



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Centro de Ciências

Departamento de Física

**Propriedades eletrônicas de pontos quânticos  
Contendo Muitos Elétrons**

---

**Heitor Alves de Melo**

Dissertação apresentada ao Departamento de Física  
da Universidade Federal do Ceará como parte  
dos requisitos para a obtenção do título de  
Mestre em Física

Orientador: Dr. Jeanlex Soares de Sousa

23 de Fevereiro de 2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**

**Departamento de Física**

**Propriedades Eletrônicas de Pontos Quânticos  
Contendo Muitos Elétrons**

---

**Heitor Alves de Melo**

Dissertação de Mestrado aprovada no dia 23 de Fevereiro de 2010, em Fortaleza,  
Estado do Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

---

Dr. Jeanlex Soares de Sousa  
Orientador, UFC

---

Dr. Gil de Aquino Farias  
UFC

---

Dr. Eudenilson Lins Albuquerque  
UFRN

23 de Fevereiro de 2010

*Ao meu Pai Raimundo Alves da Silva.*

*(In Memoriam)*

# Agradecimentos

Agradeço a Deus por todas as conquistas e por sua presença constante em minha vida.

Ao professor Jeanlex de Sousa, pela orientação, disponibilidade, valiosas discursões e confiança em mim depositada, os meus sinceros agradecimentos e gratidão.

À coordenação desse curso de Pós-graduação, na pessoa do Prof. Dr. Josué Mendes Filho, pelo apoio necessário à realização deste trabalho.

À Luciana, por toda ajuda, imprescindível na conclusão desta dissertação.

Aos meus pais, Raimundo e Florença, pela pessoa que sou hoje.

À minha esposa Pâmela, por todo carinho e apoio.

À minha filha Ana Letícia, pelo amor recebido.

Ao meu irmão Henrique, pela confiança em mim depositada.

Aos colegas de trabalho, Ítalo, Leandro, Davi, Diego Rabelo, Diego Camarão, Florêncio, Neto, João Cláudio, Rogelma, Marcelo, Agmael, Alberto, Roberto Namor, Andrey, César, Valdenir, Silvia Helena, Juarez, Jackson, Neudo, Anderson e Thiago.

Aos funcionários do Departamento de Física pela disponibilidade e amizade.

Ao CNPq e à FUNCAP, pelo apoio financeiro.

# Resumo

Este trabalho dedica-se ao estudo das propriedades eletrônicas de pontos quânticos semicondutores contendo muitos elétrons confinados. Em particular, serão investigados pontos quânticos de Si e Ge imersos em matrizes dielétricas ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{HfO}_2$ ). O método teórico utilizado para calcular a energia total de um sistema de  $N$  elétrons confinados baseia-se numa versão simplificada do método de Hartree-Fock. Neste modelo a energia total é calculada a partir das funções de onda e estados de energia de uma única partícula. Os resultados obtidos mostram que a energia total em pontos quânticos de Ge são em geral maiores que em pontos quânticos de Si, independentemente do número de elétrons confinados. Isto acontece devido a massa efetiva menor dos elétrons no Ge que aumentam as energia de confinamento. Em relação ao papel das barreiras dielétricas, a energia total é sempre maior nos casos em que o ponto quântico está envolvido por  $\text{SiO}_2$ . Fisicamente, isto se deve ao fato de que a barreira de confinamento do  $\text{SiO}_2$  (3.2 eV) é maior que a do  $\text{HfO}_2$  (1.5 eV). Barreiras mais baixas favorecem o aumento da extensão espacial das funções de onda, reduzindo a repulsão coulombiana dos elétrons confinados. Calculou-se também o potencial químico dos pontos quânticos em função do número de elétrons confinados, e a energia adicional necessária para aprisionar mais um elétron nos pontos quânticos. Verificou-se que o potencial químico dos pontos quânticos de Ge são sempre maiores que nos de Si, porém o potencial químico para pontos quânticos envoltos em  $\text{HfO}_2$  são sempre maiores que no caso do  $\text{SiO}_2$ . Em relação a energia adicional, observa-se que esta quantidade apresenta fortes oscilações e que varia entre 0 e 0.4 eV para todos os casos estudados. Se levarmos em conta que o fenômeno conhecido como bloqueio de Coulomb acontece quando a energia adicional é muito maior que a energia térmica (da ordem de  $3/2k_B T$ ), este fenômeno só será observado quando houver poucos elétrons confinados nos pontos quânticos.

# Abstract

This work investigates the electronic properties of semiconductor quantum dots in which there are many electrons confined. In particular, we study Si and Ge quantum dots embedded in dielectric matrices ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{HfO}_2$ ). The theoretical method used to calculate the total energy of  $N$  electrons confined in quantum dots is based on a simplified version of the Hartree-Fock method. In this model, the total energy is obtained from single-particle wavefunctions and eigen-energies. The obtained results show that the total energy in Ge quantum dots are always larger than in Si ones. The reason is the smaller electron effective mass in Ge, which raises the energies of the confined states. As for the role of the dielectric matrix, the total energy is always larger for  $\text{SiO}_2$  than for  $\text{HfO}_2$ . Physically, this effect is caused by the fact that  $\text{SiO}_2$  has larger confinement barriers (3.2 eV) than  $\text{HfO}_2$  (1.5 eV). Smaller barriers favor larger spatial extent of the wavefunctions, decreasing the repulsion energy of the confined electrons. The chemical potential and additional energy was also calculated as function of the number of confined electrons. It was observed that the chemical potential of Ge quantum dots are always larger than Si ones, but the role of the dielectric matrix is inverted. The chemical potential for  $\text{HfO}_2$  is larger than for  $\text{SiO}_2$ . With respect to the additional energy, we observed that this quantity strongly oscillates within the range 0 to 0.4 eV for cases. If one takes into account that the Coulomb blockade phenomena is only observed for additional energies much larger the thermal energy (of the order of  $3/2k_B T$ ), this phenomena can only be observed for the case where there are only a few electrons confined in the quantum dots.

# Sumário

## Lista de Figuras

## Lista de Tabelas

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	p. 12
1.1	Materiais semicondutores . . . . .	p. 13
1.2	Semicondutores nanoestruturados . . . . .	p. 14
1.3	Pontos quânticos . . . . .	p. 16
1.4	Bloqueio de Coulomb . . . . .	p. 18
1.5	Estrutura eletrônica de pontos quânticos . . . . .	p. 19
1.6	Aplicações dos ponto quânticos . . . . .	p. 21
1.6.1	Dispositivos de memória . . . . .	p. 21
1.6.2	Marcação biológica . . . . .	p. 22
1.6.3	Laser de ponto quânticos . . . . .	p. 23
1.6.4	Célula solar . . . . .	p. 24
1.7	Organização deste trabalho . . . . .	p. 25
<b>2</b>	<b>Método de Hartree-Fock</b>	p. 26
2.1	Determinante de Slater . . . . .	p. 28
2.2	Energia total do sistema . . . . .	p. 29
2.3	As Equações de Hartree-Fock . . . . .	p. 33
2.4	Método restrito para camada fechada . . . . .	p. 37
2.5	Método não restrito para camada aberta . . . . .	p. 40

<b>3</b>	<b>Modelo Teórico</b>	p. 45
3.1	Ponto quântico Infinito . . . . .	p. 45
3.2	Ponto quântico Finito . . . . .	p. 48
3.3	Energia total . . . . .	p. 52
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	p. 58
4.1	Estados de energia de uma única partícula . . . . .	p. 59
4.2	Repulsão coulombina e energia de troca . . . . .	p. 61
4.3	Energia total . . . . .	p. 62
4.4	Efeito da Degenerência . . . . .	p. 66
<b>5</b>	<b>Conclusões e perspectivas</b>	p. 70
	<b>Referências</b>	p. 72

# Lista de Figuras

1	Primeiro transistor construído por Shockley, Brattain e Bardeen em 1947 [3]. . . . .	p. 12
2	Lei de Moore: o número de componentes eletrônicos nos chips a cada 18 meses [6]. . . . .	p. 13
3	Representação esquemática da relação de dispersão nos semicondutores.	p. 14
4	Diagrama esquemático da densidade de estados em semicondutores (a) bulk [3D], (b) poços quânticos [2D], (c) fios quânticos [1D] e (d) pontos quânticos [0D]. . . . .	p. 16
5	Ilustração de um PQ com lados $L_x, L_y$ e $L_z$ . . . . .	p. 17
6	Número de artigos publicados no período 1985 a 2002, contendo o termo “ponto quântico” [13]. . . . .	p. 17
7	Diagrama esquemático de um dispositivo que controla a passagem de cargas através de um único PQ. . . . .	p. 18
8	(a) Dispositivo convencional com <i>gate</i> flutuante contínuo; (b) Dispositivo com <i>gate</i> flutuante discreto [24]. . . . .	p. 22
9	Marcação de processos biológicos com PQs permite observar minuto a minuto as atividades das células cancerosas [27]. . . . .	p. 23
10	Ilustração esquemática do funcionamento do semicondutor laser. . . . .	p. 24
11	Diferentes configurações de células solares baseadas em PQs. (a) Fotoeletrodos composto de PQs. (b) Célula solar de $TiO_2$ sensibilizado por corantes. (c) PQs dispersos em matrizes de polímeros semicondutores orgânicos [35]. . . . .	p. 25
12	a) Representação esquemática de um ponto quântico esférico de raio $a$ , b) Perfil de potencial de confinamento descrito pela equação (3.1). . . . .	p. 45

13	Perfil de potencial de confinamento de um ponto quântico esférico de raio $a$ descrito pela equação (3.16). . . . .	p. 49
14	Solução gráfica da equação (3.26) que indica os estados quânticos para $l=0$ . . . . .	p. 51
15	Solução gráfica da equação (3.27) que indica os estados quânticos para $l=1$	p. 52
16	Solução gráfica da equação (3.28) que indica os estados quânticos para $l=2$ . . . . .	p. 52
17	Esquema de ocupação até 10 elétrons. . . . .	p. 53
18	Autoestados de energia de PQs de Si (esq.) e Ge (dir.) com barreiras infinita. . . . .	p. 60
19	Autoestados de energia em PQs de Si (esq.) e Ge (dir.) com barreiras finitas de confinamento. A linha contínua (tracejada) indica que o meio externo é SiO <sub>2</sub> (HfO <sub>2</sub> ). . . . .	p. 60
20	Funções de onda para $l = 0$ (esq.) e $l = 1$ (dir.) em PQs de Si com barreira infinita (linha contínua), Si/SiO <sub>2</sub> (pontilhada) e Si/HfO <sub>2</sub> (tracejada). O número quântico principal é $n = 1$ . . . . .	p. 61
21	Energia de repulsão coulombiana entre elétrons em PQs de Si (esq.) e Ge (dir.). As linhas preta, vermelha e azul indicam a repulsão entre orbitais $1s-1s$ , $1s-1p$ e $1p-1p$ , respectivamente. A linhas contínua, tracejada e pontilhada indicam PQs recobertos por SiO <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> e por barreiras infinitas, respectivamente. . . . .	p. 62
22	Energia de troca entre elétrons em PQs de Si (esq.) e Ge (dir.). As linhas preta, vermelha e azul indicam a repulsão entre orbitais $1s-1p$ , $2s-2p$ e $1s-1d$ , respectivamente. A linhas contínua, tracejada e pontilhada indicam PQs recobertos por SiO <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> e por barreiras infinitas, respectivamente.	p. 62
23	Dependência da energia total com o número de elétrons confinados em PQs de Si e Ge com diâmetro de 6 nm. Para efeito de comparação, as barreiras de confinamento do SiO <sub>2</sub> (3.2 eV) e HfO <sub>2</sub> (1.5 eV) são mostradas como linhas horizontais. . . . .	p. 63
24	Dependência do potencial químico com o número de elétrons confinados em PQs de Si e Ge com diâmetro de 6 nm. . . . .	p. 65

25	Dependência da energia adicional com o número de elétrons confinados em PQs de Si e Ge com diâmetro de 6 nm. . . . .	p. 66
26	Dependência da energia total com o número de elétrons confinados em PQs de Si e Ge com diâmetro de 6 nm. Para efeito de comparação, as barreiras de confinamento do SiO <sub>2</sub> (3.2 eV) e HfO <sub>2</sub> (1.5 eV) são mostradas como linhas horizontais. . . . .	p. 67
27	Dependência do potencial químico com o número de elétrons confinados em PQs de Si e Ge com diâmetro de 6 nm. . . . .	p. 67
28	Dependência do potencial químico com o número de elétrons confinados em PQs de Si e Ge com diâmetro de 6 nm. . . . .	p. 68
29	Dependência da energia adicional com o número de elétrons confinados em PQs de Si e Ge com diâmetro de 6 nm. . . . .	p. 69

# Lista de Tabelas

1	O número de grau de liberdade $D_f$ e de confinamento $D_c$ para sistemas semicondutores de diferentes dimensionalidades. . . . .	p. 15
2	Densidade de estados de alguns sistemas de dimensões reduzidas . . .	p. 15
3	Raízes das funções esféricas de Bessel $j_l(x)$ . . . . .	p. 48
4	Tabela das quantidades $b^k(lm; l'm')$ . . . . .	p. 56
5	Tabela das quantidades $a^k(lm; l'm')$ . . . . .	p. 57
6	Massas efetivas e constante dielétrica dos materiais investigados neste trabalho. . . . .	p. 59

---

# 1 Introdução

---

O estudo sobre materiais semicondutores começou em 1874, quando Braun descobriu o efeito semicondutor em alguns sulfetos metálicos ( $PbS$  e  $FeS$ ) [1]. Alguns anos depois, David Hughes iniciou pesquisas sobre o efeito semicondutor. Em 1947, o primeiro transistor foi fabricado nos Laboratórios Bell. Seus inventores Shockley, Brattain e Bardeen foram laureados com o Nobel de Física [2]. Outros tipos de transistor foram desenvolvidos em seguida com o objetivo de superar algumas limitações que o transistor original possuía. Pouco depois, foi desenvolvido um tipo de transistor que passou a ser o componente básico para a construção de computadores, devido a vantagens como: baixo consumo de energia, maior velocidade e mínimo aquecimento. Os materiais mais usados para a fabricação dos transistores são Silício ( $Si$ ), Germânio ( $Ge$ ) e o Gálio ( $Ga$ ).



Figura 1: Primeiro transistor construído por Shockley, Brattain e Bardeen em 1947 [3].

O transistor revolucionou a indústria eletrônica na década de 1960. Desde então, a pesquisa em semicondutores aumentou consideravelmente. Atualmente, o transistor é reconhecido como uma das maiores invenções do século passado, por ter possibilitado a

revolução dos computadores e equipamentos eletrônicos.

Na década de 60, Gordon Moore [4], um dos fundadores da Intel, percebeu que o número de componentes eletrônicos nos chips dobrava aproximadamente a cada 18 meses. No entanto, o volume físico dos chips permanecia constante. Isto implica que a dimensão dos componentes reduziu-se à metade no mesmo intervalo de tempo. Essa lei ficou conhecida como "lei de Moore". A evolução do número de transistor desde a década de 60 é mostrada na Figura 2. Atualmente é praticamente impossível encontrar circuitos integrados que não possuam internamente milhares ou mesmo milhões de transistores. Por exemplo, um computador Pentium 4 possui cerca de 55 milhões de transistores, enquanto o console Playstation 3 possui aproximadamente 234 milhões de transistores [5].

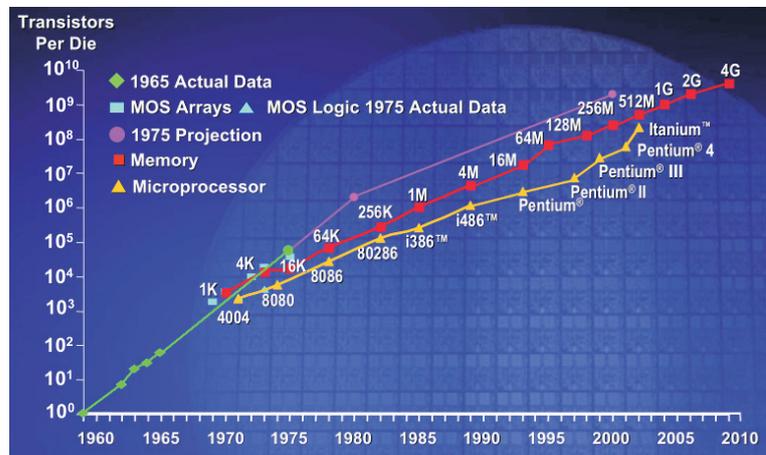


Figura 2: Lei de Moore: o número de componentes eletrônicos nos chips a cada 18 meses [6].

## 1.1 Materiais semicondutores

Um semicondutor é um sólido cristalino que apresenta condutividade elétrica intermediária entre isolantes e condutores. Os principais materiais semicondutores utilizados na eletrônica são o Germânio (Ge) e o Silício (Si), sendo este último o mais utilizado. No Si e Ge, a camada de valência possui 4 elétrons. Como esses átomos tendem a possuir 8 elétrons na camada de valência, eles se ligam a outros 4 átomos através de ligações covalentes, formando uma estrutura cristalina. Pode-se controlar as propriedades eletrônicas dos materiais semicondutores através do processo de dopagem, onde são adicionados certas impurezas em quantidades controladas aos semicondutores. Estas impurezas são elementos cujos átomos possuem 3 ou 5 elétrons na camada de valência.

Os semicondutores se classificam como intrínsecos, quando não há impurezas, e semi-

condutores extrínsecos, quando há adição de impurezas. Nos semicondutores extrínsecos a dopagem possui dois tipos: (i) adição de átomo pentavalentes, no qual o semiconductor resultante é chamado do tipo  $n$ , (ii) adição de átomos trivalentes, neste caso o semiconductor resultante é do tipo  $p$ .

Nos semicondutores intrínsecos em temperaturas proximas de  $T = 0$  K, a banda de valência esta cheia e a banda de condução está vazia. Deste modo eles são considerados isolantes, pois não conduzem eletricidade. Mas na medida em que sua temperatura aumenta, os elétrons absorvem energia térmica passando para a banda de condução. Existe uma banda proibida, ou melhor, um intervalo de energia entre as bandas de valência e condução, da ordem  $2 eV$  que é chamado de *gap* de energia. Onde há estados de energia permitidos.

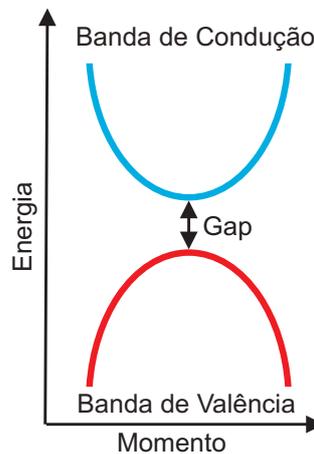


Figura 3: Representação esquemática da relação de dispersão nos semicondutores.

## 1.2 Semicondutores nanoestruturados

A física dos semicondutores tem se concentrado na investigação de sistemas de dimensões reduzidas que, futuramente, poderão substituir o transistor em circuitos integrados. Estas estruturas são conhecidos como poços, fios e pontos quânticos. Em poços quânticos, o confinamento se dá em apenas uma dimensão. No fio quântico o confinamento se dá em duas dimensões. Os pontos quânticos confinam cargas em três dimensões. A Tabela 1 mostra o grau de liberdade  $D_f$  e o número de direções de confinamento  $D_c$ , os quais obedecem a seguinte relação:

$$D_f + D_c = 3 \quad (1.1)$$

Tabela 1: O número de grau de liberdade  $D_f$  e de confinamento  $D_c$  para sistemas semicondutores de diferentes dimensionalidades.

Sistema	$D_c$	$D_f$
Bulk	0	3
Poço quântico	1	2
Fio quântico	2	1
Ponto quântico	3	0

A densidade de estados eletrônicos muda consideravelmente dependendo do grau de confinamento no sistema. A densidade de estados  $\rho(E)$  representa o número de estados com energia entre  $E$  e  $E + dE$  de tal forma que:

$$\rho(E) = \frac{dN}{dE} \quad (1.2)$$

A Tabela 2 e a Figura 3 mostram a densidade de estados para diferentes tipos de semicondutores de acordo com o grau de confinamento.

Tabela 2: Densidade de estados de alguns sistemas de dimensões reduzidas

Dimensionalidade	$\rho(E)$
Bulk 3D	$\frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}$
Poço quântico 2D	$\frac{1}{2\pi} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^1 E^0$
Fio quântico 1D	$\frac{1}{\pi} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{1/2} E^{-1/2}$
Ponto quântico 0D	$\sum_i 2\delta(E - E_i)$

A demonstração do confinamento quântico eletrônico em sistemas de baixa dimensionalidade foi feita na década de 70 por Esaki e Tsu em poços quânticos AlGaAs [7], [8]. Desde então sistemas eletrônicos quasi-bidimensionais atraíram muita atenção, e serviram de ponto de partida para a demonstração do confinamento quântico em fios e pontos quânticos. Os experimentos em fios quânticos feito por Sasaki levaram a novas investigações sobre interações eletrônicas em sistemas de baixa dimensionalidade [9]. Outro experimento importante foi realizado por Reed [10], que relatou evidências de que o transporte eletrônico em nanoestruturas ocorre por intermédio de um espectro discreto de estados de energia.

