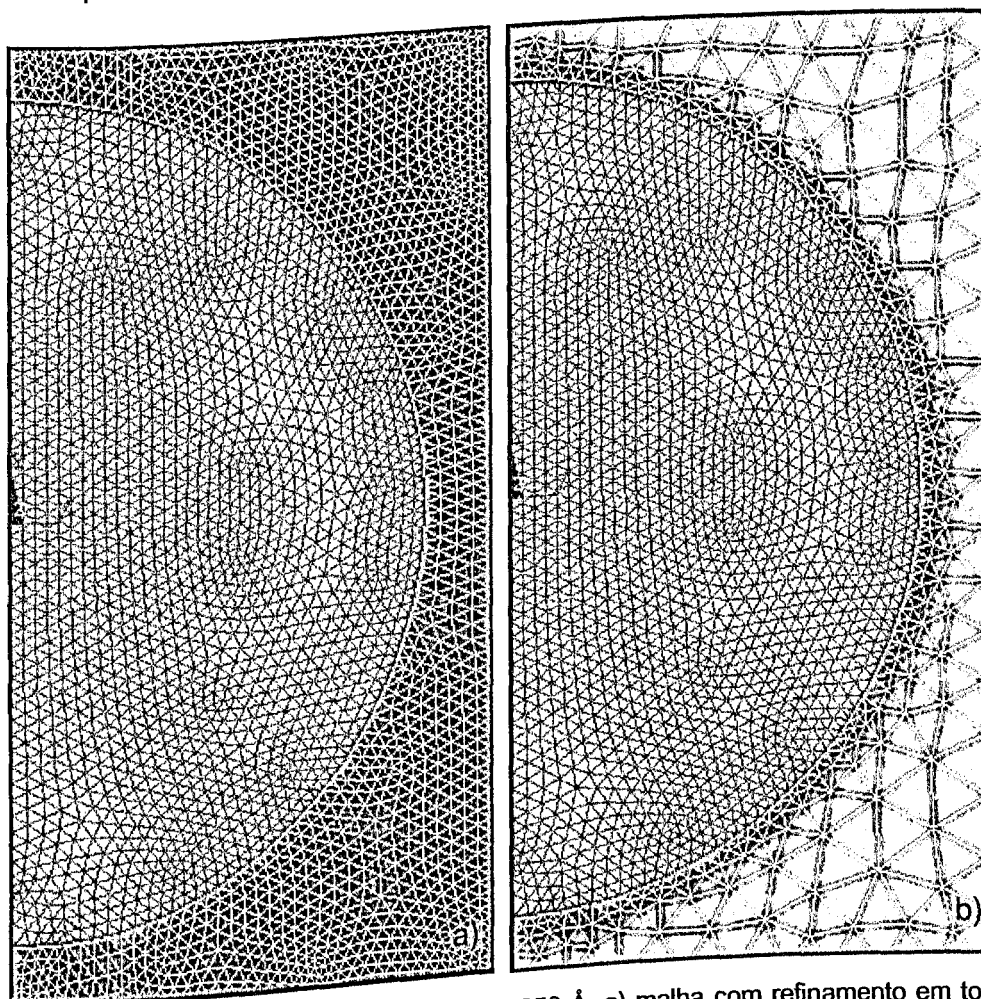


Figura 2.5: Malha para um SQD de raio $R = 250 \text{ \AA}$. a) malha com refinamento em todo o domínio; b) malha com refinamento localizado na região escura.

O espaço entre as extremidades do domínio, onde impõem-se que as funções de onda são nulas, de modo a torná-las finitas, e o ponto quântico deve ser avaliado com cautela. Então, este espaço deve ser grande o suficiente para respeitar esta condição de contorno e o menor possível para diminuir o número de elementos utilizados. Neste trabalho, percebeu-se que o melhor valor a ser atribuído está entre 30 e 40 Å, pois, para pontos quânticos pequenos há uma maior penetração de barreira pela função de onda. Já para pontos quânticos grandes a penetração de barreira é menor devido ter-se menores energias de confinamento eletrônico.

Outro aspecto importante para a determinação do número de elementos que o domínio deve conter é a convergência do programa. Isto pode ser feito analisando-se as degenerescências apresentadas na ausência de campo magnético, devido a ter-se, pelo menos, duas direções com o mesmo confinamento espacial. Por isso, considerou-se que o programa apresenta uma boa convergência quando há uma diferença de energia entre os estados degenerados menor que 10^{-4} meV. Mas para análise da convergência do programa em si, comparam-se os resultados obtidos, para um ponto quântico esférico pelo uso do MEF, com os obtidos analiticamente.

Percebeu-se de um modo geral, que quanto maior o tamanho e menor a simetria do ponto quântico maior é o número de elementos necessários para obter-se uma boa convergência. Portanto, todos esses aspectos devem ser considerados para determinar qual será o refinamento da malha para a discretização do domínio.

Apresentar-se-ão no próximo capítulo os resultados da estrutura eletrônica e densidade de carga, para pontos quânticos de várias formas geométricas, obtidos pela aplicação do MEF.

Capítulo 3:

Cálculo de Autofunções e Autovalores em Pontos Quânticos de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}/\text{GaN}$

3.1 Aspectos gerais

Os principais fatores intrínsecos que influenciam os estados de energia de um ponto quântico, os baseados em ligas ternárias do tipo $A_x B_{1-x} C$, são a sua composição x , a sua forma geométrica e as suas dimensões [Alves, 2002]. Por isso, investigou-se os efeitos das formas do nanocristal e de campo magnético aplicado, sobre as energias de pontos quânticos formados por $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}/\text{GaN}$. Nesta abordagem, escolheu-se o método dos elementos finitos (MEF) dentro do contexto da aproximação da massa efetiva e utilizou-se uma malha não-uniforme de elementos triangulares para tratar formas geométricas que preservam uma simetria axial. Estudou-se cinco formas geométricas (esférica, elipsoidal, tipo lente, cônica e disco quântico) de nanocristais. Encontrou-se que as propriedades físicas de pontos quânticos de semicondutores podem ser manipuladas tanto por meio de mudanças no tamanho quanto na forma destas entidades. Para um dado volume, de um determinado ponto quântico, a energia do elétron muda de acordo com a geometria do nanocristal, de modo que, tende a ser menor naqueles pontos quânticos que possuam maiores simetrias. Encontrou-se, portanto, que a energia do estado fundamental para elétrons em pontos quânticos esféricos é menor que para pontos quânticos de outras geometrias. Isto é devido ao fato de que em altas simetrias o confinamento é igual para todas as direções. Já em pontos quânticos com menores

simetrias, como os elipsoidais, existem direções específicas onde o confinamento espacial será maior, como nos prolato (direção-z) e oblato (direções x-y). Os efeitos do campo magnético sobre a estrutura eletrônica serão também fortemente modificados pelo tamanho e forma geométrica do nanocristal. Assim, para descrever apropriadamente o espectro de energias de um ponto quântico é preciso analisar os efeitos de competição entre os potenciais de confinamento espacial e o magnético (cilíndrico).

Para caracterizar pontos quânticos dos tipos, lente, elipsoidal e esférico, são necessários apenas analisar os parâmetros geométricos a , b e c , que representam os três semi-eixos principais destas formas, conforme mostrados nas Figuras 3.1 a – 3.1c e, de forma análoga, nanocristais cônicos (3.1d) e discos quânticos(3.1e). Com base nestes parâmetros, podemos escolher o potencial $V(x,y,z)$ para pontos quânticos esféricos como:

$$V(x,y,z) = \begin{cases} 0, & \text{se } r \leq R \\ V_0, & \text{se } r > R, \end{cases} \quad (3.1)$$

onde R é o raio do SQD e a coordenada r é dado por

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}. \quad (3.2)$$

Para um ponto quântico elipsoidal (EQD) tem-se

$$V(x,y,z) = \begin{cases} 0, & \text{se } r \leq 1 \\ V_0, & \text{se } r > 1, \end{cases} \quad (3.3)$$

onde

$$r = \sqrt{\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2}}. \quad (3.4)$$

Analogamente, para ponto quântico tipo lente tem-se

$$V(x,y,z) = \begin{cases} 0, & \text{se } r \leq 1 \text{ e } z \geq 0 \\ V_0, & \text{outro valor.} \end{cases} \quad (3.5)$$

Todavia, para pontos quânticos cônicos o potencial $V(x,y,z)$ é definido por

$$V(x,y,z) = \begin{cases} 0, & \text{se } r \leq a \text{ e } 0 \leq r \leq c \\ V_0, & \text{outro valor,} \end{cases} \quad (3.6)$$

onde, agora, r é dado por

$$r = c - \frac{c}{a} \sqrt{x^2 + y^2}. \quad (3.7)$$

De forma semelhante, para discos quânticos, o potencial $V(x,y,z)$ é definido por

$$V(x,y,z) = \begin{cases} 0, & \text{se } r \leq a \text{ e } 0 \leq z \leq c \\ V_0, & \text{outro valor,} \end{cases} \quad (3.8)$$

onde r é dado por

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}. \quad (3.9)$$

Assim, a dependência espacial dos potenciais de confinamento, nesses pontos quânticos, será determinada pelas equações (3.1), (3.3), (3.5), (3.6) e (3.8),

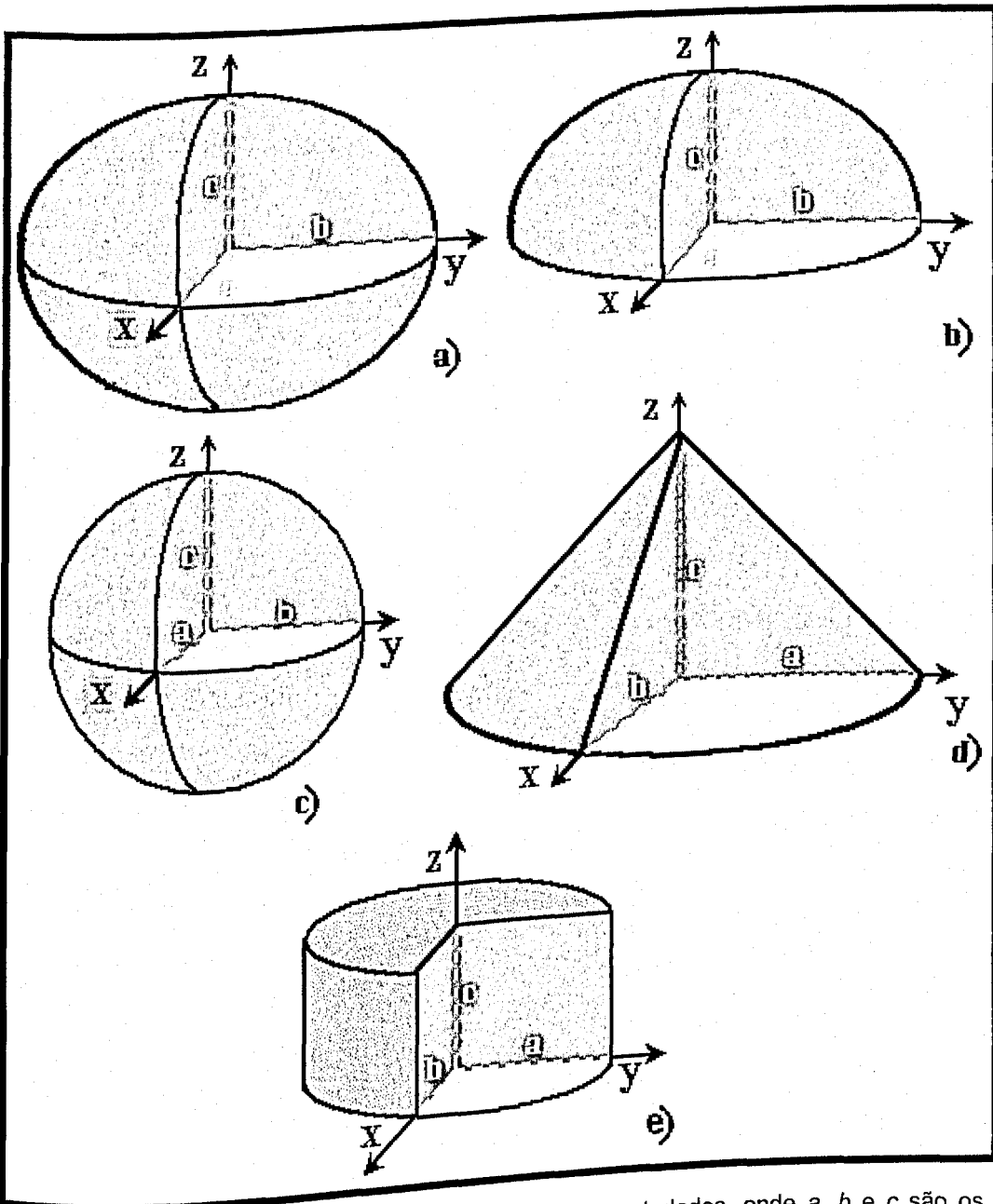


Figura 3.1: Formas geométricas dos pontos quânticos estudados, onde a , b e c são os parâmetros geométricos para pontos quânticos: a) elipsoidal; b) tipo lente; c) esférico; d) cônico e e) disco quântico.

as quais serão usadas para determinar a estrutura eletrônica e a densidade de carga de pontos quânticos com as formas geométricas anteriormente citadas.

3.2 Resultados

Os resultados dividir-se-ão em três categorias, sendo uma diretamente relacionada com os efeitos das formas geométricas, outra mostrará os efeitos de quebra de degenerescência dos estados com aplicação ao cálculo das taxas de espalhamento elétron-fônon, a serem apresentados no capítulo 5 e finalmente mostrar-se-á as energias eletrônicas e densidades de cargas para dois pontos quânticos esféricos e acoplados.

3.2.1 Dependência das energias de confinamento do elétron com a forma geométrica de diversos pontos quânticos

Para análise da dependência das energias de confinamento com a forma do ponto quântico, escolheu-se os cinco tipos de formas geométricas mencionadas no item anterior. Portanto, exceto para algum caso especificamente mencionado, a razão de $c/a = 0,24$, denotada apenas por α , é mantida para todos os pontos quânticos, com exceção óbvia dos pontos quânticos esféricos. Por conseguinte, para que os pontos quânticos elipsoidais possuam volumes iguais, tem-se $a = 1,61 R$ e $c = 0,38 R$, sendo que R é o raio de um ponto quântico esférico de mesmo volume. Logo, tem-se também, que para pontos quânticos: i) Tipo lente: $a = 2,03 R$ e $c = 0,49 R$; ii) Cônicos: $a = 2,55 R$ e $c = 0,62 R$; iii) Disco: $a = 1,77 R$ e $c = 0,43 R$. Além disso, devido a preservação da simetria axial (cilíndrica) nestes objetos, teremos sempre $a = b$ para todos os nanocristais estudados. Esta escolha permitirá uma grande simplificação no tratamento numérico e diminuindo, consideravelmente, o esforço computacional requerido.

a) Ausência de campo magnético externo

As observações experimentais indicam que tanto os parâmetros físicos (massa efetiva dos portadores, constante dielétrica e *band-offset*), quanto a geometria (tamanho e forma) dos pontos quânticos desempenham um importante

papel na determinação do espectro de energia assim como no número de estados confinados isto é, estados onde: $E_i < V_0$. O cálculo foi realizado usando os seguintes parâmetros: $m_W = 0,2 m_0$, $m_B = 0,355 m_0$ e $V_0 = 338$ meV, onde m_W , m_B e são as massas efetivas dos materiais formando o ponto quântico e substrato, respectivamente, e V_0 é o *band-offset* para a interface. Finalmente, o zero de energia foi escolhido no fundo da banda de condução do material formando o poço.

É importante notar que na implementação do MEF, o número de elementos (NE) discretizando o volume do sistema, a posição (r_c) na qual a função de onda do elétron é tomada igual a zero (condição de contorno) e o grau de interpolação das funções dentro dos elementos de volume são parâmetros cruciais para se atingir uma alta precisão numérica, assim como uma rápida convergência (menor erro admitido). Conseqüentemente, uma atenção especial deve ser tomada na escolha desses valores [FANYAO *et al.*, 2003]. Para estudar os efeitos da forma dos pontos quânticos anteriormente mencionados, calculou-se as suas estruturas eletrônicas na ausência de campo magnético.

Existem resultados analíticos para alguns desses casos, tais como pontos quânticos esféricos (SQD's¹) e elipsoidais (EQD's²) unicamente no caso de campo magnético nulo, sendo que, geralmente, não é possível obter soluções analíticas para esses problemas em presença de um campo magnético externo.

Resultados com alta precisão numérica são apresentados na Figura 3.2, onde se mostra a energia do estado fundamental para nanocristais de diferentes formas geométricas. Em geral, observa-se que a energia do estado fundamental diminui com o aumento do volume dos pontos quânticos para todos os casos estudados, enquanto a taxa de variação da energia de confinamento eletrônico é fortemente dependente da forma dos pontos quânticos. Além disso, para um dado volume de um determinado ponto quântico, a energia dos estados aumenta com a redução da simetria geométrica do nanocristal. Por exemplo, a energia do estado fundamental de pontos quânticos elipsoidais será maior que para os esféricos de equivalentes volumes. Como mostrado no painel inserido na Figura. 3.2, a diferença de energia entre eles, $(E_{EQD} - E_{SQD})$, onde E_{EQD} e E_{SQD} são as energias para pontos quânticos elipsoidais e esféricos, respectivamente, apresenta um comportamento muito interessante. Quando o tamanho do ponto quântico diminui, o valor de $(E_{EQD} - E_{SQD})$

¹ Spherical quantum dot: SQD

² Ellipsoidal quantum dot: EQD

inicialmente aumenta até alcançar um valor máximo, e, a partir daí, diminui progressivamente e finalmente tende a zero. Assim, pode-se esperar que no limite de $R \rightarrow \infty$, ambos pontos quânticos esféricos e elipsoidais, tendam a comportar-se como o material *bulk* e, neste limite, um efeito desprezível da forma é esperado. Para um dado volume, quando tamanho do ponto quântico diminui o confinamento quântico aumenta. Assim, um EQD onde $c = 0,62 R$, produz um confinamento quântico bem mais forte que um SQD, para um dado volume. Desta forma, a diferença $E_{EQD} - E_{SQD}$ aumentará.

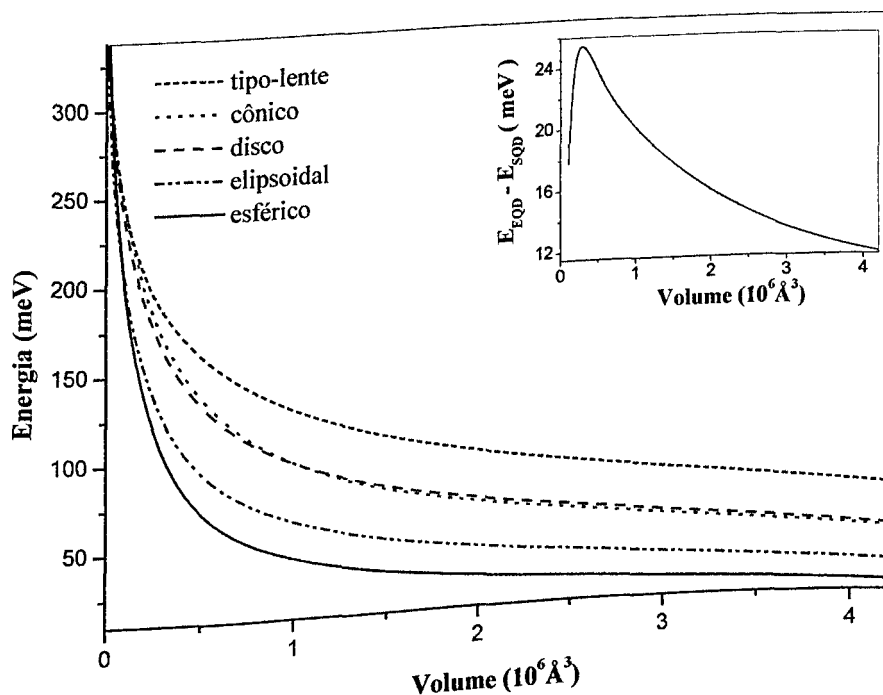


Figura 3.2: Dependência da energia do elétron com a forma do ponto quântico $Al_{0,3}Ga_{0,7}N/GaN$ em função do seu tamanho na ausência do campo magnético aplicado. A figura inserida mostra a diferença da energia do elétron entre EQD's e SQD's em função do tamanho do nanocristal. Para todos os nanocristais, exceto SQD, $a = b = 0,24 c$.

Com a redução do tamanho do ponto quântico, existe um aumento da energia de confinamento, Isso provocará uma maior penetração da função de onda na região da barreira e, conseqüentemente, a diferença $E_{EQD} - E_{SQD}$ tenderá a diminuir.

A Figura 3.3 mostra as densidades de probabilidades para os estados fundamental e primeiro estado excitado em um ponto quântico esférico $Al_{0,3}Ga_{0,7}N/GaN$ com raio $R = 40 \text{ \AA}$. As respectivas densidades de cargas são mostradas na Figura 3.4. Por outro lado, a Figura 3.5 mostra as probabilidades eletrônicas para o estado fundamental de pontos quânticos com as formas elipsoidal, tipo-lente, disco quântico e cônico. Na Figura 3.6, são mostradas as

respectivas densidades de cargas. Todos os nanocristais têm volume $\Omega = 2,68 \times 10^5 \text{ \AA}^3$, o que equivale ao volume de um ponto quântico SQD de 40 Å. Nestas figuras, os estados eletrônicos são denotados pelos índices nm , que são os números quânticos principal e magnético, respectivamente. Podemos observar como as diferentes

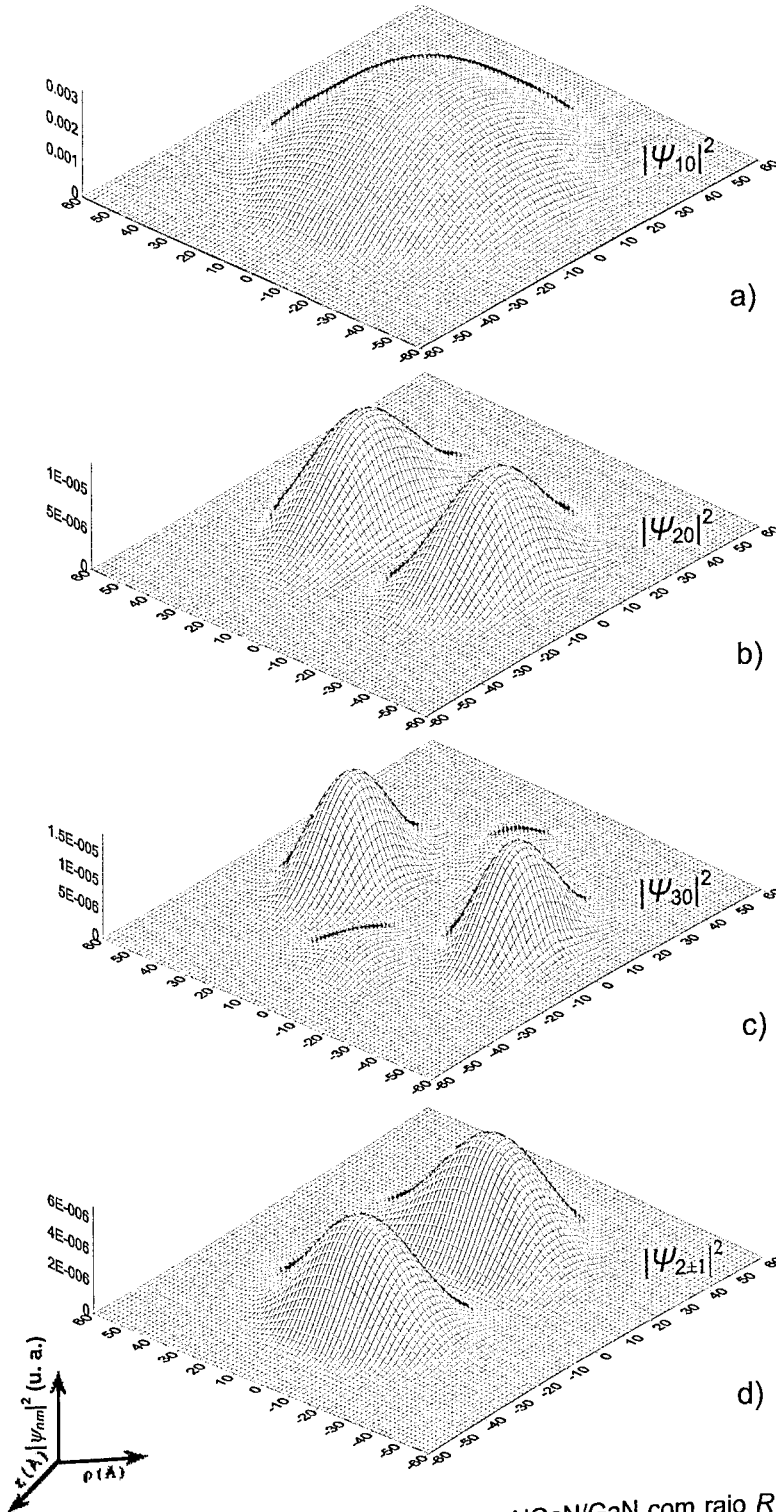


Figura 3.3: Densidade de cargas onda para um SQD AlGaIn/GaN com raio $R = 40 \text{ \AA}$ para os estados eletrônicos: a) $|\psi_{10}|^2$; b) $|\psi_{20}|^2$; c) $|\psi_{30}|^2$ e d) $|\psi_{2\pm 1}|^2$.

formas geométricas determinam as propriedades gerais dos resultados apresentados, principalmente se comparados com os resultados de um SQD.

Para estudar-se mais profundamente os efeitos da forma mostra-se, na Figura 3.7, as primeiras seis sub-bandas de energia para três diferentes esferóides e na ausência de campo magnético. Os pontos quânticos estudados têm as seguintes formas geométricas: um EQD oblato ($c = 0,24 a$) e um prolato ($a = 0,24 c$); e um SQD de raio $R = 60 \text{ \AA}$. Todos os nanocristais possuem o mesmo volume $\Omega = 9,04 \times 10^5 \text{ \AA}^3$, o que facilita uma análise comparativa da dependência das energias dos estados com a forma geométrica dos pontos quânticos.

