1. Publicação nº	2. Versão	3. Data	5. Distribuição
INPE-4108-TDL/260		*Fev., 1987*	☐ Interna ☒ Externa
4. Origem	Programa		☐ Restrita
PG/LAS	*FRH/ECO*		

6. Palavras chaves - selecionadas pelo(s) autor(es)
Semicondutores
Propriedades Eletrônicas
Materiais Desordenados

7. C.D.U.: *539.2*

8. Título *INPE-4108-TDL/260*

INFLUÊNCIA DOS ESTADOS DE IMPUREZA E DE CONDUÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE SEMICONDUTORES DOPADOS

10. Páginas: *286*

11. Última página: *F.10*

12. Revisada por

Ram Kishore

9. Autoria *Leonel Fernando Perondi*

Assinatura responsável

13. Autorizada por

p/ *Marco Antonio Raupp*
Diretor Geral

14. Resumo/Notas

Investigam-se diversos modelos para a explicação das propriedades eletrônicas de semicondutores dopados. O trabalho pode, a grosso modo, ser subdividido em três partes principais. Na primeira apresentam-se um amplo material introdutório que abrange uma discussão qualitativa sobre as propriedades eletrônicas de semicondutores dopados, uma descrição do modelo de Mott-Hubbard-Anderson, o formalismo de médias configurações de Matsubara-Toyosawa e a descrição de estados associados a impurezas isoladas. Nesta primeira parte discutem-se ainda diversas questões ligadas à aplicação da aproximação de massa efetiva a sistemas com muitas impurezas, aspectos qualitativos e formais sobre a interação elétron-elétron, bem como resultados obtidos a partir de modelos preliminares. Na segunda parte propõem-se e analisam-se diversos modelos que levam em consideração e hibridização entre estados de impurezas e de condução. Finalmente, na terceira parte apresenta-se e analisa-se um modelo que se utiliza execlusivamente das funções de Bloch do material hospedeiro para a descrição dos auto-estados do sistema. O calor específico e a susceptibilidade de "spin" previstos pelos diversos modelos são comparados com os respectivos resultados experimentais.

15. Observações

Dissertação de Mestrado em Eletrônica e Telecomunicações/Materiais aprovado em 03 de março de 1986.

Aprovada pela Banca Examinadora
em cumprimento a requisito exigido
para a obtenção do Título de Mestre
em Eletrônica e Telecomunicações

Dr. Ivan Costa da Cunha Lima — Presidente

Dr. Ram Kishore — Orientador

Dr. Amós Tropper — Membro da Banca -convidado-

Dr. José Roberto S. Senna — Membro da Banca

Dr. Maurício Fabbri — Membro da Banca

Candidato: Leonel Fernando Perondi

São José dos Campos, 03 de fevereiro de 1986

ABSTRACT

Many models appropriated to the description of the electronic properties of doped semiconductors are investigated. In a rough way, the work can be subdivided into three main parts. In the first one we present an extensive introductory material that comprehends a qualitative discussion about the electronical properties of doped semicondutors, a description of the Mott-Hubbard-Anderson model, the formalism of configurational averages of Matsubara-Toyosawa and the description of the states associated with isolated impurities. In this same part, we still discuss many questions associated with the application of the effective mass appoximation to systems with many impurities, some qualitative and formal aspects about the electron-electron interaction, as well as some results obtained through preliminary models. In the second part we propose and analyse different models that take into account the hibridization between impurity and conduction states. Finally, in the third part we present and analyse a model based entirely upon the bloch functions of the host for the description of the eigenstates of the system. The specific heat and spin susceptibility predicted by all these models are compared with the corresponding experimental results.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS ix
LISTA DE TABELAS xiii