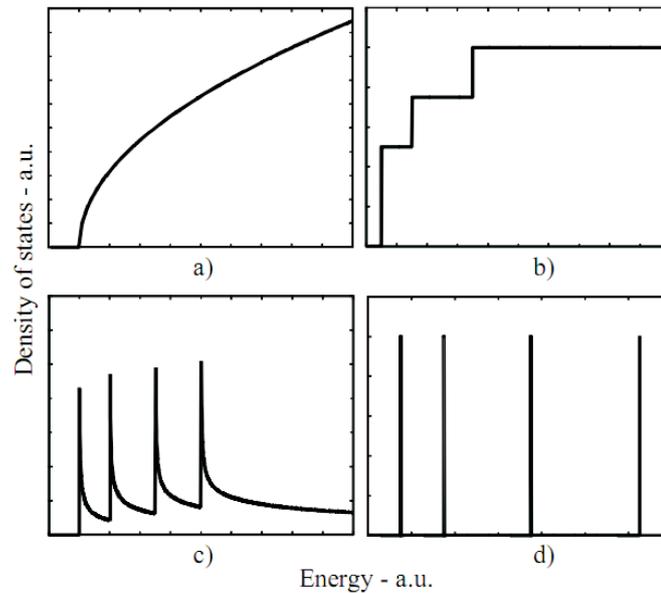


Figura 4: Diagrama esquemático da densidade de estados em semicondutores (a) bulk [3D], (b) poços quânticos [2D], (c) fios quânticos [1D] e (d) pontos quânticos [0D].

### 1.3 Pontos quânticos

Um ponto quântico é basicamente uma pequena ilha composta de um material imerso em outro meio que pode ser o vácuo ou outro material (Fig. 5), no qual os elétrons ficam confinados nas três dimensões espaciais, e que possui dimensões da ordem do comprimento de onda de Broglie dos elétrons, dado por:

$$\lambda = \frac{\hbar}{p} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m^*E}} \quad (1.3)$$

onde  $p$  é momento linear e  $m^*$  é a massa efetiva do elétron no material.

O Conceito dos pontos quântico foi proposto década de 80 por Arakuma *et al.* da Universidade de Tokyo [11]. Nesta mesma época já se observava o efeito laser em dispositivos semicondutores, quando foi proposto a utilização dos pontos quânticos em laser semicondutores devido a sua alta fluorescência. Laser semicondutores baseado em PQs teriam características bem superiores aos do laser convencional pois, em teoria, não dependem da temperatura. Deste modo, seria possível fabricar lasers que consumissem menos energia, e que pudessem realizar transmissões ópticas de dados através de longas distâncias. Na prática, o desenvolvimento de lasers baseados em PQs ainda está longe de tornar realidade.

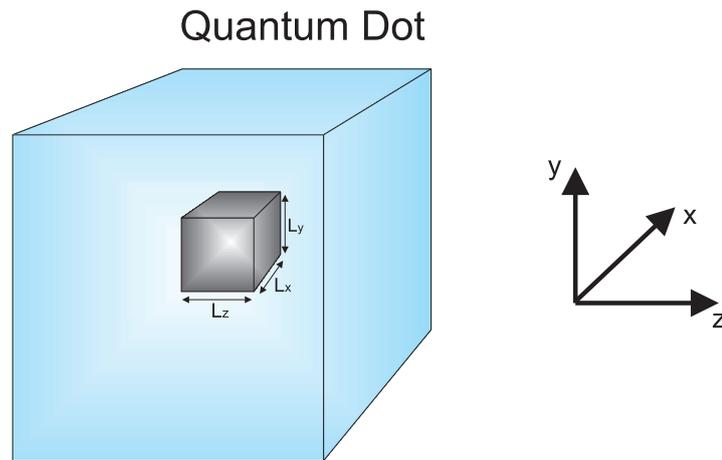


Figura 5: Ilustração de um PQ com lados  $L_x, L_y$  e  $L_z$ .

Desde, a proposta original de Arakuma inúmeras aplicações têm sido propostas para os PQs no campo da eletrônica. Embora muito promissores, os pontos quânticos tem uma grande desvantagem por causa do seu alto valor comercial. Atualmente eles são mais caros que os nanotubos de carbono [12]. Além disso, a reprodutibilidade dos tamanhos é uma tarefa muito complexa devido ao caráter aleatório da aglomeração atômica. Sabe-se que pequenas variações de tamanho dos PQs modificam drasticamente suas propriedade eletrônicas. Dado ao enorme potencial tecnológico, o número de trabalhos científicos sobre PQs vem crescendo enormemente. A Figura 6 mostra a evolução do número de artigos publicados neste tema.

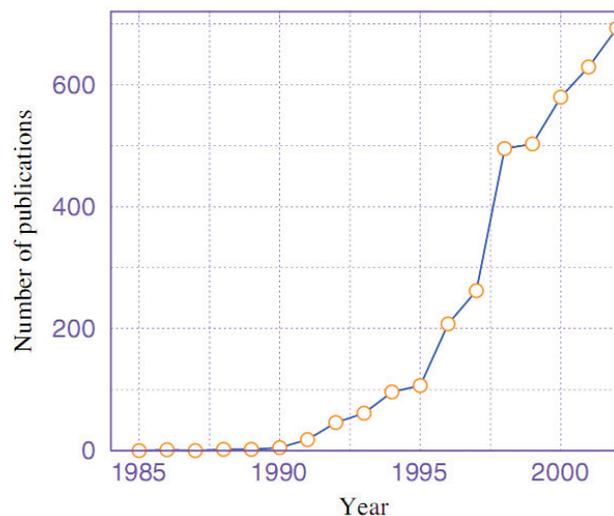


Figura 6: Número de artigos publicados no periodo 1985 a 2002, contendo o termo “ponto quântico” [13].

## 1.4 Bloqueio de Coulomb

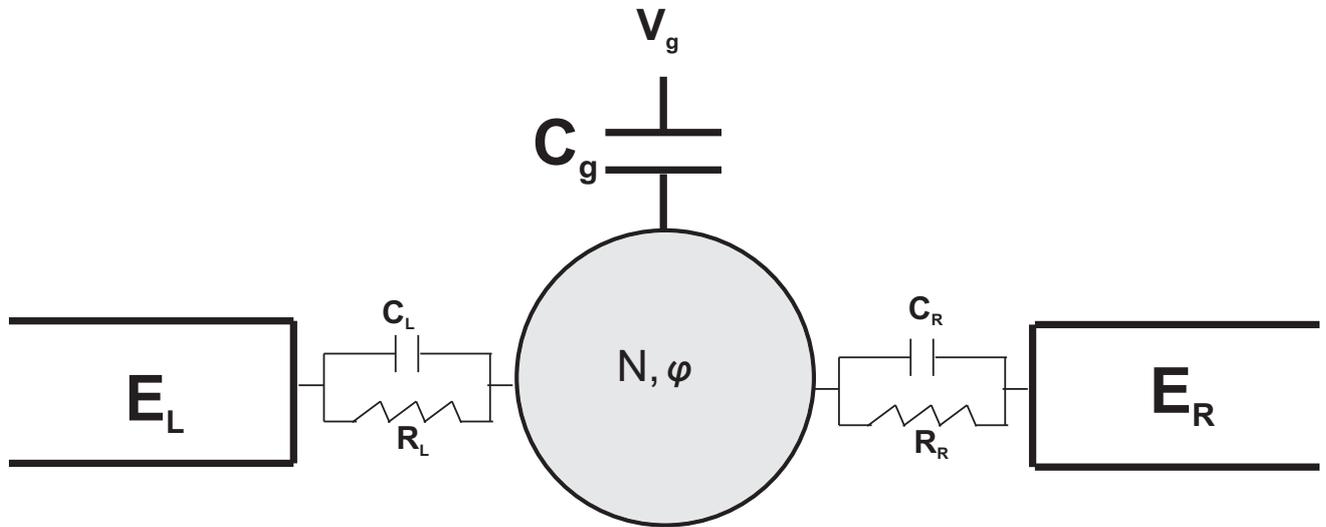


Figura 7: Diagrama esquemático de um dispositivo que controla a passagem de cargas através de um único PQ.

Um dispositivo que controla o transporte de cargas através de um único PQ é mostrado na Fig. 7. O transporte de elétrons através de PQs é estudado, conectando o PQ a dois reservatórios metálicos  $E_L$  e  $E_R$ . Durante o funcionamento, PQ pode conter um número  $N$  arbitrário de elétrons confinados e possuir um potencial eletrostático  $\phi$ . O transporte através do PQ é intermediado por um *gate* no qual aplica-se uma voltagem  $V_G$ . O transporte entre os reservatórios e o PQ ocorre através de barreiras túnel, que são grossas o suficiente para que o transporte seja dominado por ressonâncias com os estados quantizados no PQ [14]. Os elétrons são transferidos por tunelamento para o PQ, de tal maneira que o potencial químico para adição de mais um elétron seja maior do que o potencial eletroquímico do reservatório. O fato de que a carga é quantizada em termos da carga elementar  $e$ , regula o transporte de elétrons através do PQ. A diferença entre os estados adjacentes de energia podem ser grande, devido a repulsão coulombiana entre os elétrons. O potencial químico associado à adição de um elétron a um PQ que já contém  $N$  elétrons é:

$$\mu_{N+1} = \varepsilon_{N+1} - e\phi = \varepsilon_{N+1} + NU - \alpha eV_g \quad (1.4)$$

onde  $C$  é a capacitância total do PQ e  $U$  é a interação eletrostática entre pares de elétrons no PQ. O número adimensional  $\alpha$  é a taxa no qual a voltagem  $V_G$  é aplicada ao *gate*. A energia de um sistema de  $N$  elétrons confinados em um PQ, pode ser estimada como:

$$E_n = \frac{e^2}{2C}N(N - 1) \quad (1.5)$$

Assim a adição de um único elétron requer energia  $E_{N+1} - E_N = Ne^2/C$ . Sendo discretamente espaçados pela energia  $e^2/C$ . Quando esse energia excede a energia térmica  $k_B T$ , ou seja

$$k_B T \leq \frac{e^2}{2C}, \quad (1.6)$$

este regime é chamado de bloqueio de Coulomb, previsto por Kulik e Shekhter [15]. Para acrescentar um elétron ao PQ é preciso fornecer uma quantidade de energia suficiente para ocupar o primeiro estado desocupado e vencer a repulsão coulombiana devido aos outros elétrons confinados. A energia de carregamento depende do tamanho do PQ e do meio onde o PQ se encontra.

Os PQs são frequentemente chamados de “*átomo artificiais*”. Essa comparação merece, destaque pois, elétrons confinados em um PQ têm seus níveis de energia quantizados. Devido ao princípio de exclusão de Pauli, cada nível pode comportar apenas dois elétrons. Neste caso eles terão necessariamente diferentes projeções de spin  $m_s = \pm 1/2$ . Estas características são observados em átomos isolados. Quando elétrons são confinados na escala de alguns nanômetros, os elétrons em um semicondutor tem seu movimento quantizado, como em um átomo, onde o potencial nuclear foi substituído pelo potencial de confinamento, sendo preciso uma energia discreta para excitar o sistema. Se pretendemos remover um elétron do PQ é preciso fornecer um quantidade de energia finita, o que se assemelha à energia de ionização de um átomo real. Portanto podemos considerar os PQs como átomos artificiais. Podemos estender esta analogia mais longe, dizendo que dois ou mais PQs poderiam formar uma “*molécula artificial*”, uma série de PQs podem formar um cristal artificial em duas dimensões. Em todas esses exemplos podemos observar a criação de novos materiais artificialmente usando a engenharia dos PQs.

## 1.5 Estrutura eletrônica de pontos quânticos

Na prática, podem haver muitos elétrons confinados em nanoestruturas, e PQs constituem um sistema excelente para investigação das propriedades de muitos corpos confi-

nados. A aproximação mais simples para tais sistemas é baseada na idéia que eles podem ser descritos por um campo médio, e que esse campo médio possa ser aproximado por um potencial efetivo onde assumimos que as partículas interagentes movem-se independentes umas das outras. Essa é a idéia básica das teorias de Hartree, Hartree-Fock e do funcional da densidade. Esses três métodos com suas várias extensões fornecem técnicas sofisticadas para cálculos de estrutura eletrônica. O Hamiltoniano para sistemas contendo muitas partículas em um PQ é escrita como a soma de uma única partícula (contribuições de energia cinética e potencial) e interação de pares de partículas confinadas no PQ, de tal forma que podemos escrever:

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\vec{p}_i^2}{2m^*} + V(\vec{r}_i) \right) + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.7)$$

$m^*$  é a massa efetiva do elétron e  $\epsilon$  é constante dielétrica do material em estudo. Consideremos o PQ com geometria esférica. Devido à simetria, o hamiltoniano (1.7) (sem a interação entre partículas) pode ser separado em duas partes, uma angular a outra radial, onde os auto-estados e as funções de onda podem ser escritas como:

$$E_{n,l,m} = E_{n,l} \quad ; \quad \psi(r, \theta, \phi) = Y_{l,m}(\theta, \phi) R_{n,l}(r) \quad (1.8)$$

onde  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  são os harmônicos esféricos e  $R_{n,l}(r)$  são as funções radiais. Os níveis de energia e as funções de onda radiais dependem da forma do potencial de confinamento. O hamiltoniano possui somente as contribuições de energia potencial e cinética para cada partícula, sendo que a energia potencial possui a contribuição do confinamento devido a um campo externo, e a interação coulombiana entre as partículas. Para uma descrição exata de um sistema de muitos corpos, tem-se ainda a contribuição energética de troca e correlação. Porém, a inclusão destas contribuições não é trivial, e a complexidade aumenta à medida que o número de partículas confinadas aumenta.

Se o número de elétrons confinados no PQ não for muito grande, alguns métodos padrões pode ser usados. Bryant mostrou a importância da energia de correlação eletrônica [16]. Para um sistema de dois elétrons em uma caixa retangular longa e estreita, ele estudou a evolução da estrutura de única partícula a um regime no qual as interações elétron-elétron dominavam. PQs contendo 2 elétrons é o exemplo mais simples no qual, a equação de Schrodinger pode ser resolvidos analiticamente.

Um maneira tradicional de calcular a correlação eletrônica para o problema de alguns elétrons [16],[17],[18] é aplicar o método interação de configuração (CI), método de diagonalização exata, frequentemente usado na química quântica. Em alguns casos, no entanto, temos uma desvantagem, pois o método de diagonalização exata é aplicado para um pequeno número de elétrons. Se uma combinação linear do determinante de Slater feita a partir dos estados de uma única partícula é considerada, a solução converge e o estado fundamental e o primeiro estado excitado são obtidos com uma boa precisão. Isso é importante pois o espectro de excitação contém informações acerca do estado fundamental. O Método CI é bastante útil para a descrição de PQs em um campo magnético, onde as restrições do espaço de Hilbert permitem-nos obter resultados precisos para cerca de 10 elétrons confinados [18], [19], [20]. Um método alternativo ao método CI é o método de Monte Carlo [21].

## 1.6 Aplicações dos ponto quânticos

O grande potencial tecnológico dos PQs reside principalmente no espectro discreto de estados eletrônicos, e na sua propriedade de confinar elétrons em um pequeno volume espacial. A seguir, serão descritas as principais aplicações tecnológicas dos PQs. Em particular, PQs são apontados como ponto de partida para futuras tecnologias de armazenamentos de dados, combate ao câncer, fontes de luz e geração de energia elétrica.

### 1.6.1 Dispositivos de memória

As memórias semicondutoras podem ser de 2 tipos: voláteis e não-voláteis. Memórias não-voláteis (memórias *flash*) tornaram-se muito populares em equipamentos portáteis como telefones celulares, mp3 player, pen drive e câmeras digitais. Dispositivos de memória *flash* possuem excelente desempenho como memória, elevada capacidade de miniaturização, acesso ultra-rápido aos dados, baixo consumo de energia, alta resistência e longos tempos de armazenamento. Memórias não-voláteis não precisam de voltagens aplicadas para manter as informações armazenadas. Já nas memórias voláteis, a informação tem de ser atualizada a cada dez milésimos de segundos, resultando em alto consumo de energia. Estas memórias são utilizadas em computadores (DRAM).

As memórias *flash* tradicionais são baseadas em um dispositivo chamado de MOSFET de *gate* flutuante. Contudo este dispositivo apresenta ua vida útil muito curta. Foi então proposto substituir o *gate* flutuante por uma camada contendo PQs. Neste dispositivo, os

dados são armazenados através do confinamento quântico de elétrons dentro dos PQs. O fenômeno físico responsável pela gravação e deleção dos dados é o tunelamento quântico. Hanafi et al [22] comparou o tempo de retenção de memórias com nanocristais de Ge e memórias com porta-flutuante contínua. Observou-se, que o tempo de retenção da memória com nanocristais é maior que do dispositivo com porta-flutuante convencional [23]. PQs de *Si* e *Ge* são atualmente os principais semicondutores para aplicações em memórias *flash* baseadas em PQ [23]. A forma e o tamanho do NC podem desempenhar um papel muito importante na célula de memória e velocidade de operação pode ser melhorada em várias ordens de magnitude quando truncamentos são produzidos nas nanoestruturas [23].

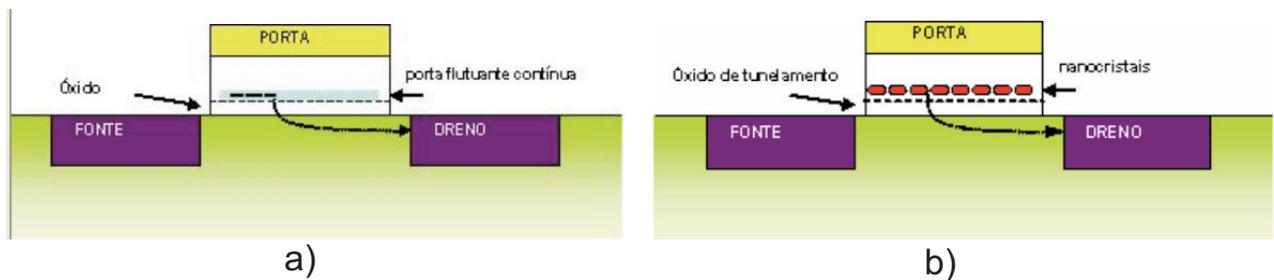


Figura 8: (a) Dispositivo convencional com *gate* flutuante contínuo; (b) Dispositivo com *gate* flutuante discreto [24].

## 1.6.2 Marcação biológica

A fluorescência apresentada por alguns tipos de PQs semicondutores são atualmente usados na marcação de células e tecidos, tornando os PQs excelentes marcadores biológicos. Em particular, os PQs usados na marcação biológica são fabricados em solução e recobertos com moléculas hidrofílicas que facilitam sua diluição em meio aquoso. Esta condição é necessária para tornar os PQs biocompatíveis. É possível ainda recobrir os PQs com fármacos que possam se ligar à células doentes, como as cancerígenas [25]. PQs foram usados para rastrear tumores em ratos (Figura 9). A cor fluorescência dos PQs pode ser controlada através do tamanho dos mesmos. PQs absorvem e emitem comprimentos de onda diretamente proporcionais aos seus tamanhos. Este efeito é uma consequência direta do confinamento quântico de elétrons e buracos em estados discretos de energia, e de uma alta eficiência de recombinação radiativa entre os elétrons e os buracos [26]. Os PQs são mais eficientes do que os marcadores convencionais pois seus coeficientes de extinção são maiores do que da maioria dos marcadores convencionais que perdem o brilho rapidamente. Enquanto os PQs permitem o rastreamento de processos biológicos

em células vivas durante dias, possibilitando a aquisição de imagens nítidas. Além disso, é importante mencionar que é necessário apenas um pequeno número de PQs para um produzir sinais ópticos fortes. Evitando uma possível intoxicação das células saudáveis pela alta concentração de PQs. É possível ainda observar como as células cancerígenas crescem e se espalham. Este conhecimento permite aperfeiçoar estratégias de tratamentos mais eficientes.

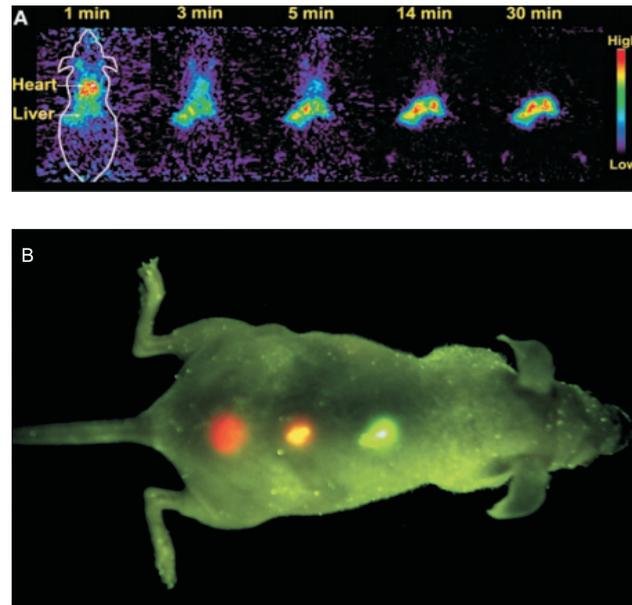


Figura 9: Marcação de processos biológicos com PQs permite observar minuto a minuto as atividades das células cancerosas [27].

### 1.6.3 Laser de ponto quânticos

A emissão estimulada de radiação (Laser) pode acontecer em materiais semicondutores de gap direto, isto é, materiais nos quais o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência estão no mesmo ponto da zona de Brillouin [28]. A concentração dos portadores de cargas (pares de elétron-buraco) criadas por iluminação são maiores do que as concentrações de equilíbrio. Quase todos os lasers semicondutores utilizam uma heteroestrutura dupla no quais um poço de potencial devido a diferença de gaps dos materiais, pode confinar tanto elétrons quanto buracos. A principal vantagem dos lasers baseados em poços quânticos advém da possibilidade de variar o comprimento de onda do laser, ajustando a largura do poços. Além disso os lasers de poços quânticos apresentam vantagens como: são mais eficientes do que os lasers convencionais, e requerem uma mínima corrente limiar para operar [29]. Essas vantagens são devido a densidade estados (Figura 4). A atividade laser dos poços quânticos ocorre quando elétrons são excitados a

níveis mais elevados de energia e decaem para estado fundamental, emitindo fótons de luz com comprimento de onda inversamente proporcional a energia de transição (Fig. 10).