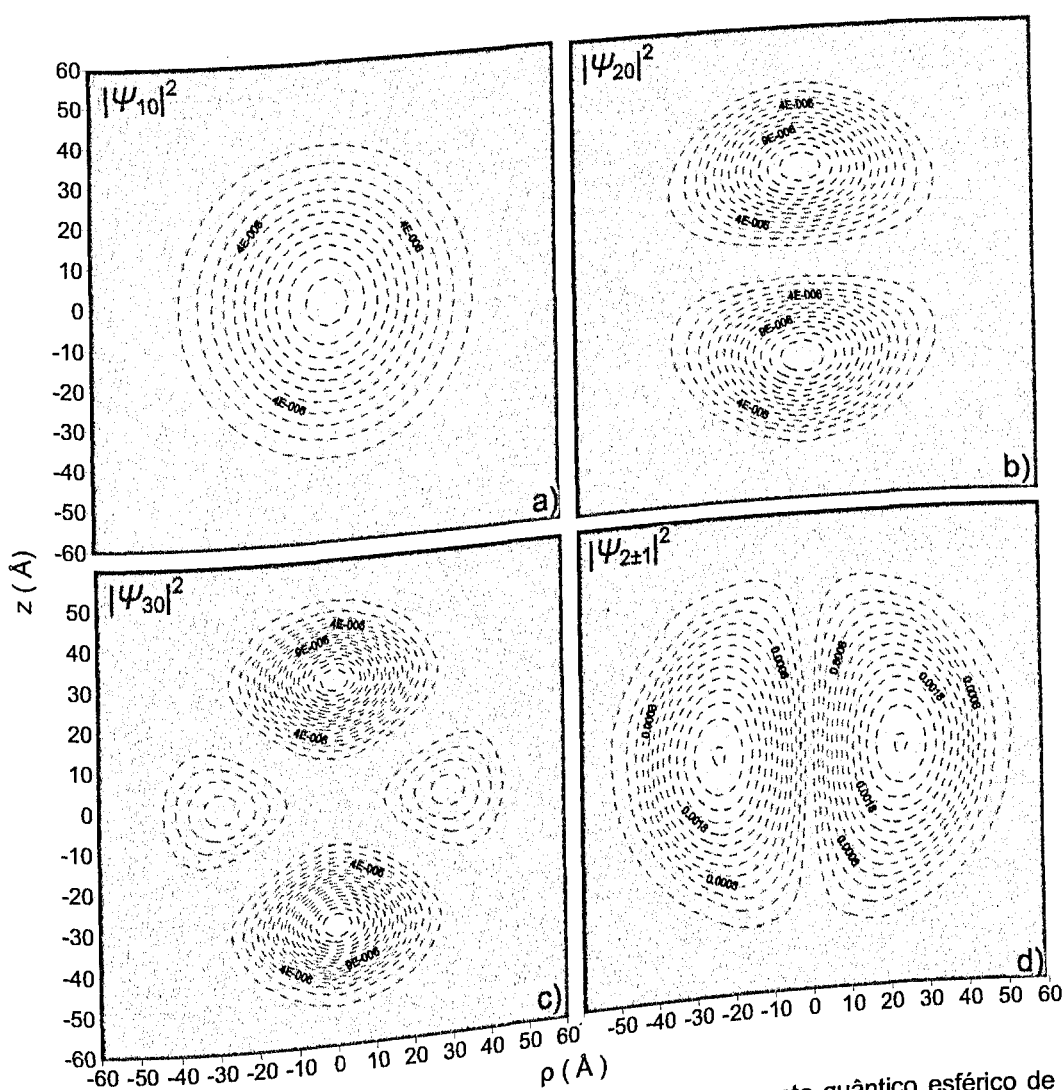


Figura 3.4: Densidades de probabilidades eletrônicas para um ponto quântico esférico de raio $R = 40 \text{ \AA}$, na ausência de campo magnético externo. Têm-se os seguintes estados: a) estado fundamental; b) $n = 2$ e $m = 0$; c) $n = 3$ e $m = 0$; d) Os dois degenerados com $n = 2$ e $m = \pm 1$.

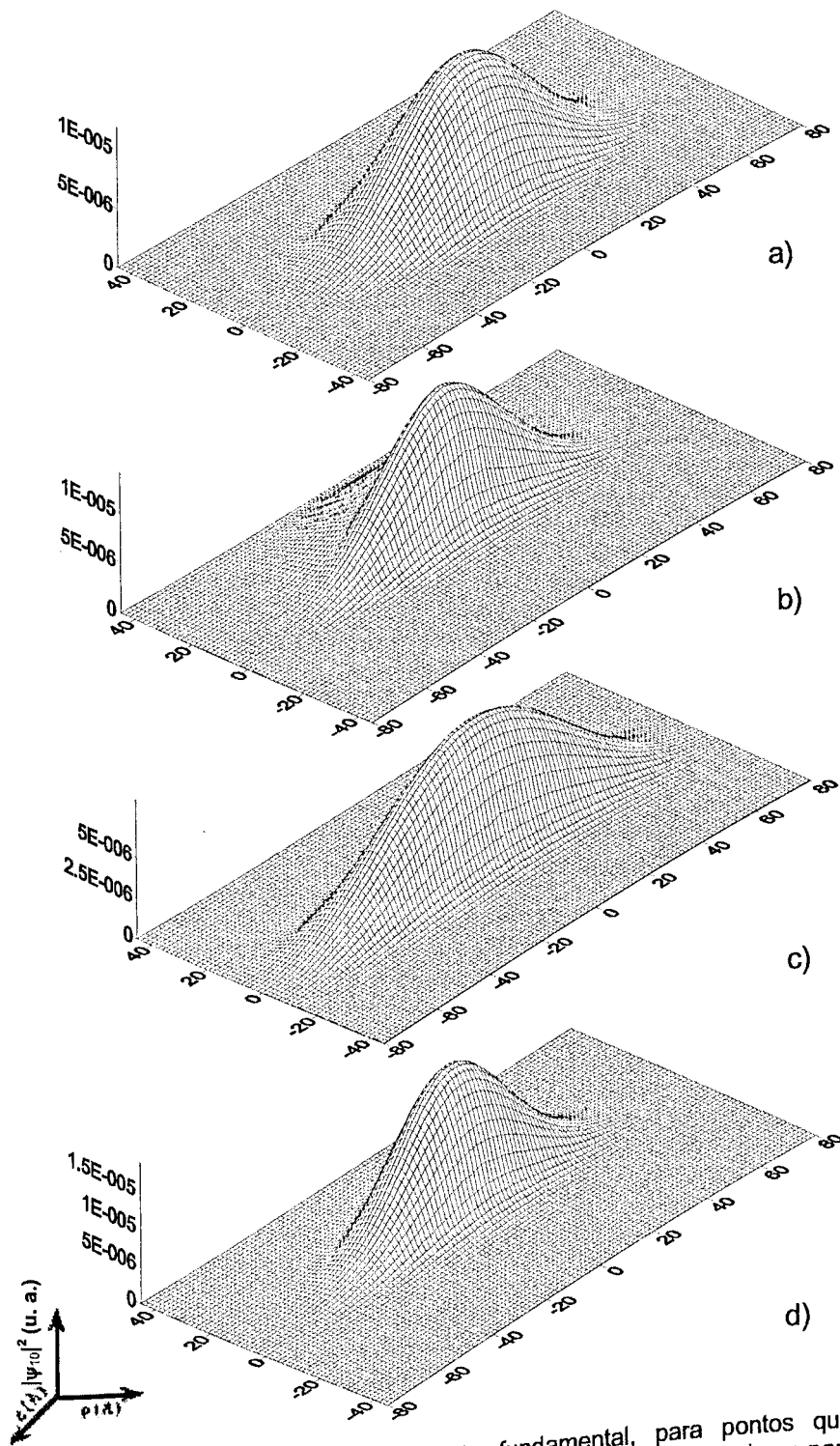


Figura 3.5: Densidades de carga, no estado fundamental, para pontos quânticos: a) elipsoidal; b) tipo-lente; c) disco quântico; e d) cônico; O volume para todos os casos é igual a $\Omega = 2,68 \times 10^6 \text{ \AA}^3$, o que corresponde ao volume de um ponto quântico esférico de raio igual a $R = 40 \text{ \AA}$.

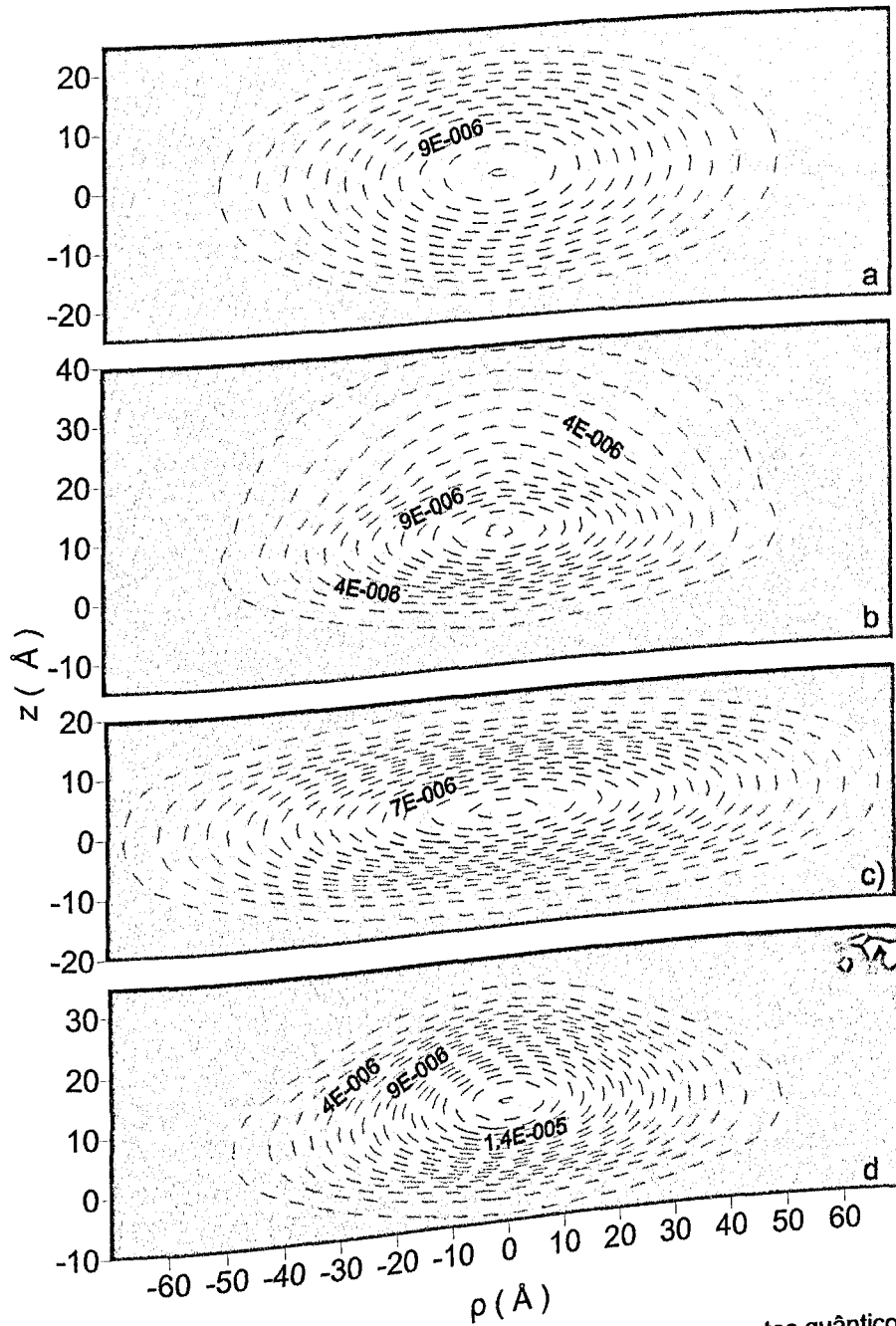


Figura 3.6: Densidade de probabilidade, no estado fundamental, em pontos quânticos: a) elipsoidal; b) tipo-lente; c) disco quântico; e d) cônico; O volume para todos os casos é igual a $\Omega = 2,68 \times 10^6 \text{ \AA}^3$, o que corresponde ao volume de um ponto quântico esférico de raio igual a $R = 40 \text{ \AA}$.

Em primeiro lugar, nota-se que diferentes sub-bandas mostram efeitos diferenciados. Os níveis de mais baixa energia são fracamente perturbados pelas mudanças de geometria pois sentem uma barreira de potencial muito alta. Por outro lado, as energias dos níveis mais altos são mais sensíveis com as formas

geométricas, pois sentem uma barreira de potencial menor, o que implica em menor confinamento.

Outro aspecto importante, mostrado na Figura 3.7, é o relacionado com os comportamentos diferenciados dos níveis eletrônicos de um EQD quando se muda a geometria da forma prolato ($a > c$ e mostrada em asterísticos) para a oblato ($a < c$ e mostrada em círculos). Na oblato, temos uma forte “compressão” (para dentro) mostrada em círculos). Na oblato, temos uma forte “compressão” (para dentro) cilíndrica dos dos estados, em torno do eixo-z, levando o sistema para uma aparência tipo “fio quântico”. Na prolato, existe uma forte “distensão” cilíndrica (para fora), levando o sistema para uma aparência tipo “disco”.

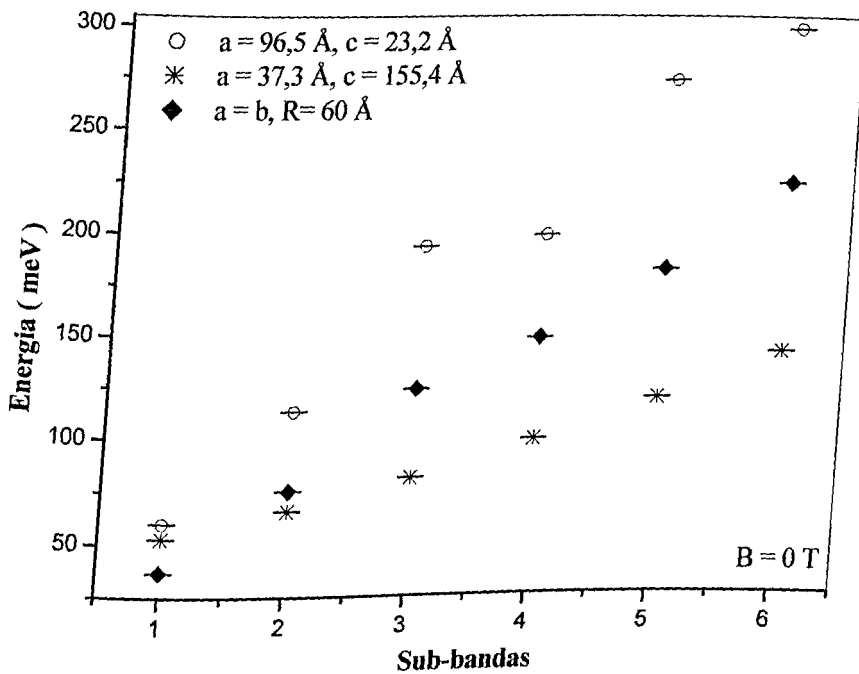


Figura 3.7: As energias das primeiras seis sub-bandas para três diferentes esferóides na ausência de campo magnético. Tem-se $\alpha = 0,24$ para $a \neq c$.

Um estudo da deformação de um ponto quântico $Al_{0,3}Ga_{0,7}N/GaN$ tipo-lente em função de diferentes razões $\alpha = c/a$, na ausência de um campo magnético externo, é mostrado na Figura 3.8. O volume para todos os pontos quânticos é igual $\Omega = 2,14 \times 10^6 \text{ \AA}^3$, que equivale ao volume de um SQD de raio $R = 80 \text{ \AA}$. Os níveis eletrônicos variam de acordo com a razão α , sendo que em um valor próximo a 0,625 tem-se um mínimo de energia, igual a $39,24 \text{ meV}$. O primeiro estado excitado apresenta uma degenerescência para $E_{2\pm 1}$, devido à simetria axial ao longo do eixo-z. Neste caso, as funções de onda são “concentradas” ao longo do eixo-x ($m = +1$) e ao longo do eixo-y ($m = -1$). Como possuem parâmetros geométricos $a = b$, os eixos

x e y serão idênticos, e daí, esta degenerescência, pois os estados se “assemelham” aos harmônicos esféricos $Y(1, \pm 1)$. Para sistemas sem esta simetria axial ($a \neq b$) estes estados seriam não-degenerados.

Finalmente, observe que cada estado, apresenta um comportamento diferente para um mesmo valor de anisotropia α . Por exemplo, nos estados com $E_{2\pm 1}$, existe um mínimo bem definido quando $\alpha \cong 0,4$ o que corresponde a uma energia de 57,26 meV. O estado fundamental mostra uma região onde o comportamento é quase constante. O estado $(2,0)$ tem um mínimo quando $\alpha \cong 0,27$ e acima de quando $\alpha \cong 1,0$, mostra uma região quase constante. Este estado tem uma aparência do harmônico esférico $Y(1,0)$, que se distribui ao longo do eixo- z . Assim um aumento do parâmetro c causa uma menor localização e a sua energia sofrerá uma variação muito pequena.

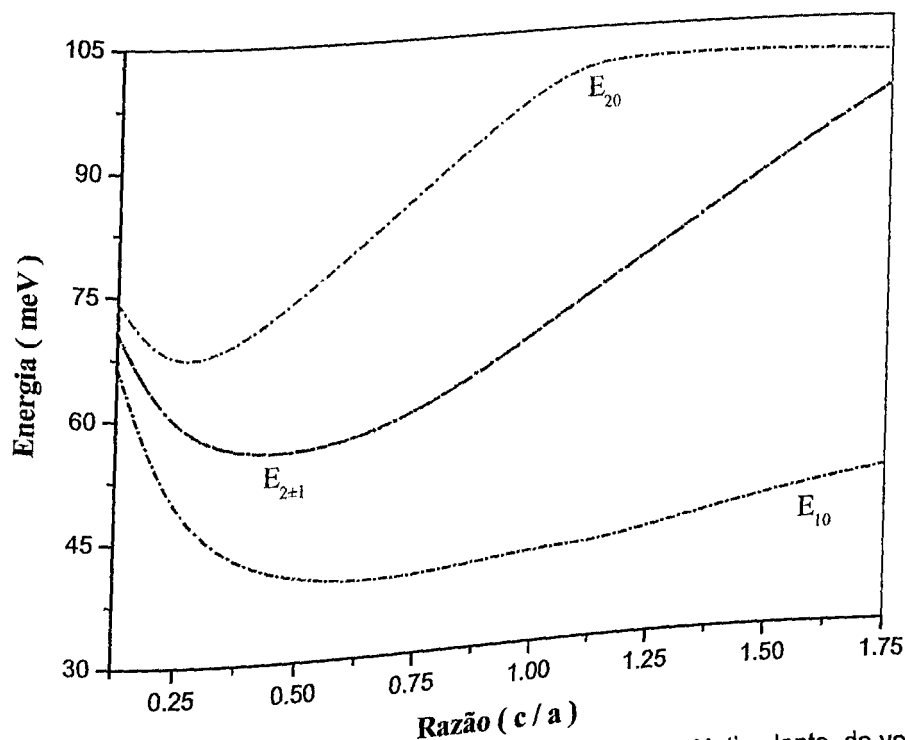


Figura 3.8: Energia eletrônica para pontos quânticos $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}/\text{GaN}$, tipo-lente, de volume $\Omega = 2,14 \times 10^7 \text{Å}^3$, em função de diferentes razões c/a , na ausência de um campo. Tem-se que os níveis eletrônicos são denotados por E_{nm} , sendo n e m são os números quânticos principal e magnético.

b) Presença de um campo magnético

A presença de um campo magnético causa uma compressão cilíndrica no plano perpendicular ao campo. Um dos termos magnéticos adicionais, $(\rho B)^2 / m(r)$, aparece no potencial efetivo da Equação 2.14, torna-se importante para campos magnéticos fortes. Assim, se o comprimento magnético $l_B = \sqrt{\hbar / (m\omega_c)}$ torna-se menor que o diâmetro do ponto quântico, (por exemplo, quando $B = 1$ T, $l_B = 25$ nm), o potencial dominante passa a ser o parabólico magnético de Landau ou diamagnético. Na presença de campo magnético, a competição entre os confinamentos espacial e o magnético, determina o autovalor para a energia do elétron. Em outras palavras, o campo magnético abre um canal eficiente para manipulação dos efeitos associados à forma e tamanho do nanocristal, os quais são importantes na determinação das energias e funções de onda do elétron. Deste modo, na presença de campo magnético, a razão entre as quantidades r_{max} , a posição onde temos a máxima probabilidade radial do elétron no ponto quântico e ρ_0 , o raio da máxima probabilidade do elétron no mais baixo nível de Landau, pode ser usada para se medir a contribuição da barreira do nanocristal e do campo magnético para o confinamento quântico do sistema. O valor de ρ_0 pode ser calculado como

$$\rho_0 = \sqrt{(2|m|+1) \left(\frac{\hbar c}{eB} \right)}. \quad (3.10)$$

Por exemplo, para pequenos nanocristais esféricos, no limite de valores fracos e intermediários do campo magnético, ρ_0 toma um valor muito maior que r_{max} e os efeitos de campo magnético serão fracos se comparados aos efeitos devidos ao confinamento quântico induzido pela barreira de potencial. Assim, a dependência dos níveis de energia em relação ao campo é quase que exclusivamente linear, como ocorre nos átomos, onde o termo linear em B , em 2.14, fica mais importante que o quadrático. Em nanocristais esféricos grandes, r_{max} é maior que ρ_0 , até mesmo para campos magnéticos de pouca intensidade. Nesta situação, as contribuições diamagnéticas (proporcionais ao quadrado do campo magnético) se tornam dominantes. Nestas condições, uma dependência aproximadamente quadrática deve ser observada entre a energia de confinamento e o campo magnético externo.

Devido à diferença da razão entre ρ_0 e r_{max} nas várias direções de pontos quânticos de baixa simetria, tais como EQD's, um novo comportamento da estrutura eletrônica, dependente do campo magnético, é esperado. A Figura 3.9 mostra a dependência da diferença de energia ($E_{SQD} - E_{EQD}$), para os estados fundamentais, com o campo magnético externo. Considera-se que ambos os nanocristais possuem o mesmo volume e estudou-se os casos $R > a$ (linha contínua) e $R < a$ (linha tracejada). Para o caso original ($R < a$), a modificação devido ao efeito da forma do ponto quântico pelo campo magnético é pequena, na faixa de campos magnéticos baixos ($B < 10$ T), mas com o aumento da magnitude do campo, o seu efeito cresce. Quando $R < \rho_0 < a$, o campo magnético induz um efeito de confinamento que se torna importante para EQD's, mas é um efeito fraco para SQD's. Assim, o confinamento quântico dos EQD's é intensificado em um plano perpendicular à direção de aplicação do campo magnético. Mas quando $B = 0$ T, para um dado volume, há um maior confinamento dos EQD's em comparação com SQD's. Apesar dos raios dos pontos quânticos elipsoidais serem maiores no plano xy , os confinamentos quânticos são mais fortes nesta geometria que em SQD's. Neste caso, o confinamento ao longo das duas direções determina o efeito da forma do ponto quântico.

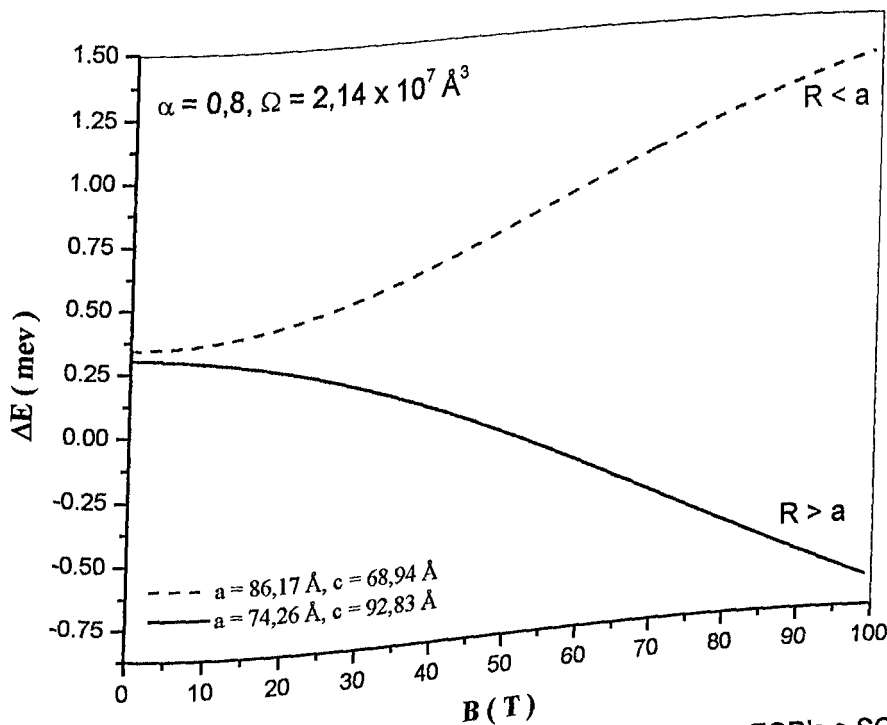


Figura 3.9: Diferença das energias do estado fundamental, dos pontos EQD's e SQD's em função do campo magnético. Para SQD, $R = 80 \text{ \AA}$ e para EQD $\alpha = 0,8$, com $R > a$ e $R < a$. Para todos os casos $\Omega = 2,14 \times 10^7 \text{ \AA}^3$.

Capítulo 3

Mostra-se na Figura 3.10, no caso de $R > a$, o efeito da dependência da energia eletrônica do estado fundamental com forma geométrica, para SQD e EQD, como função do campo magnético. Para o este regime, o confinamento ao longo do plano (x,y) é o dominante. Quando ρ_0 alcança o valor de R , o efeito do campo magnético passa a ter um fator dominante para SQD e ainda intermediário para EQD's. Então, o confinamento quântico no plano (x,y) deve ser maior em SQD.

No regime de campos magnéticos de baixa intensidade ($B < 10T$), por exemplo, se a razão entre c e R é muito pequena, o campo magnético aumenta a dependência dos níveis de energia com forma geométrica (ou espacial). No limite de campos magnéticos intensos, o confinamento magnético supera o efeito de confinamento geométrico. Como dito acima, um campo magnético induz um confinamento cilíndrico no plano perpendicular à sua aplicação. Mostra-se, na Figura 3.11, como a energia de confinamento do elétron, nos estados fundamentais de um SQD com $R = 60 \text{ \AA}$ e um EQD ($a = 96,59 \text{ \AA}$ e $c = 23,17 \text{ \AA}$), variam como função do campo magnético. Também se mostra, na figura inserida, a dependência da diferença ($E_{EQD} - E_{SQD}$) com o campo. É possível notar que a energia do elétron aumenta com o aumento do campo magnético em ambos os casos, mas com diferentes taxas de anisotropia.