A utilização de PQs em vez de poços quânticos, teoricamente permite eliminar problemas de funcionamento relacionados a temperatura, baixar ainda mais as correntes liminares de funcionamento dos lasers, projetar lasers com intervalos ainda maiores de comprimentos de onda através do controle do tamanho dos PQs, e produzir feixes com baixíssima dispersão espectral. A primeira demonstração de um ponto quântico com laser de alta densidade limiar foi relatado por N. Ledentsov [30]. Bimberg [31] alcançou melhor funcionamento, aumentando a densidade das estruturas emissoras de luz.

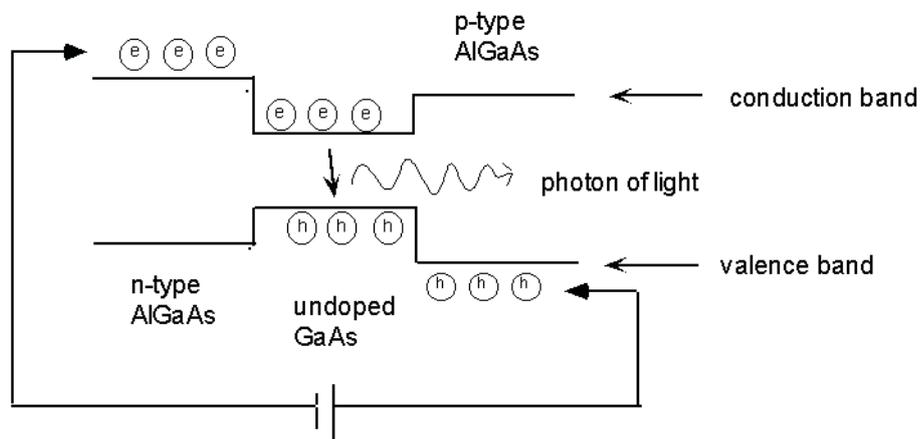


Figura 10: Ilustração esquemática do funcionamento do semicondutor laser.

#### 1.6.4 Célula solar

Células solares são dispositivos capazes de transformar a energia solar em energia elétrica [32]. O material semicondutor mais comum empregado na fabricação de células solares é o (Si). Células solares convencionais (basicamente constituídas por uma junção  $pn$ ) possuem eficiência teórica máxima de 31% [33] pois parte da energia absorvida dos fótons incidentes é perdida na forma de calor. Vários métodos para ultrapassar o limite teórico proposto por Shockley foram propostos e estão sob investigação. Uma destas propostas sugere usar PQs semicondutores ao invés de um grande pedaço de semicondutores, porque estes podem aproveitar a luz de forma mais eficaz. De tal maneira que a eficiência de conversão pode aumentar por cerca de 66% através de um mecanismo denominado efeito Auger reverso [34]. A Fig. 11 mostra diferentes configurações de células solares baseadas em PQs.

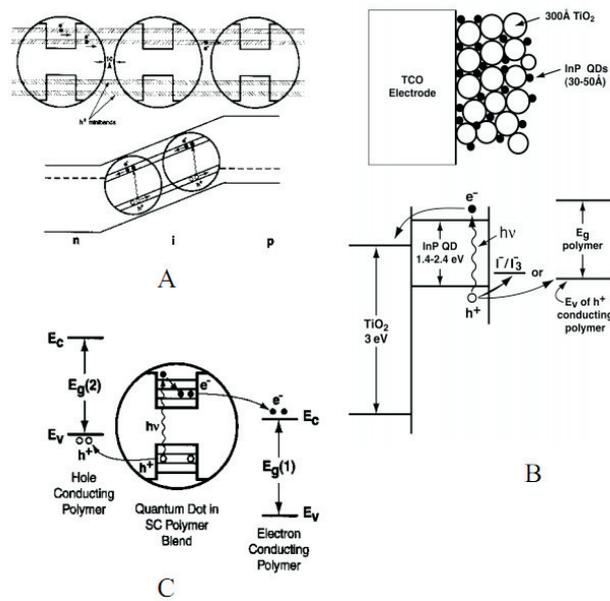


Figura 11: Diferentes configurações de células solares baseados em PQs. (a) Fotoeletrodos composto de PQs. (b) Célula solar de  $TiO_2$  sensibilizado por corantes. (c) PQs dispersos em matrizes de polímeros semicondutores orgânicos [35].

## 1.7 Organização deste trabalho

Objetivo principal deste trabalho é calcular as propriedades eletrônicas de PQs com simetria esférica contendo um número arbitrário de elétrons confinados. Concentrar-se-á nos semicondutores tradicionais Si e Ge encobertos por dielétricos também comumente utilizados na indústria de dispositivos semicondutores. Para calcular as propriedades eletrônicas dos PQs carregados, usaremos a teoria de Hartree-Fock. No capítulo 2, uma breve revisão do método Hartree-Fock será apresentada. O capítulo 3 dedica-se ao cálculo dos estados eletrônicos de uma única partícula usando-se métodos analíticos sempre que possível. O capítulo 4 apresenta os resultados desta dissertação. Finalmente, o capítulo 5 discute as conclusões e perspectivas deste trabalho.

---

## 2 Método de Hartree-Fock

---

Um sistema de um elétron é o caso mais para o qual a equação de Schrödinger pode ser resolvida analiticamente, para sistema com mais de um elétron o grau de dificuldade aumenta sendo que uma solução exata é impossível. Alguns métodos aproximativos foram desenvolvidos, para solucionar problemas de muitos corpos. As idéias básica dessas aproximações são, encontramos um bom ponto de partida onde assumimos que cada elétron move-se em um campo central produzido pelos os outros elétrons. Hartree [36] assumiu que cada elétron se movem em um potencial médio decorrente dos outros elétrons. Após resolver a equação de Schrödinger para um único elétron e assumindo que a função de onda é deve ser usadar para encontrar a densidade de carga decorrente do elétron em particular. pode se construir a densidade total de carga resultante do elétron, e finalmente encontramos o potencial efetivo devido a essa densidade de carga. O potencial final deve ser substituído na equação de Schrödinger para encontrar uma nova função de onda, para calcular uma nova densidade de carga para encontrar um novo potencial efetivo e assim sucessivamente até minimizar a energia do sistema. Esse é o método de Hartree auto-consistente [37]. O método de Hartree auto-consistente é basicamente método variacional iterativo de encontrar uma função de onda aproximado de um sistema de muitos elétrons

O método Hartree-Fock (HF) [38],[39] é um melhoramento do método de Hartree, HF busca a solução aproximada para estado fundamental de um sistema de elétrons em átomos, moléculas ou sólidos. Este tornou-se muito popular porque fornece um boa aproximação, e serve como ponto de partida para outras aproximações. O método Hartree-Fock minimiza corretamente energia da função de onda, já o método Hartree não, isso tornando o HF pode ser mais preciso do que o método Hartree.

Seja um sistema de  $N$  elétrons descrito pelo hamiltoniano

$$\widehat{H} = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla_i^2 + V(r) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_{ij}} \quad (2.1)$$

onde  $-\hbar^2/2m\nabla_i^2$  é o operador energia cinética do  $i$ -ésimo elétron,  $m^*$  é a massa efetiva,  $V(r)$  é a potência de confinamento,  $e$  a carga do elétron,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do material semiconductor e finalmente  $r_{ij}$  é a distância entre pares de elétrons. Quando estamos aplicando HF em sólidos, essencialmente é mesmo problema, exceto que o potencial nuclear é substituindo pelo potencial de confinamento. A função de onda deste sistema deve ser uma função da posição de todas as partículas  $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ , e deve obedecer as propriedades de simetria do tipo de partícula sendo estudado. Se as partículas forem bosônicas (partículas de spin inteiro), a função de onda total deve ser simétrica. Se as partículas forem fermiônicas (partículas de spin semi-inteiro), a função de onda total deve ser anti-simétrica. Além disso, as coordenadas  $\vec{r}_i$  das partículas devem descrever sua posição e a coordenada de spin, ou seja,  $\vec{r}_i \rightarrow (\vec{r}_i, s)$ .

Seja o caso de uma função de onda de duas coordenadas  $\psi(x_1, x_2)$ . Uma função de onda é chamada simétrica quando

$$\psi(x_1, x_2) = \psi(x_2, x_1) \quad (2.2)$$

e anti-simétrica quando obedece à propriedade

$$\psi(x_1, x_2) = -\psi(x_2, x_1). \quad (2.3)$$

A função abaixo representa uma função simétrica

$$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) + \chi_1(x_2)\chi_2(x_1)]. \quad (2.4)$$

Fazendo-se  $x_1 \rightarrow x_2$  e  $x_2 \rightarrow x_1$ , obtém-se que  $\psi(x_1, x_2) = \psi(x_2, x_1)$ . Nesta expressão  $\chi_i(x_i)$  é a função de onda de  $i$ -ésima partícula, e o fator  $1/\sqrt{2}$  é constante de normalização da função de onda total. Um exemplo de função de onda anti-simétrica é:

$$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) - \chi_1(x_2)\chi_2(x_1)] \quad (2.5)$$

pois fazendo-se  $x_1 \rightarrow x_2$  e  $x_2 \rightarrow x_1$ , obtém-se que  $\psi(x_1, x_2) = -\psi(x_2, x_1)$ .

A forma mais geral de construir uma função de onda de  $N$  partículas fermiônicas é dado por:

$$\Phi = (N!)^{1/2} \hat{A}\{\psi_1^{(1)}\psi_2^{(2)} \dots \psi_N^{(N)}\} \quad (2.6)$$

onde  $N$  é o número de partículas,  $\psi_i^j$  indica o orbital atômico da partícula  $j$  ocupando o estado eletrônico  $i$  e  $\hat{A}$  é o operador anti-simetrização

$$\hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_P \lambda_P \hat{P}. \quad (2.7)$$

onde  $\hat{P}$  é o operador permutação de  $N$  elementos, e a soma realizada sobre todas as  $N!$  permutações possíveis  $\lambda_P$  é a paridade da permutação tal que  $\lambda_P^2 = 1$ . Uma forma prática da função (2.6) foi sugerida por Slater [40].

## 2.1 Determinante de Slater

Nesta seção vamos considerar o caso onde determinante Slater [41] é uma forma aproximada das funções de onda dos elétrons em um átomo ou em um sólido. Nas próximas seções vamos ver o caso em que a função pode ser escrita como a combinação linear dos determinantes de Slater. O caso mais simples onde podemos usar o determinante de Slater é quando estamos tratando de um sistema de camada fechada. O determinante de Slater é uma ferramenta matemática para descrever as funções de onda anti-simétricas para um sistema de  $N$  elétrons, descrevendo o movimento de cada elétron como o produto de um orbital espacial por uma autofunção spinorial, isto é:

$$\chi(a) = \phi(r)\sigma(s_1) \quad (2.8)$$

Na expressão acima  $\phi$  representa o orbital atômico e  $\sigma$  é a função do spin. Cada spin-orbital é definido como o produto do orbital atômico e da função do spin. Isto é cada spin-orbital corresponde a um valor definido de  $m_s$ . Todos os orbitais-espaciais correspondem a  $m_s = 1/2$  serão ortogonais aos outros, semelhante a todos aqueles que correspondem a  $m_s = -1/2$  serão ortogonais a cada um dos outros. Assumindo que todos os orbitais espaciais são normalizados. Essas hipóteses são suficientes para garantir que o determinante de Slater é normalizado. A função de onda deve obedecer ao princípio de Exclusão de Pauli, portanto essa função deve ser anti-simétrica, podemos construir essa função anti-simétrica com o determinante de Slater dado por:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

Portanto a função de onda para um sistema de  $N$  elétrons pode ser construída como o produto anti-simétrico dos spin orbitais. devemos observar que cada autofunção é descrita por um único determinante de Slater, o fator  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  é a constante de normalização, onde  $N$  é o número de elétrons presente no sistema.

Em resumo, no método de Hartree a função de onda do elétron é aproximada por um único produto de funções de onda eletrônicas. No método HF a função de onda do elétron é aproximada por uma soma de produtos de um única função de onda dos elétrons, resultando em função de onda anti-simétrica.

## 2.2 Energia total do sistema

No determinante de Slater os orbitais moleculares são linearmente independentes e o princípio de exclusão de Pauli é automaticamente satisfeito [42]. Agora iremos mostrar que o operador  $\hat{A}$  é idempotente, ou seja,  $\hat{A}^2 = \hat{A}$ . Esta demonstração é necessária para obter a forma da energia total dentro do método HF. Sabemos que:

$$\hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_P \lambda_P \hat{P} \quad (2.10)$$

Daí, calcula-se

$$\hat{A}\hat{P} = \frac{1}{N!} \sum_Q \lambda_Q \hat{Q}\hat{P}$$

.

Usando-se o fato que  $\lambda_P^2 = 1$  obtemos:

$$\hat{A}\hat{P} = \frac{1}{N!} \lambda_P \sum_Q \lambda_P \lambda_Q \hat{Q}\hat{P}$$

Como permutações formam um grupo, pode-se dizer que  $\hat{Q}\hat{P} = \hat{R}$  assim podemos escrever  $\sum_Q \rightarrow \sum_R$ , e facilmente temos:

$$\hat{A}\hat{P} = \lambda_P\hat{A}$$

De modo semelhante, obtem-se  $\hat{P}\hat{A} = \lambda_P\hat{A}$ , e chegamos na relação  $[\hat{A}, \hat{P}] = 0$ .

Calculando-se o valor de  $\hat{A}^2$  obtemos:

$$\hat{A}^2 = \frac{1}{N!} \left( \sum_P \lambda_P \hat{P} \right) \hat{A}.$$

Usando a expressão  $\hat{P}\hat{A} = \lambda_P\hat{A}$ , obtemos:

$$\hat{A}^2 = \left( \frac{1}{N!} \sum_P \lambda_P \lambda_P \hat{A} \right),$$

que finalmente resulta em:

$$\hat{A}^2 = \frac{1}{N!} \sum_P \hat{A} = \frac{N!}{N!} \hat{A} = \hat{A}$$

Prossigamos agora para a obtenção da energia total no método HF. Pela condição de normalização da função de onda total de um sistema de N partículas  $\Phi$ , temos:

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = 1 \quad (2.11)$$

A intenção é determinar um expressão que permita calcular a energia total do sistema de partículas contendo  $N$  elétrons, para isso vamos usar a expressão (2.6).

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = \int \dots \int \left[ (N!)^{1/2} \hat{A}(\psi_1^{(1)} \psi_2^{(2)} \psi_3^{(3)} \dots \psi_N^{(N)}) \right]^\dagger \left[ (N!)^{1/2} \hat{A}(\psi_1^{(1)} \psi_2^{(2)} \psi_3^{(3)} \dots \psi_N^{(N)}) \right] d\tau_1 \dots d\tau_N$$

No entanto  $\hat{A}$  é idempotente e hermitiano, ou seja,  $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ , facilmente chegamos em:

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = \int \psi_1^{(1)\dagger} \psi_1^{(1)} d\tau_1 \int \dots \int \psi_N^{(N)\dagger} \psi_N^{(N)} d\tau_N = 1$$

Finalmente, a energia total do sistema é dado pelo seguinte funcional:

$$E[\Phi] = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \quad (2.12)$$

Neste Expressão  $\widehat{H}$  é o Hamiltoniana do sistema dado pela expressão (2.1). Substituindo-se  $\widehat{H}$ , obtem-se:

$$E[\Phi] = \int \Phi^* \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla_i^2 + V(r) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o\epsilon r_{ij}} \right] \Phi d\tau$$

Para simplificar a álgebra, vamos re-escrever

$$\widehat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla_i^2 + V(r)$$

de forma que obtemos:

$$E[\Phi] = \int \Phi^* \left[ \sum_i^N \widehat{h}(i) \right] \Phi d\tau + \int \Phi^* \left[ \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o\epsilon r_{ij}} \right] \Phi d\tau$$

.

O primeiro termo desta expressão ser escrito na forma:

$$\int \Phi^* \left[ \sum_i^N \widehat{h}(i) \right] \Phi d\tau = \sum_i^N h_{ii}$$

O segundo termo é mais complicada por causa do problema da anti-simetrização da função de onda, deste modo termos:

$$\sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o\epsilon r_{ij}} \int \int [\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_i(x_2)\chi_j(x_1)] \frac{1}{r_{12}} [\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_i(x_2)\chi_j(x_1)] dx_1 dx_2$$

Depois de desenvolver esse produtos obtemos os seguintes termos:

$$\begin{aligned} & \int \int \chi_i(x_1)\chi_j(x_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(x_1)\chi_j(x_2) dx_1 dx_2 \\ & - \int \int \chi_i(x_1)\chi_j(x_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(x_2)\chi_j(x_1) dx_1 dx_2 \\ & - \int \int \chi_i(x_2)\chi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(x_1)\chi_j(x_2) dx_1 dx_2 \end{aligned}$$

$$\int \int \chi_i(x_2)\chi_j(x_1)\frac{1}{r_{12}}\chi_i(x_2)\chi_j(x_1)dx_1dx_2$$

Observa-se que o primeiro e o quarto termo são idêntico, assim como o segundo e o terceiro. Reescrevendo-os em termos dos orbitais e das coordenadas espaciais um vez que  $\widehat{H}$  não possui componentes que operem sobre a componente spinorial, obtem-se os seguintes termos:

$$J_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \int \int \Phi_i^2 r(1) \frac{1}{|r_i - r_j|} \Phi_j^2 r(2) dr_1 dr_2 \quad (2.13)$$

$$K_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \int \int \Phi_i r(1) \Phi_j r(2) \frac{1}{|r_i - r_j|} \Phi_i r(2) \Phi_j r(1) dr_1 dr_2 \quad (2.14)$$

A integral 2.13 é conhecida como integral de Coulomb, que representa a interação eletrostática entre um elétron no orbital  $i$  e outro elétron no orbital  $j$ . Esta integral tem um análogo clássico e pode ser calculada para duplas de elétrons com qualquer spin. A integral 2.14 é conhecida como integral de troca, e não possui um análogo. Esta integral só ocorre entre elétrons pares de elétrons com spins idênticos. As integrais de Coulomb e de troca possuem algumas propriedades importantes:  $J_{ij} = J_{ji}, K_{ij} = K_{ji}, J_{ii} = K_{ii}$  e  $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$ .

Finalmente, manipulando-se todos os termos do funcional da energia total, obtemos a seguinte expressão para a energia total de um sistema quântico contendo  $N$  elétrons:

$$E_{total} = 2 \sum_i h_{ii} + \sum_i \sum_{j>1} (2J_{ij} - K_{ij}).$$

Nesta equação, o primeiro termo representa o somatório das energias de uma única partícula sobre todos os orbitais ocupados. O segundo termo é a interação coulombiana entre todos os pares de elétrons, e o terceiro é a contribuição da energia de troca.

Vale ressaltar algumas características deste formalismo. A energia total de um sistema de  $N$  partículas calculada pela eq. 2.2 é obtida a partir das funções de onda e estados de energia de uma única partícula. Estas quantidades não refletem o efeito dos outros elétrons presentes no sistema. Portanto, esta expressão despreza a energia de correlação eletrônica, e retorna um valor maior que a energia total exata. Uma forma de aliviar este

problema é usar uma formulação variacional do método HF. Neste formalismo, obtem-se um conjunto de  $N$  equações de Schrodinger, nas quais cada elétron é submetido ao potencial externo, o potencial médio devido aos outros elétrons, e um potencial de troca. Estas equações devem ser resolvidas de forma auto-consistente, o que torna a tarefa computacionalmente mais complicada quando o número de elétrons aumenta. Por motivos de simplicidade, a formulação auto-consistente do método HF não será usada nesta dissertação. Contudo, conforme será mostrado no Capítulo 4, a formulação não-interagente de HF fornece resultados compatíveis com teorias mais sofisticadas como a teoria do funcional da densidade.

## 2.3 As Equações de Hartree-Fock

Neste seção vamos obter uma expressão de autovalores para os spin orbitais, para encontramos tal expressão vamos usar o teorema variacional, onde afirma que dada um função spin orbital  $\Phi$  que obdecem as condições de normalização vista na seção anterior, o valor esperado do Hamiltoniano é o limite para a energia de um sistema no estado fundamental, em outras palavras temos:

$$\int \Phi^* \widehat{H} \Phi d\tau \geq E_{exata}$$

apartir de agora vamos usar a notação de dirac [43], pois bem a equação acima escrita na nova notação torna-se:

$$\langle \Phi | \widehat{H} | \Phi \rangle \geq E_{exata}$$

supondo que  $\Phi_{exata}$  seja solução da equação de Schrödinger ent.,o devemos ter:

$$\langle \Phi_{exata} | \widehat{H} | \Phi_{exata} \rangle \geq E_{exata}$$

No método de HF a idéia é combianar o princípio variacional com a suposição que a função de onda que descrever nosso sistema é um determinate de Slater, e como sabemos a melhor função de onda é aquela que minimiza a energia total do sistema físico em estudo, onde a energia total é igual ao valor médio do Hamiltoniano, desta forma devemos minimizar o funcional dado pela eq. 2.12, sob a restrição que os spin orbitais ainda sejam ortonormais isto é:

$$\langle \varphi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij} = 0$$

vamos usar técnica dos multiplicadores de Lagrange.

$$L[\chi] = E[\chi] - \sum_{i,j} \epsilon_{ji} (\langle \varphi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij})$$

onde  $\epsilon_{ji}$  são os multiplicadores de Lagrange, sabemos que  $E$  a energia do sistema deve ser real, por isso vamos impor a condição que  $L$  também deva ser real, uma vez que:

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle^* = \langle \chi_j | \chi_i \rangle$$

podemos rescrever como:

$$\left[ \sum_{i,j} \epsilon_{ji} \langle \chi_i | \chi_j \rangle \right]^* = \sum_{i,j} \epsilon_{ji}^* \langle \chi_i | \chi_j \rangle^* = \sum_{ij} \epsilon_{ji}^* \langle \chi_j | \chi_i \rangle$$

como  $i$  e  $j$  são índice de uma soma podemos troca-los, de tal forma que:

$$\left[ \sum_{i,j} \epsilon_{ji} \langle \chi_i | \chi_j \rangle \right]^* = \sum_{ij} \epsilon_{ij}^* \langle \chi_i | \chi_j \rangle$$

ou seja,

$$\epsilon_{ij}^* = \epsilon_{ji}$$

A equação acima mostra que os multiplicadores de Lagrange são elementos de uma matriz hermitiana, pois bem, agora vamos deduzir as equações de Hartree Fock, suponhamos que spin orbitais que minimizam o valor de  $L$  sofram um variação bem pequena  $\delta\chi$ , então  $L$  sofrer uma variação de:

$$\begin{aligned} \delta L &= \sum_i [\langle \delta\chi_i | h | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | h | \delta\chi_i \rangle] - \sum_{i,j} \epsilon_{ji} [\langle \chi_i | \chi_j \rangle + \langle \chi_i | \delta\chi_j \rangle] + \sum_{i < j} [\langle \delta\chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle \\ &+ \langle \chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle + \langle \chi_i \chi_j | \delta\chi_i \chi_j \rangle + \langle \chi_i \chi_j | \chi_i \delta\chi_j \rangle - \langle \delta\chi_i \chi_j | \chi_j \chi_i \rangle - \langle \chi_i \delta\chi_j | \chi_j \chi_i \rangle \\ &- \langle \chi_i \chi_j | \delta\chi_j \chi_i \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \chi_j \delta\chi_i \rangle] \end{aligned} \quad (2.15)$$

neste expressão ignoramos os termos de variações quadráticos, com um pouco de álgebra facilmente encontramos:

$$\delta L = \sum_i [\langle \delta\chi_i | h | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | h | \delta\chi_i \rangle] + \sum_{i,j} [\langle \delta\chi_i \chi_j | \chi_i \chi_j \rangle + \langle \chi_i \chi_j | \delta\chi_i \chi_j \rangle]$$

$$- \delta\chi_i\chi_j|\chi_j\chi_i\rangle + \chi_i\chi_j|\delta\chi_j\chi_i\rangle] - \sum_{i,j} \epsilon_{ji}[\langle\delta\chi_i|\chi_j\rangle + \langle\chi_i|\delta\chi_j\rangle] \quad (2.16)$$

agora usado a hermicidade do operador  $\hat{h}$ ,  $\epsilon_{ji}^* = \epsilon_{ij}$  fica fácil de mostrar que:

$$\langle\delta\chi_i|h|\chi_i\rangle^* = \langle\delta\chi_i|h|\chi_i\rangle$$

$$\langle\delta\chi_i\chi_j|h|\chi_i\chi_j\rangle^* = \langle\delta\chi_i\chi_j|h|\chi_i\chi_j\rangle$$

$$\langle\delta\chi_i\chi_j|h|\chi_i\chi_j\rangle^* = \langle\delta\chi_i\chi_j|h|\chi_j\chi_i\rangle$$

$$\sum_{i,j} \epsilon_{ji}^* \langle\chi_i|\chi_j^*\rangle = \sum_{i,j} \epsilon_{ji}^* \langle\chi_i|\chi_j\rangle$$

obtendo

$$\delta L = \sum_i \langle\delta\chi_i|h|\chi_i\rangle + \sum_{i,j} [\langle\delta\chi_i\chi_j|\chi_i\chi_j\rangle - \langle\delta\chi_i\chi_j|\chi_j\chi_i\rangle] - \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \langle\delta\chi_i|\chi_j\rangle \quad (2.17)$$

vamos definir os operadores de Coulomb,  $\mathbf{F}_j$  e de troca  $\mathbf{K}_j$  através das expressões:

$$\mathbf{F}_j(1)\chi_i(1) = \langle\chi_j(2)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_j(2)\rangle\chi_i(1) \quad (2.18)$$

$$\mathbf{K}_j(1)\chi_i(1) = \langle\chi_j(2)|\frac{1}{r_{12}}|\chi_i(2)\rangle\chi_j(1) \quad (2.19)$$

agora podemos escrever a eq. 2.17 como:

$$\delta L = \sum_i \langle\delta\chi_i(1)| \left[ \left[ h(1) + \sum_j (\mathbf{F}_j(1) - \mathbf{K}_j(1)) \right] |\chi_i(1)\rangle - \sum_j \epsilon_{ji} |\chi_j(1)\rangle \right] \quad (2.20)$$

a condição para que  $L$  seja mínimo é  $\delta L = 0$ , obtendo assim:

$$\left[ h(1) + \sum_j [\mathbf{F}_j(1) - \mathbf{k}_j(1)] \right] \chi_i(1) = \sum_i \epsilon_{ji} \chi_j(1) \quad (2.21)$$

a quantidade entre parêntese é chamado operador de Fock.

$$F(1) = h(1) + \sum_j [\mathbf{F}_j(1) - \mathbf{k}_j(1)] \quad (2.22)$$

em termo deste operador podemos escrever a equação (2.26) como:

$$F(1)\chi_i(1) = \sum_j \epsilon_{ji}\chi_j(1)$$

utilizando conceitos de matriz unitaria equação acima pode ser simplificada e escrita na forma:

$$F(1)\chi_i(1) = \epsilon_i\chi_j(1) \quad (2.23)$$

Essa é a equação canônica de Hartree-Fock. Os spin orbitais obtidos como solução dessa equação são chamados de spin orbitais canônicos. Agora vamos encontrar um expressão para a energias orbitais, para isso vamos substituir operador de Fock na equação acima e multiplicado o lado esquerdo por  $\chi_i^*(1)$  de depois integrando, obtemos:

$$\epsilon_i = \langle \chi_i(1) | h + \sum_j [\mathbf{F}_j(1) - \mathbf{K}_j(1)] | \chi_i(1) \rangle \quad (2.24)$$

apartir de agora vamos usar uma notação de dirac para as integrais de Coulomb e de troca, dessa maneira vamos definir a integral de Coulomb como:

$$J_{ij} = \langle ij | ij \rangle \quad (2.25)$$

de maneira análoga a integral de troca será:

$$K_{ij} = \langle ij | ji \rangle \quad (2.26)$$

finalmente usados os operadores de Coulomb e de troca temos:

$$\epsilon_i = \langle i | h | i \rangle + \sum_j [\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle] \quad (2.27)$$

e finalmente encontramos:

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,J} [\langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle] \quad (2.28)$$

Observamos que a energia eletrônica total não é igual soma das energias dos orbitais, as energias orbitais são auto-valores do operador de Fock que inclui o termo de repulsão entre elétrons. O importante é sabermos que existe uma equação para cada orbital que depende dos outros orbitais mediante o operador de Fock, dessa forma as equações devem ser resolvidas de forma acoplada resultando em uma solução iterativa. As equações de Hartree-Fock devem ser resolvidas numericamente para sistema que não possua muitos elétrons, pois para sistemas com muitos elétrons esse método não é muito viável.

As equações de Hartree-Fock, tem  $N$  soluções representando os  $N$  spin-orbitais ocupados. Elas têm um número infinito de outras soluções. Em todas essas soluções, o somatório sobre  $j$  se estende apenas sobre o  $N$  spin-orbitais ocupados. As soluções das equações de HF são ortogonais entre si, podendo então normalizar os spin-orbitais, formando um conjunto completo de spin-orbitais ortonormais em termos da qual pode-se expandir uma função arbitrária de coordenadas e spin.

## 2.4 Método restrito para camada fechada

Se o número de elétrons com spin *up* e *down* são iguais, temos um sistema de camada fechada. O sistema de camada fechada foi proposto por Delbruck [44] e explicado com mais detalhe por Roothaan [45].

O método onde não há nenhuma restrição feita aos orbitais moleculares, é conhecido como método de Hartree-Fock não restrito (UHF). Se o sistema físico em estudo for de sistema de camada fechada, é bem conveniente fazer certas restrições sobre os orbitais moleculares, ou seja cada orbital deverá estar duplamente ocupado com spins de sentidos opostos (*up* e *down*), esse método é conhecido como método de Hartree-Fock Restrito (RHF). Porém sistemas de camadas abertas também podem ser descritas por uma função de onda restrita, mas neste caso as partes espaciais dos spin-orbitais duplamente ocupados são forçados a serem o mesmo, esse método é conhecido como método de Hartree-Fock restrito para camada aberta (ROHF).

Um conjunto restrito de spin-orbitais tem a forma:

$$\chi_i(x) = \begin{cases} \psi_j(r)\alpha(\omega) \\ ou \\ \psi_j(r)\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.29)$$

O estado fundamental para um sistema de camada fechada (restrito) é dado por:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_{N-1}\chi_N\rangle \quad (2.30)$$

Cada orbital molecular é duplamente ocupado. Consideremos a equação de Hartree-Fock (eq. 2.23).

$$F(x_1)\chi_i(x_1) = \epsilon_i\chi_j(x_1) \quad (2.31)$$

Os spin-orbitais  $\chi_i(x_1)$  terá funções spin  $\alpha$  ou  $\beta$ . Assumindo que o spin é  $\alpha$  (o resultado será idêntico se tivéssemos assumindo que o spin era  $\beta$ ). Portanto a eq. 2.31 torna-se:

$$F(x_1)\psi_j(r_1)\alpha(\omega_1) = \epsilon_j\psi_j(r_1)\alpha(\omega_1) \quad (2.32)$$

Onde  $\epsilon_j$ , a energia do orbital espacial  $\psi_j$  é idêntica a energia  $\epsilon_i$ , a energia do spin orbital  $\chi_i$ . Multiplicando ambos os lados da eq. 2.32 por  $\alpha^*(\omega_1)$  e integrando obtemos:

$$\left[ \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) F(x_1) \alpha(\omega_1) \right] \psi_j(r_1) = \epsilon_j \psi_j(r_1) \quad (2.33)$$

Para continuarmos é necessário desenvolver o lado esquerda da eq. 2.33. Vamos escrever o operador de Fock como:

$$F(x_1) = h(r_1) + \sum_c^N \int dx_2 \chi_c^*(x_2) r_{12}^{-1} (1 - P_{12}) \chi_c(x_2) \quad (2.34)$$

então a eq. 2.33 torna-se:

$$\left[ \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) F(x_1) \alpha(\omega_1) \right] \psi_j(r_1) = \left[ \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) h(r_1) \alpha(\omega_1) \right] \psi_j(r_1)$$

$$+ \left[ \sum_c \int d\omega_1 dx_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(x_2) r_{12}^{-1} (1 - P_{12}) \chi_c(x_2) \alpha(\omega_1) \right] \psi_j(r_1) = \epsilon_j \psi_j(r_1).$$

Seja  $F(r_1)$  o operador de Fock para camada fechada.

$$F(r_1) = \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) F(x_1) \alpha(\omega_1) \quad (2.35)$$

então:

$$\begin{aligned} F(r_1) \psi_j(r_1) &= h(r_1) \psi_j(r_1) + \sum_c \int d\omega_1 dx_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_c(x_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(r_1) \\ &\quad - \sum_c \int d\omega_1 dx_2 \alpha^*(\omega_1) \chi_c^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_c(x_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(r_2) = \epsilon_j \psi_j(r_1) \end{aligned}$$

Agora temos um sistema de camada fechada, a soma sobre os spin-orbitais ocupados incluem uma igual soma sobre essas funções spin  $\alpha$  e funções spin  $\beta$ , tal forma que:

$$\sum_c^N \rightarrow \sum_c^{N/2} + \sum_{\bar{c}}^{N/2}$$

Resultando em:

$$\begin{aligned} F(r_1) \psi_j(r_1) &= h(r_1) \psi_j(r_1) \\ &+ \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 dr_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(r_2) \alpha^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(r_2) \alpha(\omega_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(r_1) \\ &+ \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 dr_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(r_2) \beta^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(r_2) \beta(\omega_2) \alpha(\omega_1) \psi_j(r_1) \\ &- \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 dr_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(r_2) \alpha^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(r_1) \alpha(\omega_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(r_2) \\ &- \sum_c^{N/2} \int d\omega_1 d\omega_2 dr_2 \alpha^*(\omega_1) \psi_c^*(r_2) \beta^*(\omega_2) r_{12}^{-1} \psi_c(r_1) \beta(\omega_1) \alpha(\omega_2) \psi_j(r_2) \\ &= \epsilon_j \psi_j(r_1) \end{aligned} \quad (2.36)$$

Agora podemos realizar a integral sobre  $d\omega_1$  e  $d\omega_2$ . O último termo da eq. 2.36 desaparece

cer por causa da condição de ortogonalidade do spin. Isso reflete o fato que as interações de troca só existem entre elétrons de spin paralelos. Os dois termos de Coulomb são iguais e portanto obtemos:

$$F(r_1)\psi_j(r_1) = h(r_1)\psi_j + \left[ 2 \sum_c^{N/2} \int dr_2 \psi_c^*(r_2) r_{12}^{-1} \psi_c(r_2) \right] \psi_j(r_1) - \left[ 2 \sum_c^{N/2} \int dr_2 \psi_c^*(r_2) r_{12}^{-1} \psi_j(r_2) \right] \psi_c(r_1) = \epsilon_j \psi_j(r_1) \quad (2.37)$$

Portando o operador de Fock para o sistema de camada fechada tem a seguinte forma:

$$F(r_1) = h(r_1) + \sum_a^{N/2} \int dr_2 \psi_a^*(r_2) (2 - P_{12}) r_{12}^{-1} \psi_a(r_2) \quad (2.38)$$

ou simplesmente:

$$F(r_1) = h(r_1) + \sum_a^{N/2} 2J_a(1) - K_a(1) \quad (2.39)$$

Onde  $J_a(1)$  e  $K_a$  são os operadores de Coulomb e de troca respectivamente. Estas equações são muito semelhantes aos spin-orbitais. A energia total para o sistema de camada fechada é dado por:

$$\epsilon_i = h_{ii} + \sum_a^{N/2} \sum_b^{N/2} 2J_{ib} - K_{ib} \quad (2.40)$$

## 2.5 Método não restrito para camada aberta

Se o número de elétrons com spin *up* e *down* são diferentes, temos um sistema de camada aberta. Brown [46] e Hartree [47] desenvolveram um método que permite manipular sistemas de camadas abertas. Em princípio esse método é bastante simples.

Se no sistema não há alguma restrição, então é chamado Método de Hartree Fock não Restrito (UHF), em geral esse esquema é conveniente para sistema de camadas abertas. Neste método não existe uma relação entre as partes espaciais dos spin-orbitais com a função

do Spin(Up e Down), neste caso o determinante não será uma autofunção de  $\hat{S}^2$ . Iremos utilizar a formulação de Pople-Nesbet [48]. As equações de Hartree-Fock, em termo dos spin-orbitais são:

$$F(1)\chi_i = \epsilon_i\chi_i(1) \quad (2.41)$$

Vamos apresentar um formulário não restrito para os apin-orbitais e obter, da equação acima a equação geral de Hartree-Fock, o procedimento é análogo ao da seção 2.4, semelhante a eq. 2.29, um conjunto não restrito de spin-orbitais tem a forma.

$$\chi_i(x) = \begin{cases} \psi_j^\alpha(r)\alpha(\omega) \\ ou \\ \psi_j^\beta(r)\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.42)$$

Isto é os elétrons de spin  $\alpha$  é descrito por um conjunto de orbitais espaciais  $\psi_j^\alpha$  e os elétrons de spin  $\beta$  são descrito por outro conjunto de de orbitais espaciais  $\psi_j^\beta$ . Anteriormente no caso restrito  $\psi_j^\alpha = \psi_j^\beta = \psi_j$ . Os elétrons de com spin  $\alpha$  e  $\beta$  são descrito por diferentes funções espaciais. Para obter as equações espaciais definidas por  $\psi_j^\alpha$  e  $\psi_j^\beta$ , precisamos inserir na os spin-orbitais na equação de Hartree-Fock e depois integral sobre a variável  $\omega$ . Substituindo a eq. 2.42 em 2.41 obtemos:

$$F(1)\psi_j^\alpha(r_1)\alpha(\omega_1) = \epsilon_i\psi_j^\alpha(r_1)\alpha(\omega_1) \quad (2.43)$$

Agora  $\epsilon_i$  é a energia do spin-orbital  $\chi_i = \psi_j^\alpha$ . Desde que os spin-orbitais tenham diferentes partes espaciais, suas energia também serão diferentes, no caso acima  $\epsilon_i = \epsilon_j^\alpha$ . Haverá é um correspondente de energias  $\epsilon_j^\beta$  para o elétron de spin  $\beta$ . Então:

$$F(1)\psi_j^\alpha(r_1)\alpha(\omega_1) = \epsilon_j^\alpha\psi_j^\alpha(r_1)\alpha(\omega_1) \quad (2.44)$$

Multiplicando essa quação por  $\alpha^*(\omega_1)$  e depois integramos sobre  $\omega_1$ , obtemos:

$$F(1)\psi_j^\alpha = \epsilon_j^\alpha\psi_j^\alpha(1) \quad (2.45)$$

$$F(1)\psi_j^\beta = \epsilon_j^\beta\psi_j^\beta(1) \quad (2.46)$$

Os operadores de Fock são definidos como:

$$F^\alpha(r_1) = \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) F(r_1, \omega_1) \alpha(\omega_1) \quad (2.47)$$

$$F^\beta(r_1) = \int d\omega_1 \beta^*(\omega_1) F(r_1, \omega_1) \beta(\omega_1) \quad (2.48)$$

As interações de um elétron de spin  $\alpha$  inclui as interações coulombiana e de troca com todos os outros elétron de spin  $\alpha$ , mais as interação coulombiana com os elétrons com spin  $\beta$ . Então:

$$F^\alpha(1) = h(1) + \sum_a^{N^\alpha} [J_a^\alpha(1) - K_a^\alpha(1)] + \sum_a^{N^\beta} J_a^\beta(1) \quad (2.49)$$

Nas duas somas nesta equação , o orbital  $\psi_a^\alpha$  é ocupado por elétron de spin  $\alpha$  e o orbital  $\psi_a^\beta$  é ocupado por elétron de spin  $\beta$ . A energia cinética e o potencial de confinamento são independentes do spin, então é indêntico ao operador correspondente ao caso restrito. Os elétrons de spin  $\alpha$  ver um potencial coulombiano  $J_a^\alpha$  e um potencial de troca  $-K_a^{\alpha}$  provenientes de cada  $N^{\alpha}$  elétrons com spin  $\alpha$  ocupando os orbitais  $\psi_a^\alpha$ , mais um potencial coulombiano  $J_a^\beta$  provenientes de cada  $N^\beta$  elétrons com spin  $\beta$  ocupando os orbitais  $\psi_a^\beta$ . A soma sobre o  $N^\alpha$  na equação eq. 2.49 inclui as interações dos elétron com spin  $\alpha$  com ele mesmo. Contudo, desde que

$$[J_a^\alpha(1) - K_a^\alpha] \psi_a^\alpha(1) = 0 \quad (2.50)$$

Essa auto-interação é eliminada. O correspondente operador de Fock para os elétrons com spin  $\beta$  é:

$$F(1^\beta) = h(1) + \sum_a^{N^\beta} [J_a^\beta(1) - K_a^\beta(1)] + \sum_a^{N^\alpha} J_a^\alpha(1) \quad (2.51)$$

Os operadores de Coulomb e de troca para o caso não restrito são definidos como:

$$J_a^\alpha = \int dr_2 \psi_a^{\alpha*}(2) r_{12}^{-1} \psi_a^\alpha(2) \quad (2.52)$$

$$K_a^\alpha \psi_i^\alpha(1) = \left[ \int dr_2 \psi_a^{\alpha*}(2) r_{12}^{-1} \psi_i^\alpha(2) \right] \psi_i^\alpha(1) \quad (2.53)$$

Os operadores  $J_a^\beta$  e  $K_a^\beta$  são análogo as equações acima. Agora que já temos as equações de Hartree-Fock para o caso não restrito, podemos encontrar a energia orbital. Antes de tudo vamos definir alguns termos. A energia de confinamento será dado por:

$$h_{ii}^\alpha = \langle \psi_i^\alpha | h | \psi_i^\alpha \rangle$$

$$h_{ii}^\beta = \langle \psi_i^\beta | h | \psi_i^\beta \rangle$$

A interação de um elétron em  $\psi_i^\alpha$  com um elétron em  $\psi_j^\beta$  é:

$$J_{ij}^{\alpha\beta} = J_{ji}^{\beta\alpha} = \langle \psi_i^\alpha | J_j^\beta | \psi_i^\alpha \rangle = \langle \psi_j^\beta | J_i^\alpha | \psi_j^\beta \rangle = \langle \psi_i^\alpha \psi_i^\alpha | \psi_j^\beta \psi_j^\beta \rangle \quad (2.54)$$

As interações coulombianas entre elétrons com mesmo spin são:

$$J_{ij}^{\alpha\alpha} = \langle \psi_i^\alpha | J_j^\alpha | \psi_i^\alpha \rangle = \langle \psi_j^\alpha | J_i^\alpha | \psi_j^\alpha \rangle = \langle \psi_i^\alpha \psi_i^\alpha | \psi_j^\alpha \psi_j^\alpha \rangle \quad (2.55)$$

$$J_{ij}^{\beta\beta} = \langle \psi_i^\beta | J_j^\beta | \psi_i^\beta \rangle = \langle \psi_j^\beta | J_i^\beta | \psi_j^\beta \rangle = \langle \psi_i^\beta \psi_i^\beta | \psi_j^\beta \psi_j^\beta \rangle \quad (2.56)$$

As interações troca entre elétrons com spin paralelos são:

$$K_{ij}^{\alpha\alpha} = \langle \psi_i^\alpha | K_j^\alpha | \psi_i^\alpha \rangle = \langle \psi_j^\alpha | K_i^\alpha | \psi_j^\alpha \rangle = \langle \psi_i^\alpha \psi_j^\alpha | \psi_j^\alpha \psi_i^\alpha \rangle \quad (2.57)$$

$$K_{ij}^{\beta\beta} = \langle \psi_i^\beta | K_j^\beta | \psi_i^\beta \rangle = \langle \psi_j^\beta | K_i^\beta | \psi_j^\beta \rangle = \langle \psi_i^\beta \psi_j^\beta | \psi_j^\beta \psi_i^\beta \rangle \quad (2.58)$$

Não existe interação troca entre elétrons com spin antiparalelos. A energia total de um

sistema de camada aberto não restrito será dado por:

$$E_0 = \sum_a^{N^\alpha} h_{aa}^\alpha + \sum_a^{N^\beta} h_{aa}^\beta + \frac{1}{2} \sum_a^{N^\alpha} \sum_a^{N^\alpha} (J_{ab}^{\alpha\alpha} - K_{ab}^{\alpha\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_a^{N^\beta} \sum_a^{N^\beta} (J_{ab}^{\beta\beta} - K_{ab}^{\beta\beta}) + \sum_a^{N^\alpha} \sum_b^{N^\beta} J_{ab}^{\alpha\beta} \quad (2.59)$$

---

## 3 Modelo Teórico

---

O objetivo deste capítulo é calcular os autoestados quânticos de uma única partícula aprisionada em um ponto quântico esférico, e utilizar estes estados em conjunto com o método de HF para calcular a energia total  $E_T(N)$  em função do número máximo de elétrons confinados.