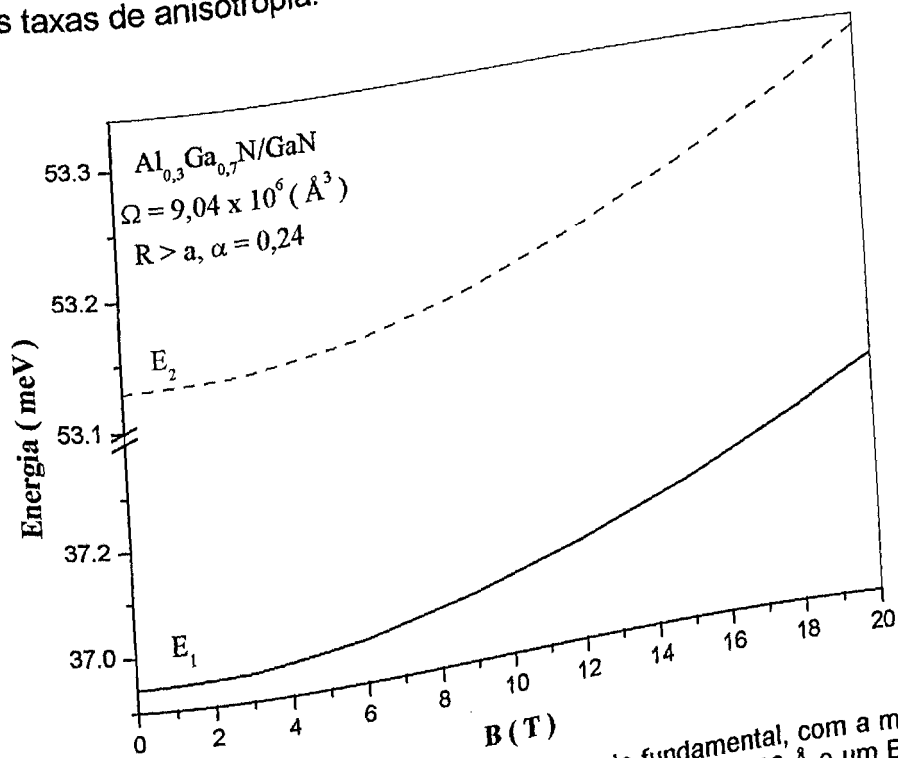


Figura 3.10: Dependência da energia do elétron, no estado fundamental, com a magnitude do campo magnético externo para um SQD de raio $R = 60 \text{ \AA}$ e um EQD com $\Omega = 9,04 \times 10^6 \text{ \AA}^3$, onde $R > a$ e $\alpha = 0,24$.

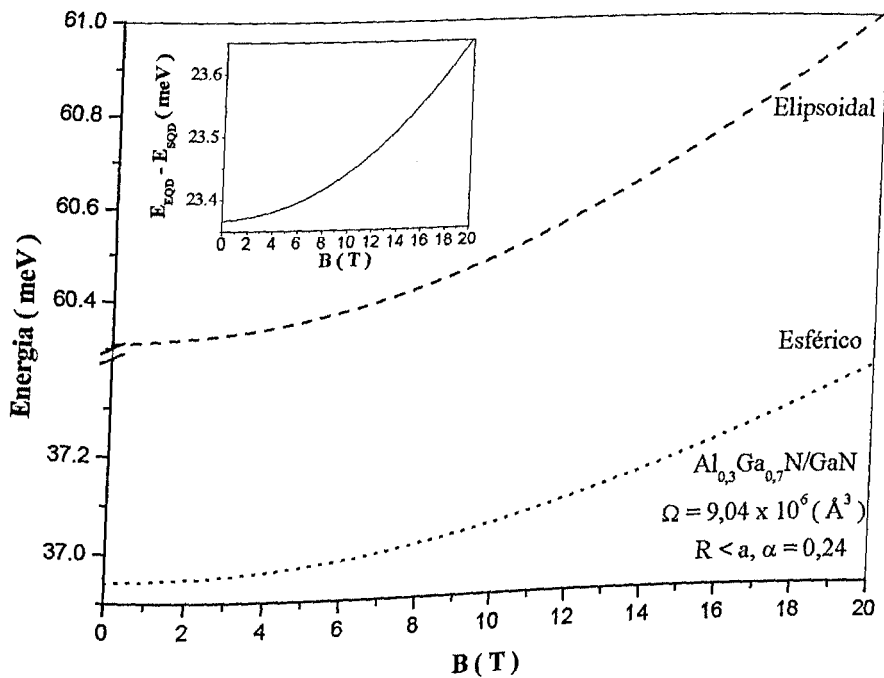


Figura 3.11: Dependência da energia do elétron, no estado fundamental, com a magnitude do campo magnético externo para um SQUID de raio $R = 60 \text{ \AA}$ e um EQD com $\Omega = 9,04 \times 10^6 \text{ \AA}^3$, onde $R < a$ e $\alpha = 0,24$. A figura inserida mostra a diferença das energias para EQD's e SQUID's como função do campo magnético.

Por exemplo, quando o campo magnético aumenta entre 0 a 20 T, a energia do elétron varia de 0,7513 meV no EQD, e de 0,4438 meV no SQUID. Em geral, o campo magnético amplifica a dependência com a forma geométrica. Com isso, na presença de campo magnético, as relações entre o raio dos SQUID's, os semi-eixos dos EQD's e o comprimento magnético l_B determinam as diversas contribuições que alteram o confinamento quântico do sistema.

Na Figura 3.11 mostram-se as energias do estado fundamental como função do campo magnético para um SQUID com raio $R = 60 \text{ \AA}$ e para um EQD de mesmo volume e com anisotropia $\alpha = 0,24$ e $R > a$.

Em um ponto quântico tipo-lente de volume $\Omega = 2,14 \times 10^7 \text{ \AA}^3$ na presença de um campo magnético externo, existe quebra de degenerescência nos níveis $E_{2\pm 1}$ como mostra a Figura 3.12. Mesmo para pequenas magnitudes, por exemplo, $B = 2 \text{ T}$, o efeito é claramente observado. Se o campo é aumentado, $B = 5 \text{ T}$, este efeito de quebra se torna maior. Além disso, os níveis não-degenerados, como, por exemplo, $m = 0$, não sofrem efeitos significativos para os campos magnéticos apresentados. Por esse motivo mostra-se na figura inserida a diferença de energia para $B = 5 \text{ T}$ e 2 T com $m = 0$. Apesar de relativamente menor, nota-se uma pequena quebra da simetria.

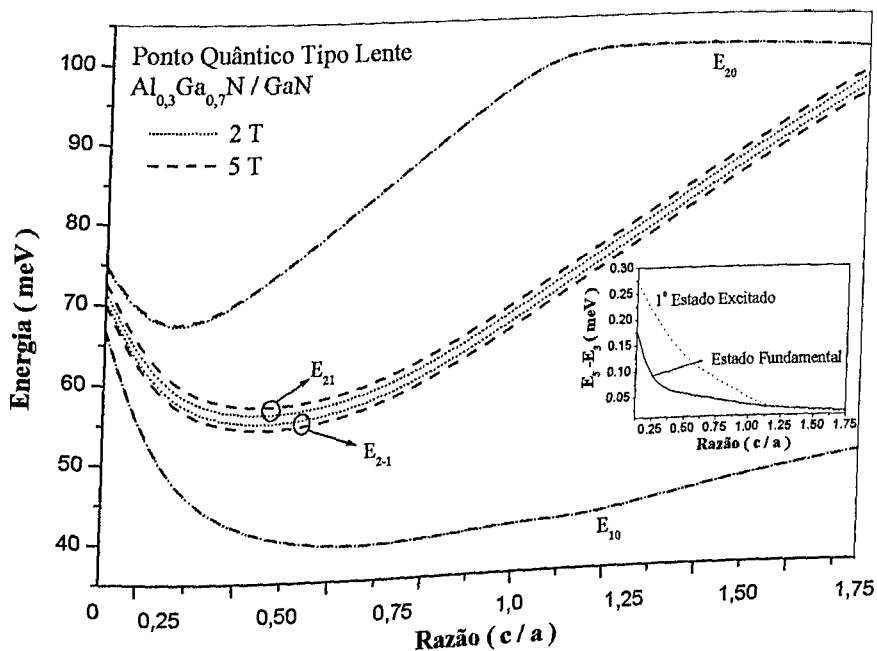


Figura 3.12: Energia do elétron para pontos quânticos tipo-lente de volume $\Omega = 2,14 \times 10^7 \text{ \AA}^3$, na presença de um campo magnético de magnitude $B = 2\text{ T}$ (linha pontilhada) e $B = 5\text{ T}$ (linha tracejada). A figura inserida mostra a quebra de degenerescência para E_{10} e E_{20} , através da diferença de energia para campos magnéticos $B = 5\text{ T}$ e $B = 2\text{ T}$.

Com o aumento do campo magnético, os níveis eletrônicos tenderão a afastar-se mais, como mostra a Figura 3.13, para pontos quânticos tipo-lente e de mesmo volume que os anteriormente analisados, quando $\alpha = 0,25$ (linha tracejada) e $\alpha = 1,5$ (linha pontilhada).

Para uma melhor compreensão dos efeitos de campos magnéticos intensos sobre a densidade de cargas em pontos quânticos, mostra-se na Figura 3.14 a soma das probabilidades das quatro primeiras sub-bandas para um ponto quântico esférico de raio $R = 48 \text{ \AA}$ na ausência (figura à esquerda) e presença (figura à esquerda) de um campo magnético externo ($B = 141\text{ T}$). Do mesmo modo, mostra-se na Figura 3.15 um EQD, onde $a = 80 \text{ \AA}$ e $c = 20 \text{ \AA}$, na ausência (figura à esquerda) e presença (figura à esquerda) de um campo magnético externo ($B = 141\text{ T}$).

Apesar do campo magnético aplicado ser extremamente alto, ele é útil para se verificar como se comportarão os seus efeitos em nanocristais com formas geométricas diferentes, onde escolhemos os casos SQD e EQD. Sendo assim, as figuras citadas acima servem mais como uma análise qualitativa do que quantitativa. De qualquer modo, percebe-se um pronunciado efeito deste valor muito alto para o campo magnético, na distribuição de cargas dos nanocristais em questão. Nesta

Capítulo 3

situação, todo o confinamento é determinado completamente pela simetria cilíndrica induzida pelo campo. Os elétrons praticamente não sentirão o efeito das barreiras, pois as órbitas ciclotrônicas tem raio l_B bem menor que as dimensões espaciais do sistema, $R = 48 \text{ \AA}$.

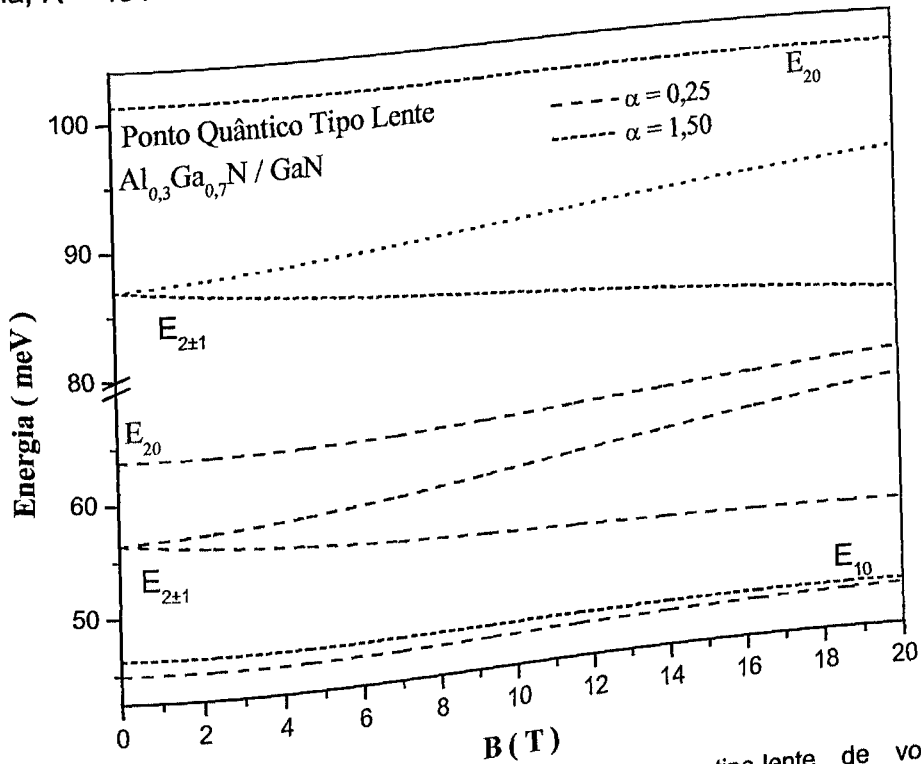


Figura 3.13: Energia do elétron para pontos quânticos tipo-lente de volume $\Omega = 2,14 \times 10^7 \text{ \AA}^3$, para $\alpha = 0,25$ (linha pontilhada) e $\alpha = 1,5$ (linha tracejada), em função do campo magnético de magnitude.

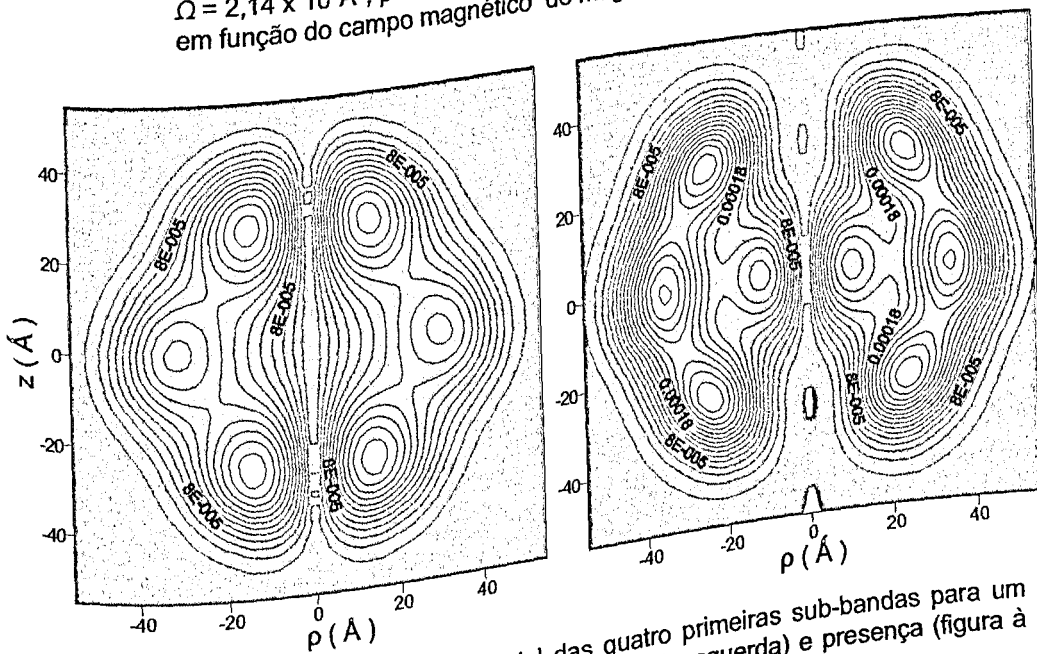


Figura 3.14: Densidade de probabilidade total das quatro primeiras sub-bandas para um SQD de raio $R = 48 \text{ \AA}$ na ausência (figura à esquerda) e presença (figura à esquerda) de um campo magnético externo ($B = 141 \text{ T}$).

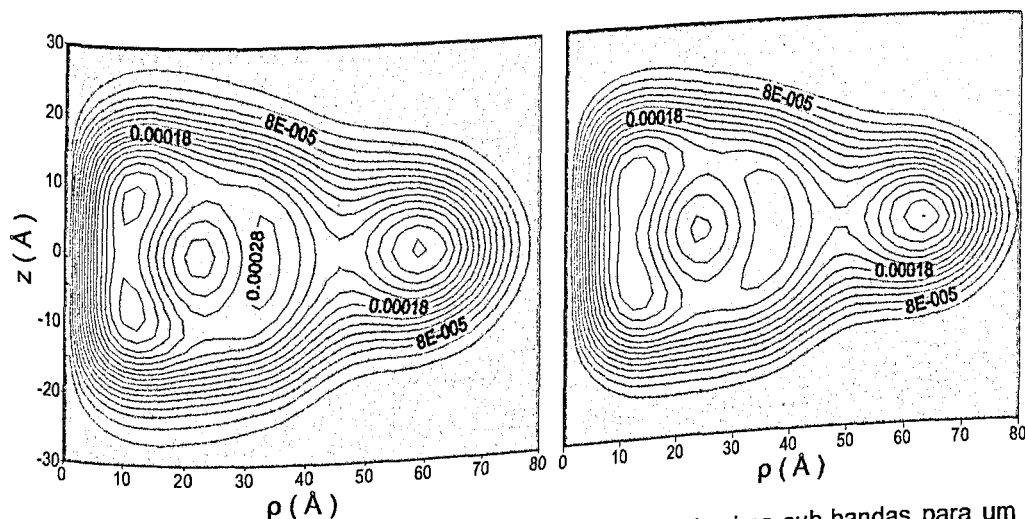


Figura 3.15: Densidade de probabilidade total das quatro primeiras sub-bandas para um EQD, onde $a = 80 \text{ \AA}$ e $c = 20 \text{ \AA}$ na ausência (figura à esquerda) e presença (figura à esquerda) de um campo magnético externo ($B = 141 \text{ T}$).

3.2.2 Efeitos da forma geométrica em pontos quânticos de raio 250 \AA

Com o intuito de estudar as taxas de relaxação de elétrons, via interação elétron-fônon acústicos, analisar-se-á na seqüência a estrutura eletrônica para um ponto quântico de raio $R = 250 \text{ \AA}$. Além disso, estuda-se-á os efeitos de uma pequena deformação geométrica, através da razão α , ao longo do plano paralelo à direção de aplicação de um campo magnético. Para todos os pontos quânticos apresentados, nessa seção, o volume será sempre $\Omega = 6,5 \times 10^7 \text{ \AA}^3$ e $\alpha = c/a$.

Na Figura 3.16, mostram-se os efeitos do campo magnético sobre os níveis eletrônicos deste SQD de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}/\text{GaN}$, de grandes dimensões para que tenha pequenas separações entre níveis e, assim, transições por emissão ou absorções de fônons acústicos. Nota-se que quando o campo magnético é nulo, existirá a presença de estados degenerados devido à simetria esférica do nanocristal. Mesmo na presença de um campo magnético fraco, observa-se quebra das degenerescências do primeiro e do segundo estados excitados, sendo que a separação Zeeman, como esperado, aumenta com o aumento do campo, formando os chamados níveis de Landau. Observe que o efeito do campo magnético não é linear devido ao termo diamagnético, proporcional ao quadrado de B , como apresentado na expressão do potencial efetivo, na Equação 2.14.

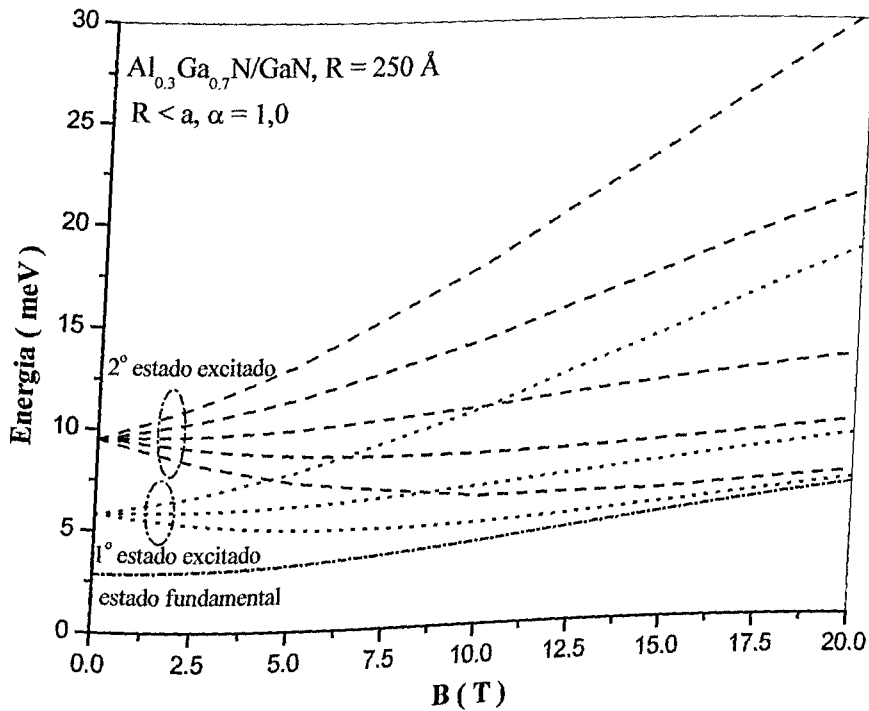


Figura 3.16: Efeitos do campo magnético na estrutura eletrônica de um ponto quântico esférico de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}/\text{GaN}$ e raio $R = 250 \text{ \AA}$.

Uma outra forma de quebrar as degenerescências apresentadas pelos níveis eletrônicos em SQD, na ausência de campo magnético, é diminuir a sua alta simetria espacial. Mostra-se, na Figura 3.17, a estrutura eletrônica de um ponto quântico esférico com uma pequena deformação geométrica determinada pela constante $\alpha = 0,9$. Pode-se observar que existem comportamentos semelhantes aos já discutidos anteriormente, com exceção da quebra de simetria. Para lembrança, quando $\alpha = 1,0$ tem-se o caso de um ponto quântico esférico e, menores valores de α indicam que está-se afastando da simetria esférica e migrando para uma elipsoidal.

Pode-se observar que, à medida que se aumenta a quebra da simetria, os estados degenerados mostram-se mais afastados entre si, como pode ser visto na Figura 3.18, onde a taxa de deformação geométrica usada foi $\alpha = 0,8$. Os níveis mostram-se mais afastados, se comparados com o caso $\alpha = 0,9$. Apesar disso, ainda existem estados degenerados quando $B = 0 \text{ T}$, uma vez que a simetria cilíndrica foi preservada, pois está-se usando $a = b$.

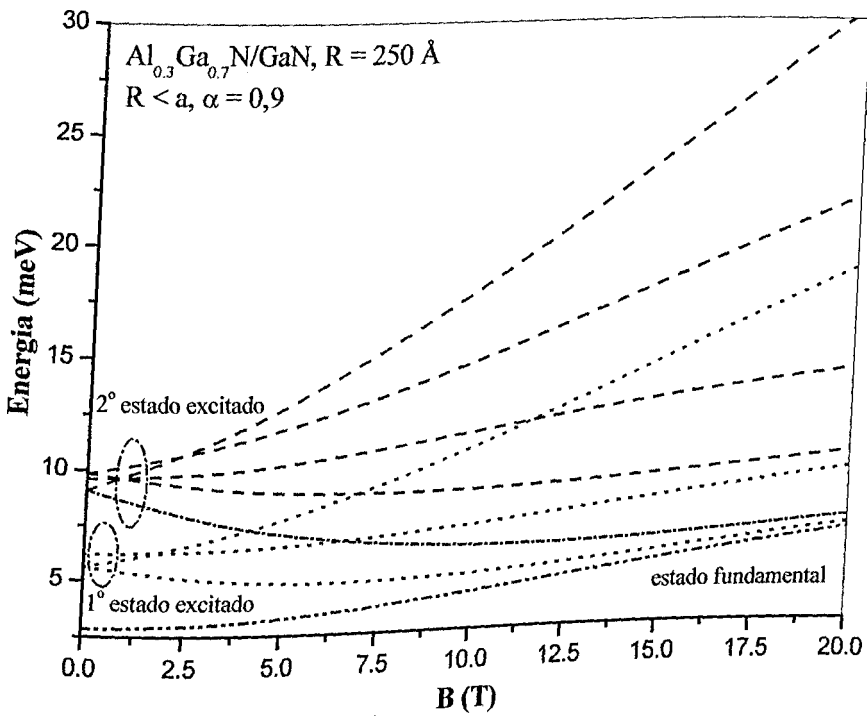


Figura 3.17: Efeitos do campo magnético na estrutura eletrônica de um ponto quântico esférico de $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{GaN}$ e raio $R = 250 \text{ \AA}$, deformado ao longo do plano perpendicular ao eixo z, com $\alpha = 0,9$.

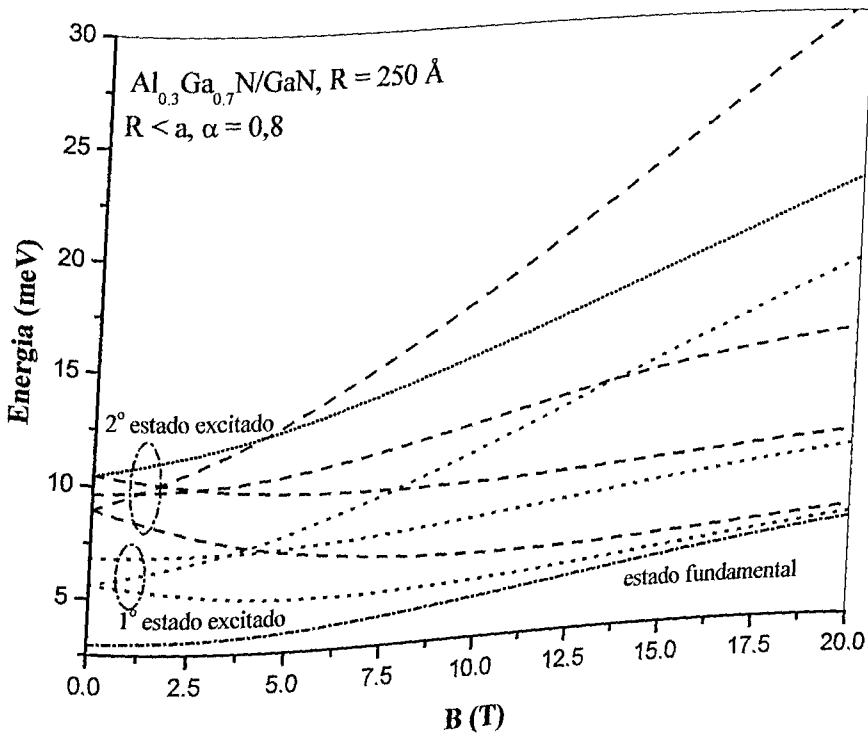


Figura 3.18: Efeitos do campo magnético na estrutura eletrônica de um ponto quântico esférico de $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}/\text{GaN}$ e raio $R = 250 \text{ \AA}$, deformado ao longo do plano perpendicular ao eixo z, com $\alpha = 0.8$.

3.2.3 Dois pontos quânticos esféricos acoplados

Uma outra forma de quebrar a simetria esférica perfeita é adicionar um segundo "átomo" e formar um "molécula bia-atômica". Neste caso, o centro de simetria move-se para o exterior das esferas, situando-se na metade da distância entre os centros das duas esferas, como mostrado na Figura 3.19.

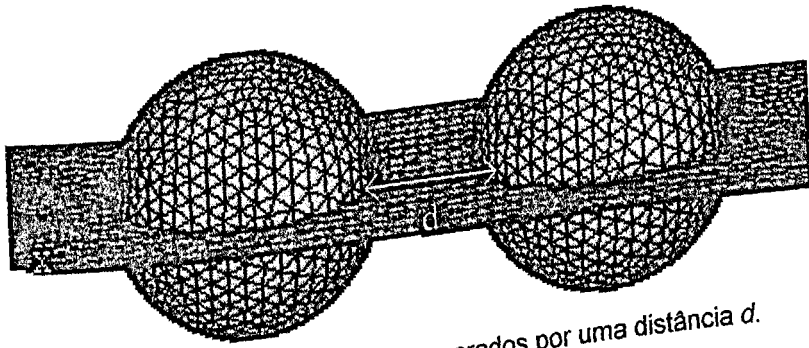


Figura 3.19: Dois pontos quânticos esféricos separados por uma distância d .