### 3.1 Ponto quântico Infinito

Consideremos um PQ de raio  $a$  sujeito ao um potencial de confinamento dado por:

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{se } r < a \\ \infty & \text{se } r \geq a \end{cases} \quad (3.1)$$

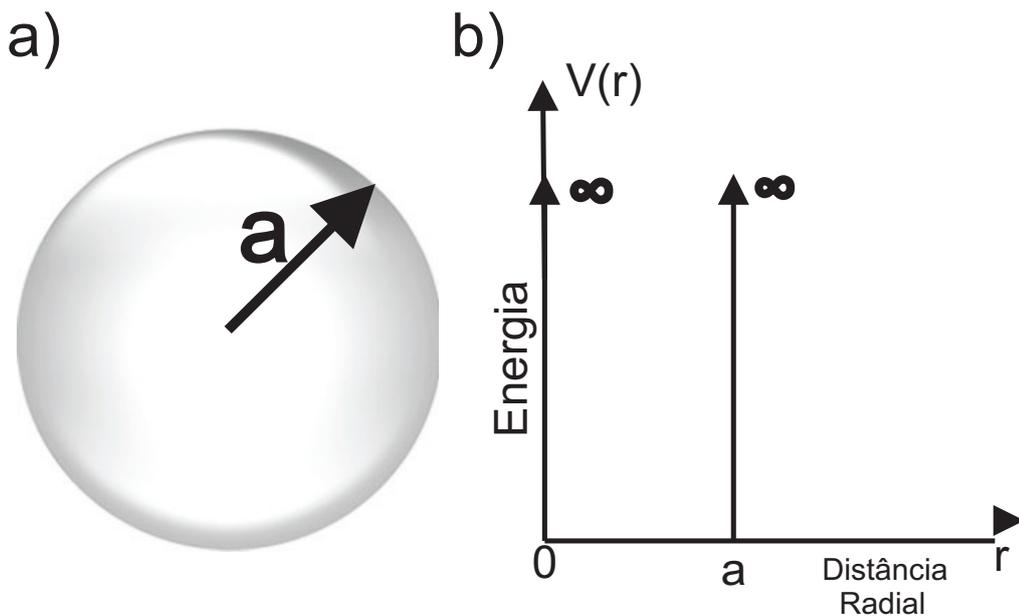


Figura 12: a) Representação esquemática de um ponto quântico esférico de raio  $a$ , b) Perfil de potencial de confinamento descrito pela equação (3.1).

A equação de Schrödinger a ser solucionada é:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2\Psi + V(r)\Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

Em coordenadas esféricas, a expressão (3.2) torna-se:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\Phi^2}\right] + V(r)\Psi = E\Psi \quad (3.3)$$

Devido a simetria radial, podemos usar o método das separações de variáveis, assumindo uma solução da seguinte forma:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.4)$$

onde  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  são os harmônicos esféricos dados por:

$$Y_l^m(\theta, \phi) \equiv (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (3.5)$$

Separando-se a equação (3.3) nas componentes radial e angular obtemos:

$$\left[\frac{1}{R_{nl}}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{nl}}{dr}\right) - \frac{2m^*r^2}{\hbar^2}[V(r) - E_{nl}]\right] = l(l+1) \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{Y_{lm}}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y_{lm}}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y_{lm}}{\partial\phi^2}\right] = -l(l+1) \quad (3.7)$$

Usando a separação de variável:  $Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{nl}(\theta)\Phi_m(\phi)$  na equação (3.7) obtemos:

$$\frac{1}{\Theta}\left[\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)\right] + l(l+1)\sin^2\theta = m^2 \quad (3.8)$$

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m^2. \quad (3.9)$$

A solução da equação que possui dependência em  $\phi$  é:

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi} \quad (3.10)$$

A solução da equação que possui dependência em  $\theta$  é:

$$\Theta(\theta) = A_{lm} P_l^m(\cos \theta) \quad (3.11)$$

onde  $P_l^m$  são conhecidos como as funções associadas de Legendre [49]. Na equação radial, escolhendo  $k_{nl}^2 = 2m^* E_{nl} / \hbar^2$ , obtemos a solução geral escrita na forma:

$$R_{nl}(r) = A'_{nl} j_l(k_{nl}r) + B'_{nl} n_l(k_{nl}r) \quad (3.12)$$

onde  $j_l(k_{nl}r)$  e  $n_l(k_{nl}r)$  são as funções esféricas de Bessel do primeiro e do segundo tipo [49], A solução  $R_{nl}(r)$  tem ser finita quando  $r \rightarrow 0$ . No entanto  $n_l(k_{nl}r)$  diverge na origem. Por esse motivo devemos fazer  $B' = 0$  e a função de onde deve ser anular quando  $r = a$ . Portanto a equação (3.12) torna-se:

$$R_{nl}(r) = A'_{nl} j_l(k_{nl}r). \quad (3.13)$$

Onde  $A'_{nl}$  pode ser calculada facilmente pela condição de normalização da função de onda:

$$A_{nl}^2 \int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = 1 \quad (3.14)$$

Finalmente, os níveis de energia  $E_{nl}$  podem ser obtidos sabendo-se que  $R_{nl}(a) = A'_{nl} j_l(k_{nl}a) = 0$ . Logo,  $k_{nl}a = \beta_{nl}$ , onde  $\beta_{nl}$  são as raízes de  $j_l$ . Assim, obtemos:

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{\beta_{nl}}{a} \right)^2 \quad (3.15)$$

A Tabela 3.1 mostra a n-ésima raiz de  $j_l$  para  $n = 1, 2, 3$  e  $l=0, 1, 2$ .

Tabela 3: Raízes das funções esféricas de Bessel  $j_l(x)$

Número de zeros	$j_0(kr)$	$j_1(kr)$	$j_2(kr)$
1	3,14159	4,91318	5,76346
2	6,28319	7,97867	9,09501
3	9,42478	11,0855	12,3229

## 3.2 Ponto quântico Finito

Consideremos um PQ de raio  $a$  sujeito a um potencial de confinamento dado pela equação abaixo.

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{se } r < a \\ V_0 & \text{se } r \geq a \end{cases} \quad (3.16)$$

A equação de Schroedinger, a ser solucionada é:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \Psi + V(r)\Psi = E\Psi \quad (3.17)$$

Esta equação pode ser solucionada usando a separação de variáveis da equação (3.4), resultando em uma equação idêntica a equação (3.7) para  $\theta$  e  $\phi$ . Contudo a solução da equação radial possui regiões bem distintas: (i)  $r \leq a$  e (ii)  $r > a$ . Cada região tem uma equação, cujas soluções são conectadas pelas as condições de contorno da função de onda e da primeira derivada. A partir da equação (3.6), podemos escrever duas equações uma para  $r \leq a$  e a outra para  $r > a$ . Para  $r \leq a$ , temos:

$$r^2 \frac{d^2 R_{in}}{dr^2} + 2r \frac{dR_{in}}{dr} + [k_{nl}^2 r^2 - l(l+1)R_{in}] = 0 \quad (3.18)$$

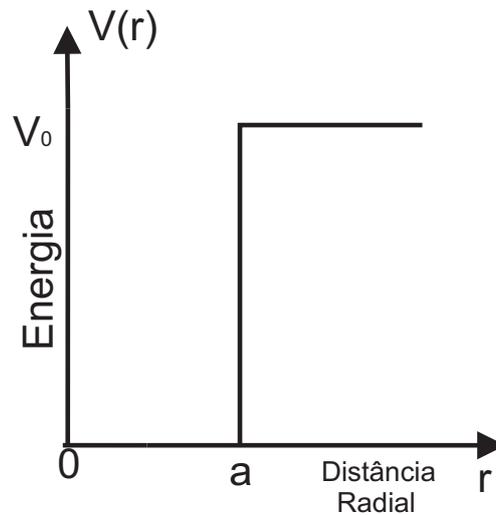


Figura 13: Perfil de potencial de confinamento de um ponto quântico esférico de raio  $a$  descrito pela equação (3.16).

e para  $r > a$ :

$$r^2 \frac{d^2 R_{out}}{dr^2} + 2r \frac{dR_{out}}{dr} - [\kappa_{nl}^2 r^2 - l(l+1)R_{out}] = 0 \quad (3.19)$$

onde  $k_{nl}^2 = 2m^* E_{nl}/\hbar^2$  e  $\kappa_{nl}^2 = 2m^*(V_0 - E_{nl})/\hbar^2$ . A equação (3.18) tem como solução:

$$R_{in}(r) = N_l j_l(k_{nl}r) + M_l n_l(k_{nl}r) \quad (3.20)$$

onde  $j_l$  e  $n_l$  são soluções da equação diferencial de Bessel esférica do primeiro tipo [49].  $R_{in}(r)$  deve ser finita quando  $r \rightarrow 0$ . No entanto, a função esférica de Bessel do segundo tipo  $n_l$  diverge na origem. Por esse motivo devemos fazer  $M_{nl} = 0$ , e a equação (3.20) torna-se:

$$R_{in}(r) = N_l j_l(k_{nl}r). \quad (3.21)$$

A equação (3.19) tem como solução:

$$R_{out}(r) = B_l i_l(\kappa_{nl}r) + A_l k_l(\kappa_{nl}r), \quad (3.22)$$

onde  $i_k$  e  $k_l$  são as funções esféricas de Bessel modificadas do primeiro e segundo tipo, respectivamente [49]. A função  $i_k(r)$  diverge quando  $r \rightarrow \infty$ . Assim, temos  $B_{nl} = 0$ , e a solução reduz-se:

$$R_{out}(r) = A_l k_l(\kappa_{nl}r) \quad (3.23)$$

As condições de contorno são:

$$R_{in}(r)|_{r=a} = R_{out}(r)|_{r=a} \quad (3.24)$$

$$-\frac{i\hbar}{m_{in}^*} R'_{in}(r)|_{r=a} = -\frac{i\hbar}{m_{out}^*} R'_{out}(r)|_{r=a} \quad (3.25)$$

onde  $m_{in}^*$  e  $m_{out}^*$  são as massas efetivas dos materiais semicondutores dentro e fora do ponto quântico. As equações acima podem ser escritas na seguinte forma matricial.

$$\begin{bmatrix} j_l(k_{nl}r) & -k_l(\kappa_{nl}r) \\ \frac{1}{m_1^*} k_{nl} j'_l(k_{nl}r) & -\frac{1}{m_2^*} \kappa_{nl} k'_l(\kappa_{nl}r) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N_{nl} \\ A_{nl} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \implies \bar{A}_{nl} X_{nl} = 0$$

Essa equação só possui solução não trivial se  $\det(\bar{A}_{nl}) = 0$ , e os estados de energia  $E_{nl}$  são obtidos encontrando-se as raízes da função  $f(E) = \det(\bar{A}_{nl})$ . Para  $l = 0, 1, 2$ , isso equivale a encontrar as raízes das seguintes equações:

$$\xi \cot(\xi) - \frac{m_{in}^*}{m_{out}^*} [1 - \eta] - 1 = 0 \quad \text{para } l = 0. \quad (3.26)$$

$$\frac{\xi \cot(\xi) - 2 + \xi^2}{\xi \cot(\xi) - 1} \xi - \frac{m_{in}^*}{m_{out}^*} (\eta + \eta^2) = 0 \quad \text{para } l = 1. \quad (3.27)$$

$$\frac{-3/\xi^2 + (3/\xi^3 - 1/\xi) \tan(\xi)}{-9\xi + \xi^2 + 9 \tan(\xi) - 4\xi^2 \tan(\xi)} - \frac{3/\eta + 3/\eta^2 + 1/\eta}{9 + 9\eta + 4\eta^2 + \eta^3} \frac{m_{in}^*}{m_{out}^*} \quad \text{para } l = 2. \quad (3.28)$$

onde  $\xi = k_{nl}a$  e  $\kappa_{nl}a = \eta$ . As funções de onda obtidas para  $\psi_{nl}(n = 1)$  são:

$$\psi_{1s}(\vec{r}') = \begin{cases} N_1 \frac{\sin(\alpha_1 r)}{r}, & \text{se } r \leq a, \\ A_1 \frac{\exp(-\beta_1 r)}{r}, & \text{se } r > a, \end{cases} \quad (3.29)$$

$$\psi_{1p}(\vec{r}') = \begin{cases} N_2 \left[ \frac{\sin(\alpha_2 r)}{(\alpha_2 r)^2} - \frac{\cos(\alpha_2 r)}{(\alpha_2 r)} \right], & \text{se } r \leq a, \\ A_2 \left[ \frac{1}{\beta_2 r} + \frac{1}{(\beta_2 r)^2} \right] \exp(-\beta_2 r), & \text{se } r > a, \end{cases} \quad (3.30)$$

$$\psi_{1d}(\vec{r}') = \begin{cases} N_3 \left[ \left( \frac{3}{(\alpha_3 r^2)^3} - \frac{1}{(\alpha_3 r)} \right) \sin(\alpha_3 r) - \frac{3}{(\alpha_3 r)^2} \cos(\alpha_3 r) \right], & \text{se } r \leq a, \\ A_3 \left[ \frac{1}{\beta_3 r} + \frac{1}{(\beta_3 r)^2} + \frac{1}{(\beta_3 r)^3} \right] \exp(-\beta_3 r) = 0, & \text{se } r > a, \end{cases} \quad (3.31)$$

As constantes  $A_i$  e  $N_i$ ; ( $i = 1, 2, 3$ ) podem ser encontradas resolvendo-se o sistema (3.26) e usando-se a normalização da função de onda. As soluções (3.26),(3.27) e (3.28) podem ser obtidas usando-se o método gráfico, conforme mostrado nas Figs. 14-16.

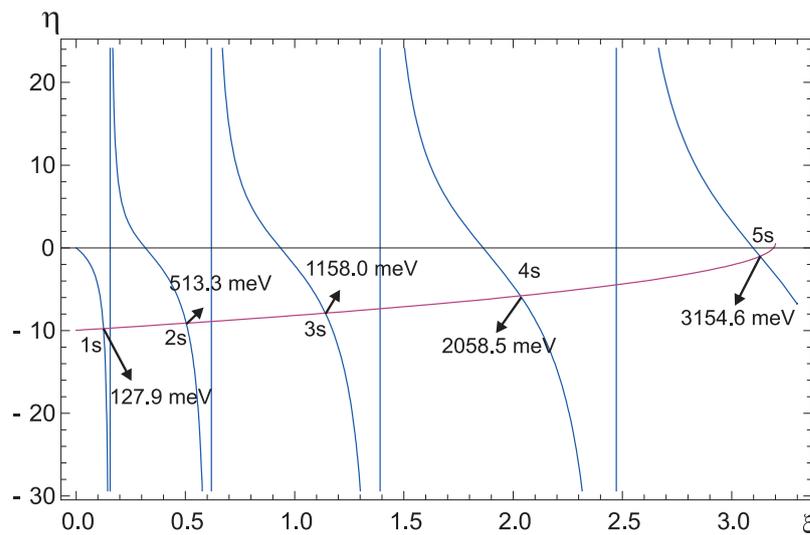


Figura 14: Solução gráfica da equação (3.26) que indica os estados quânticos para  $l=0$

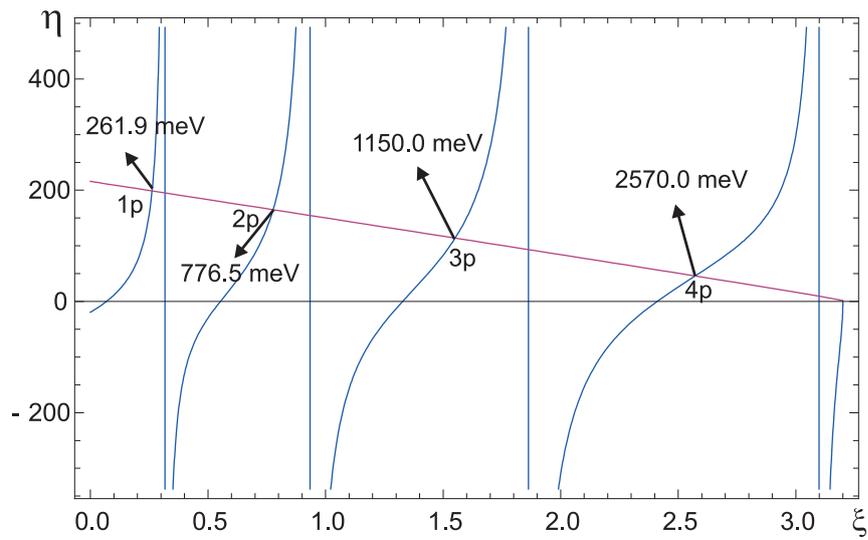


Figura 15: Solução gráfica da equação (3.27) que indica os estados quânticos para  $l=1$

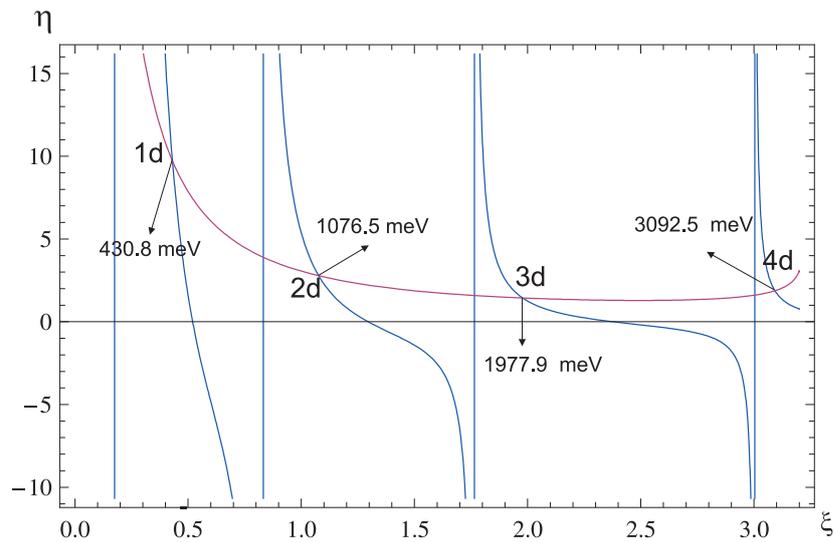


Figura 16: Solução gráfica da equação (3.28) que indica os estados quânticos para  $l=2$

### 3.3 Energia total

De posse dos estados de energia de uma única partícula  $[E_{nl}, \psi_{nl}]$ , pode-se calcular a energia total de um sistema de  $N$  elétrons usando-se:

$$E(N) = \sum_i (\epsilon_i + \Sigma_i^{pol}) n_i + \sum_{i < j} (J_{ij} - K_{ij}) n_i n_j, \quad (3.32)$$

onde  $N = \sum_i n_i$ . Nesta expressão  $\epsilon_i$  representa os autoestados de uma única partícula confinada, onde o índice  $i$  torna-se  $i \rightarrow (n, l)$ , uma vez que  $(n, l)$  são os números quânticos relevantes ao problema com simetria esférica.  $n_i \rightarrow n_{nl}$  é a ocupação do estado,  $J_{ij} \rightarrow$

$J_{nl,n'l'}$  e  $K_{ij} \rightarrow K_{nl,n'l'}$ . Para calcularmos a energia total de  $N$  partículas, é preciso preencher os estados quânticos do PQ, respeitando o princípio de exclusão de Pauli. A figura mostra o esquema de ocupação até  $N = 10$

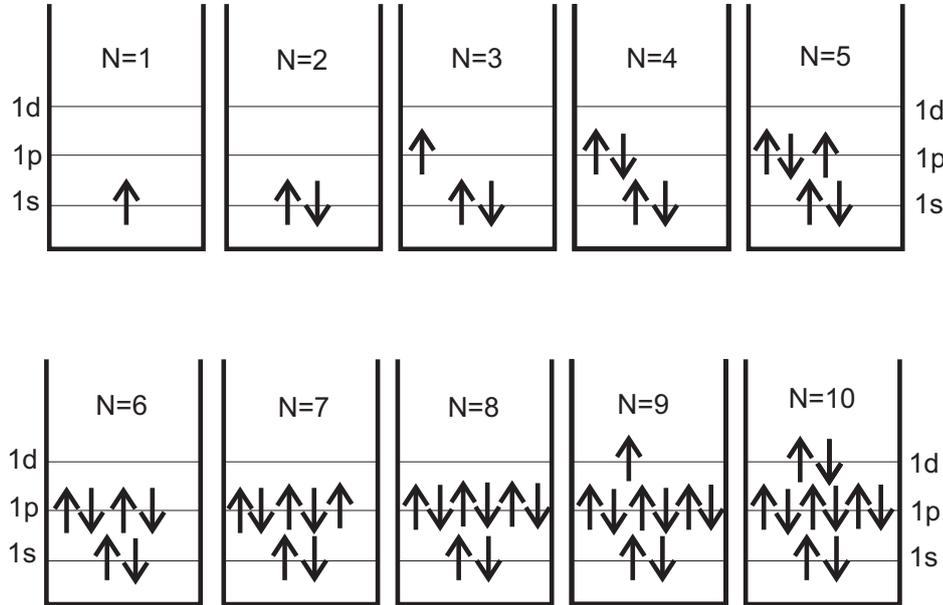


Figura 17: Esquema de ocupação até 10 elétrons.

Sabe-se que  $J_{ij}$  e  $K_{ij}$ ,

$$J_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \int \int \psi_1^2(r_i) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \psi_2^2(r_j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (3.33)$$

$$K_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \int \int \psi_1(r_i) \psi_2(r_j) \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \psi_1(r_j) \psi_2(r_i) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (3.34)$$

Usando-se a expansão em coordenadas esféricas de  $r^{-1}$ .

$$\frac{1}{|r_i - r_j|} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^{q=k} \frac{4\pi}{2k+1} [Y_k^q(\theta_i, \phi_i)]^* Y_k^q(\theta_j, \phi_j) \frac{r_i^k}{r_j^{k+1}} \quad , \quad r_j > r_i \quad (3.35)$$

$$\frac{1}{|r_i - r_j|} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{q=k} \frac{4\pi}{2k+1} [Y_k^q(\theta_i, \phi_i)]^* Y_k^q(\theta_j, \phi_j) \frac{r_j^k}{r_i^{k+1}} \quad , \quad r_j < r_i \quad (3.36)$$

A integral de Coulomb torna-se:

$$J_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \sum_{k,q} \int d^3r_i \int_{r_j > r_i} d^3r_j |\psi_i|^2 |\psi_j|^2 \frac{4\pi}{2k+1} Y_{k,q}(\theta_i, \phi_i)^* Y_{k,q}(\theta_j, \phi_j) \frac{r_i^k}{r_j^{k+1}}$$

$$+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \sum_{k,q} \int d^3r_i \int_{r_j < r_i} d^3r_j |\psi_i|^2 |\psi_j|^2 \frac{4\pi}{2k+1} Y_{k,q}(\theta_i, \phi_i)^* Y_{k,q}(\theta_j, \phi_j) \frac{r_j^k}{r_i^{k+1}}$$

Substituindo  $\psi_i = R_{nl}(r_i)Y_{l,m}$  e  $\psi_j = R_{n'l'}(r_j)Y_{l',m'}$  na expressão acima e com um pouco de álgebra facilmente podemos escrever a integral coulombiana como:

$$J_{ij} = \sum_k a^k(lm; l'm') F^k(nl; n'l') \quad (3.37)$$

No desenvolvimento desta expressão nos deparamos com a integral do produto de três hamônicos esféricos.

$$\int \int Y_{lm}^* Y_{kq} Y_{l'm'} d\Omega$$

Essa integral pode ser resolvida usando os coeficientes de Clebsch-Gordan [50].

$$\int \int Y_{lm}^* Y_{kq} Y_{l'm'} d\Omega = \sqrt{\frac{(2k+1)(2l'+1)}{4\pi(2l+1)}} \langle kl'; 00 | kl'; l0 \rangle \langle kl'; qm' | kl'; lm \rangle$$

Mesmo assim será bastante trabalhoso resolver a equação (3.36). Torna-se mais conveniente usar a notação de Slater para o desenvolvimento das integrais  $J_{nl,n'l'}$  e  $K_{nl,n'l'}$ . Slater mostrou que:

$$a^k(lm; l'm') = \frac{(2l+1)(l-|m|)!(2l'+1)(l'-|m'|)!}{(l+|m|)!(l'+|m'|)!} \quad (3.38)$$

$$\left[ \int_0^\pi [P_l^{|m|} \cos \theta]^2 P_0^k \cos \theta \frac{\sin \theta}{2} d\theta + \int_0^\pi [P_{l'}^{|m'|} \cos \theta']^2 P_0^k \cos \theta' \frac{\sin \theta'}{2} d\theta' \right]$$

$$F^k(nl; n'l') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \int_0^\infty \int_0^\infty R_{nl}(r_i)^2 R_{n'l'}(r_j)^2 \frac{r_i^k}{r_j^{k+1}} r_i^2 r_j^2 dr_i dr_j \quad (3.39)$$

$$+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \int_0^\infty \int_0^\infty R_{nl}(r_i)^2 R_{n'l'}(r_j)^2 \frac{r_j^k}{r_i^{k+1}} r_i^2 r_j^2 dr_i dr_j \quad (3.40)$$

Essas integrais devem ser calculadas numericamente, e a única dificuldade que ainda resta é a soma sobre  $k$  na expressão (3.36), Slater mostrou também que existem vários termos desta soma que são zeros, através da tabela 2 pode-se verificar quais termos são zeros.

Note que os  $a^k$  podem ser calculados em termos dos harmônicos esféricos.

De maneira análoga podemos reescrever a integral de troca na notação desenvolvida por Slater [?] como

$$K_{ij} = \sum_k b^k(lm; l'm')G^k(nl; n'l'). \quad (3.41)$$

onde

$$b^k(lm; l'm') = \frac{(k - |m - m'|)! (2l + 1)(l - |m|)! (2l' + 1)(l' - |m'|)!}{(k + |m - m'|)! (l + |m|)! (l' + |m'|)!} \left[ \int_0^\pi P_l^{|m|}(\cos \theta) P_k^{|m-m'|}(\cos \theta) \sin \theta d\theta \right]^2 \quad (3.42)$$

$$G^k(nl; n'l') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \int_0^\infty \int_0^\infty R_{nl}(r_i) R_{n'l'}(r_j) R_{nl}(r_j) R_{n'l'}(r_i) \frac{r_i^k}{r_j^{k+1}} r_i^2 r_j^2 dr_i dr_j \quad (3.43)$$

$$+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \int_0^\infty \int_0^\infty R_{nl}(r_i) R_{n'l'}(r_j) R_{nl}(r_j) R_{n'l'}(r_i) \frac{r_j^k}{r_i^{k+1}} r_i^2 r_j^2 dr_i dr_j \quad (3.44)$$

As funções  $b^k$  são dada pela a tabela 3, semelhante ao que acontece com  $J_{ij}$ , a soma em  $k$  na expressão de  $K_{ij}$  apresenta vários termos nulos, tornando mais fácil a resolução desta integral. Geralmente a integral de troca representa 1/3 a 1/4 do valor da integral de Coulomb.

Tabela 4: Tabela das quantidades  $b^k(lm; l'm')$ .

Eletrons	$l$	$m$	$l'$	$m'$	$k = 0$	$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$	$k = 4$
ss	0	0	0	0	1	0	0	0	0
sp	0	0	1	$\pm 1$	0	1/3	0	0	0
	0	0	1	0	0	1/3	0	0	0
pp	1	$\pm 1$	1	$\pm 1$	1	0	1/25	0	0
	1	$\pm 1$	1	0	0	0	3/25	0	0
	1	$\pm 1$	1	$\mp 1$	0	0	6/25	0	0
	1	0	1	0	1	0	4/25	0	0
sd	0	0	2	$\pm 2$	0	0	1/5	0	0
	0	0	2	$\pm 1$	0	0	1/5	0	0
	0	0	2	0	0	0	1/5	0	0
pd	1	$\pm 1$	2	$\pm 2$	0	2/5	0	2/245	0
	1	$\pm 1$	2	$\pm 1$	0	1/5	0	9/245	0
	1	$\pm 1$	2	0	0	1/15	0	18/245	0
	1	$\pm 1$	2	$\mp 1$	0	0	0	30/245	0
	1	$\pm 1$	2	$\mp 2$	0	0	0	45/245	0
	1	0	2	$\pm 2$	0	0	0	15/245	0
	1	0	2	$\pm 1$	0	1/5	0	24/245	0
	1	0	2	$\pm 0$	0	4/15	0	27/245	0
dd	2	$\pm 2$	2	$\pm 2$	1	0	4/49	0	1/441
	2	$\pm 2$	2	$\pm 1$	0	0	6/49	0	5/441
	2	$\pm 2$	2	0	0	0	4/49	0	15/441
	2	$\pm 2$	2	$\mp 1$	0	0	0	0	35/441
	2	$\pm 2$	2	$\mp 2$	0	0	0	0	70/441
	2	$\pm 1$	2	$\pm 1$	1	0	1/49	0	16/441
	2	$\pm 1$	2	0	0	0	1/49	0	30/441
	2	$\pm 1$	2	$\pm 1$	0	0	6/49	0	40/441
	2	0	2	0	1	0	4/49	0	36/441

Tabela 5: Tabela das quantidades  $a^k(lm; l'm')$ .

Eletrons	$l$	$m$	$l'$	$m'$	$k = 0$	$k = 2$	$k = 4$
ss	0	0	0	0	1	0	0
sp	0	0	1	$\pm 1$	1	0	0
	0	0	1	0	1	0	0
pp	1	$\pm 1$	1	$\pm 1$	1	1/25	0
	1	$\pm 1$	0	$\pm 1$	1	-2/25	0
	1	1	1	0	1	4/25	0
sd	0	0	2	$\pm 2$	1	0	0
	0	0	2	$\pm 1$	1	0	0
	0	0	2	0	1	0	0
pd	1	$\pm 1$	2	$\pm 2$	1	2/35	0
	1	$\pm 1$	2	$\pm 1$	1	-1/35	0
	1	$\pm 1$	2	0	1	-2/35	0
	1	0	2	$\pm 2$	1	-4/35	0
	1	0	2	$\pm 1$	1	2/35	0
	1	0	2	0	1	4/35	0
dd	2	$\pm 1$	2	$\pm 2$	1	4/49	1/441
	2	$\pm 1$	2	$\pm 1$	1	-2/49	-4/441
	2	$\pm 1$	2	0	1	-4/49	6/441
	2	$\pm 1$	2	$\pm 1$	1	1/49	16/441
	2	$\pm 1$	2	0	1	2/49	-24/441
	2	0	2	0	1	4/49	36/441

---

## 4 Resultados

---

Foi mostrado no capítulo anterior que os auto-estados de energia de PQ esférico com barreira de confinamento infinita é:

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{\beta_{nl}}{a} \right)^2 \quad (4.1)$$

Esta equação mostra que a energia dos estados confinados é inversamente proporcional ao quadrado do raio do PQ, e inversamente proporcional à massa efetiva do elétron no material do qual o PQ é feito. Esta equação assume que a massa efetiva é uma quantidade isotrópica. Porém, semicondutores tradicionais como Si e Ge possuem massa efetiva anisotrópica, e degenerescência nos vales de energia nas bandas de condução. No caso do Si, a banda de condução possui 6 mínimos de energia equivalentes localizados nas direções de alta simetria  $\Gamma X$  da primeira zona de Brillouin. O Ge possui 4 mínimos equivalentes de energia localizados exatamente no ponto  $L$  da primeira zona de Brillouin. Comumente, os materiais cujos mínimos de energia da banda de condução não estão localizados no centro da zona de Brillouin (ponto  $\Gamma$ ) possuem massa efetiva anisotrópica. A massa efetiva nada mais é que o inverso da parabolicidade da curva de dispersão  $E \times \mathbf{k}$  no espaço tridimensional da rede recíproca na proximidade dos pontos de mínima energia. Sendo assim, as massas dos elétrons no Si e Ge podem ser representadas por duas massas efetivas, uma na direção longitudinal (menor parabolicidade), chamada de  $m_l$ , e outra na direção transversão, chamada de  $m_t$ . Como tratam-se de massas efetivas direcionais, não se pode usá-las diretamente para calcular os estados de energia dos PQs. Alguns autores consideram uma massa efetiva isotrópica a partir de uma média harmônica das massas efetivas direcionais usando a seguinte expressão [82]:

$$m^* = 3 \left( \frac{1}{m_l} + \frac{2}{m_t} \right)^{-1}$$

Os valores das massas efetivas e de outras quantidades importantes dos materiais investigados nesta dissertação são mostrados na tabela 4:

Tabela 6: Massas efetivas e constante dielétrica dos materiais investigados neste trabalho.

Material	$m_l/m_0$	$m_l/m_0$	$m^*$	$\epsilon/\epsilon_0$
Si	0.91	0.19	0.27	11.7
Ge	1.64	0.082	0.118	15.8
SiO <sub>2</sub>			0.5	3.8
HfO <sub>2</sub>			0.12	25

O objetivo deste capítulo é (i) descrever os resultados obtidos para os estados de energia de uma única partícula confinada em PQs, (ii) descrever a interação coulombiana entre pares de elétrons em diferentes orbitais, (iii) a energia de troca dos elétrons e (iv) como estas contribuições energéticas se combinam para formar a energia total do gás de elétrons confinados no PQ, e outras quantidades importantes como o potencial químico e a energia adicional necessária para confinar um elétron adicional nos PQs.

## 4.1 Estados de energia de uma única partícula

A Figura 18 mostra os estados de energia  $E_{nl}$  de PQs de Si e Ge com barreiras infinitas em função do raio do PQ. Nesta figura, estão presentes os estados para os seguintes números quânticos  $1 \leq n \leq 3$  e  $l = s, p, d$ . Como a diferença essencial entre estes dois casos advém da massa efetiva, os estados de energia do PQ de Ge são maiores devido a massa efetiva menor. Devido a grande diferença das massas efetivas, quanto menor o raio do PQ maiores são as diferenças de energia entre os dois materiais. No caso particular do estado 1d para um raio  $a = 3$  nm, nota-se que no Si, este estado de energia é de aproximadamente 0.5 eV, enquanto no Ge ele é de aproximadamente de e 0.75 eV.

Em ponto quânticos com barreiras finitas, outros parâmetros como a altura das barreiras e a massa efetiva dos elétrons nas barreiras definem a extensão de penetração da função de onda na barreira, e conseqüentemente o estado de energia dentro do PQ. Os estados de energia para PQs de Si/SiO<sub>2</sub>, Si/HfO<sub>2</sub>, Ge/SiO<sub>2</sub> e Ge/HfO<sub>2</sub> em função do raio do PQ são mostrados na Fig. 19. A barreira do SiO<sub>2</sub> é de aproximadamente 3.2 eV e do HfO<sub>2</sub> é de 1.5 eV tanto para o Si quanto para o Ge. Observa-se que os estados do PQ Si/SiO<sub>2</sub> são ligeiramente menores que no PQ com barreiras infinitas. Enquanto os estados de energia do PQ Ge/SiO<sub>2</sub> são fortemente desviados para baixo. No caso dos PQs Si/HfO<sub>2</sub>, observa-se um fato interessante. Para PQ's pequenos ( $a \leq 5$  nm), o número máximo de estados permitidos de energia é 7, o que limita bastante o número de elétrons

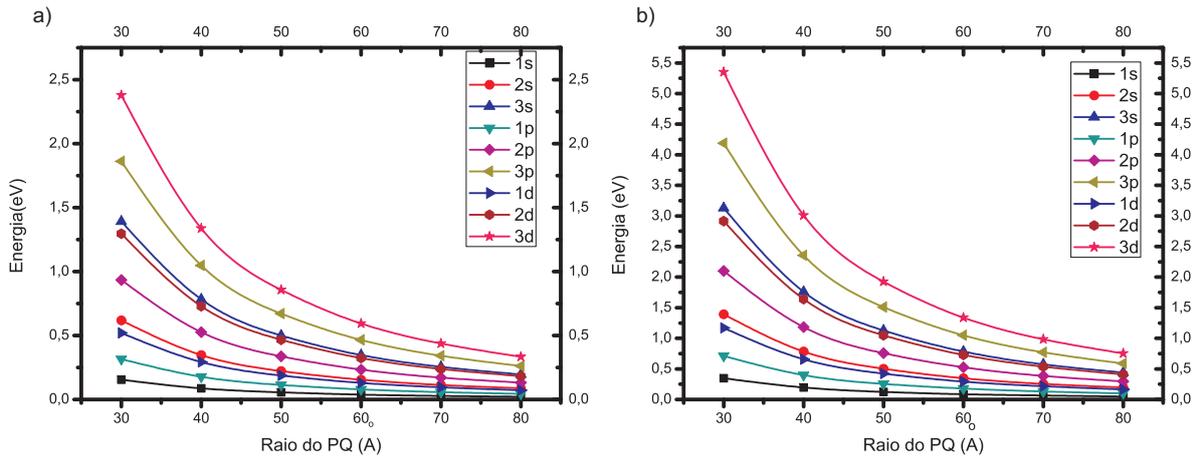


Figura 18: Autoestados de energia de PQs de Si (esq.) e Ge (dir.) com barreiras infinita.

confinados dentro dos PQs. Devido a dependência  $E_{nl} \propto a^{-n}$  ( $n \leq 2$ ), mais estados de energia cabem dentro do PQ a medida que o raio aumenta.

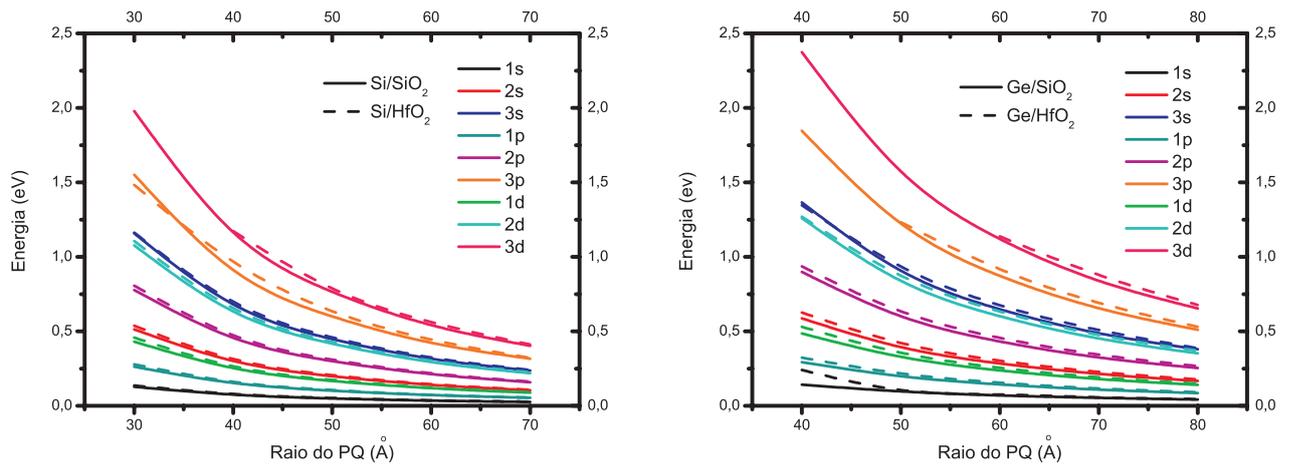


Figura 19: Autoestados de energia em PQs de Si (esq.) e Ge (dir.) com barreiras finitas de confinamento. A linha contínua (tracejada) indica que o meio externo é SiO<sub>2</sub> (HfO<sub>2</sub>).

Uma outra quantidade que possui grande influência na energia total de um sistema de  $N$  elétrons confinados é a extensão espacial das funções de onda. Quanto maior a extensão espacial das funções de onda, menor a energia de repulsão eletrostática das nuvens eletrônicas, uma vez que elas tem mais espaço para se acomodar e minimizar a repulsão. Portanto, além dos níveis de energia individuais, as massas efetivas e confinamento das barreiras são determinantes no cálculo da energia total de elétrons confinados em PQs. A Fig. 20 compara as funções de onda para os estados  $n = 1$  e  $l = 0, 1$  para PQs de Si, Si/SiO<sub>2</sub> e Si/HfO<sub>2</sub>. Devido a condição de contorno  $\Psi_{nl}(0) = 0$ , as funções de onda no PQ com barreira infinita possuem a menor extensão espacial. Como o HfO<sub>2</sub> possui a menor barreira de confinamento, as funções de onda neste sistema apresentam a maior extensão

espaical. Conseqüentemente, espera-se que as energias de repulsão eletrostática no PQ com barreiras infinitas sejam as maiores, e no sistema com HfO<sub>2</sub> sejam as menores.