Usando o método dos elementos finitos, no contexto da aproximação da massa efetiva, estudou-se o efeito do acoplamento entre os dois SQD's de mesmos raios, 30 e 40 Å, separados por uma distância d . Para isso, escolheu-se pontos quânticos de InAs/GaAs com os seguintes parâmetros: $m_W = 0,24 m_0$, $m_B = 0,067 m_0$ e $V_0 = 500$ meV. Novamente a referência da energia escolhida é o fundo da banda de condução do material do poço (InAs) embebido em um substrato de GaAs.

Observe, na Figura 3.20, como as energias da primeira (estado ligante ou simétrico) e da segunda (anti-ligante ou anti-simétrico) sub-bandas, para SQD's de raio $R = 30$ Å (linha tracejada) e 40 Å (linha contínua), variam com a distância d . Como era esperado, as energias para o SQD de raio $R = 40$ Å são menores, e com menor variação que as do SQD de raio $R = 30$ Å. A diferença de energia entre os estados simétrico e anti-simétrico aumenta com o aumento do acoplamento dos pontos quânticos (Figura 3.21), isto é, com a diminuição da distância d .

Mostram-se, na figura 3.22, as respectivas densidades de cargas para os quatro sistemas estudados: a) $d = 20$ Å e $R = 30$ Å; b) $d = 60$ Å e $R = 30$ Å, c) $d = 20$ Å e $R = 40$ Å, d) $d = 60$ Å e $R = 40$ Å.

É bastante evidente a semelhança desta molécula di-atômica com os casos do Sódio ($\text{Na} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$), material sólido com interação metálica entre elétrons-livres e íons de Na e dos cristais moleculares formado por átomos dos

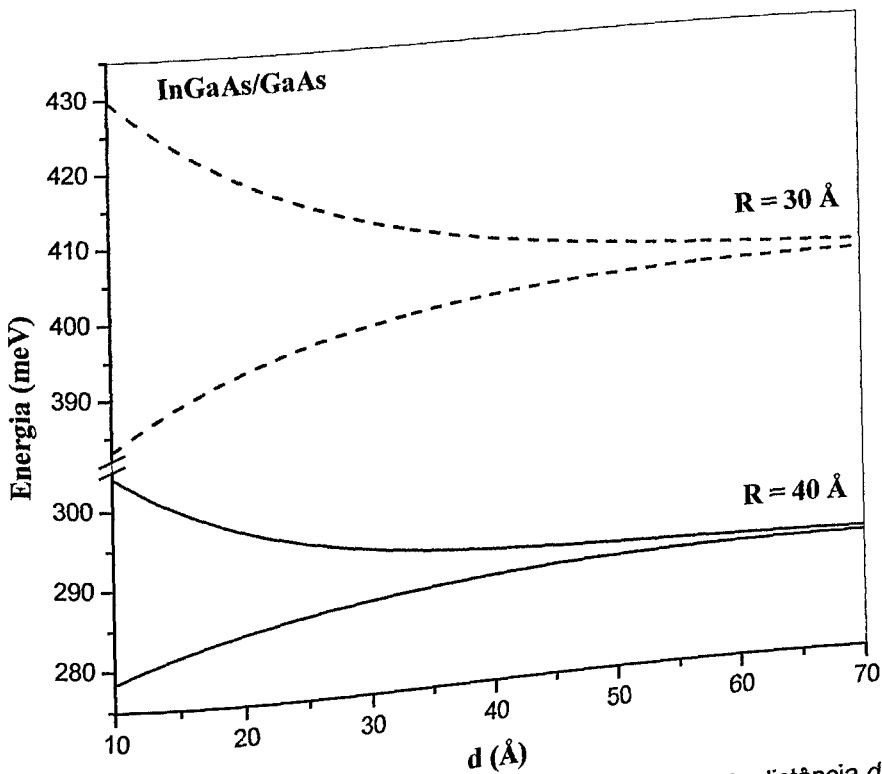


Figura 3.20: Energias para as duas primeiras sub-bandas em função da distância d entre os pontos quânticos esféricos de raios de 40 Å (linhas contínuas) e 30 Å (linhas tracejadas).

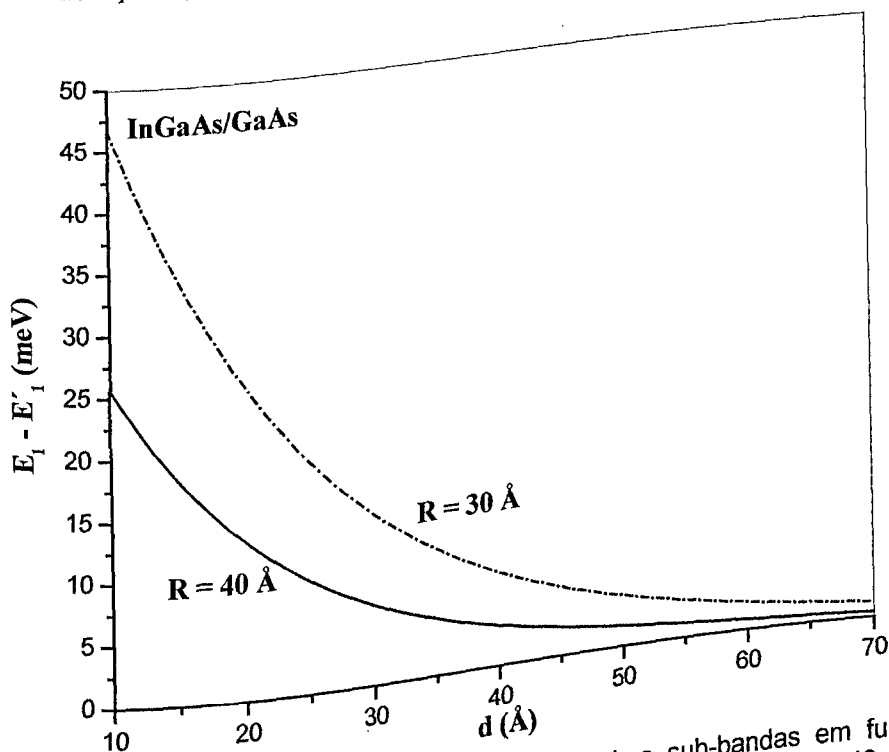


Figura 3.21: Diferença de energias para as duas primeiras sub-bandas em função da distância d entre os pontos quânticos esféricos de raios de 40 Å (linha contínua) e 30 Å (linha tracejada).

“gases nobres”, como Neônio ($Ne=1s^2 2s^2 2p^2$), sólidos muito fracamente acoplados via interação Van der Waals ou dipolo-dipolo e cuja temperatura de fusão está por volta de 100 K

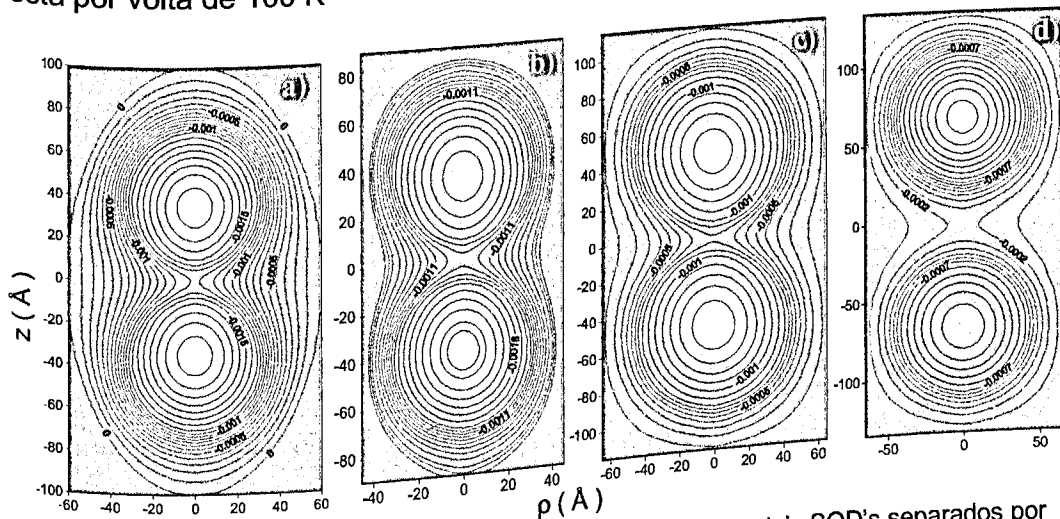


Figura 3.22: Contorno das densidades superficiais de carga para dois SQD's separados por distâncias. a) $b = 20$ Å e $R = 30$ Å, b) $b = 60$ Å e $R = 30$ Å, c) $b = 20$ Å e $R = 40$ Å, d) $b = 60$ Å e $R = 40$ Å.

Capítulo 4:

Interação Elétron-Fônon em Pontos Quânticos Semicondutores

4.1 Aspectos Básicos

As propriedades dos estados eletrônicos em pontos quânticos têm sido detalhadamente estudada nos capítulos prévios, agora centrar-se-á a atenção na análise do movimento dos íons que formam a rede cristalina. Como resultado da excitação térmica, os íons da rede vibram em torno das suas posições de equilíbrio. As forças de enlace químico se opõem ao movimento térmico e estão diretamente relacionadas com as propriedades elásticas e com a propagação das vibrações acústicas. Esses fatos são normalmente descritos no contexto de uma teoria onde não é considerada a estrutura atômica da rede (modelos contínuos). Se fornece-se energia térmica à rede de íons, ela rapidamente será distribuída através de toda a rede devido à mútua interação entre íons. Excitações coletivas então produzirão vibrações coletivas de todo o sistema de íons. Os quântums associados são excitações elementares chamadas de fônons. Fônons são bósons e assim devem ser descritos usando a estatística de Bose-Einstein. Os modelos teóricos para descrever fônons normalmente consideram que o comprimento de onda da vibração é grande em comparação com a separação atômica, desta forma a estrutura microscópica do sólido pode ser ignorada. Por outro lado, a energia potencial da rede de íons é expandida em uma série de potências ao redor da posição de equilíbrio e unicamente o primeiro termo diferente de zero desta expansão é considerado (aproximação harmônica). Usando essa aproximação, a Hamiltoniana pode ser expressa como uma soma de termos independentes, os quais possuem a forma da Hamiltoniana de osciladores harmônicos. Esta é a base teórica que leva à quantização do problema e à descrição das vibrações da rede como um gás de

bósons não-interagentes. A inclusão de termos não-harmônicos na expansão significa incluir processos de acoplamento entre fonons.

Podemos escrever a Hamiltoniana de um átomo da rede na forma

$$H = \sum_i \left(\frac{P_i^2}{2M} + \frac{M\omega_i^2}{2} x_i^2 \right) \quad (4.1)$$

Conseqüentemente, a equação geral de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi \quad (4.2)$$

reduz-se à equação

$$\left(\frac{P_i^2}{2M} + \frac{M\omega_i^2}{2} x_i^2 \right) \varphi(x_i) = E_i \varphi(x_i) \quad (4.3)$$

onde

$$\Psi = \prod_i \varphi(x_i) \quad \text{e} \quad E = \sum_i E_i \quad (4.4)$$

A equação 4.4 é a conhecida equação do oscilador harmônico, que resulta no espectro de energia

$$E_i = \hbar\omega_i(n_i + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.5)$$

O estado de um dado oscilador correspondente a um modo normal, de um dado ramo i , é determinado pelo número quântico n_i . O conjunto de números n_i para todos os modos de todos os ramos fornece uma identificação do estado da rede.

Assim, a energia total da rede é

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \hbar\omega_i + \sum_i n_i \hbar\omega_i \quad (4.6)$$

O primeiro termo da Equação 4.6 é a energia fundamental, que é um valor independente da temperatura e o segundo termo descreve as excitações do sistema. Vários estados excitados são caracterizados por diferentes conjuntos de n_i , ou seja, cada estado vibracional de uma rede pode ser escrito em termos de um gás ideal de quase-partículas não-interagentes denominadas fônons¹. O número de fônons em cada estado deve ser descrito pela estatística de Bose-Einstein,

$$n_i = \left(e^{\frac{\hbar\omega_i}{kT}} - 1 \right)^{-1} \quad (4.7)$$

¹ O conceito de fônons foi introduzido por I. E. Tamm em 1930.

O número total de partículas (fônons) no cristal não se conserva devido a que existem processos de emissão e absorção de fônons. A probabilidade de processos com absorção de um fônon é caracterizada pelo coeficiente n_i , enquanto os processos com emissão de um fônon é caracterizado pelo coeficiente (n_i+1) .

A interação éxciton-fônon é de considerável importância em processos ópticos em semicondutores, onde, no caso de semicondutores monocristalinos, determina a forma do espectro de absorção ou emissão. Para baixas temperaturas e em cristais perfeitos, o acoplamento éxciton-fôton domina o espalhamento éxciton-fônon. Ambos, o espectro de absorção e a forma das linhas espectrais são controlados pela dinâmica da interação elétron-fônon e fornecem a dependência com a temperatura da força do oscilador das correspondentes transições. Para altas temperaturas, a interação éxciton-fônon determina linhas de absorção em energias dos fônons menores que a energia do *gap*. A absorção exponencial observada para um grande número de cristais perfeitos *bulk* é uma direta consequência da interação éxciton-fônon. Em nanocristais, os fônons controlam os mecanismo de perda de fase (decoerência) e de relaxação de energia e, conseqüentemente determinam a largura das linhas de absorção e emissão e os deslocamentos dos picos de luminescência [GAPONENKO, 1998]. A realização de dispositivos baseados em pontos quânticos depende, em grande parte, da relaxação eficiente do portador ao estado fundamental. Deste modo, o estudo dos mecanismos de relaxação de energia em pontos quânticos é de fundamental importância devido às suas implicações na dinâmica de elétrons e buracos [QI, *et al.*, 1999].

Em pontos quânticos, os níveis eletrônicos e os modos vibracionais possuem um caráter discreto devido ao confinamento nas três dimensões. Recentemente, foram desenvolvidas diversas investigações experimentais e teóricas em propriedades ópticas lineares e não-lineares e em dinâmica de portadores onde os efeitos do confinamento sobre portadores e fônons foram claramente postos em evidência. [BOCKELMANN; BASTARD, 1990; NOJIMA, 1992; BOCKELMANN, 1993; BENISTY, 1995; NOMURA; KOBAYASHI, 1992, TAKAGAHARA, 1993b]. A interação elétron-fônon controla vários fenômenos tais como o "congelamento" dos portadores opticamente excitados na escala de tempo de picosegundos. Em um sistema de pontos quânticos o papel da interação elétron-fônon no processo de relaxação de portadores tem sido discutido em termos da possível redução das taxas de relaxação devido aos efeitos de confinamento. Este tipo de fenômeno,

conhecido também como *phonon bottleneck*, evita uma eficiente relaxação de portadores via emissão de fônons ópticos, devido principalmente ao caráter não-dispersivo dessas vibrações. Por outro lado, os fônons acústicos ao possuírem dispersão, podem estabelecer fortes canais de relaxação para os portadores fotoexcitados.

Os estados eletrônicos em todas as estruturas sólidas estão sujeitos a diferentes mecanismos de espalhamento. Enquanto a influência das imperfeições pode, em princípio, ser controladas pelas técnicas modernas de crescimento, o espalhamento de fônons acústicos é inerente aos sistemas cristalinos [BOCKELMANN; BASTARD, 1990]. Neste sentido, os mecanismos físicos fundamentais da relaxação, especialmente por fônons acústicos, ainda são objeto de intensa discussão.

Ao longo deste capítulo, discutir-se-á alguns dos mecanismos fundamentais de acoplamento entre portadores e vibrações acústicas, considerando-as na aproximação *bulk*. Enfoca-se, neste trabalho, o acoplamento por potencial de deformação e acoplamento piezoelétrico, onde se discute brevemente o papel do confinamento nas vibrações acústicas.

4.2 Mecanismos de Acoplamento Elétron-Fônon

Em semicondutores de *gap* largo, um elétron migra através do cristal com propriedades determinadas principalmente pelo potencial periódico associado com o arranjo dos íons nos pontos da rede. Vibrações de íons, em torno de posições de equilíbrio, produzem, quase instantaneamente, mudanças nas energias dos elétrons e, deste modo, introduzem uma perturbação dependente do tempo H_{ep} inserida na equação de Schrödinger do sistema. Esta interação é associada ao acoplamento elétron-fônon e é, geralmente, fraca o bastante para ser considerada como uma pequena perturbação que pode induzir transições entre estados não perturbados.

Para o caso dos modos acústicos, a energia de interação, na forma mais simples, depende linearmente à tensão acústica, que influencia os estados eletrônicos de duas maneiras distintas. Na primeira, perturbações de pequeno alcance no potencial periódico causam, quase instantaneamente, mudanças na energia. Estas mudanças são quantizadas devido à deformação do potencial. Perturbações do movimento do elétron devidas a este efeito são referidas como

espalhamento via potencial de deformação. Sua natureza é comum a todos os sólidos cristalinos e em particular aos semicondutores. No segundo modo, a distorção da rede pode destruir a neutralidade elétrica local e produzir polarização elétrica macroscópica, induzindo um campo elétrico de longo alcance, com o qual o elétron interage. Perturbações do movimento do elétron por este efeito são referidas como espalhamento piezoelétrico, associado com modos acústicos.

Considerando que as vibrações de rede são oscilações coletivas dos íons em um cristal, o deslocamento $\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)$ de um íon da rede na posição \mathbf{R} pode ser expresso como superposição de modos normais como:

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = \sum_{\mathbf{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega\omega_{\mathbf{q}}}} \mathbf{e}_{\mathbf{q}} (a_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} + a_{\mathbf{q}}^{\dagger} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}) \quad (4.8)$$

onde \mathbf{q} é o vetor de onda, $\omega_{\mathbf{q}}$ é a frequência angular do modo, ρ a densidade de massa do cristal, Ω é o volume do cristal, $\mathbf{e}_{\mathbf{q}}$ é o vetor unitário de polarização, $a_{\mathbf{q}}^{\dagger}$ e $a_{\mathbf{q}}$ são os operadores de criação e aniquilação para o modo \mathbf{q} .

Em cristais isotrópicos, há um modo longitudinal ($\mathbf{e}_{\mathbf{q}}$ é paralelo a \mathbf{q}) e dois modos transversais ($\mathbf{e}_{\mathbf{q}}$ é perpendicular a \mathbf{q}) para um dado \mathbf{q} . Modificando-se o somatório em \mathbf{q} na Equação 4.8, pode-se escrever

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}, t) = \sum_{\mathbf{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega\omega_{\mathbf{q}}}} \mathbf{e}_{\mathbf{q}} (a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^{\dagger}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \quad (4.9)$$

4.2.1 Acoplamento por potencial de deformação

Na presença de fônons acústicos, átomos vizinhos deslocam-se na mesma direção e, deste modo, as mudanças no espalhamento da rede são produzidas pela tensão. Considerando o semicondutor como sendo um material contínuo, as vibrações acústicas da rede podem ser descritas como sendo ondas elásticas. Em geral, a aplicação de uma tensão mecânica altera a estrutura de bandas deslocando os níveis de energia, quebrando a simetria cristalina e removendo algumas degenerescências. Deste modo, a tensão muda as distâncias entre os átomos e, em consequência, as energias dos elétrons. Uma típica figura da mudança da largura do gap sob a influência de uma vibração acústica é mostrado na Figura 4.1. Usualmente considera-se que a curvatura da banda não mudam e há um deslocamento nos níveis de energia.

Se \mathbf{u} é o deslocamento para uma célula unitária, o tensor força é definido por:

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) = S_{ji} \quad (4.10)$$

e a mudança na energia para uma dada banda não-degenerada modificada é dada por:

$$\Delta E = \sum_{ij} \Xi_{ij} S_{ij} \quad (4.11)$$

onde Ξ é o tensor potencial de deformação.

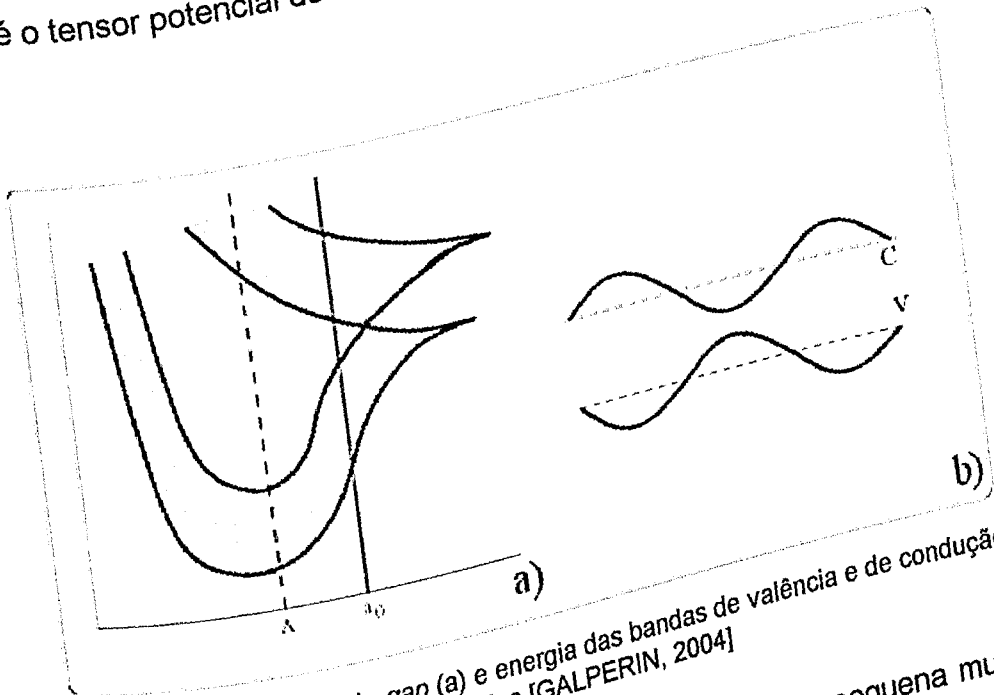


Figura 4.1: Mudança da largura do gap (a) e energia das bandas de valência e de condução (b) sob a influência de uma vibração acústica [GALPERIN, 2004]

Para pequenas variações da constante de rede, uma pequena mudança na banda de energia pode ser esperada. Este comportamento pode ser considerado proporcional a mudança do espaçamento na rede, que pode ser expresso pela tensão induzida $\nabla \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$. A mudança no espaçamento da rede não é expressa apenas pelo deslocamento $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$. Deste modo escreve-se a interação potencial para fônons acústicos como:

$$H' = \Xi_d \nabla \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}, t), \quad (4.12)$$

onde a constante de proporcionalidade Ξ_d é chamada de potencial de deformação. O potencial perturbativo dado pela Equação 4.12 é aplicado somente para fônons longitudinais porque $\nabla \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ é nulo para fônons transversais. Uma boa aproximação é considerá-

como fônons *bulk*, uma vez que, os fônons acústicos não produzem grandes variações ao passar pela heterointerface uma vez que têm comprimentos de onda grandes. Esta aproximação é usada frequentemente em diversos sistemas semicondutores e tem se mostrado eficiente para a interpretação de resultados experimentais [FERREIRA; BASTARD, 1989; TRIPATHI, RIDLEY, 2002; OKUYAMA; TOKUDA, 1989]. Por esses motivos, este trabalho usará o tratamento de fônons acústicos *bulk* em pontos.

4.2.2 Acoplamento por deformação acústica macroscópica (*ripple mechanism*)

Em heteroestruturas semicondutoras, tanto os modos transversais quanto os longitudinais, podem induzir vibrações nas interfaces, as quais, em pontos quânticos e outras estruturas semicondutoras, podem originar variações temporais do raio do nanocristal e, assim no espectro de energia eletrônico. Este mecanismo de interação entre elétrons e fônons acústicos, devido a deformações macroscópicas, origina-se a partir de vibrações que os modos acústicos produzem nas heterointerfaces, gerando uma modulação adicional das energias de quantização. Deste modo, não depende do parâmetro de deformação Ξ e pode ser identificado como uma deformação acústica macroscópica.

As duas principais contribuições no processo de deformação acústica macroscópica são o termo referido ao potencial $V(\mathbf{r})$

$$H_{mass}^{RM} = \mathbf{u}(\mathbf{r}) \cdot \nabla V(\mathbf{r}) \tag{4.13}$$

e o termo associado à massa espacialmente variável do portador

$$H_{mass}^{RM} = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla \cdot \{ [\mathbf{u}(\mathbf{r}) \cdot \nabla m^{-1}(\mathbf{r})] \nabla \} \tag{4.14}$$

Estas expressões para a Hamiltoniana de interação foram obtidas a partir de uma expansão do potencial $V(\mathbf{r})$ e do termo $m^{-1}(\mathbf{r})$ em uma série de Taylor para pequenos deslocamentos acústicos. Para calcular os elementos de matriz, devido ao acoplamento por deformação acústica macroscópica, segue-se o formalismo desenvolvido por Kinipp e Reinecke [KINIPP; REINECKE, 1995]. As propriedades de simetria de nanoestruturas muitas vezes são afetadas pelo confinamento infinito. Neste caso

Capítulo 4

particular, a expressão para os elementos de matriz, não depende do potencial fora do ponto quântico nem da massa efetiva do meio externo ao ponto. Os elementos de matriz para este acoplamento apresentam oscilações originadas pela presença alternada de nodos e antinodos na interface do deslocamento $u(r)$. Estas oscilações podem ser suavizadas escolhendo-se o momento do fônon quase paralelo à superfície normal às interfaces. Neste caso a maior contribuição ao acoplamento por deformação macroscópica é devido a modos longitudinais acústicos, pois os modos transversais não produzem significativas perturbações na superfície [ALCALDE, 1999].

Este mecanismo pode ser importante para pontos quânticos de tamanhos pequenos, onde sua contribuição é comparável com o potencial de deformação. Considerando-se que o sistema consista de um ponto quântico de $R = 250 \text{ \AA}$, é esperado que este mecanismo não seja significativo.

4.2.3 Acoplamento piezoelétrico

Em cristais que não possuem simetria de inversão, tais como semicondutores com estrutura *zinc blende* ou *wurtzita*, as deformações elásticas podem ser acompanhadas por campos elétricos macroscópicos.