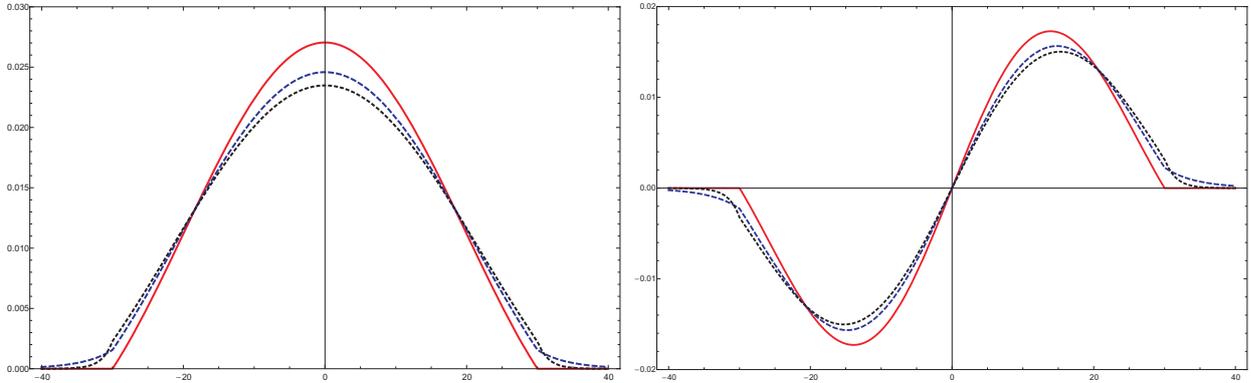


Figura 20: Funções de onda para  $l = 0$  (esq.) e  $l = 1$  (dir.) em PQs de Si com barreira infinita (linha contínua), Si/SiO<sub>2</sub> (pontilhada) e Si/HfO<sub>2</sub> (tracejada). O número quântico principal é  $n = 1$ .

## 4.2 Repulsão coulombina e energia de troca

A interação coulombiana entre dois elétrons é mostrada na Fig. 21. Como é de se esperar, a energia de repulsão diminui com o aumento do tamanho do PQ. Observa-se também que a repulsão entre estados com diferentes números quânticos possuem praticamente a mesma dependência funcional, com exceção de um deslocamento vertical. De fato, esta figura mostra que a maior energia de repulsão é observada nos PQs com barreiras infinitas, e a menor é observada nos PQs envolvidos em HfO<sub>2</sub>. A energia de repulsão é ligeiramente menor nos PQs de Ge devido ao fato de que a constante dielétrica deste material é maior que a do Si. Observa-se também que, quanto mais nodos houverem nas funções de onda, menor é a energia de repulsão. Baseado nesta observação, espera-se que a repulsão eletrostática entre elétrons ocupando orbitais  $d$  seja ainda menor que a energia de repulsão entre elétrons ocupando orbitais  $p$ .

A energia de troca em função do raio do PQ é mostrada na Fig. 22. A energia de troca é nula para elétrons ocupando o mesmo orbital, por isso a figura mostra somente a esta quantidade para elétrons ocupando diferentes orbitais. A energia de troca é muito pequena mesmo para PQs tão pequenos quanto 4 nm. Portanto, espera-se que sua contribuição na energia total seja praticamente desprezível.

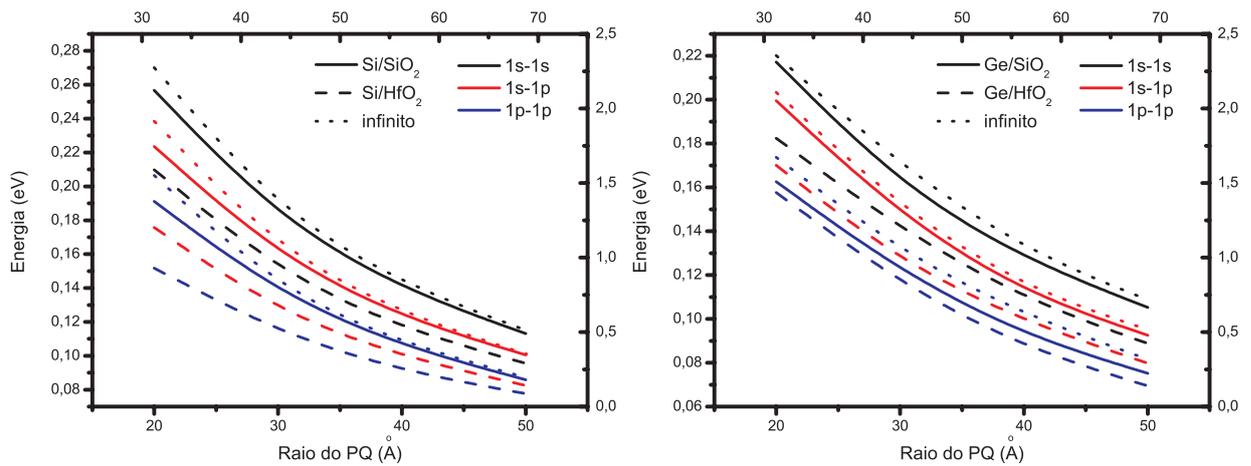


Figura 21: Energia de repulsão coulombiana entre elétrons em PQs de Si (esq.) e Ge (dir.). As linhas preta, vermelha e azul indicam a repulsão entre orbitais  $1s-1s$ ,  $1s-1p$  e  $1p-1p$ , respectivamente. As linhas contínua, tracejada e pontilhada indicam PQs recobertos por SiO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub> e por barreiras infinitas, respectivamente.

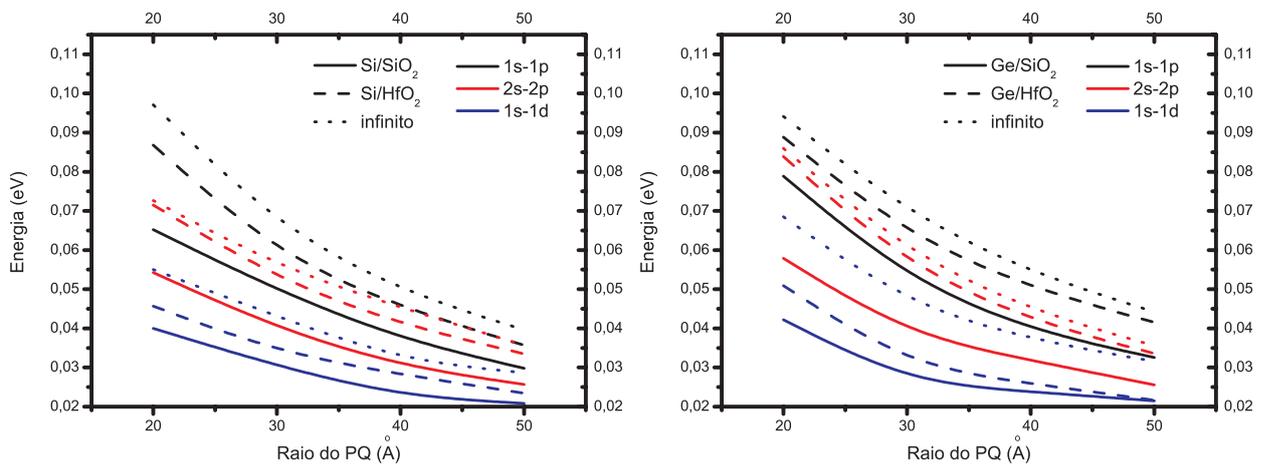


Figura 22: Energia de troca entre elétrons em PQs de Si (esq.) e Ge (dir.). As linhas preta, vermelha e azul indicam a repulsão entre orbitais  $1s-1p$ ,  $2s-2p$  e  $1s-1d$ , respectivamente. As linhas contínua, tracejada e pontilhada indicam PQs recobertos por SiO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub> e por barreiras infinitas, respectivamente.

### 4.3 Energia total

A dependência da energia total com o número de elétrons confinados em PQs de Si e Ge com barreiras infinitas, SiO<sub>2</sub> e HfO<sub>2</sub> é mostrada na Fig. 23. Em todos os casos foi utilizado um PQ com 6 nm de diâmetro. Observa-se que a energia total é maior nos PQs feitos de Ge. Com exceção dos PQs envoltos em HfO<sub>2</sub>, nos quais a diferença é praticamente imperceptível. Esta é uma evidência de que os efeitos do confinamento podem ser mais fortes que o efeito da repulsão coulombiana. Este argumento baseia-se no fato de que a massa efetiva maior do Ge resulta em estados confinados de maior energia.

Por outro lado, o Ge possui uma constante dielétrica maior que a do Si, fazendo que a energia de repulsão coulombiana seja menor devido ao fator  $\epsilon^{-1}$  nas integrais de Coulomb. Obviamente, este argumento só é válido se a extensão espacial das funções de onda seja iguais. Mas este é justamente o caso, uma vez que as barreiras de confinamento são as mesmas para Si e Ge. No caso dos PQs envoltos em  $\text{HfO}_2$ , as barreiras de confinamento mais baixas fazem com que a diferença nas energias de confinamento entre PQs de Ge e Si sejam menores, a ponto de que a energia de repulsão maior nos PQs de Si compensem essa diferença fazendo com que a diferença entre as energias totais sejam praticamente desprezíveis.

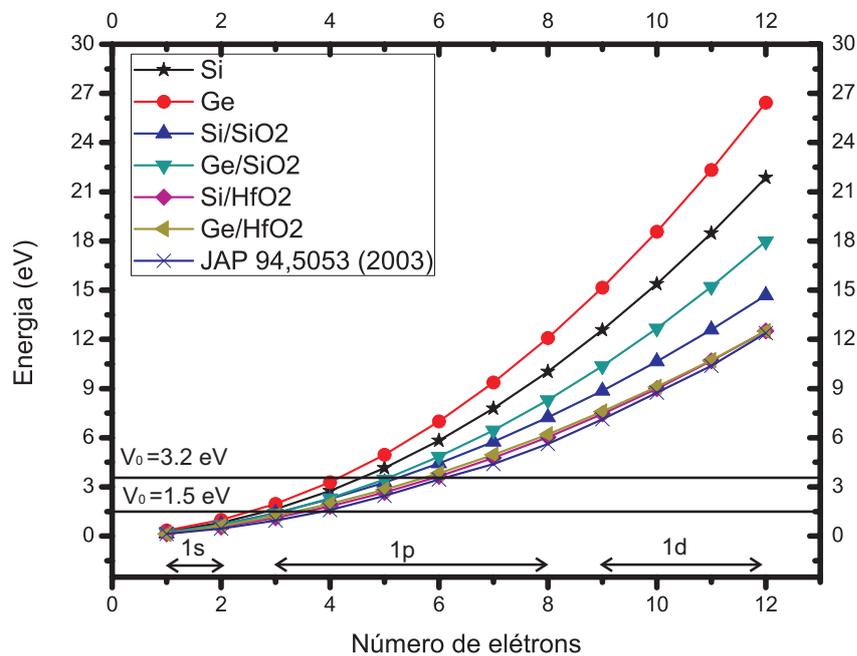


Figura 23: Dependência da energia total com o número de elétrons confinados em PQs de Si e Ge com diâmetro de 6 nm. Para efeito de comparação, as barreiras de confinamento do  $\text{SiO}_2$  (3.2 eV) e  $\text{HfO}_2$  (1.5 eV) são mostradas como linhas horizontais.

O preenchimento dos estados de energia começa da seguinte forma. Os dois primeiros elétrons ocupam os estados  $1s$ , os próximos seis elétrons ocupam os estados  $1p$  ( $p_x, p_y, p_z$ ), e os últimos quatro elétrons ocupam o estado  $1d$  que, pode conter até dez elétrons. Neste cálculo, não foi considerado a existência da degenerescência dos vales de energia na banda de condução. A Fig. 23 também mostra a altura da barreira de confinamento do PQ para efeitos comparativos. Em princípio, pode-se pensar que o cruzamento desta linha com o gráfico da energia total indica o número máximo de elétrons que podem ser confinados dentro dos PQs. Contudo, um simples argumento mostra que isso não é verdade. A Fig. 19 mostra que um PQ  $\text{Si}/\text{HfO}_2$  de 6 nm de diâmetro possui 7 estados confinados:  $1s$  ( $\approx 0.1$  eV),  $1p$  ( $\approx 0.25$  eV),  $1d$  ( $\approx 0.5$  eV),  $2s$  ( $\approx 0.6$  eV),  $2p$  ( $\approx 0.75$  eV),  $2d$  ( $\approx 1.2$

eV) e  $3s$  ( $\approx 1.5$  eV) na ordem de estados de energia. Se levarmos em conta que a energia total é calculada como sendo a soma das energias individuais de confinamento mais as contribuições de repulsão coulombiana, e as contribuições de troca, somente as energias individuais de confinamento dos estados  $s$  levaria a uma energia total de aproximadamente 3.3 eV, ou seja, mais que o dobro da energia de confinamento da barreira  $\text{HfO}_2$ .

Os valores de energia total aqui calculados foram comparados com outros resultados na literatura no qual a energia de um sistema de elétrons confinados em PQs foi calculado usando-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) dentro da aproximação da densidade local (LDA). Os resultados obtidos pelo método de Hartree-Fock não auto-consistente reproduzem razoavelmente bem os dados obtidos com o sofisticados método DFT [82]. A diferença de energia é atribuída a energia de correlação, que está ausente em nosso modelo.

À medida que os elétrons vão sendo confinados nos PQs o seu potencial químico também sofre modificações. Conceitualmente, o potencial químico é definido como a energia do mais alto estado de energia ocupado por a uma temperatura de 0 K. Pode-se ainda relacionar o potencial químico de um PQ como uma espécie de nível de Fermi local. Matematicamente, o potencial químico é definido como:

$$\mu(N) = \frac{\partial E(E)}{\partial N} \simeq E(N) - E(N - 1) \quad (4.2)$$

onde  $E(N)$  representa a energia total dos estado fundamental dos  $N$  elétrons confinados no PQ. A Fig. 24 mostra os potenciais químicos do PQs investigados nessa dissertação. A Figura mostra que a tendência de crescimento do potencial químico com o número de elétrons confinados é bem mais suave que a tendência de crescimento da energia total. Por exemplo, enquanto a energia total de um sistema de 12 elétrons confinados em PQs  $\text{Ge/SiO}_2$  é da ordem de 18 eV, o potencial químico do mesmo sistema é da ordem de 0.6 eV. Esta é exatamente a energia do último estado confinado em  $T = 0$  K. Portanto, pode-se definir a seguinte condição para o número máximo de elétrons confinados em um PQ. Se  $\mu(N + 1) - V_0 > 0$ , então o sistema possui  $N$  elétrons confinados em  $T = 0$ K. Obviamente, para  $T > 0$ , existe a uma probabilidade não nula de ocorrer transições eletrônicas no sistema, e se  $\mu(N) \leq V_0$ , alguns elétrons podem ser excitados para os estados de-localizados do contínuo e serem ejetados do PQ. A figura também mostra que o potencial químico dos PQs de Ge são maiores que nos PQ de Si. Com relação ao efeito do meio externo, o potencial químico de PQs envoltos por  $\text{HfO}_2$  é maior que nos PQs

envoltos por SiO<sub>2</sub>.

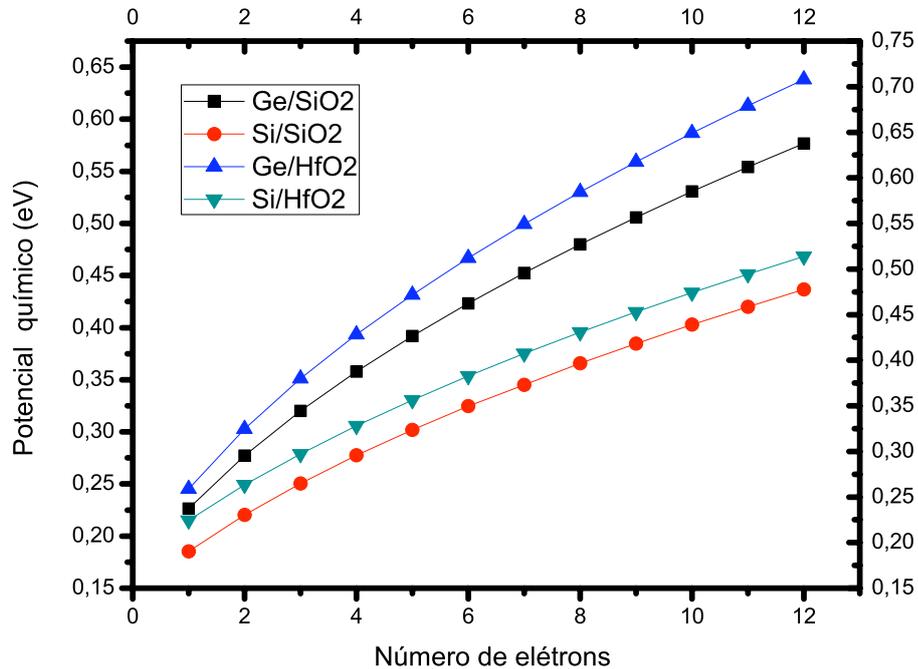


Figura 24: Dependência do potencial químico com o número de elétrons confinados em PQs de Si e Ge com diâmetro de 6 nm.

Uma quantidade importante para o carregamento de elétrons em pontos quânticos é a energia adicional. Conceitualmente, a energia adicional é definida como a quantidade de energia a ser fornecida ao sistema (através de contatos elétricos externos, por exemplo) para adicionar mais um elétron ao sistema. Este parâmetro é tão crucial para dispositivos quânticos como a voltagem limiar é para dispositivos MOS. Mantendo-se todos os outros parâmetros do sistema inalterados, a energia adicional é dada por:

$$E_a(N) = \mu(N + 1) - \mu(N). \quad (4.3)$$

A Fig. 25 mostra a energia adicional em função do número de elétrons confinados em PQs de Si e Ge. Esta quantidade oscila fortemente entre o intervalo de 0 e 0,35 eV, mas apresenta uma tendência de queda a medida que o número de elétrons confinados aumenta. Interessante notar que para poucos elétrons confinados, a energia adicional é maior em PQs de Ge, mas quando o número de elétrons confinados aumenta muito a energia adicional é maior para PQs recobertos de HfO<sub>2</sub>. É interessante notar também que, se levarmos em conta que o efeito do bloqueio de Coulomb só aparece quando  $E_a \gg 3/2k_B T$ , em PQs de 6 nm de diâmetro só será possível observar este efeito quando houver poucos elétrons confinados.

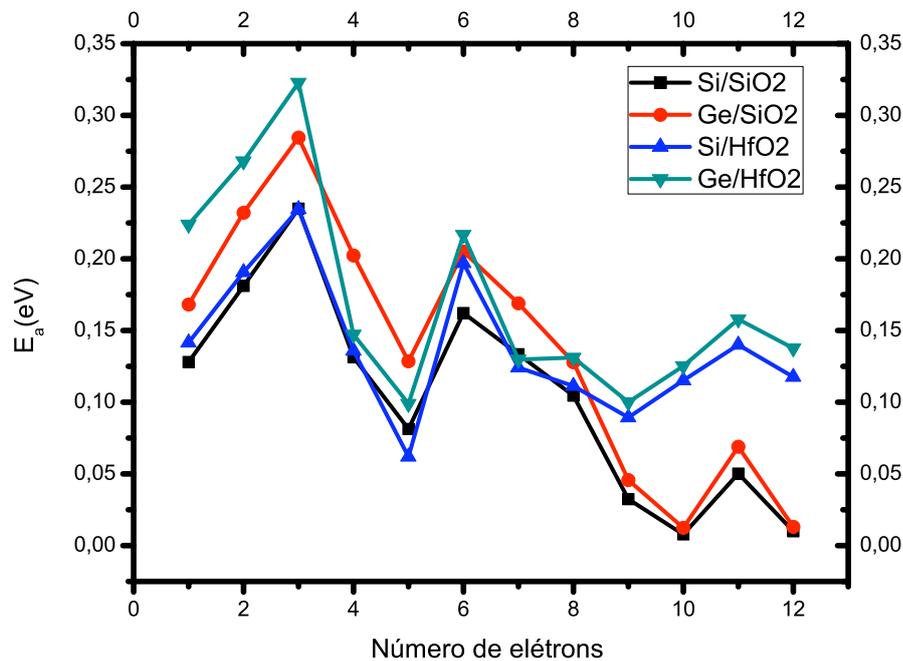


Figura 25: Dependência da energia adicional com o número de elétrons confinados em PQs de Si e Ge com diâmetro de 6 nm.

#### 4.4 Efeito da Degenerência

Nesta seção vamos considerar a degenerência dos vales de energia da banda de condução do *Si* e do *Ge*. O *Si* apresenta degenerescência sextupla do mínimo da banda de condução, já o *Ge* apresenta degenerescência quartupla do mínimo da banda de condução. O esquema de ocupação dos elétrons é bastante afetado quando se leva em consideração os vales degenerados. Para o *Si* pode-se armazenar 12 elétrons para o orbital  $1s$ , 36 elétrons para o orbital  $1p$ , no caso do *Ge* pode-se armazenar 8 elétrons para o orbital  $1s$  e 24 elétrons para o orbital  $1p$ . A Fig. 26 mostra a dependência da energia total com o número de elétrons confinados em PQs de Si e Ge com barreiras infinitas,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{HfO}_2$ . Em todos os casos foi utilizado um PQ com 6 nm de diâmetro. De modo semelhante a seção 4.3 pode-se observar que a energia total é maior nos PQs feitos de Ge.

O preenchimento dos estados de energia começa da seguinte forma. Para o *Si* os doze elétrons ocupam o estados  $1s$ , já o *Ge* os oito primeiros elétrons ocupam o estados  $1s$  e os próximos quatro elétrons ocupam os estados  $1p$  ( $p_x, p_y, p_z$ ). Pode-se observar a energia total obtida considerando a degenerência dos vales de energia da banda de condução do *Si* e do *Ge* é bem próxima ao resultado da literatura.