Este efeito piezoelétrico fornece um acoplamento adicional entre o elétron e as vibrações acústicas cuja energia de interação é exatamente a energia eletrostática. Conseqüentemente a polarização elétrica $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ é agora proporcional à tensão acústica e pode ser obtida da seguinte equação fenomenológica, que relaciona o deslocamento elétrico \mathbf{D} com o campo elétrico \mathbf{E} e a tensão em um cristal piezoelétrico:

$$D_i = \sum_j \epsilon_{ij} E_j + \sum_{kl} e_{ikl} S_{kl}, \quad (4.15)$$

onde S é a matriz de tensões, ϵ é o tensor permissividade, e e é o tensor piezoelétrico. Por definição, a polarização é dada pela equação

$$D_i = \epsilon_0 E_i + P_i. \quad (4.16)$$

A polarização pode ser obtida dessas equações fazendo $D=0$. Para simplificar assume-se que o material semiconductor é isotrópico. Conseqüentemente.

$$P_i = -\frac{1}{K} \sum_{kl} e_{ikl} S_{kl}, \quad (4.17)$$

Capítulo 4

onde κ é a constante dielétrica, e a energia de interação é dada por

$$H_{op} = \frac{1}{\epsilon_0} \int D(\mathbf{R}) P(\mathbf{R}) d\mathbf{R} ,$$

(4.18)

onde $D(\mathbf{R})$ é o deslocamento elétrico em \mathbf{R} associado com um elétron em \mathbf{r} .

4.3 Fônons Acústicos em Pontos Quânticos

As propriedades acústicas de um ponto quântico podem ser descritas em termos das vibrações elásticas de uma esfera homogênea. Pode-se supor que o nanocristal é esférico e totalmente isotrópico. Por razões de simplicidade, não levar-se-á em conta efeitos de anisotropia das constantes elásticas. Dentro das considerações anteriores, as vibrações de uma esfera isotrópica podem ser descritas partindo da seguinte equação de movimento

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = (\lambda + \mu) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) + \mu \nabla^2 \mathbf{u} ,$$

(4.19)

onde \mathbf{u} é o deslocamento da rede, ρ é a densidade do material e λ e μ são as chamadas constantes de Lamé. Pode-se definir dois vetores \mathbf{u}_L e \mathbf{u}_T que possuam as seguinte propriedades

$$\nabla \times \mathbf{u}_L = 0$$

(4.20)

e

$$\nabla \cdot \mathbf{u}_T = 0 ,$$

(4.21)

onde \mathbf{u}_L e \mathbf{u}_T são os componentes longitudinal e transversal, respectivamente, do deslocamento da rede.

Em geral, o deslocamento pode ser escrito como sendo

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_L + \mathbf{u}_T .$$

(4.22)

No caso de um ponto quântico de simetria esférica, existem duas classes de modos acústicos, chamados modos esferoidais (*spheroidal modes*) e torsionais (*torsional modes*). Os modos esferoidais possuem um caráter misto e podem ser representados como uma combinação linear dos modos longitudinais e transversais. Os modos torsionais são puramente transversais, mas tanto os modos esferoidais como os transversais podem ser expandidos em termos de funções harmônicas vetoriais. As figuras 4.2 e 4.3 representam esquematicamente os modos presentes em um ponto quântico esférico. Em problemas acústicos, existem duas condições de

contorno que devem ser satisfeitas quando existem interfaces entre dois meios sólidos. A primeira está relacionada com a continuidade da velocidade dos deslocamentos através da superfície da interface

$$v_1 = v_2 . \tag{4.23}$$

Adicionalmete, exige-se que a componente normal do campo de tensões T seja contínua através da interface

$$T_1 \cdot n = T_2 \cdot n . \tag{4.24}$$

Apresenta-se na Figura 4.4 um espectro de energias para fônons acústicos esferoidais (a) e torsionais (b) para um ponto quântico de CdSe de raio $R = 40 \text{ \AA}$

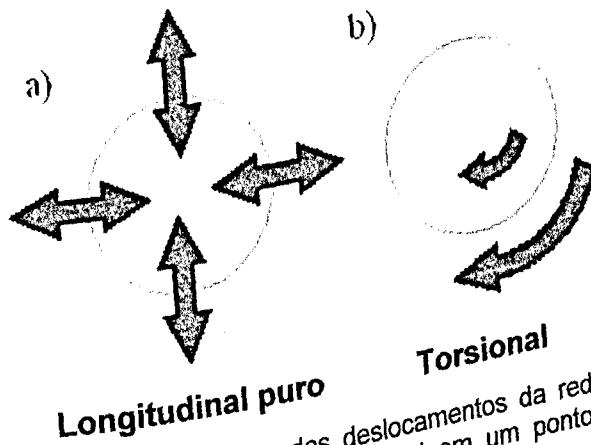


Figura 4.2: Representação esquemática dos deslocamentos da rede para (a) o primeiro modo esferoideal e (b) modo transversal em um ponto quântico de simetria esférica [ALCALDE, 1999].

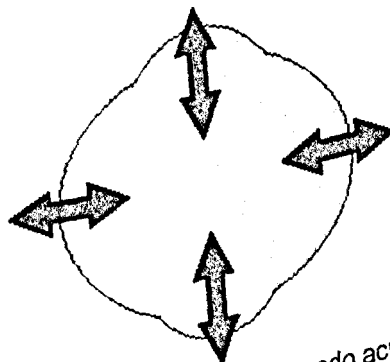


Figura 4.3: Representação esquemática do primeiro modo acústico misto [ALCALDE, 1999].

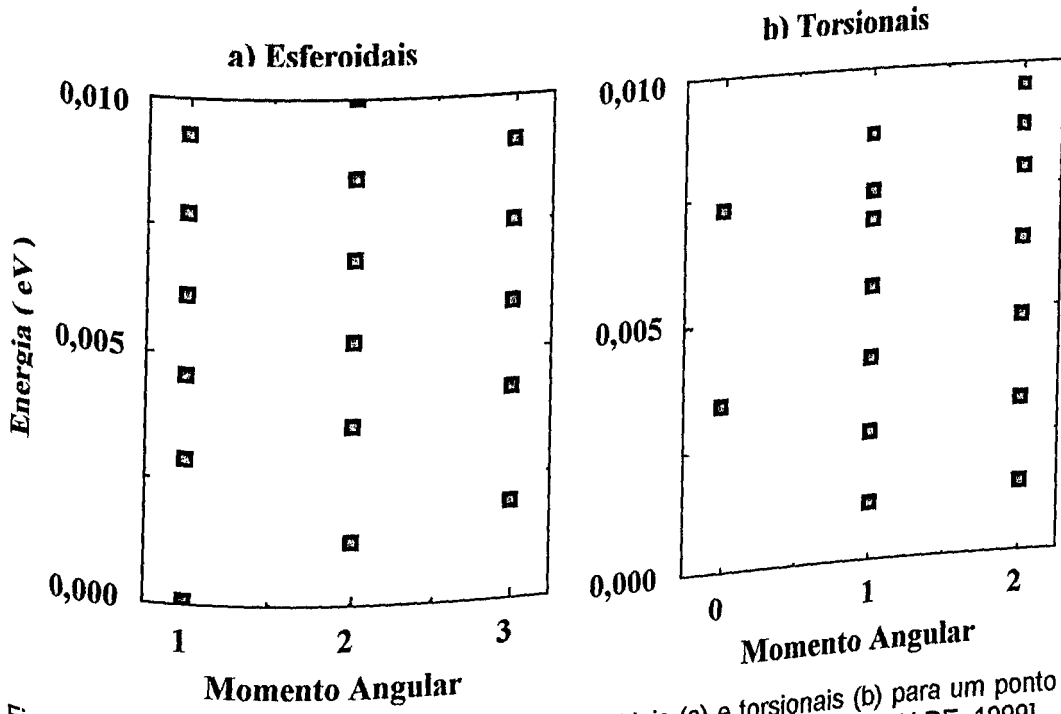


Figura 4.4: Espectro de energias dos modos esferoidais (a) e torsionais (b) para um ponto quântico esférico de CdSe em termos do momento angular l [ALCALDE, 1999].

Capítulo 5:

Taxas de Espalhamento por Interação Elétron-Fônon Acústico em Pontos Quânticos

5.1 Noções Gerais

A teoria de espalhamento baseia-se na Regra de Ouro de Fermi, que é derivada da teoria de perturbação de primeira ordem dependente do tempo [PAULI, 1973 apud TOMIZAWA, 1993]. Ela determina a probabilidade de transição entre um estado inicial $|\mathbf{k}\rangle$ e um estado final $|\mathbf{k}'\rangle$, com a emissão ou a absorção de um fônon de energia $\hbar\omega$. Nesta abordagem, a Hamiltoniana é escrita como $H = H_0 + H'$, onde H_0 é a parte não-perturbada e H' representa a perturbação sobre os autoestados $|\mathbf{k}\rangle$ e $|\mathbf{k}'\rangle$, soluções do problema não-perturbado, $H_0|\mathbf{k}\rangle = E_{\mathbf{k}}|\mathbf{k}\rangle$.

Observam-se, na literatura, diversos esquemas para tratamento dos processos de relaxação de portadores envolvendo fônons e, entre eles, a Regra de Ouro de Fermi é um dos mais usados. Diversos autores aplicaram este procedimento de cálculo, para o estudo de processos de relaxação em pontos quânticos [KHARCHENKO; ROSEN, 1996; SHOETER, 1996]. Além disso, o método foi também usado para estudar processos de espalhamento envolvendo fônons ópticos, acústicos, processos auger, etc, em diversas nanoestruturas semicondutoras. Por exemplo, Knipp e Reinecke [KNIPP; REINECKE, 1993] estudaram o processo de relaxação de elétrons por emissão de fônons acústicos em fios quânticos [TELANG; BANDYOPDHYAY, 1993].

Neste capítulo trataremos apenas os processos de relaxação envolvendo a emissão de um fônon acústico, onde estaremos analisando os efeitos da modificação na forma geométrica da região de confinamento espacial e do campo magnético aplicado. Efeitos devidos à influência da geometria do ponto quântico só foram estudados para poucas geometrias, principalmente devido às limitações e dificuldades matemáticas que se impõem aos modelos analíticos para o tratamento da estrutura eletrônica em geometrias generalizadas. Porém nossos resultados são baseados em um método numérico bastante poderoso e de grande flexibilidade sem limitação, em princípio, para o tratamento de formas geométricas gerais, para a forma funcional do potencial de confinamento, como para condições de contorno em interfaces.

5.1.1 Regra de Ouro de Fermi

O tempo de relaxação eletrônica, τ , assistido por fônons é inversamente proporcional à probabilidade de espalhamento dada por

$$S(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | H' | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}} \mp \hbar\omega). \quad (5.1)$$

A função delta mostra que a equação acima é diferente de zero somente se o argumento da função δ for zero, isto é, quando existe conservação de energia total nos processos. Se o sinal que acompanha o termo $\hbar\omega$, na Equação 5.1, é negativo (positivo), um fônon de energia $\hbar\omega$ está sendo emitido (absorvido) pelo elétron. Esta equação é um resultado do uso de teoria de perturbações dependentes do tempo, assim, sua validade requer que a interação elétron-fônon possa ser considerada "fraca". Usaremos a Regra de Ouro de Fermi para o cálculo das taxas de relaxação, onde identificamos a interação elétron-fônon (H') como sendo um potencial perturbador, assim, podemos escrever

$$\langle \mathbf{k}' | H' | \mathbf{k} \rangle = \int_{\Omega} \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) H' \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (5.2)$$

onde Ω é o volume do sistema. A seguir, mostramos o tratamento matemático utilizado para o cálculo destas taxas de espalhamento via interação elétron-fônon. E, na seqüência, discutiremos os resultados obtidos para as taxas entre estados eletrônicos confinados em pontos quânticos esféricos e elipsoidais. Podemos adiantar que uma pequena modificação nas formas dos pontos quânticos, baixando-

Capítulo 5

se a simetria de esférica para elipsoidal, resulta em mudanças significativas nas regras de seleção e, assim, nos valores obtidos para as taxas de espalhamento em cada caso.

Em geral, a Hamiltoniana de interação elétron-fônon, para emissão de um fônon, toma uma forma proporcional a uma onda plana, ou seja $H \propto C(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$. A amplitude no prefator é dado por

$$C(\mathbf{q}) = i \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega\omega_{\mathbf{q}}}} \mathbf{e}_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{q} \Xi^D \quad (5.3)$$

se consideramos o mecanismo denominado "potencial de deformação", e

$$C(\mathbf{q}) = i \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\Omega\omega_{\mathbf{q}}}} \frac{eE^P}{\epsilon} \quad (5.4)$$

para mecanismo tipo piezoelétrico.

Nestas expressões, $\omega_{\mathbf{q}} = vq$ é a frequência de vibração do fônon acústico com \mathbf{q} é o vetor de onda, v é a velocidade do som no material, Ξ^D (E^P) é a constante de acoplamento para potencial de deformação (piezoelétrica), ϵ (ρ) é a constante dielétrica (densidade de massa) do material.

A função de onda do elétron para sistemas com simetria axial, expressa em coordenadas cilíndricas, toma a forma

$$f_{nm}(\rho, z, \varphi) = \psi_{n,m}(\rho, z) e^{im\varphi}, \quad (5.5)$$

onde as funções $\psi_{n,m}(\rho, z)$ são determinadas através do método dos elementos finitos para cada tipo de sistema confinado com simetria cilíndrica. Os índices n e m representam os números quânticos principal e o magnético, que define o autovalor

$(m\hbar)$ do operador momentum angular, $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$, que comuta com H_0 .

Os elementos de matriz que medem as probabilidades de transições entre estados iniciais (n, m) e finais (n', m') por emissão de 1-fônon, são proporcionais a integral do tipo

$$\int d\mathbf{r} \psi_{n',m'}(\rho, z, \varphi) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \psi_{n,m}(\rho, z, \varphi). \quad (5.6)$$

Ao limitarmos a expansão da exponencial $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \approx 1 + i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}$, que é denominada aproximação dipolo-elétrico, esta integral produz dois termos não-nulos,

$$\int d\mathbf{r} \psi_{n'm'}^*(\rho, z, \varphi) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \psi_{nm}(\rho, z, \varphi) = i\pi [(q_x + iq_y) G_{PD} \delta_{\Delta m, \pm 1} + 2q_z G_{PE} \delta_{\Delta m, 0}], \quad (5.7)$$

onde $\Delta m = m - m'$, e

$$G_{PD} = \int_{\Omega} \rho d\rho dz \psi_{n'm'} \rho \psi_{nm} \quad (5.8)$$

$$G_{PE} = \int_{\Omega} \rho d\rho dz \psi_{n'm'} z \psi_{nm}, \quad (5.9)$$

medem as componentes da polarização elétrica (dipolo elétrico) induzidas nas redes cristalinas.

Os dois termos na Equação 5.7 mostram também as “regras de seleção” para transições envolvendo a emissão ou a absorção de 1-fônon dentro desta “aproximação dipolo-elétrico”.

Mais precisamente, para transições entre estados com $\Delta m = \pm 1$, os elementos de matriz, $|M(\mathbf{q})^2|$, são dados por:

$$|M(\mathbf{q})^2| = \pi^2 C(\mathbf{q})^2 q_{\parallel}^2 |G_{PD}|^2, \quad (5.10)$$

onde $q_{\parallel}^2 = (q_x^2 + q_y^2)$.

Logo, a taxa de espalhamento para estas transições pode ser calculada na forma

$$\Gamma_{PD} = \frac{2\pi}{3} \frac{\Omega}{\hbar^2 v} q_0^2 C(q_0)^2 |G_{PD}|^2, \quad (5.11)$$

onde $q_0 = \frac{\Delta E}{\hbar v}$ para modos os “acústicos transversais” que induz modulação no plano x-y.

De forma análoga, para transições entre estados com $\Delta m = 0$, (modos longitudinais) temos:

$$|M(\mathbf{q})^2| = 4\pi^2 C(\mathbf{q})^2 q_z^2 |G_{PE}|^2, \quad (5.12)$$

onde a taxa de espalhamento é dado por

$$\Gamma_{PE} = \frac{4\pi}{3} \frac{\Omega}{\hbar^2 v} q_0^2 C(q_0)^2 |G_{PE}|^2. \quad (5.13)$$

Nestas equações, estamos considerando que as velocidades longitudinais e transversais (plano x-y) do som no material são idênticas, o que é sempre boa aproximação para sistemas com redes cúbicas simples(sc), fcc e bcc.

A Figura 5.1 mostra um diagrama representando qualitativamente as transições entre os primeiros estados excitados (2p) e o fundamental (1s) que

satisfazem as regras de seleção. A seta pontilhada mostra uma relaxação eletrônica para o caso $\Delta m = -1$, a sólida para $\Delta m = 1$ e a tracejada para $\Delta m = 0$. Outras transições eletrônicas excitadas são possíveis, desde que respeitadas as regras de seleção, dadas por $\Delta m = 0, \pm 1$. Escolhemos para análise os primeiros estados eletrônicos com menores energias, por serem as primeiras transições e mais importantes que satisfazem as regras de seleção, induzidas por fônons acústicos de baixa energia, onde a aproximação linear para dispersão dos fônons, $\omega_q = vq$, é válida.

A seguir, mostraremos os resultados obtidos com a aplicação do método dos elementos finitos, no contexto da aproximação da massa efetiva, para taxas de espalhamento via interação elétron-fônon, em pontos quânticos esféricos de raio $R = 250 \text{ \AA}$.

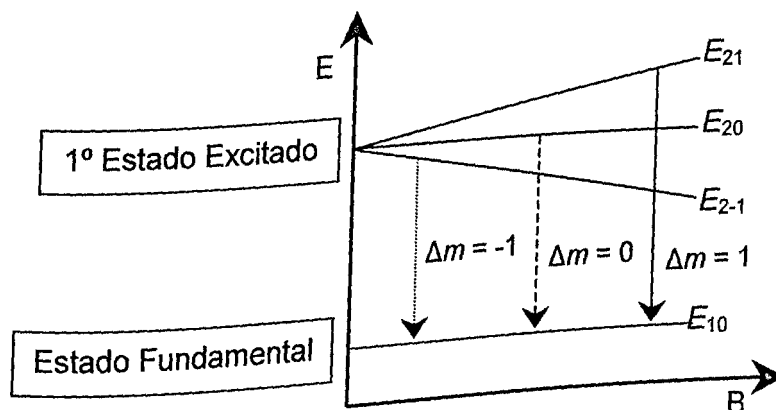


Figura 5.1: Diagrama das transições eletrônicas para o estado fundamental para $\Delta m = -1$ (seta pontilhada), $\Delta m = 1$ (seta sólida), $\Delta m = 0$ (seta tracejada). A energia é mostrada qualitativamente, em função do campo magnético externo.

5.2 Transição eletrônica com emissão de fônons acústicos em pontos quânticos

No capítulo 3, estudamos os efeitos de uma pequena deformação da geometria esférica, medida através da razão $\alpha = c/a$, tanto sobre a estrutura como sobre a densidade de probabilidade eletrônicas de pontos quânticos de ligas ternárias $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}/\text{GaN}$. Aqui daremos ênfase aos efeitos desta modificação de

Capítulo 5

geometria nas transições eletrônicas, causadas por emissão de fônons acústicos e também pela a influência do campo magnético externo para os casos $\Delta m = 0, \pm 1$.

a) Transições entre estados com $\Delta m = 0$

A Figura 5.2 mostra as taxas de transição eletrônica para pontos quânticos de $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}/\text{GaN}$ com volume $\Omega = 6,5 \times 10^7 \text{ \AA}^3$, que equivale ao volume de um ponto quântico esférico (SQD) de raio $R = 250 \text{ \AA}$. O estudo é feito para diferentes deformações da geometria esférica, medidas pelas razões $\alpha = 1,0; 0,9; 0,8; 0,7$. Neste capítulo, tem-se sempre que $\alpha = c/a$, ou seja, $a > R$, sendo que $\alpha = 1,0$ denota o caso de um ponto quântico esférico e valores $\alpha < 1$ indicam maiores deformações na simetria, resultando em pontos quânticos elipsoidais (EQD's) quando $a = b$.

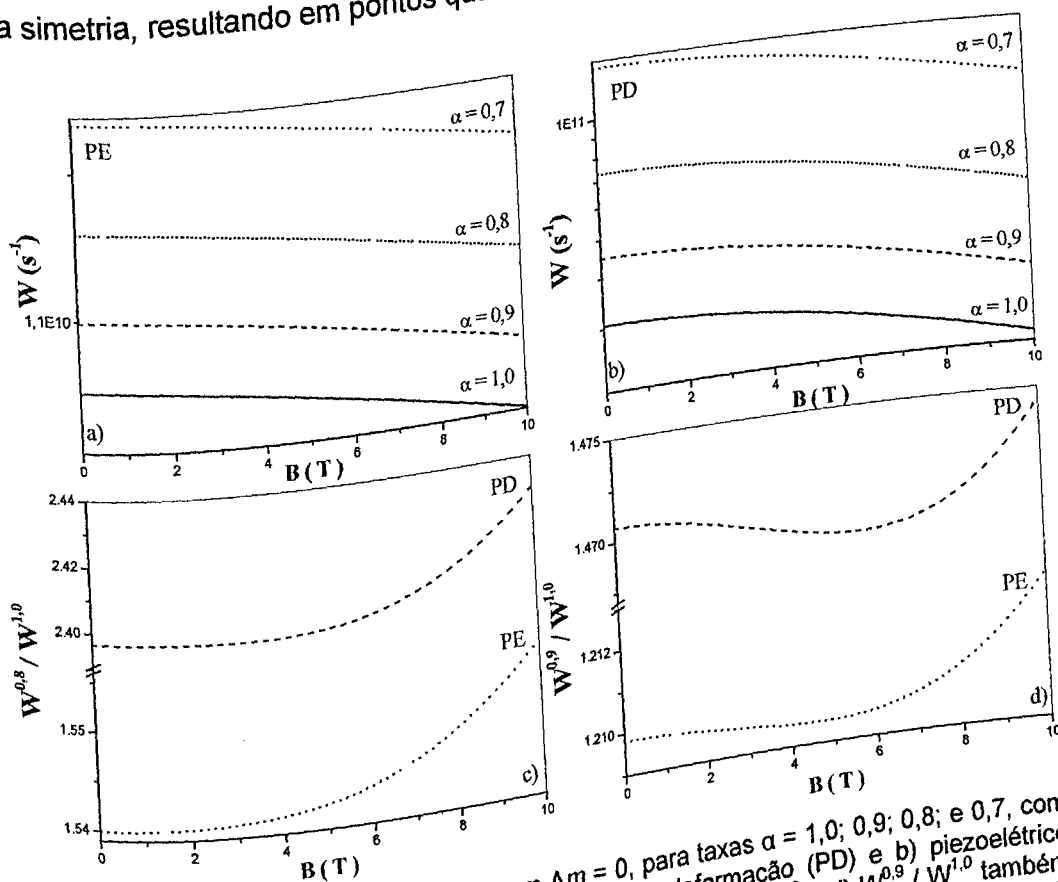


Figura 5.2: Taxas de transição eletrônica com $\Delta m = 0$, para taxas $\alpha = 1,0; 0,9; 0,8; \text{ e } 0,7$, com acoplamento elétron-fônon: a) potencial de deformação (PD) e b) piezoelétrico (PE). A razão entre taxas de transição para: c) $W^{0,8} / W^{1,0}$ e d) $W^{0,9} / W^{1,0}$ também são apresentadas para acoplamento PD (linha tracejada) e PE (linha pontilhada). Os pontos quânticos são de ligas ternárias $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{N}$ de volume $\Omega = 6,5 \times 10^7 \text{ \AA}^3$.

Assim, nota-se nas Figuras 5.2a e b, que uma diminuição (diminuição da razão α) na simetria esférica induz aumento nas taxas de transição eletrônica, tanto para

acoplamentos piezoelétrico (PE) quanto para potencial de deformação (PD). Mais especificamente, sistemas com alta simetria apresentarão taxas de transição eletrônica menores que sistemas com baixa simetria. Em ambos os casos PE e PD, e para todos os valores de α notamos que estas taxas decrescem exponencialmente, ainda que a variação total entre $B = 0$ T e $B = 10$ T, seja muito pequena.

Esse tipo de comportamento pode ser melhor observado nas Figuras 5.2c e d, onde a razão entre as taxas de transição para SQD ($W^{1,0}$) em relação ao deformado, (W^α) para razões $\alpha = 0,8$ (Figuras 5.2c) e $\alpha = 0,9$ (Figuras 5.2d) mostram uma pequena variação.

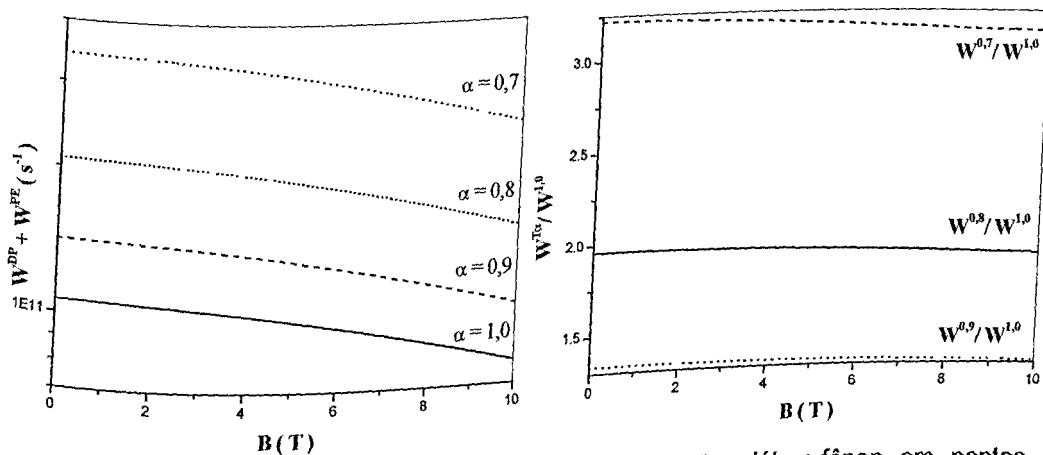


Figura 5.3: a) Taxas totais de espalhamento via interação elétron-fônon em pontos quânticos esféricos ($\alpha = 1,0$) e elipsoidais ($\alpha = 0,9, 0,8$ e $0,7$) em função do campo magnético. b) Relação entre as taxas do SQD e EQD's também em função do campo magnético. Em todos os casos tem-se $\Delta m = 0$ e $R = 250$ Å.

Outro fato importante a ser observado é que transições via interação elétron-fônon por acoplamento piezoelétrico (Figura 5.2a), é 1,8 e 1,5 vezes menor que às devidas ao potencial de deformação (Figura 5.2b) para $B = 0$ T e $B = 10$ T, respectivamente. Esses comportamentos podem ser facilmente explicados pelo fato de que os estados eletrônicos com $m = 0$ não serem afetados pelo campo magnético (interação spin-órbita), conforme foi mostrado na Figura 3.11, mesmo quando a simetria do nanocristal é muito baixa (Figura 3.10).

A Figura 5.3a mostra as taxas totais, em função do campo magnético, e taxas de deformação geométrica para sistemas esféricos ($\alpha = 1,0$) e elipsoidais ($\alpha = 0,9, 0,8$, e $0,7$). As diferenças para SQD's e EQD's podem ser visualizadas na Figura 5.3b, onde as taxas diminuem com o aumento do campo magnético e aumentam com a diminuição da simetria. Percebe-se que estas taxas de espalhamento não

sofrem grandes modificações com o aumento do campo magnético, de modo que a diferença entre elas, para diferentes em valores da razão α , é praticamente constante. Como se analisou anteriormente, este comportamento deve-se ao fato de que os estados eletrônicos com $m = 0$, são pouco modificados com a aplicação de um campo magnético externo.

b) Transições com $\Delta m = -1$

A Figura 5.4 mostra as taxas de transição eletrônica para os mesmos pontos quânticos anteriormente estudados, mas para transições entre estados que satisfazem a regra de seleção $\Delta m = -1$. Observe nas Figuras 5.4a e b que a quebra da simetria esférica induz fortes mudanças nas taxas de transição eletrônica, tanto para acoplamento piezelétrico (PE), quanto potencial de deformação (PD). Desse modo, sistemas de alta simetria apresentarão taxas de transição eletrônica maiores que outros sistemas de menor simetria o que é um comportamento contrário ao apresentado para $\Delta m = 0$. Isto se deve ao fato de que certas topologias dos estados eletrônicos serem mais sensíveis tanto às formas geométricas de pontos quânticos quanto ao campo magnético que induz uma simetria cilíndrica superposta à do confinamento espacial.

Nota-se, aqui também, que as taxas de transição eletrônica caem exponencialmente com o campo magnético mas, agora, variando fortemente, se comparadas ao caso $\Delta m = 0$. A explicação para este comportamento está nos efeitos do campo magnético sobre a energia e a densidade de cargas dos estados eletrônicos. Temos agora um estado final que sofre de forma muito fraca os efeitos do campo magnético ($m = 0$) e um estado inicial muito sensível à aplicação do mesmo ($m = -1$). Já para $\Delta m = 0$, os efeitos do campo magnético nos estados eletrônicos são praticamente desprezíveis.

Novamente, as taxas de transição eletrônicas para acoplamento piezelétrico são menores que às devidas ao potencial de deformação, e são mais sensíveis ao campo magnético. Uma outra forma de entender esse efeito é analisar as contribuições das integrais 5.8 e 5.9. O integrando com z é proporcional ao harmônico esférico $Y_1^0(\theta, \varphi)$, enquanto ρ é proporcional aos harmônicos esféricos,

$$Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi).$$

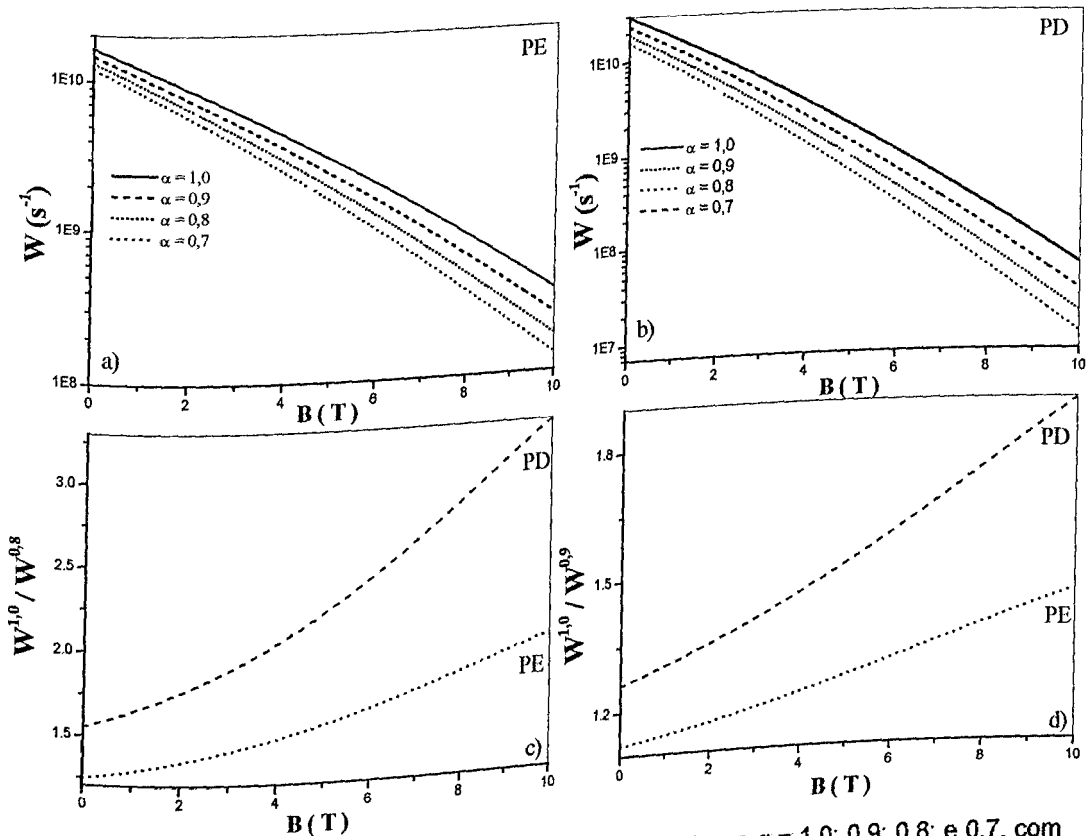


Figura 5.4: Taxas de transição eletrônica com $\Delta m = -1$, para taxas $\alpha = 1,0; 0,9; 0,8$; e $0,7$, com acoplamento elétron-fônon: a) potencial de deformação (PD) e b) piezoeétrico (PE). A razão entre taxas de transição para: c) $W^{1,0} / W^{0,8}$ e d) $W^{1,0} / W^{0,9}$ também são apresentadas para acoplamento PD (linha tracejada) e PE (linha pontilhada). Os pontos quânticos são de ligas ternárias $Al_{0,3}Ga_{0,7}N$ de volume $\Omega = 6,5 \times 10^7 \text{ \AA}^3$.

A razão entre as taxas de transição para SQD's e EQD's, para $\alpha = 0,8$ (Figura 5.4c) e $\alpha = 0,9$ (Figura 5.4d), aumentam com o aumento do campo magnético, tanto para o caso PE (linha pontilhada) quanto para o caso PD (linha tracejada). Para acoplamento piezoeétrico, essas taxas são menores e menos sensíveis ao campo magnético. Este comportamento segue exatamente o apresentado pelas taxas de transição eletrônica.

A Figura 5.5a mostra as taxas totais para os dois tipos de acoplamentos analisados em função tanto do campo magnético como das razões de deformação geométrica α . A razão entre as taxas de transição para SQD's e EQD's, com $\alpha = 0,9$, $0,8$ e $0,7$, são mostradas na Figura 5.5b, onde se verifica que os valores relativos aumentam tanto com o aumento do campo magnético como pela diminuição do grau de simetria, α .

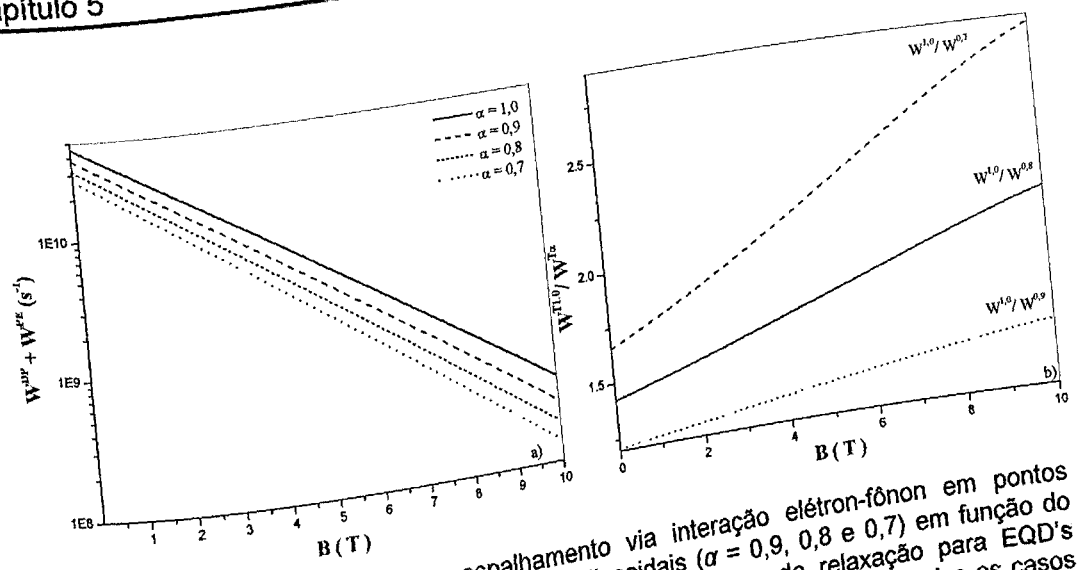


Figura 5.5: a) Taxas totais de espalhamento via interação elétron-fônon em pontos quânticos esféricos ($\alpha = 1,0$) e elipsoidais ($\alpha = 0,9, 0,8$ e $0,7$) em função do campo magnético. b) Relação entre as taxas de relaxação para EQD's comparadas com SDQ, em função do campo magnético. Em todos os casos tem-se $\Delta m = -1$ e $R = 250 \text{ \AA}$.

c) Transições com $\Delta m = 1$

Semelhantemente aos itens anteriores, a Figura 5.6 mostra as taxas de transição eletrônica via interação elétron-fônon para os pontos quânticos estudados, mas para transições onde $\Delta m = 1$. Percebe-se, neste caso, que as taxas de transição eletrônica aumentam exponencialmente com o aumento do campo magnético (Figura 5.6a e b), sendo este um comportamento diferente aos apresentados anteriormente. Uma explicação para este fato é que, agora, a diferença de energia entre os estados inicial e final aumenta com o aumento do campo magnético, mas para as transições eletrônicas com $\Delta m = -1$ e 0 ocorrem o contrário. Ou seja, a diferença de energia entre os estados é um fator dominante no processo de relaxação eletrônica, uma vez que, para casos $\Delta m = \pm 1$, as densidades eletrônicas sofrem variações semelhantes para o mesmo campo magnético devido à degenerescência apresentada em $B = 0$. Juntando-se a isto o fato que as taxas de transição eletrônicas são proporcionais ao cubo (acoplamento piezoelétrico) e ao quintuplo (potencial de deformação) da diferença de energia, têm os comportamentos apresentados para $m = \pm 1$.

Outro fato de importância, observado, é que as taxas agora crescem com o aumento da razão α , tanto para acoplamento piezoelétrico quanto para potencial de deformação, sendo este um comportamento análogo ao apresentado quando $\Delta m = 0$ (Figura 5.2a e b) e oposto a $\Delta m = -1$ (Figura 5.4a e b). Isto se deve aos

comportamentos que diferentes estados eletrônicos possuem na presença de campo magnético.

Para este caso, as taxas de transição eletrônica por acoplamento PD são mais sensíveis ao campo magnético e maiores que as apresentadas por PE em cerca de uma ordem de grandeza para campos magnéticos intermediários ($B \approx 20$ T) e semelhantes para $B \approx 0$ T. A razão entre as taxas de transição eletrônica para $\alpha = 0,8$ e $0,9$ em relação às apresentadas para um SQD são mostradas nas Figuras 5.6a e b, respectivamente, onde os valores apresentados são agora menores comparados quando $\Delta m = -1$.

A Figura 5.7a mostra as taxas totais em função do campo magnético e taxas de deformação geométrica $\alpha = 1,0, 0,9, 0,8,$ e $0,7$. A razão entre as taxas de transição dadas para SQD's e EQD's são mostradas na Figura 5.7b, onde estas aumentam à medida em que a perda da simetria aumenta.

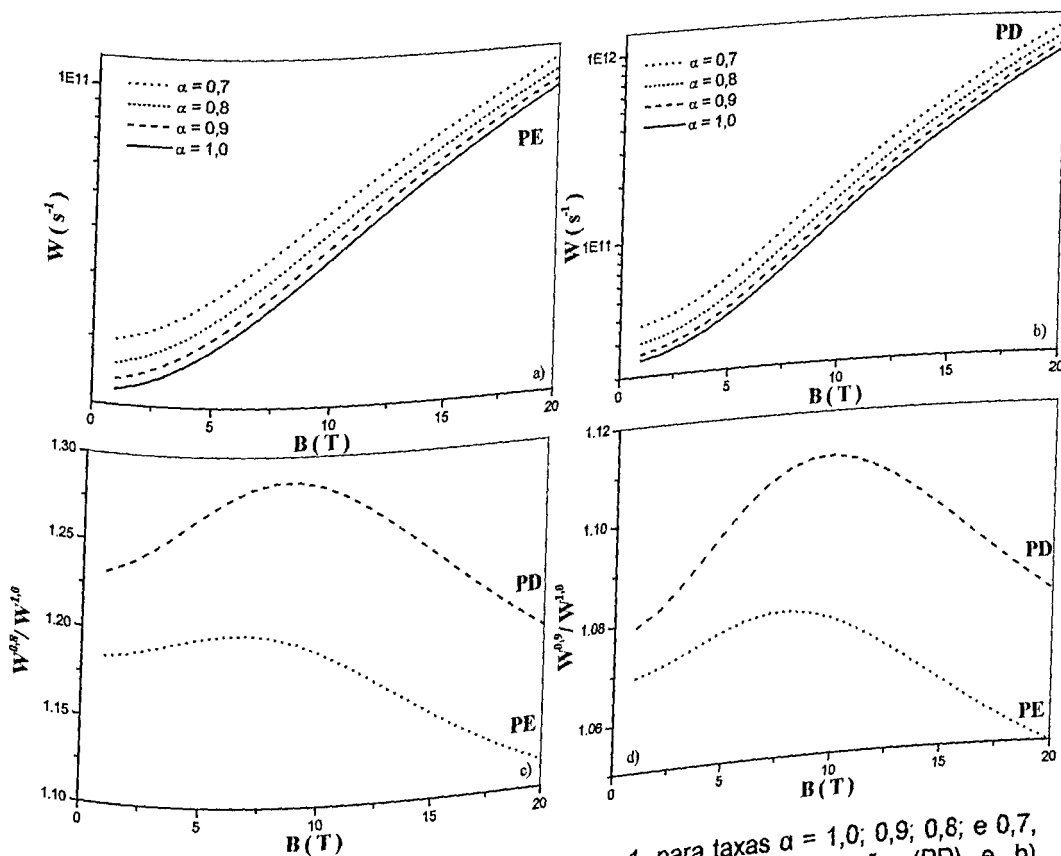


Figura 5.6: Taxas de transição eletrônica com $\Delta m = 1$, para taxas $\alpha = 1,0; 0,9; 0,8;$ e $0,7$, com acoplamento elétron-fônon: a) potencial de deformação (PD) e b) piezoelétrico (PE). A razão entre taxas de transição para: c) $W^{0,8} / W^{1,0}$ e d) $W^{0,9} / W^{1,0}$ também são apresentadas para acoplamento PD (linha tracejada) e PE (linha pontilhada). Os pontos quânticos são de ligas ternárias $Al_{0,3}Ga_{0,7}N$ de volume $\Omega = 6,5 \times 10^7 \text{ \AA}^3$.

Juntando-se todos os dados obtidos para as taxas de espalhamento, nota-se dois comportamentos distintos, em que as transições eletrônicas de mesmo número quântico magnético os efeitos do campo são menos perceptíveis, mas quando tem-se os caso de $\Delta m = \pm 1$ eles são bastantes nítidos. Uma explicação para estes comportamentos está justamente nas diferenças de energia e densidades de cargas entre os estados eletrônicos final e inicial. Tem-se, também, que os estados eletrônicos comportam-se diferentemente, na presença de um campo magnético extremo, onde, principalmente, os estados com $m = 0$ são menos afetados. Quando analisamos, por exemplo, as funções de onda ψ_{10} e ψ_{21} , referentes à transição eletrônica estudada nas figuras 5.2 e 5.3 ($\Delta m = 0$), têm-se densidades de probabilidade eletrônica bastante distintas, as quais são afetadas de formas diferentes pelo campo magnético externo. Sendo assim, a soma dos efeitos da perturbação externa, tanto na densidade eletrônica quanto nos níveis energéticos, será um fator importante na determinação das taxas de espalhamento. Desta forma, para o caso de transições entre estados de mesmo m , os estados eletrônicos se comportam de forma mais semelhante na presença de um campo magnético, afetando com pouca intensidade as taxas de transição eletrônica.

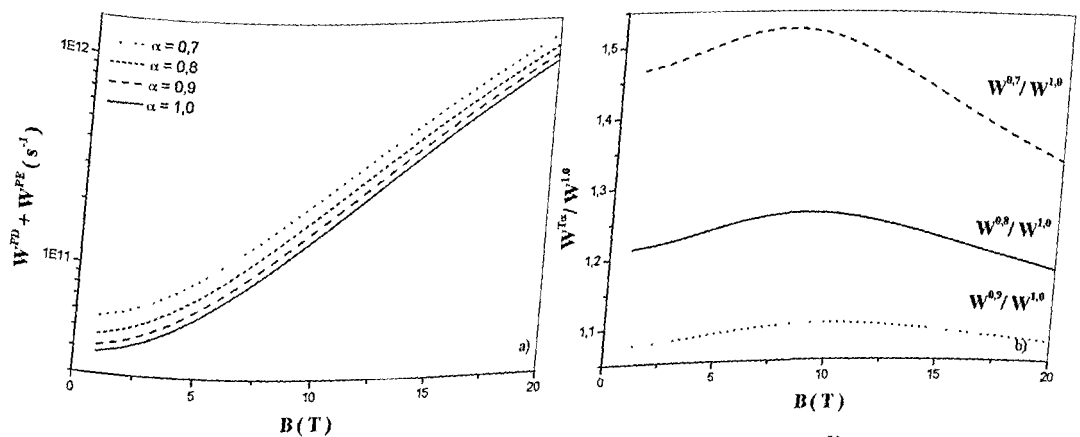


Figura 5.7: a) Taxas totais de espalhamento via interação elétron-fônon em pontos quânticos esféricos ($\alpha = 1,0$) e elipsoidais ($\alpha = 0,9, 0,8$ e $0,7$) em função do campo magnético. b) Relação entre as taxas do SQD e EQD's também em função do campo magnético. Em todos os casos tem-se $\Delta m = 1$ e $R = 250 \text{ \AA}$.

Outro fato importante foi mostrado na Figura 3.6, onde a forma geométrica do ponto quântico é um fator importante no comportamento dos estados eletrônicos na presença de um campo magnético. Deste modo, os níveis eletrônicos são afetados de maneira diferente pela forma geométrica dos pontos quânticos. Portanto, consideram-se todos esses fatores na determinação das taxas de transição

eletrônica via interação elétron-fônon em pontos quânticos, ratificando a importância do estudo das suas formas geométricas.

Capítulo 6: Conclusões e Perspectivas

Investigou-se, pelo método dos elementos finitos, os efeitos do campo magnético aplicado e da forma geométrica no espectro de energia de um elétron em pontos quânticos baseados em ligas ternárias de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$. Para obter maior precisão dos resultados, elementos não uniformes triangulares foram usados. Determinou-se a estrutura eletrônica para pontos quânticos de cinco formas geométricas diferentes: esférica, elipsoidal, tipo-lente, cônica e disco quântico. Foi encontrado que, para o estado fundamental, nanocristais de alta simetria, tal como pontos quânticos esféricos, possuem energias eletrônicas menores, as quais aumentam com o aumento do campo magnético aplicado. Além disso, os níveis energéticos do elétron são fortemente modificados pelo tamanho e forma do ponto quântico, de modo que, diferentes níveis de energia possuem comportamentos diferenciados.

Desta forma, encontrou-se que as energias de um elétron em esferóides prolatos são maiores em nanocristais esféricos para o estado fundamental. Encontrou-se que os esferóides oblatos apresentaram o mesmo comportamento, exceto para os demais estados. Estudaram-se também os efeitos do campo magnético externo, os quais mostraram ser um fator importante, nas energias dos elétrons nos pontos quânticos acima mencionados. Sendo assim, o espectro de energia do elétron pode ser manipulado tanto pelo tamanho e forma do nanocristal quanto pelo campo magnético aplicado. Isto é atribuído à competição dos efeitos de confinamento quântico, introduzidos pela barreira de potencial e campo magnético aplicado.

Calcularam-se, também, as taxas de espalhamento eletrônico via interação elétron-fônon em pontos quânticos esféricos de raio $R = 250 \text{ \AA}$. Foram considerados os mecanismos de acoplamento via potencial de deformação e piezelétrico. Estudaram-se os efeitos de uma pequena deformação geométrica no plano

Capítulo 6

perpendicular, e da presença de um campo magnético externo. Encontrou-se que uma pequena deformação do nanocristal produz efeitos significativos nas taxas de espalhamento do elétron, de modo que a direção de deformação do nanocristal é um fator importante nos resultados obtidos.

Os resultados apresentados mostraram-se ter uma grande relevância científica na determinação da estrutura eletrônica e taxas de espalhamento via interação elétron-fônon. Um aspecto importante nos estudos realizados é a consideração de diferentes formas geométricas, sendo que para algumas, tais como pontos quânticos esféricos e elipsoidais, existem soluções analíticas, unicamente no caso de campo magnético nulo. A presença de um campo magnético inviabiliza a solução analítica desses problemas. A aplicação do método dos elementos finitos permite encontrar soluções numéricas para esses problemas, abrindo a possibilidade de estudar propriedades ópticas, problemas de transporte, etc., considerando os efeitos combinados de campos externos e mudanças da geometria da nanoestrutura.

Além disso, o MEF concede a possibilidade de aplicação em diferentes áreas de pesquisa, pelas vantagens que este possui junto a outros modelos largamente utilizados.

Como perspectivas de trabalhos futuros, têm-se

- i. Utilização de funções de base não-lineares: desta forma têm-se mais nós por elementos, diminuindo-se, assim, o número destes para a convergência dos resultados e o esforço computacional requerido pelo programa;
- ii. Utilização de elementos tridimensionais: abre-se o conjunto de possibilidades de aplicação do MEF para quaisquer outras formas geométricas, tais como nanocristais piramidais de InAs;
- iii. Consideração de interfaces parabólicas ou graduais: tem-se, deste modo, uma maior aproximação de um problema real;
- iv. Utilização do MEF juntamente com o método de multi-banda $k \cdot p$: determina-se, então, as funções de base que o método $k \cdot p$ requer para a resolução da matriz de elementos. Isto é importante, visto que, estas funções são conhecidas apenas para casos de alta simetria, o que limita o uso do método a esses sistemas.

- v. Cálculos da estrutura vibracional em pontos quânticos de diversas geometrias. O MEF é um método extremamente flexível e em princípio permite obter uma solução da equação diferencial 4.19, a qual permite descrever as oscilações mecânicas de uma nanoestrutura.

Das perspectivas acima apresentadas, apenas a última ainda não foi parcialmente desenvolvida, sendo que, para as demais se esperam os primeiros resultados para breve.

É importante salientar que, todos estes resultados foram obtidos no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores – LNMIS – da Faculdade de Física da Universidade Federal de Uberlândia. A Aplicação do MEF em problemas de nanociência foi uma iniciativa coordenada pelo Prof. Dr. Qu Fanyao, o qual estudou as bases teóricas do método, e participou da elaboração dos programas, de cálculo numérico, utilizados para resolver a equação de Schrödinger e no cálculo das taxas de espalhamento via interação elétron-fônon. Os artigos publicados, relacionados abaixo, são alguns dos resultados do trabalho desenvolvido por Qu Fanyao no LNMIS pela aplicação do MEF no contexto da aproximação da massa efetiva.

FANYAO, QU, ALCALDE, A. M., ALMEIDA, C. G., DANTAS, N.O.; **Finite element method for electronic properties of semiconductor nanocrystals.** *Journal of Applied Physics.* 94:3462-3469, 2003.

FANYAO, QU, MORAIS, P. C.; **Nanoparticle surface charge density in ionic magnetic fluids: The effect of particle-particle interaction.** *Journal of Applied Physics.* 93:7385-7387, 2003.

FANYAO, QU, DANTAS, N. O., DAUD, S. P., ALCALDE, A. M., ALMEIDA, C. G., DINIZ NETO, O. O., MORAIS, P.C.; **The effects of external magnetic field on the surface charge distribution of spherical nanoparticles.** *Microelectronics Journal* 34:471-473, 2003.

FANYAO, QU, MORAIS, P. C.; **Tunability in quantum wire lasers.** *Physics Letters A* 310:460-464, 2003.

FANYAO, QU, MORAIS, P. C., SANTOS JR, D. R.; **The effects of external magnetic field upon the stability of ionic magnetic fluids.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272-276, pag 943-945, 2004.

FANYAO, QU, MORAIS, P. C., SANTOS JR, D. R., DANTAS, N. O.; **Effects of nanocrystal shape on the physical properties of colloidal ZnO quantum dots.** *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*.

Estes dois últimos artigos estão em anexo no final dessa dissertação.