A Fig. 27 mostra a relação entre a energia de confinamento  $E_c$  e a energia de energia de repulsão coulombiana  $E_r$  em função do número de elétrons. Em princípio a energia

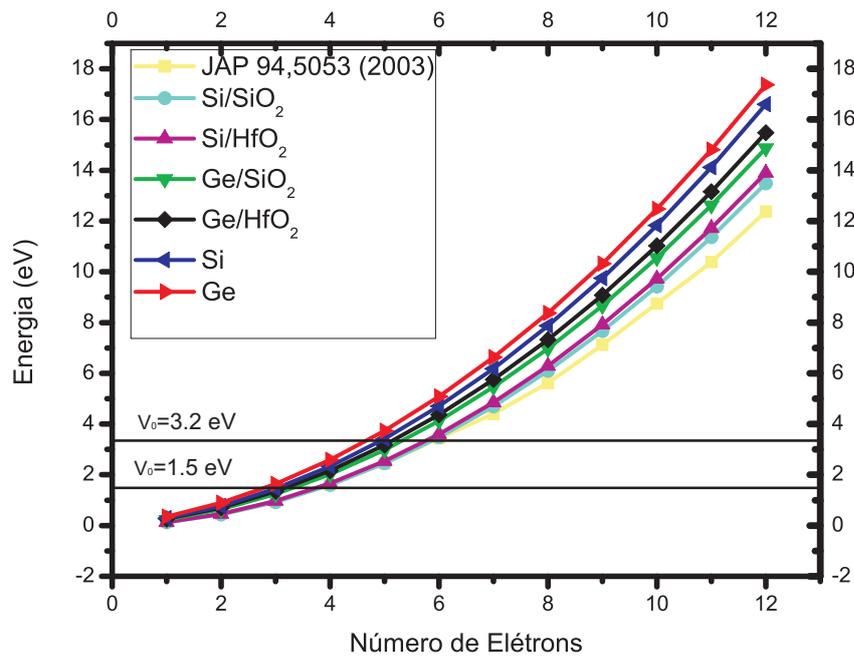


Figura 26: Dependência da energia total com o número de elétrons confinados em PQs de Si e Ge com diâmetro de 6 nm. Para efeito de comparação, as barreiras de confinamento do SiO<sub>2</sub> (3.2 eV) e HfO<sub>2</sub> (1.5 eV) são mostradas como linhas horizontais.

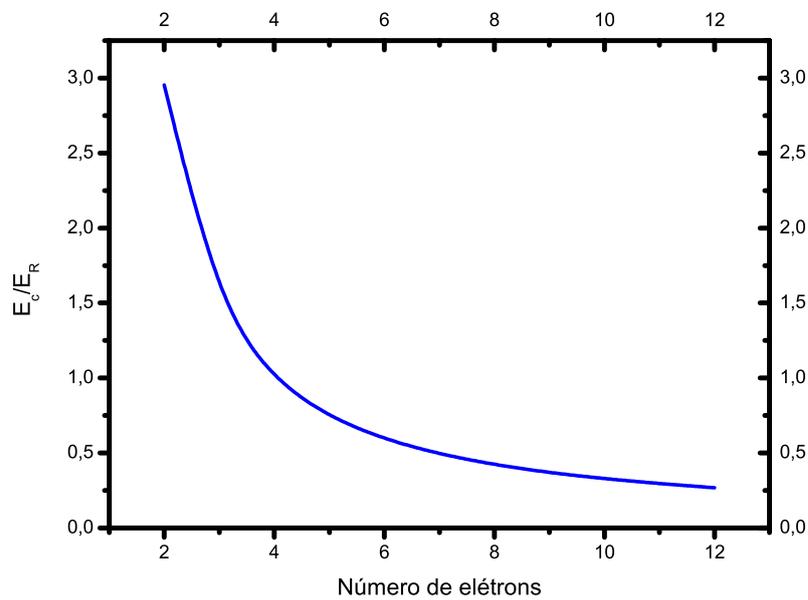


Figura 27: Dependência do potencial químico com o número de elétrons confinados em PQs de Si e Ge com diâmetro de 6 nm.

de confinamento é maior do que a energia de repulsão coulombiana, mas a medida que o número de elétrons confinamento aumenta a energia de repulsão coulombiana torna-se maior do que a energia de confinamento. Devemos observar que a relação entre a energia

de confinamento e a energia de energia de repulsão coulombiana  $E_c/E_R \propto 1/r$ . Isso significa que para muitos elétrons confinados no PQ a energia de repulsão coulombiana torna-se mais importante do que a energia de confinamento.

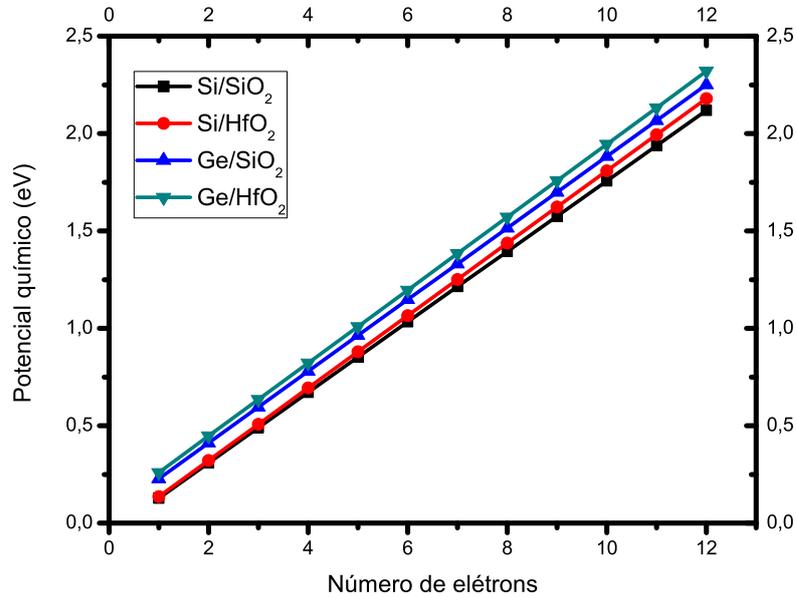


Figura 28: Dependência do potencial químico com o número de elétrons confinados em PQs de Si e Ge com diâmetro de 6 nm.

A Fig. 28 mostra o potencial químico com o número de elétrons confinados em PQs de Si e Ge com diâmetro de 6 nm. Pode-se observar que os potenciais químico em princípio se aproxima de retas. Através do potencial pode-se saber o número máximo de elétrons armazenar no PQ. Para os PQs envolvidos com  $SiO_2$  podemos armazenar mais do que doze, já para os PQ envolvidos com  $HfO_2$ , para o  $Si$  pode-se armazenar cerca de nove elétrons e para o  $Ge$  pode-se armazenar cerca de oito elétrons. Essa resultado era esperado pois a altura da barreira de  $SiO_2$  é maior do que  $HfO_2$ .

A Fig. 29 mostra a energia adicional em função do número de elétrons confinados em PQs de Si e Ge. Esta quantidade oscila entre o intervalo de 0.18 e 0.188 eV, mas apresenta uma tendência constante quando o número de elétrons confinados aumenta. é interessante notarmos que energia adicional é maior para os PQs envolvidos com  $HfO_2$ .

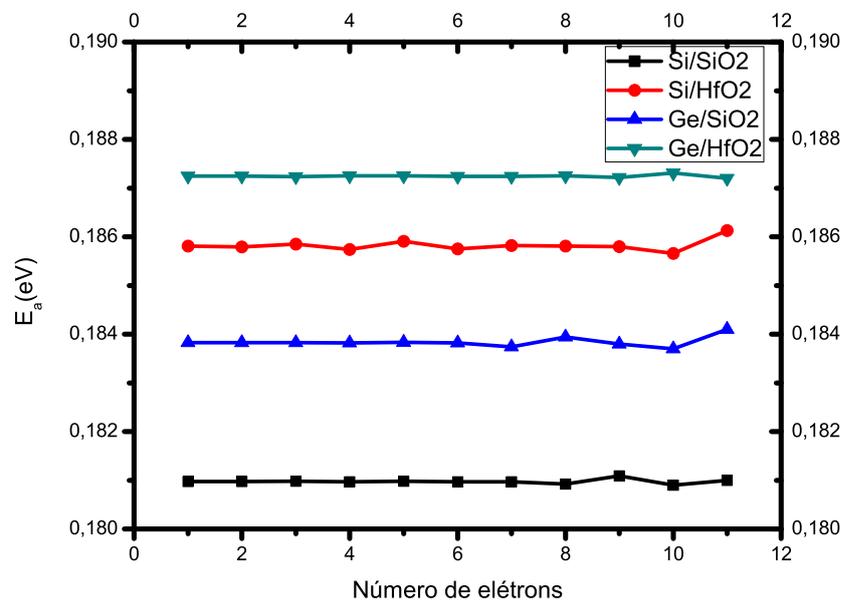


Figura 29: Dependência da energia adicional com o número de elétrons confinados em PQs de Si e Ge com diâmetro de 6 nm.

---

## 5 Conclusões e perspectivas

---

Neste trabalho, as propriedades eletrônicas de pontos quânticos contendo muitos elétrons foram investigadas utilizando-se uma versão simplificada do método Hartree-Fock na qual a energia total é calculada a partir dos estados quânticos de energia de uma única partícula. Neste modelo, as energias de repulsão são superestimadas devido a fato de que a correlação eletrônica não é calculada de maneira precisa. Para isso, seria necessário usar o formalismo de Hartree-Fock autoconsistente, cuja complexidade computacional aumenta enormemente quando o número de partículas confinadas cresce. Contudo, este modelo mostrou-se comparável a modelos mais sofisticados baseados na Teoria do Funcional da Densidade. As principais conclusões acerca deste trabalho são enumeradas a seguir:

- Para os tamanhos de pontos quânticos investigados (6 nm) a energia total nos pontos quânticos de Ge é maior que nos de Si. Com exceção dos PQs envoltos em HfO<sub>2</sub>, nos quais a diferença é praticamente imperceptível. Esta é uma evidência de que os efeitos do confinamento podem ser mais fortes que o efeito da repulsão coulombiana. Este argumento baseia-se no fato de que a massa efetiva maior do Ge resulta em estados confinados de maior energia. Por outro lado, o Ge possui uma constante dielétrica maior que a do Si, fazendo que a energia de repulsão coulombiana seja menor devido ao fator  $\epsilon^{-1}$  nas integrais de Coulomb. Obviamente, este argumento só é válido se as extensão espacial das funções de onda seja iguais. No caso dos PQs envoltos em HfO<sub>2</sub>, as barreiras de confinamento mais baixas fazem com que a diferença nas energias de confinamento entre PQs de Ge e Si sejam menores, a ponto de que a energia de repulsão maior nos PQs de Si compensem essa diferença fazendo com que a diferença entre as energias totais sejam praticamente desprezíveis.
- O potencial químico dos PQs de Ge são maiores que nos PQ de Si. Com relação ao efeito do meio externo, o potencial químico de PQs envoltos por HfO<sub>2</sub> é maior que nos PQs envoltos por SiO<sub>2</sub>. O potencial químico é definido como a energia do mais

alto estado de energia ocupado por a uma temperatura de 0 K. Portanto, pode-se definir a seguinte condição para o número máximo de elétrons confinados em um PQ. Se  $\mu(N+1) - V_0 > 0$ , então o sistema possui N elétrons confinados em  $T = 0K$ . Para  $T > 0$ , existe a uma probabilidade não nula de ocorrer transições eletrônicas no sistema, e se  $\mu(N) \leq V_0$ , alguns elétrons podem ser excitados para os estados de-localizados do contínuo e serem ejetados do PQ.

- A energia adicional oscila fortemente entre o intervalo de 0 e 0.35 eV, mas apresenta uma tendência de queda a medida que o número de elétrons confinados aumenta. Interessante notar que para poucos elétrons confinados, a energia adicional é maior em PQs de Ge, mas quando o número de elétrons confinados aumenta muito a energia adicional é maior para PQs recobertos de  $HfO_2$ . É interessante notar também que, se levarmos em conta que o efeito do bloqueio de Coulomb só aparece quando  $E_a \gg 3/2k_B T$ , em PQs de 6 nm de diâmetro só será possível observar este efeito quando houver poucos elétrons confinados.
- Os valores de energia total calculados foram comparados com outros resultados na literatura no qual a energia de um sistema de elétrons confinados em PQs foi calculado usando-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) dentro da aproximação da densidade local (LDA). Os resultados obtidos pelo método de Hartree-Fock não auto-consistente reproduzem perfeitamente os dados obtidos com o sofisticados método DFT [82]. A diferença de energia é atribuída a energia de correlação, que está ausente em nosso modelo.

As perspectivas deste trabalho são:

- Calcular o número máximo de elétrons que podem caber em pontos quânticos de diferentes tamanhos e geometrias.
- Comparar as contribuições das energias de confinamento e de repulsão nos limites extremos de pontos quânticos grandes e pequenos.
- Levar em conta o efeito da constante dielétrica da barreira.
- Implementar o modelo de Hartree-Fock auto-consistente e fazer uma comparação sistemática com a energia total obtida via DFT.

## Referências

- [1] Braun, F. Uber die Stromleitung durch Schwefelmetallic, *Annalen der Physik e Chemie*, **4**, 556-563 (1874).
- [2] W. H. Brattain and J. Bardeen, *Phys. Rev.* **74**, 231 (1948).
- [3] A. Yariv, *Quantum Electronics*, 3d ed., Wiley, New York, (1989).
- [4] S. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York, (1981).
- [5] L. Zhuang, L. Guo, and Stephen, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998).
- [6] K. Seeger, *Smiconductor Physics*, Van Nostrand Reinhold, New York (1990).
- [7] L. L Chang. ,L. Esaki, and R. Tsu, *Appl. Phys. Lett.* **24**, 593 (1974).
- [8] R. Dingle, A. C. Gossard, and W. Wiegmann, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 827 (1974).
- [9] H. Sakaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* ,**19**, L735 (1980).
- [10] M. A Reed, J. N. Randall, J. Aggarwall, J. Matyi ,Moore, and E. Wetsel, *Phys. Rev. Lett.***60**, 535 (1988).
- [11] Y. Arakawa and H. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 939-941 (1982).
- [12] J. Zhu, J. Kim, H. Peng, J. L. Margrave, V. N, *Nano Letters* **3** (8) (2003)
- [13] E. Brovitskaya, E. Shur, *Quantum Dots*, World Scientific (2002).
- [14] Y. Tanaka, and H. Akera, *Phys. Rev B* **53**, 3901 (1996).
- [15] I. O. Kulik and R. I. Shekhter, *Sov. Phys.-JETP*, **41**, 308 (1975).
- [16] G. W Bryant, G. W, *Phys. Rev. Lett* **59**, 1140 (1987).
- [17] P. A. Maksym, and T. Chakraborty, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 108 (1990).
- [18] D. Pfannkuche, R. Gerhardts, A. Maksym, and V. Gudmundsson, *Physica B* **189**,6 (1993).
- [19] P. Hawrylak, and D. Pfannkuche, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 485 (1993).
- [20] S.R.E. Yang, A. H. MacDonald, and M.D.Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **71**,3194 (1993).
- [21] E. Akhmatskaya and S.B. Leimkuhler et al., Editors, *Lecture Notes in Computational Science and Engineering* vol. **49**, Springer-Verlag, Berlin, pp. 145 (2006).

- [22] H. I. Hanafi, S. Tiwari, I. Khan. IEEE Transaction on Electron Devices. **43** (1996) 1553.
- [23] J. S. de Sousa, A. V. Thean, J.P. Leburton, and V.N. Freire, J. Appl. Phys. **92**, 6182(2002).
- [24] E. Boer, M. Ostraat, M.L. Brongersma, R.C. Flagan, H.A., Atwater, Appl. Phys. Lett. **78**, 3133 (2001).
- [25] L. A. Bentolila, Y. Ebenstein, and S. Weiss J. Nucl. Med. **50**, 493-496 (2009).
- [26] REVISTA USP, Sao Paulo, n.76, p. 78-87, dezembro/fevereiro 2007-2008.
- [27] T. Shubeita, K. Sekatskii, G. Dietler, I. Potapova, A. Mews and T. Basch, J. Microsc. **210**, p. 274 (2003).
- [28] Kittel, Charles, Introduction to Solid State Physics, 7th Ed., Wiley, (1996).
- [29] R. L. Byer, Science **239**, p. 742 (1988).
- [30] N. N. Ledentsov, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **8**, 1015 (2002).
- [31] M. Geller, A. Marent, T. Nowozin, D. Bimberg, Akcay, Appl. Phys. Phys. Lett. **92**, 092108 (2008).
- [32] R. Vogel and H. Weller J. Phys. Chem. **98**, p. 3183 (1994).
- [33] W. Shockley and H. J. Queisser, J. Appl. Phys. **32** 510 (1961).
- [34] A. R. Beattie and P. T. Landsberg, Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences, **249**,(1959).
- [35] K. Sakurai, R. Hunger, N. Tsuchimochi, T. Baba, K. Matsubara, P. Fons, A. Yamada, T. Kojima, T. Deguchi, H. Nakanishi, S. Niki, Thin Solid Films, 413-432 (2003), p. 6-10.
- [36] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., **24**, 111 1928.
- [37] J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, volume 1, McGraw-Hill, New York, (1965).
- [38] V. Fock, Z. Physik, **61** 126 (1930).
- [39] V.Fock, Z. Physik,**62** 795 (1930).
- [40] J. C. Slater, Quantum Theory os Matter-2<sup>a</sup> Ed, McGraw-Hill, New York (1968).
- [41] J.C, Phys. Rev. **34**,1293(1929).
- [42] A. Szabo, N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, McGraw-Hill, New York, first (revised) edition, (1989).
- [43] P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. **26** 376 (1930) .
- [44] M. Delbruck, Proc. Roy. Soc. **A129** 686 (1930).

- [45] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- [46] F. W. Brown, Phys. Rev. **44** 214 (1933).
- [47] D. R. Hartree, Phys. Rev. **109** 840 1958.
- [48] J. A. Pople, R. K. Nesbet, J. Chem. Phys. **22**, 57 (1954).
- [49] E. Butkov, Mathematical Physics, Addison Wesley Publishing Corp. (1968).
- [50] J. J. Sakurai, Advanced Quantum Mechanics, Addison-Wesley, Reading, Mass (1967).
- [51] G. Arfken, Mathematical Methods For Physicists, Academic Press, New York (1966).
- [52] P. A. Maksym and T. Chakraborty. Phys. Rev. Lett. **65**, p. 108 (1990).
- [53] L. Esaki, R. Tsu, IBM journal of research and development, **14** (1970).
- [54] Dieter Bimberg, J. Phys. D: Appl. Phys. **38** 2055-2058 (2005).
- [55] M. Matsui, H. Takayanagi, K. Komurasaki and Y. Arakawa, Vacuum, Vol. 80, p.1174-1178 (2006).
- [56] A. van der Ziel, A. D. van Rheenen, and A. N. Birbas, Phys. Rev. B **40**, p.1806 (1988).
- [57] J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, volume 2, McGraw-Hill, New York, (1965).
- [58] R. Tsu e L. Esaki, Appl. Phys. Lett. **22** 562 (1973).
- [59] J. C. Tsang, J. R. Kirtley, T. N. Theis, and S. S. Jha, Phys. Rev. B **25**, 5070-5089 (1980).
- [60] T. Takahashi et al. Optoelectron.-Devices and Technol., 3 (1988), 155.
- [61] E.U. Condon, Phy. Rev. **36**, 1121 (1930).
- [62] Dingle, Wiegmann, e Henry, Phys. Rev. Lett. **33**, 827 (1974).
- [63] C. Froese-Fisher, The Hartree-Fock Method for atoms, John Wiley & Sons, New York, 1<sup>a</sup> ed. (1977).
- [64] P.O. Lowdin, Rev. Mod. Phys. **35**, 496 (1963).
- [65] T. Koopmans, Physica, **1**, 104 (1933).
- [66] E. C. Ferreira, J. A. P. da Costa and J. A. K. Freire, Physica E **17**, 222 (2003).
- [67] T. A. S. Pereira, J. S. de Sousa, G. A. Farias, J. A. K. Freire, M. H. Degani, e V. N. Freire, Appl. Phys. Lett. **87**, 171904 (2005).
- [68] R. Chau, S. Datta, M. Doczy, Brian Doyle, Jack Kavalieros e Matthew Metz, Elect. Dev. Lett. **25**, 6 (2004).

- [69] W.N Asaad, Z. Phys. **203** 362 (1967).
- [70] A. Franceschetti, A. Williamson, And A. Zunger, J. Phys. Chem. B **62**,104 (2000).
- [71] S. Nagaraja, P. Matagne, V.Y. Thean, J.P. Lerburton, Y.H. Kim, and R.M. Martin, Phys. Rev. B **56**, 15 722 (1997).
- [72] J. See, P. Dollfus, and S. Galdin, J. Appl. Phys. **92**, 3141(2002).
- [73] M. Fujito, A. Natori, and H. Yasunaga, Phys. Rev B **53** (1996).
- [74] A. Sivakami, K. Navaneethakrishnan, Physica E **40** (2008).
- [75] B. Szafran, J. Adamowski, and S. Bednarek,Physica E **4** (1999).
- [76] A. Franceschetti and A. Zunger, Phys. Rev. Lett **78** (1997).
- [77] M. Prada and P. Harrison. Superlatt. Microstruct. **33** (2003).
- [78] Y.M. Niquet, C. Delerue, IEEE Trans. Electron Devices **22**, 148 (2001).
- [79] M. She, Semiconductor Flash Memory Scaling, Universidade da California, Tese de doutorado, Berkeley (2003).
- [80] L. Perniola, B. D Salvo, G. Ghibaud, A. Foglio Para, G. Pananakakis, T. Baron, S. Lombardo. Solid-State Electronics **47** (2003) 1637.
- [81] N. Sarukura, Y. Ishida, H. Nakano and Y. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. **56**, p. 814 (1990).
- [82] J. See, P. Dollfus, S. Galdin, and P. Hesto, J. Appl. Phys, **94** (2003).