Referências Bibliográficas

- ALCALDE, A. M. *et al.*: Electron-acoustic-phonon scattering rates in II-VI quantum dots: contribution of macroscopic deformation potential. *Sol. Sta. Comm.* 116:247-252, 2000.
- ALCALDE, A. M. M.: *Relaxação de portadores via interação elétron-fônon em pontos e poços quânticos*. 1999. 117f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
- ANDO, K.: *In Solid-State Sciences: Magneto-Optics*. Springer: 128-211, 2000.
- ASKAR, A.: Finite element method for bound state calculations in quantum mechanics. *J. Chem. Phys* 62:732-734, 1975.
- ASKAR, A. and CAKMAK, A. S.: The use of global wavefunctions in scattering theory. *Chem. Phys* 29:61-66, 1978.
- ASKAR, A., CAKMAK, A. S. and RABITZ, H.: Finite element methods for reactive scattering. *Chem. Phys* 33: 267-286, 1978.
- BEDIVAN, D.: A Galerkin finite element method for an optimal shape design semiconductor problem. *Computers Math. Applic.* 30:37-46, 1995
- BIMBERG *et al.*: Quantum dot lasers: breakthrough in optoelectronics. *Thin Solid Films* 367, 235-249, 2000.
- BITTENCOURT, A. C., MARQUES, G. E., TRALLERO-GINER, C.: Mapping between electronic structure and ac-Stark shift resonances in heterostructures. *Sol. State Comm.* 129:56-61, 2004.
- BOCKEMANN, U. and BASTARD, G.: Phonon scattering and energy relaxation in two-, one-, and zero-dimensional electron gases. *Phy. Rev. B* 42:8947-8951, 1990.
- BORRELLI, N. F., MAY, D. W., HOLLAND, H. J. and SMITH, D. W.: Quantum confinement effects of semiconducting microcrystallites in glass. *J. Appl. Phys.* 61:5399, 1987.
- CADILHE, M. W. and SOARES NETO, J. J.: A finite element algorithm using linear tetrahedral elements for quantum mechanical calculations. *Comp. Phys.* 197, 2000

Referências Bibliográficas

- ALCALDE, A. M. *et al.*: **Electron-acoustic-phonon scattering rates in II-VI quantum dots: contribution of macroscopic deformation potential.** Sol. Sta. Comm. 116:247-252, 2000.
- ALCALDE, A. M. M.: **Relaxação de portadores via interação elétron-fônon em pontos e poços quânticos.** 1999. 117f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
- ANDO, K.: **In Solid-State Sciences: Magneto-Optics.** Springer: 128-211, 2000.
- ASKAR, A.: **Finite element method for bound state calculations in quantum mechanics.** J. Chem. Phys 62:732-734, 1975.
- ASKAR, A. and CAKMAK, A. S.: **The use of global wavefunctions in scattering theory.** Chem. Phys 29:61-66, 1978.
- ASKAR, A., CAKMAK, A. S. and RABITZ, H.: **Finite element methods for reactive scattering.** Chem. Phys 33: 267-286, 1978.
- BEDIVAN, D.: **A Galerkin finite element method for an optimal shape design semiconductor problem.** Computers Math. Applic. 30:37-46, 1995
- BIMBERG *et al.*: **Quantum dot lasers: breakthrough in optoelectronics.** Thin Solid Films 367, 235-249, 2000.
- BITTENCOURT, A. C., MARQUES, G. E., TRALLERO-GINER, C.: **Mapping between electronic structure and ac-Stark shift resonances in heterostructures.** Sol. State Comm.129:56-61, 2004.
- BOCKEMANN, U. and BASTARD, G.: **Phonon scattering and energy relaxation in two-, one-, and zero-dimensional electron gases.** Phy. Rev. B 42:8947-8951, 1990.
- BORRELLI, N. F., MAY, D. W., HOLLAND, H. J. and SMITH, D. W.: **Quantum confinement effects of semiconducting microcrystallites in glass.** J. Appl. Phys. 61:5399, 1987.
- CADILHE, M. W. and SOARES NETO, J. J.: **A finite element algorithm using linear tetrahedral elements for quantum mechanical calculations.** Comp. Phys. Comm. 136:183-197, 2000

- CALIFANO, M. and HARRISON, P.: **Presentation and experimental validation of a single-band, constant-potential model for self-assembled InAs/GaAs quantum dots.** *Phys. Rev. B* 61, 10959–10965, 2000.
- CALIFANO, M. and HARRISON, P.: **Quantum box energies as a route to the ground state levels of self-assembled InAs pyramidal dots.** *Journal of Applied Physics* 88, 5870-5874, 2000.
- CARLSSON *et al.*: **Strain state in semiconductor quantum dots on surfaces: a comparison of electron microscopy and finite element calculations.** *Surface Science* 406:48–56, 1998
- CHANG, J. and DAGLI, N.: **Finite-element analysis of valence band structure and optical properties of quantum-wire arrays on vicinal substrates.** *IEEE J. Quantum Elect.* 31:208-218, 1995
- CHIQUITO, A. J.: JUNIOR, F. L.: **Pontos Quânticos: Átomos artificiais e transistores atômicos.** *Rev. Bras. de Ens.Fís*, v.23, n.2, p. 159 -167, 2001.
- CHIQUITO, A. J.: JUNIOR, F. L.: *Rev. Bras. de Ens. Fis.* 20:309 (1998).
- CHIQUITO, A. J.: *Rev. Bras. de Ens. Fis.* 21:514 (1999).
- CUSACK, M. A., BRIDDON, P. R., and JAROS, M.: **Electronic structure of InAs/GaAs self-assembled quantum dots.** *Phys. Rev. B* 54:2300, 1996
- DANTAS, N. O.: FANYAO, Q.: SILVA, R. S.: **Anti-Stokes Photoluminescence in Nanocrystal Quantum Dots.** *J. Phys.Chem. B*, 106, 7453 -7457, 2002.
- DANTAS, N. O.: SILVA, R. S.: FANYAO, Q.: **Optical Properties of PbSe and PbS Quantum Dots. Embedded in Oxide Glass.** *Phys. Stat.Sol*, 232,n.1, 177 -181, 2002.
- DAVID M.-T. KUO and YIA-CHUNG CHANG.: **Electron tunneling rate in quantum dots under a uniform electric field.** *Phys. Rev. B* 61, 11051–11056, 2000.
- EFANOV *et al.*: **Exciton fine structure and spin dynamics in high purity AlGaAs layers.** *Semicond. Sci. Technol.* 19 S377-S379, 2004.
- EFROS, AL L. and EFROS.: **Interband absorption of light in a semiconductor sphere.** *Sov. Phys. Semicond.*, 16:772-775, 1982.
- EFROS, AL. L. and RODINA, A. V.: **Confined excitons, trions and biexcitons in semiconductor microcrystals.** *Solid State Comm.* 72:645-649, 1989
- EFROS, AL. L. and ROSEN, M.: **Quantum size level structure of narrow-gap semiconductor nanocrystals: Effect of band coupling.** *Phys. Rev. B* 58:7120–7135, 1998.

Referências Bibliográficas

- EISBERG, R. e RESNICK, R.: *Física Quântica*, Editora Campos, Rio de Janeiro, 1979.
- EUNSOON O., PARK, H., and PARK, Y.: **Excitation density dependence of photoluminescence in GaN:Mg**. *Applied Physics Letters* 72:70-72, 1998.
- FANYAO, Q.: SILVA, R. S.: DANTAS, N. O.: **Optical Absorption and Photoluminescence in PbS Quantum Dots**. *Phys. Stat.Sol.*, 232:95 -99, 2002.
- FANYAO *et al.*: *J. Appl. Phys.* 95:2130, 2003.
- FERREIRA, R. and BASTARD, G.: **Evaluation of some scattering times for electrons in unbiased and biased single- and multiple-quantum-well structures**. *Phys. Rev. B* 40:1074-1086, 1989.
- FLORES, J.R., CLEMENTI, E. and SONNAD, V.: **Solution of atomic Hartree-Fock equations with the P version of the finite element method**. *J. Chem. Phys.* 9:7030-7038, 1989
- GALPERIN, YURI M.: **Introduction to Modern Solid State Physics**. In <http://www.edu.ioffe.ru/lib/galperin/> acessado em 25/03/04
- GAPONENKO, S. V.: **Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals**, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- GRAHN, H. T.: **Introduction to Semiconductor Physics**. Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik, Berlin, Germany 1999.
- GRUNDMANN, M., STIER, O., and BIMBERG, D.: **InAs/GaAs pyramidal quantum dots: Strain distribution, optical phonons, and electronic structure**. *Phys. Rev. B* 52:11969-11981, 1995.
- GUALTIERI, J. G, KOSINSKI, J., and BALLATO, A.: **Piezoelectric materials for acoustic wave applications**. *IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* 41, 53, 1994.
- GUO, Q. and YOSHIDA, A.: **Temperature dependence of band gap change in InN and AlN**. *Jpn. J. Appl. Phys.* 33:2453, 1994.
- HAUG, H. and KOCH, S. W.: **Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductor.**, *Semiconductor Quantum Dots*, ch. 20, New Jersey: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1990.
- HENS *et al.*: **Effects of Crystal Shape on the Energy Levels of Zero-Dimensional PbS Quantum Dots**. *Phys. Rev. Lett.* 88:236803, 2002.
- <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano13.htm>, acessado em 06/04/2004.
- <http://www.if.sc.usp.br/~nanosemimat/> acessado em 06/04/2004.

Referências Bibliográficas

- IM, JIN SEO.: **Spontaneous Recombination in Group-III Nitride Quantum Wells.** 2001, 121f. Tese (Doutorado em ciências naturais) - Technical University of Carolo Wilhelmina to Braunschweig, Braunschweig, Germany
- INOSHITA, T.: **Electronic structure and optical absorption of ionized donor molecules in a magnetic field: A finite-element approach.** Phys. Rev. B 41:12180-12189, 1990.
- JAQUET, R.: **Investigations with the finite element method on the Cyber 205. I. The collinear X+YX (X, Y, Z=H, D, Mu) reaction.** Theor. Chim. Acta 71: 425-448, 1987a.
- JAQUET, R.: **Investigations with the finite element method. II. The collinear F + H₂ reaction** Chem. Phys. 118:17-23, 1987b.
- JOHNSON *et al.*: **Finite element analysis of strain effects on electronic and transport properties in quantum dots and wires.** Journal of Applied Physics 84, number 7, 3714- 3725, 1998.
- JUNIOR *et al.*: **Photoluminescence and Optical Absorption in CdS_xSe_{1-x} Nanocrystals.** Microelectronics Journal, 34:643 -645, 2003.
- KAINZ *et al.*: **Quantum dots in high magnetic fields: Calculation of ground-state properties.** PHYSICAL REVIEW B, 65:115305, 2002.
- KANE, E. O., J.: **Band structure of indium antimonide.** Phys. Chem. Solids 1, 249-261, 1957.
- KANE, R. S., COHEN, R. E., and SILBEY, R.: **Theoretical Study of the Electronic Structure of PbS Nanoclusters.** Journal of Physical Chemistry 100, No. 19: 7928-7932, 1996.
- KHARCHENKO, V. A. and ROSEN, M.: **Auger relaxation in quantum dots by means of auger processes.** J. Lumin., 70:158-169, 1996.
- KNIPP, P. A. and REINECKE, T. L.: **Boundary-element method for the calculation of electronic states in semiconductor nanostructures.** PHYS. REV. B 54: 1880-891, 1996.
- KOIDE *et al.*: **Energy band-gap bowing parameter in an AlGaIn alloy.** J. Appl. Phys. 61:4540, 1987.
- KOJIMA, K., MITSUNAGA, K. and KYUMA, K.: **Calculation of two-dimensional quantum-confined using the element method.** Appl. Phys. Lett. 55:882-884, 1989
- KUPPERMANN, A. and HIPES, P.G.: **J. Chem. Phys. 84: (1986), p. 5963; apud CADILHE, 2001.**

- LAMOUCHE, G. and LÉPINE, Y.: **Ground state of a quantum disk by the effective-index method.** Phys. Rev. B 51:1950–1953, 1995.
- LEDENTSOV *et al.*: **Quantum dot heterostructures: fabrication, properties, lasers.** Semiconductors 32:343-365, 1998.
- LELONG, P. H. and BASTARD, G.: **Binding energies of excitons and charged excitons in GaAs/Ga(In)As quantum dots.** Solid State Comm. 98:819-823, 1996.
- LEVIN, F.S. and SHERTZER, J.: **Finite-element solution of the Schrodinger equation for the helium ground state.** Phys. Rev. A 32:3285-3290, 1985.
- LI, SHU-SHEN and XIA, JIAN-BAI; **Electronic structures of cubic lattice quantum dots.** Journal of Applied Physics 84, 3710-3713, 1998
- LIFSHITZ, I. M. and SLYOZOV, V. V.: **Soviet Physics JETP** 35, 331, 1959
- LIPPENS, P. E. and LANNOO, M.: **Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites.** Phys. Rev. B 39:10935–10942, 1989.
- LÓPEZ-RICHARD, V., MARQUES, G. E, and TRALLERO-GINER, C.: **Spin-Flip Effect in Narrow-Gap Semiconductor Quantum Wells.** Phys. Stat. Sol. 231:263–277, 2002.
- MARTIN *et al.*: **Valence band discontinuity between GaN and AlN measured by x-ray photoemission spectroscopy.** Appl. Phys. Lett. 65:610, 1994.
- MCCLUSKEY *et al.*: **Large band gap bowing of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys.** Appl. Phys. Lett. 72:2725, 1998.
- MENÉNDEZ-PROUPIN, E. and TRALLERO-GINER, C.: **Electric-field and exciton structure in CdSe nanocrystals.** Physical Review B 69:125336, 2004.
- NAKAMURA, S.: **InGaN/AlGaIn blue light-emitting diodes.** J. Vac. Sci. Tech. A 13:705, 1995.
- NETO SOARES, J.J. and LINDERBERG, J.: **A numerical study of various finite-element method schemes applied to quantum mechanical calculations.** Comput. Phys. Comm. 66:55-65, 1991a.
- NETO SOARES, J.J. and LINDERBERG, J.: **Comput. Chem.** 12:1237–1242, 1991b; *apud* CADILHE, 2001.
- NEVES, A. A. R.: **Nanocristais Coloidais de Semicondutores II-VI e IV-VI.** 2002. 113f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

- NOMURA *et al.*: Landau level formation in semiconductor quantum dots in a high magnetic field. *Applied Physics Letters*, Volume 71, Issue 16, October 20, 1997, pp.2316-2318.
- OGAWA, M., ITOH, M. and MIYOSHI, T.: Analysis of valence-subband structures in a quantum wire with an arbitrary cross-section. *Physica A* 227:65-68, 1996.
- OKUYAMA, Y. and TOKUDA, N.: Electron-phonon interactions in modulation-doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ heterojunctions. *Phys. Rev. B* 9744-9750, 1989.
- O'REILLY *et al.*: Tight-binding and $k\cdot p$ models for the electronic structure of $\text{Ga}(\text{In})\text{NAs}$ and related alloys. *Semicond. Sci. Technol.* 17:870-879, 2002.
- ORTON, J. W. and FOXON, C. T.: The electron mobility and compensation in n-type GaN . *Semicond. Sci. Technol.* 13:310, 1998.
- OSAMURA, K., NAKA, S., and MURAKAMI, Y.: Preparation and optical properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ thin films. *J. Appl. Phys.* 46:3432, 1975.
- OSAMURA, K., NAKAJIMA, K., and MURAKAMI, Y.: Fundamental absorption edge in GaN , InN and their alloys. *Solid State Commun.* 11:617, 1972.
- PASK *et al.*: Real-space local polynomial basis for solid-state electronic-structure calculations: A finite-element approach. *Phys. Rev. B* 59:12352-12358, 1999.
- PASK *et al.*: Finite-element methods in electronic-structure theory. *Comp. Phys. Comm.* 134:1-34, 2000.
- PAULI, W.: *Lectures on Physics*, Volume 6: Selected Topics in Field Quantization, ed. Enz., C. P. MIT Press, Cambridge, USA, 1973.
- PEETERS, F. M. and SCHWEIGERT, V. A.: Two-electron quantum disks. *Phys. Rev. B* 53:1468-1474, 1996.
- PFANNKUCHE, D., GUDMUNDSSON, V., and MAKSYM, P.A.: Comparison of a Hartree, a Hartree-Fock, and an exact treatment of quantum-dot helium. *Phys. Rev. B* 47:2244, 1993.
- PLANELLES *et al.*: Hole energy structure of multishell nanocrystals in a magnetic field. *J. Phys.: Condens. Matter* 14:12537-12549, 2002.
- PLANELLES, J., JASKÓLSKI, W., ALIAGA, J. I.: Energy structure of quantum rings in a magnetic field. *Physical Review B* 65:33306, 2001.
- PRADO *et al.*: Magneto-optical properties of nanocrystals: Zeeman splitting. *Phys. Rev. B* 67:165306, 2003a.
- PRADO *et al.*: Optical transitions in a single CdTe spherical quantum dot. *Phys. Rev. B* 67:165307, 2003b.

- PRYOR, C.: Geometry and material parameter dependence of InAs/GaAs quantum dot electronic structure. *Phys. Rev. B* 60:2869-2874, 1999.
- QI, X. L., NAKAYAMA, H. and ARAKAWA, Y.: Role of lifetime of the confined optical phonons. *Phys. Rev. B* 59:5069-5073, 1999.
- RAMANIAH LAVANYA M., NAIR, SELVAKUMAR V.: Electronic structure of semiconductor quantum dots. *Physica B* 212:245-250, 1995.
- REDÍGOLO, M. L.: Caracterização óptica de pontos quânticos de CdTe em matriz vítrea. 2002. 102f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 2002.
- REUSCH, B., HÄUSLER, W., and GRABERT, H., Wigner molecules in quantum dots. *Phys. Rev. B* 63:113313, 2001.
- REZENDE, S. M.: A física de materiais e dispositivos eletrônicos. 1ª Recife: Ed. Universitária da UFPE, 1996. 530p.
- RODRÍGUEZ *et al.*: Electronic states in a quantum lens. *Phys. Rev. B* 63:125319, 2001.
- SADIKU, M. N. O.: A further introduction to finite element analysis of electromagnetic problems. *IEEE Trans. Educ.* 334:322-329, 1991.
- SADIKU, M. N. O.: A simple introduction to finite element analysis of electromagnetic problems. *IEEE Trans. Educ.* 32:85-93, 1989.
- SATO, N. and IWATA, S.: Application of finite-element method to the two-dimensional Schrodinger equation. *J. Comput. Chem.* 9: 222-231, 1988.
- SERCEL, P. C. and VAHALA, K. J.: Analytical formalism for determining quantum-wire and quantum-dot band structure in the multiband envelope-function approximation. *Phys. Rev. B* 42:3690-3710, 1990.
- SHERTZER, J. and BOTERO, J.: Finite-element analysis of electron-hydrogen scattering. *Phys. Rev. A* 49:3673-3679, 1994
- SHERTZER, J., RAM-MOHAN, L. R. and DOSSA, D.: Finite-element calculation of low-lying states of hydrogen in superstrong magnetic fields. *Phys. Rev. A* 40:4777- 4780, 1989b
- SHERTZER, J.: Finite-element analysis of hydrogen in superstrong magnetic fields. *Phys. Rev. A* 39:3833-3835, 1989a
- SHERWIN, M. S. A. I. and MONTROY, T.: Quantum computation with quantum dots and terahertz cavity quantum electrodynamics. *PHYSICAL REVIEW A* 60:3508 - 3514, 1999.

- PRYOR, C.: Geometry and material parameter dependence of InAs/GaAs quantum dot electronic structure. *Phys. Rev. B* 60:2869-2874, 1999.
- QI, X. L., NAKAYAMA, H. and ARAKAWA, Y.: Role of lifetime of the confined optical phonons. *Phys. Rev. B* 59:5069-5073, 1999.
- RAMANIAH LAVANYA M., NAIR, SELVAKUMAR V.: Electronic structure of semiconductor quantum dots. *Physica B* 212:245-250, 1995.
- REDÍGOLO, M. L.: Caracterização óptica de pontos quânticos de CdTe em matriz vítrea. 2002. 102f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 2002.
- REUSCH, B., HÄUSLER, W., and GRABERT, H., Wigner molecules in quantum dots. *Phys. Rev. B* 63:113313, 2001.
- REZENDE, S. M.: A física de materiais e dispositivos eletrônicos. 1ª Recife: Ed. Universitária da UFPE, 1996. 530p.
- RODRÍGUEZ *et al.*: Electronic states in a quantum lens. *Phys. Rev. B* 63:125319, 2001.
- SADIKU, M. N. O.: A further introduction to finite element analysis of electromagnetic problems. *IEEE Trans. Educ.* 33:322-329, 1991.
- SADIKU, M. N. O.: A simple introduction to finite element analysis of electromagnetic problems. *IEEE Trans. Educ.* 32:85-93, 1989.
- SATO, N. and IWATA, S.: Application of finite-element method to the two-dimensional Schrodinger equation. *J. Comput. Chem.* 9: 222-231, 1988.
- SERCEL, P. C. and VAHALA, K. J.: Analytical formalism for determining quantum-wire and quantum-dot band structure in the multiband envelope-function approximation. *Phys. Rev. B* 42:3690-3710, 1990.
- SHERTZER, J. and BOTERO, J.: Finite-element analysis of electron-hydrogen scattering. *Phys. Rev. A* 49:3673-3679, 1994
- SHERTZER, J., RAM-MOHAN, L. R. and DOSSA, D.: Finite-element calculation of low-lying states of hydrogen in superstrong magnetic fields. *Phys. Rev. A* 40:4777- 4780, 1989b
- SHERTZER, J.: Finite-element analysis of hydrogen in superstrong magnetic fields. *Phys. Rev. A* 39:3833-3835, 1989a
- SHERWIN, M. S. A. I. and MONTROY, T.: Quantum computation with quantum dots and terahertz cavity quantum electrodynamics. *PHYSICAL REVIEW A* 60:3508 - 3514, 1999.

Referências Bibliográficas

- SHIM, M., WANG, C., NORRIS, D.J., GUYOT-SIONNEST, P.: MRS Bull. 26:1005, 2001.
- SHOETER, D. *et al.*: Defect-assisted relaxation in quantum dots at low temperature. Phys. Rev. B, 54:1486-1489, 1996.
- SHUMWAY *et al.*: Electronic structure of self-assembled quantum dots: comparison between density functional theory and diffusion quantum Monte Carlo. Physica E 8, 260-268
- SILVA *et al.*: Atomic force microscopy and optical characterization of PbS quantum dots grown in glass matrix. Microelectronics Journal, 34:647-649, 2003.
- STRITE, S. and MORKOC, H.: GaN, AlN, and InN: A review. J. Vac. Sci. Technol. B 10:1237, 1992. *apud* IM, 2001.
- TAKEUCHI *et al.*: Quantum-confined Stark effect due to piezoelectric fields in GaInN strained quantum wells. Jpn. J. Appl. Phys. 36:382, 1997.
- TAKEUCHI *et al.*: Optical properties of strained AlGaIn and GaInN on GaN, .pn. J. Appl. Phys. 36: L177 (1997).
- TANSLEY, T. L. and FOLEY, C. P.: Optical band gap of indium nitride, J. Appl. Phys. 59, 3241 (1986).
- TELANG, N and BANDYOPDHYAY, S.: Effects of magnetic field on electron-phonon scattering in quantum wires. Phys. Rev. B, 48:18002-18009, 1993.
- TOMIZAWA, K.: Numerical Simulation of Submicron Semiconductor Devices. Norwood, MA: Artech House Inc., 1993.
- TRIPATHI, P. and RIDLEY, B. K.: Dynamics of hot-electron scattering in GaN heterostructures. Phys. Rev. B 66:195301, 2002
- TSUCHIDA, E. and TSUKADA, M.: Adaptive finite-element method for electronic-structure calculations. Phys. Rev. B 15:7602-7605, 1996
- TSUCHIDA, E. and TSUKADA, M.: Electronic-structure calculations based on the finite-element method. Phys. Rev. B 52:5573-5578, 1995
- TSUDA, SÉRGIO; Espectroscopia de femtossegundos em vidros dopados com CdS_xSe_{1-x} e pontos quânticos de CdTe. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1994.
- VOLM *et al.*: Exciton fine structure in undoped GaN epitaxial films. PHYSICAL REVIEW B 53:543-16 550, 1996.
- WALLE, C. G. V. DE and NEUGEBAUER, J.: Small valence-band offsets at GaN/InGaIn heterojunctions. Appl. Phys. Lett. 70:2577, 1997.

Referências Bibliográficas

- WALTNER, P., MATERNY, A. and KIEFER, W.: Phonon relaxation in CdSSe semiconductor quantum dots studied by femtosecond time-resolved coherent anti-Stokes scattering. *J. Appl. Phys.* 88:52685271, 2000.
- WANG, Y., WANG, J. and GUO, H.: Magnetoconductance of a stadium-shaped quantum dot: A finite-element-method approach. *Phys. Rev. B* 49:1928-1934, 1994.
- WANG *et al.*: *Journal of Physical Chemistry* 87:7315, 1987.
- WEI, S. and ZUNGER, A., Valence band splittings and band offsets of AlN, GaN, and InN. *Appl. Phys. Lett.* 69:2719, 1996.
- WEISPUCH, CLAUDE and WINTER, BORGE; *Recents Topics In Semiconductors Physics: Quantum Semiconductor Structure*. 1ª Edição, San Diego: Academic Press 1991. 252p.
- WHITE, S. R., WILKINS, J. W. and TETER, M. P.: Finite-element method for electronic structure. *Phys. Rev. B* 39:5819-5833, 1989.
- WICKENDEN *et al.*: High-quality self-nucleated $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers on (001) sapphire by low-pressure metal organic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* 65:2024, 1994.
- WILLIAMSON, A. J. and ZUNGER, A.: InAs quantum dots: Predicted electronic structure of freestanding versus GaAs-embedded structures. *Phys. Rev. B* 59:15819-15824, 1999.
- WOJS, A.: Electronic structure and magneto-optics of self-assembled quantum dots. *Phys. Rev. B* 54:5604-5608, 1996.
- WOGGON, U. and GAPONENKO, S. V.: Excitons in quantum dots. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 189:285-343, 1995
- WOLF *et al.*: *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*. *Science* 294:1488-1495, 2001.
- YOSHIDA, S., MISAWA, S., and GONDA, S.: Properties of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films prepared by reactive molecular beam epitaxy. *J. Appl. Phys.* 53:6844, 1982.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272–276 (2004) 943–945

Journal of
magnetism
and
magnetic
materials

www.elsevier.com/locate/jmmm

The effects of external magnetic field upon the stability of ionic magnetic fluids

Fanyao Qu^{a,*}, D.R. Santos, Jr.^a, P.C. Morais^b

^a Faculdade de Física, Universidade Federal de Uberlândia Campus Santa Monica LNMIS, Uberlândia-MG 38400-902, Brazil

^b Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, Universidade de Brasília, Brasília-DF 70919-970, Brazil

Abstract

Effects of an external magnetic field on the energy spectrum and surface charge density of semiconductor nanoparticles (SNPs) in ionic colloids were investigated in the frame of finite element method. The maximum probability for carriers increases with the increasing of the applied magnetic field for both spherical and nonspherical nanoparticles. The effect of an applied external magnetic field on the surface charge density of SNPs is dramatically modified by the nanoparticle shape. Our observations can be well explained through the competition of the quantum confinement effects introduced by both particle geometry and magnetic field.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 75.50.Mn

Keywords: Magnetic fluid; Magnetic field effect; Colloidal stability

Usually, ionic magnetic fluids (MFs) consist of spinel ferrite nanoparticles dispersed in acid or basic aqueous solution. Ferrite-based nanoparticles are typical ferri-magnetic semiconductors and the colloidal stability of the corresponding MF sample depends upon the balance between electrostatic repulsion among the charged nanoparticles and the magnetic attraction due to dipole-dipole interaction [1]. The surface charge density, however, depends on many parameters, as for instance pH value, particle size, and crystal structure [2,3]. Typically, MF-based devices involve application of an external magnetic field, which in turn may lead to phase separation and flocculation of the MF sample [4]. Consequently, strong effects of applied magnetic field on the charge density of nanoparticles are expected. However, a theoretical study addressed to the interplay between the external magnetic field and the surface charge distribution in ionic MFs has not yet been systematically performed. Also, the effects of deviations of nanoparticles from spherical

symmetry upon the carrier probability in the presence of external magnetic fields have not been addressed.

In this study, the finite element method (FEM) has been implemented to investigate the effects of an external magnetic field upon the surface charge density in spherical (SSNP) and generalized ellipsoidal (ESNP) semiconductor nanoparticles (SNPs) in acid or basic aqueous media. The Schrödinger equation has been discretized by means of the Galerkin's weighted residue method with nonuniform mesh of triangular elements in cylindrical coordinates (ρ, z, ϕ) . Although our model calculation can be applied not only to spherical nanoparticles, but also to various nonspherical SNPs, such as ellipsoidal hemispherical, lens-shaped, and quantum rods, we will focus our attention on spherical $(x^2 + y^2 + z^2 = R^2)$ and ellipsoidal $(x^2/a^2 + y^2/b^2 + z^2/c^2 = 1)$ SNPs. Here, R is the sphere radius, whereas a , b , and c are the three principal semi-axes of an ellipsoid. To clearly show the geometric structure effects, particular ellipsoids with semi-axes $a = b$ are chosen in all calculations. The ratio of $c/a = 0.24$ holds for all ESNPs. In order to keep the same volume for all SSNPs and ESNPs investigated, $c = 0.62R$ and $a = 1.61R$. In

*Corresponding author. Tel.: +55-34-32394190; fax: +55-34-32394106.

E-mail address: fanyao@ufu.br (F. Qu).

addition, we assume that the external magnetic field is applied along the z -axis.

Fig. 1 shows the effect of the magnetic field (B) upon the maximum carrier probability, calculated by $\rho|\Psi_{n,M}(z, \rho)|^2$. The solid and dashed lines correspond to spherical and ellipsoidal ZnO nanoparticles, respectively. In the calculation, $R=48 \text{ \AA}$ for SSNP and $a=78.2 \text{ \AA}$ and $c=18.8 \text{ \AA}$ for ESNP were used. It is worthwhile to stress that, in both cases, the nanoparti-

cles (SSNP and ESNP) possess the same volume. It was found that the maximum probability increases with increasing magnetic field. Actually, not only its magnitude but also its position changes with the applied external field. Note that the SSNP and ESNP present different magnetic field response, as shown in the inset of Fig. 1. Furthermore, the difference between the maximum probability of ESNP and SSNP increases with the increasing magnetic field. All of these effects can be attributed to the competition of quantum confinement effects introduced by the particle geometry and magnetic field. Because of the field confinement in the plane perpendicular to the filed axis, the dominant effects strongly depend on the applied magnetic field. In the case of low magnetic field, compression of the radial charge density in the (x, y) plane does not occur. Otherwise, the field confinement introduced by a high magnetic field is stronger than the dot confinement, and magnetic effects become important. Actually, the radius of the spherical nanoparticle, the semi-axes of the ellipsoidal nanoparticle, and the magnetic length $(\hbar c/eB)^{1/2}$ determine the quantum confinement of the system. Because of $a = 1.61R$, a strong magnetic field effect for ESNP, comparing to SSNP, is expected. Thus, the probability for carriers in ESNP is more sensitive to magnetic fields than in SSNP. Note that such difference is significant (see inset of Fig. 1) even at small magnetic field values.

The total probability contour of the first four S-subbands is presented in Fig. 2 for an SSNP with a radius of 48 \AA , in the absence (left panel) and presence (right panel) of an external magnetic field ($B=141 \text{ T}$).

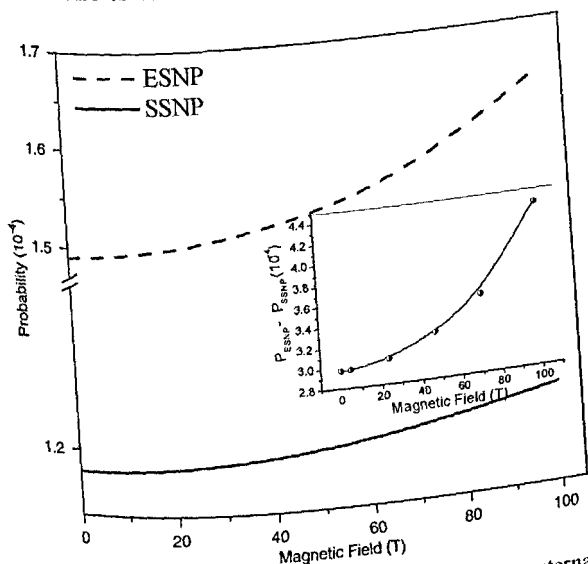


Fig. 1. Maximum probability as a function of the external magnetic field for SSNP (solid line) and ESNP (dashed line). The inset shows the field dependence of the difference in probability between SSNP and ESNP.

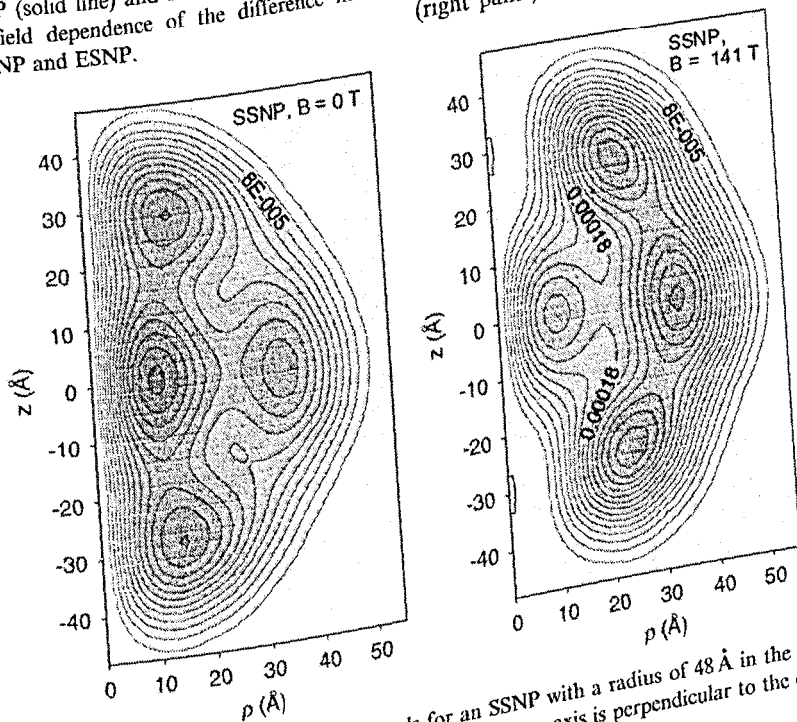


Fig. 2. Contour of total probability of the first four S-subbands for an SSNP with a radius of 48 \AA in the absence (left panel) and presence (right panel) of an external magnetic field ($B=141 \text{ T}$). Note that the z -axis is perpendicular to the contour maps.

Due to finite band offset of the nanoparticle, a strong enough magnetic field can push electron charge density distribution from internal to external, leading to a redistribution of the probability. Thus, effects of the applied magnetic field upon the stability of ionic magnetic fluids should be expected.

In summary, effects of the applied magnetic field on the energy spectrum and surface charge density of semiconductor nanoparticles in ionic colloids were investigated in the frame of finite element method. The maximum probability for carriers increases with the increasing applied magnetic field for both spherical and ellipsoidal nanoparticles. Further, we observed that the effect of an external magnetic field is modified by the nanoparticle shape, even at small magnetic field values. The observations can be well explained by the competi-

tion of quantum confinement effects introduced by the particle geometry and magnetic field.

The authors acknowledge the financial support of the Brazilian agencies CNPq and FINATEC.

References

- [1] P.C. Morais, V.K. Garg, A.C. Oliveira, L.P. Silva, R.B. Azevedo, A.M.L. Silva, E.C.D. Lima, *J. Magn. Magn. Mater.* 225 (2001) 37.
- [2] Fanyao Qu, P.C. Morais, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 8588.
- [3] Fanyao Qu, P.C. Morais, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 5232.
- [4] A.Y. Zubarev, A.O. Ivanov, *Phys. Rev. E* 55 (1997) 7192.



ELSEVIER

Effects of nanocrystal shape on the physical properties of colloidal ZnO quantum dots

Fanyao Qu^{a,*}, D.R. Santos Jr.^a, N.O. Dantas^a, A.F.G. Monte^b, P.C. Morais^b

^a Faculdade de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Campus Santa Monica, LNMIS-FAFIS, Uberlândia, MG 38400-902, Brazil

^b Instituto de Física, Núcleo de Física Aplicada, Universidade de Brasília, Brasília, DF 70919-970, Brazil

Abstract

The effects of both nanocrystal shape and applied magnetic field on the electron energy spectra of colloidal ZnO quantum dots have been investigated in the frame of finite element method, using nonuniform triangular elements. Four shapes of quantum dots (spherical, ellipsoidal, rod-shaped, and lens-shaped) were studied. It was found that the physical properties of the semiconductor quantum dots could be manipulated by changing their size and/or their shape. The energies of an electron increase as one reduces the quantum dot shape symmetry from spherical towards the lens-shaped. The magnetic field effect strongly interplays with the nanocrystal size and the nanocrystal shape effects. Such interplay has been attributed to the competition of the quantum confinement effect introduced by the barrier potential and the quantum confinement effect introduced by the applied magnetic field.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.46.+w; 68.65.-k; 68.65.Hb

Keywords: Nanocrystal; Quantum dot; Quantum dot shape effect; Magnetic field effect; Finite element method

1. Introduction

Semiconductor quantum dots (QDs) are small man-made material objects in which electrons and holes are confined in all three spatial directions, like in real atoms, and as such are also referred to as nanocrystals or artificial atoms. Taking advantage of the possibility to control the quantum confinement, by manipulating their size and/or their shape, these artificial atoms may exhibit

enhanced physical properties with no analogue in real atoms. Therefore, the enhanced properties, and the resulting applications, are strongly dependent upon the nanocrystal size and shape. This opens up the prospect for creating materials with designed properties, not just by changing the chemical composition of the components, as has been done in the past, but by controlling the material size and/or shape [1]. Indeed, semiconductor QDs are attracting intense interests as prospects for nanotechnological applications emerged in the areas of spintronics [2], optoelectronics [3,4], quantum computing [5], photocatalysis [6], and luminescence labeling [7].

*Corresponding author. Tel.: +55-34-32394190;
fax: +55-34-32394106.

E-mail address: fanyao@ufu.br (F. Qu).

Many experimental efforts have lately been dedicated to understand the effects of nanocrystal size and shape on the physical properties of QDs [8]. For instance, optical measurements demonstrated that a relatively small deviation of the QD-shape from the spherical symmetry introduces dramatic effects on the optical properties of the semiconductor nanocrystal [8]. Very recently, many interesting results have been observed in the magneto-optical measurement, such as the exciton fine structure, the Zeeman effect, and the Landau-level formation. However, only simplified theoretical models can be found in the literature. To deeply understand the experimental observations and to be able to predict novel properties from QD-based systems, a sophisticated calculation is required. To this end, we embarked on a systematic study of the effect of the magnetic field on the optical properties of ZnO-based QDs by means of the finite element method (FEM), taking into account the effects of the nanocrystal shape.

2. Theoretical model

Assuming application of the magnetic field parallel to the z -direction, it is convenient to solve the correspondent Schrödinger equation in cylindrical coordinates [9]. In atomic units, in which the Bohr radius and the Rydberg energy are equal to 0.529 Å and 13.6 eV, respectively, the carrier envelope wave function [$\Psi_{nl}(\rho, z)$] and the energy (E_{nl}) are calculated by

$$\left[-\nabla \left(\frac{1}{m(r)} \nabla \right) + V_{\text{eff}}(\rho, z) \right] \Psi_{nl}(\rho, z) = E_{nl} \Psi_{nl}(\rho, z), \quad (1)$$

where ∇^2 is the two-dimensional Laplace operator in the (ρ, z) -plane. With respect to the symbols in Eq. (1), $\rho = r \sin \theta$, $z = r \cos \theta$, $l = 0, 1, 2, \dots$ is the quantum number associated to the angular momentum (L) projection onto the z -axis, n is main quantum number, and $m(r)$ is the carrier effective mass. The effective potential $V_{\text{eff}}(\rho, z)$ is

given by

$$V_{\text{eff}}(\rho, z) = V(\rho, z) + \frac{1}{m(r)} \left(\frac{l}{\rho} \right)^2 - \frac{2l}{m(r)} B + \frac{1}{m(r)} (\rho B)^2, \quad (2)$$

where B is the magnetic field strength ($B = 1$ for a magnetic field equals to 4.701×10^5 T) and $V(\rho, z)$ is quantum confinement potential with $V = 0$ ($V = V_0 \neq 0$) inside the QD (outside the QD). In the frame of FEM, Eq. (1) can be solved as follows. First, the entire region of the material system is divided into elements in real space. The elements shape can be arbitrarily chosen, as long as they match the boundary conditions at both the interface QD/surrounding medium and far away from the QD region. For simplicity, we use triangular element meshes. Then, any calculated quantity, e.g., wave function, wave function gradient, and effective potential is expressed in terms of discretized values at the nodes. Calculated values within the elements are determined by linear interpolation using the adopted linear-shaped functions $N(\rho, z)$ [9]. Thus, $\Psi_{nl}(\rho, z)$ in the k th element is written as

$$\Psi_{nl}^{(k)} = \sum_{j=1}^3 \Psi_j^{(k)} N_j(\rho, z), \quad (3)$$

where the coefficients in the summation are the values of the wave function at the individual nodes. Finally, using the Galerkin's weighted residue method [9], one obtains the finite element matrix form of the Schrödinger equation in the k th element given by

$$H_{ij}^{(k)} \cdot \Psi_j^{(k)} = \lambda_{nl} \cdot D_{ij}^{(k)} \cdot \Psi_j^{(k)}, \quad (4)$$

where the indices i and j run over 1 to 3 and the repeated indices indicate summation. The local element stiffness matrices $H_{ij}^{(k)}$ and mass matrices $D_{ij}^{(k)}$ are given by

$$H_{ij}^{(k)} = \int \int_{(k)} \left[\frac{1}{m(r)} \nabla N_i \cdot \nabla N_j + V_{\text{eff}}(z, \rho) \cdot N_i \cdot N_j \right] \times \rho \, d\rho \, dz \quad (5)$$

and

$$D_{ij}^{(k)} = \int \int_{(k)} N_i \cdot N_j \rho \, d\rho \, dz. \quad (6)$$

Once the local matrix elements have been calculated for each element, they are joined together in such a way that the wave function and its derivatives are continuous at the boundaries. Such continuity of the wave function is achieved by mapping the local matrix equations for each element onto a single global matrix equation given by

$$H_{ij} \cdot \Psi_j = \lambda_{nl} \cdot D_{ij} \cdot \Psi_j. \quad (7)$$

This generalized eigenvalue problem is solved using standard numerical procedures available in numerical analysis packages, for the eigenvalues (λ_{nl}) and the corresponding eigenfunctions (Ψ_j) [9].

The FEM is a convenient and a highly efficient procedure for calculating electronic structures and other physical properties in semiconductor nanostructures. Its successful application to quantum mechanical problems has been reviewed in Ref. [9] and references therein. It is interesting to emphasize that the FEM basis functions are strictly local, piecewise polynomials. Therefore, the method is completely general, while its convergence can be systematically controlled. Although FEM is applicable to quantum structures of any shape, in this paper we will focus our attention onto the following structures: spherical-shaped ($x^2 + y^2 + z^2 = R^2$), ellipsoidal-shaped ($x^2/a^2 + y^2/b^2 + z^2/c^2 = 1$), lens-shaped, and rod-shaped. Here, R is the sphere radius, whereas a , b , and c are the three principal semi-axes of the ellipsoid. To clearly show the geometric effects, prolate spheroids ($a = b$) have been chosen. The height and the base radius of the lens-shaped QD are described by h_l and R_l , respectively. Likewise, h_r and R_r describe the height and the base radius of the rod-shaped QD.

3. Results and discussion

The physical (carrier effective mass, dielectric constant, and band offset) and the geometrical (size and shape) parameters of the QD structure

play an important role in determining the energy spectrum, number of confined states, and average intershell spacing. In our calculation of the QD shape-effects the values used for the electron effective mass and conduction band offset were $m(r) = 0.24$ and $V_0 = 400$ meV, respectively. These values correspond to ZnO quantum dots dispersed as aqueous-based colloids [10]. The energy reference is chosen at the bottom of the conduction band of the QD material. It is important to note that in the FEM computation, the number of elements (NE), the cutoff position (r_c) at which the electron wave function is equal to zero, and the degree of the interpolation functions are crucial for achieving high numerical accuracy and fast convergence. Therefore, careful attention should be paid while choosing these values [9]. A comparative investigation of the QD shape-effect onto the electronic structure of spherical quantum dots (SQDs), ellipsoidal quantum dots (EQDs), lens-shaped quantum dots (LQDs), and rod-shaped quantum dots (RQDs) has been performed under zero magnetic field. The ratio c/a (h_l/R_l , R_r/h_r) = 0.24 holds for all EQDs (LQDs, RQDs). Note that the same volume (V) is achieved for both SQDs and EQDs assuming $a = 1.61R$ and $c = 0.62R$. In spite of the existence of analytical results for some cases, such as SQDs and EQDs, high accuracy numerical results for the aforementioned QD structures were presented in Fig. 1. In all cases investigated, the electron energy decreases as the volume of the QD increases, indicating a reduction of the quantum confinement effect. The energy reduction rate, however, is strongly dependent upon the QD shape (see Fig. 1). Furthermore, for a given QD volume, the electron energy increases as the QD geometrical symmetry reduces. Note from Fig. 1 that the electron energy values for EQDs lie above the electron energy values for SQDs. This is because $c = 0.62R$ and for a given volume EQDs provides a stronger quantum confinement compared to SQDs. The energy difference ($E_{EQD} - E_{SQD}$) reveals the QD shape-effect and depicts a very interesting behavior. As the QD volume decreases, the difference ($E_{EQD} - E_{SQD}$) first increases, then reaches a peak value, and finally drops down towards zero, as shown in the inset of Fig. 1. The

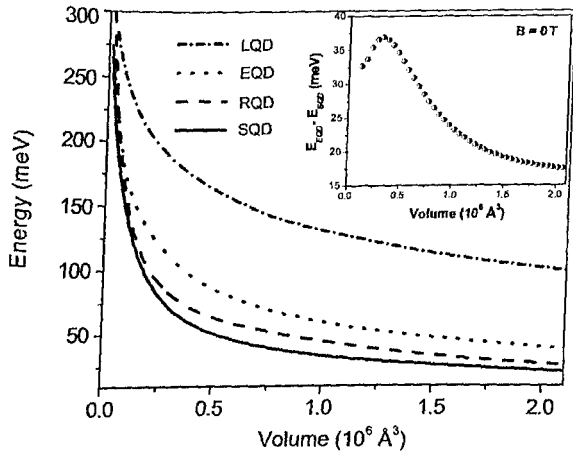


Fig. 1. Energy of an electron in spherical (SQD), ellipsoidal (EQD), lens-shaped (LQD) and rod-shaped (RQD) quantum dots versus dot volume. The inset shows the difference in electron energy between EQDs and SQDs as a function of the dot volume.

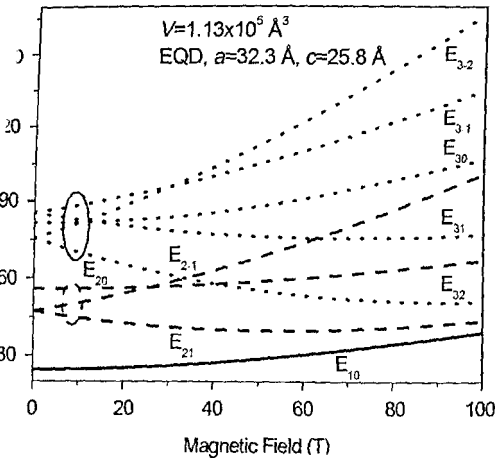
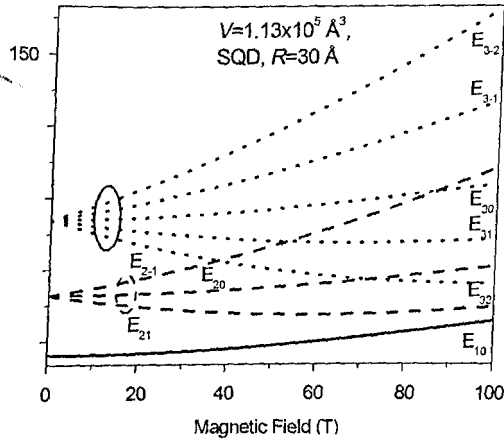
increasing energy confinement, due to the reduction in the QD volume, facilitates the electron wave function penetration into the barrier. As the barrier wave function penetration is more pronounced in EQDs than in SQDs, the energy difference ($E_{\text{EQD}} - E_{\text{SQD}}$) tends to decrease at very small QD volumes. Indeed, in the limit of $R = \infty$, both SQDs and EQDs tend to bulk materials and therefore a very small shape-effect is expected.

In the presence of an external magnetic field, competition between the quantum confinement due to the QD barrier and due to the magnetic field determines the electron energy. In other words, magnetic field opens up an efficient channel to manipulate the shape-effect versus the size-effect in QD systems. Actually, at non-zero magnetic field, the ratio ρ_0/r_{max} may be used to measure the relative contribution of the magnetic field versus the barrier potential to the quantum confinement of the system. Here, $\rho_0 = [(2|M| + 1) \cdot (\hbar c/eB)]$ is the magnetic length, i.e. the radius associated to the maximum electron probability in the lowest Landau level and r_{max} corresponds to the maximum of the radial electron probability in a given QD. For instance, in small SQDs and in the range of weak to intermediate magnetic field strengths, ρ_0 is much larger than r_{max} , and there-

fore the confinement effect introduced by the magnetic field is small compared to the confinement effect introduced by the barrier potential. Thus, the magnetic field dependence of the energy levels is, like in atoms, almost linear even at field values as strong as 100 T. In large SQDs, however, r_{max} is much larger than ρ_0 even for weak magnetic fields. As a consequence, a quadratic dependence of the energy levels with the applied field is observed under usual laboratory conditions, indicating that the confinement effect introduced by the applied magnetic field is a dominant factor.

Due to the shift from the spherical shape and the corresponding anisotropy in spatial confinement, it is expected that the electronic structure of the non-spherical QDs (EQDs, LQDs, and RQDs) present novel magnetic field dependence. For instance, whereas the first and the second excited states in a SQD are degenerated at zero magnetic field [see Fig. 2(a)], the spatial anisotropy of the EQD splits the degeneracy of the first and the second excited states [see Fig. 2(b)]. Fig. 2 illustrates the magnetic field dependence of the electron energies (fundamental and excited states) in a SQD with $R = 30 \text{ \AA}$ [Fig. 2(a)] and in an EQD with $c/a = 0.8$ [Fig. 2(b)], both QDs possessing the same volume ($1.13 \times 10^5 \text{ \AA}^3$). It should be noted that both the strength and the orientation of the applied magnetic field influence the electron energy spectra. Depending on its orientation, the applied magnetic field may enhance or weaken the QD-size and shape effects.

Fig. 3 illustrates the electron ground state energy difference between the SQD and the EQD as a function of the applied magnetic field for $R > a$ (dashed line) and $R < a$ (dotted line). We first observe that for $R > a$, the applied magnetic field weakens the shape-effect. Actually, at zero magnetic field, differences in quantum confinement in the (x, y) -plane, between SQD and EQD, is due to the shape-effect. For $R > a$, at zero magnetic field, the electron energy in EQDs is higher than in SQDs. When the magnetic field is applied, the squeezing of the Landau level results in a change of the quantum confinement in the QD (x, y) -plane. More specifically, as the magnetic field increases from zero the magnetic length (ρ_0) gradually reduces towards the $r_{\text{max}}^{\text{SQD}}$ value, and



2. Magnetic field dependence of the energy spectra of an iron (a) in a SQD with $R = 30 \text{ \AA}$ and (b) in an EQD with $a = 32.3 \text{ \AA}$, $c = 25.8 \text{ \AA}$ and $c/a = 0.8$.

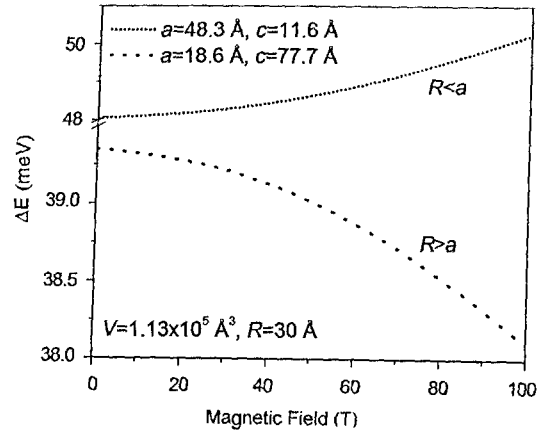


Fig. 3. Difference in electron energy between an EQD and a SQD as a function of the applied magnetic field for $c/a = 0.24$ (dotted line) and $c/a = 4.17$ (dashed line). In both curves the dot volume was fixed at $1.13 \times 10^5 \text{ \AA}^3$.

effect, is stronger in EQDs than in SQDs. However, at zero field, the quantum confinement in the (x, y) -plane is reversed, i.e. stronger in SQDs as compared to the EQDs. Similar to the previous case ($R > a$), the applied magnetic field does not change the carrier confinement in the z -direction, though it influences the difference between EQDs and SQDs in the (x, y) -plane. As a result, the difference in quantum confinement between EQDs and SQDs increases as the applied magnetic field is increased, and so the electron energy difference, as shown in Fig. 3.

4. Conclusion

The effects of the applied magnetic field on the energy spectrum of an electron in colloidal ZnO QDs have been investigated in the frame of the finite element method. In order to obtain high accuracy numerical results, nonuniform triangular elements were used. It was found that the energy spectrum of an electron strongly depends upon the QD size, shape and applied magnetic field. A small deviation from the spherical QD shape results in large energy differences. The energies of an electron increase as one reduces the QD shape

eventually runs below $r_{\text{max}}^{\text{SQD}}$. With further increasing of the magnetic field the magnetic length (ρ_0) may reach the $r_{\text{max}}^{\text{EQD}}$ value. Consequently, as long as $r_{\text{max}}^{\text{EQD}} < \rho_0 < r_{\text{max}}^{\text{SQD}}$, the confinement of electrons by the magnetic field overcomes the geometrical confinement effect in a SQD. Differently from the case of the SQD, however, the geometrical confinement in EQDs still dominates the electronic structure. For $R < a$, an opposite magnetic field effect has been observed, i.e., the applied magnetic field enhances the shape-effect instead. In this case, the applied magnetic field changes the quantum confinement in the (x, y) -plane. The quantum confinement in the z -direction, due to the shape-

symmetry. The QD shape-effect can be manipulated by changing the orientation and strength of the applied magnetic field. Such effect was attributed to the competition of the quantum confinement effects introduced by both the barrier potential and the applied magnetic field.

Acknowledgements

This work was supported by CNPq, FAPESP, and CAPES.

References

- [1] N.O. Dantas, Fanyao Qu, R.S. Silver, P.C. Morais, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7453.
- [2] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chthelk-anova, D.M. Treger, *Science* 294 (2001) 1488.
- [3] K. Ando, in: *Solid-State Sciences: Magneto-Optics*, Vol. 128, Springer, Berlin, 2000, p. 211.
- [4] M. Shim, C. Wang, D.J. Norris, P. Guyot-Sionnest, *MRS Bull.* 26 (2001) 1005.
- [5] V.N. Golovach, D. Loss, *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002) 355.
- [6] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, *Nature* 414 (2001) 625.
- [7] W.C.W. Chan, S. Nie, *Science* 281 (1998) 2016.
- [8] Z. Hens, D. Vanmackelbergh, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 236803.
- [9] Fanyao Qu, A.M. Alcalde, C.G. Almida, N.O. Dantas, *J. Appl. Phys.* 95 (2003) 2130.
- [10] Fanyao Qu, P.C. Morais, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 5232.