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO 1

CAPÍTULO 2 - DEFINIÇÕES E CONCEITOS BÁSICOS 3

2.1 - Semicondutores dopados 3
2.2 - Resultados experimentais 6
2.3 - Estados de impurezas isoladas em semicondutores 13
2.4 - O modelo de Mott-Hubbard-Anderson (MHA) 25
2.5 - Considerações sobre o modelo MHA 38
2.6 - O modelo proposto 44
2.7 - Médias configuracionais - bandas de impurezas 46
2.7.1 - Média configuracionais 46
2.7.2 - Hamiltoniano eletrônico 48
2.7.3 - A técnica de Matsubara-Toyosawa 51
2.7.4 - Correções de ortogonalidade 59

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS PRELIMINARES 63

3.1 - Hamiltonianos 63
3.2 - Modelo de uma banda 68
3.3 - Blindagem 79
3.3.1 - Generalização para bandas de impurezas 84
3.3.2 - Cálculo autoconsistente da densidade de estados-modelo de uma banda 86
3.3.3 - Modelo para a constante de blindagem 92
3.4 - O Hamiltoniano de Hubbard 93
3.4.1 - Resultados com o modelo de Hubbard 112

CAPÍTULO 4 - ESTADOS DE CONDUÇÃO-FORMALISMO DE HIBRIDIZAÇÃO 123

4.1 - O formalismo de hibridização aplicado a semicondutores dopados 123
4.1.1 - Hamiltoniano de Anderson generalizado 125
4.1.2 - Análise qualitativa do Hamiltoniano de Anderson 127
4.2 - Aplicação a semicondutores de "gap" indireto 133
4.2.1 - Estado fundamental degenerado e energia de correlação intra-atômica nula 138

Pág.

4.2.2 - Estado fundamental não-degenerado e energia de correlação intra-atômica nula 144

4.2.3 - Estado fundamental não-degenerado e energia de correlação intra-atômica finita 147

4.3 - Resultados e discussões 153

CAPÍTULO 5 - ESTADOS DE CONDUÇÃO - EXPANSÃO EM FUNÇÕES DE BLOCH . 171

5.1 - Densidade de estados 171

5.2 - Aplicações e Resultados 181

CAPÍTULO 6 - COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES 203

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 209

APÊNDICE A - O MODELO DE BANDA RÍGIDA

APÊNDICE B - FORMALISMO DE GREEN

APÊNDICE C - CÁLCULOS DIVERSOS

APÊNDICE D - CALOR ESPECÍFICO E SUSCEPTIBILIDADE DE "SPIN" - MODELO DE HUBBARD

APÊNDICE E - DESCRIÇÃO DOS CÁLCULOS - MODELO COM HIBRIDIZAÇÃO

APÊNDICE F - CALOR ESPECÍFICO E SUSCEPTIBILIDADE DE "SPIN" - MODELOS COM HIBRIDIZAÇÃO

LISTA DE FIGURAS

Pág.

2.1 - Valores experimentais da condutividade do Si:P em função da concentração de impurezas 7

2.2 - Comparação entre os valores experimentais da resistividade do Si:P e os resultados obtidos através do modelo de banda rígida 8

2.3 - Inverso do coeficiente de Hall para o Si:P em função da concentração de impurezas a 4,2 k 9

2.4 - Valores experimentais de susceptibilidade de "spin" para o Si:P em função da concentração de impurezas a 1,1 k, 4,2 k e 77 k 11

2.5 - Susceptibilidade de "spin" do Si:P em função da temperatura 11

2.6 - Valores experimentais do coeficiente linear do calor específico do Si:P em função da concentração de impurezas. 12

2.7 - Comportamento qualitativo da função envelope corrigida . 25

2.8 - Esquema de bandas de impurezas em baixas concentrações.. 27

2.9 - Raio de Bohr efetivo em função da concentração crítica para diversos materiais 30

2.10 - Largura das sub-bandas obtidas a partir do modelo de Hubbard em função da distância média R entre impurezas . 31

2.11 - Densidade de estados correspondentes ao modelo de Anderson 36

2.12 - Coeficiente de Hall e resistividade do Ge:Ga em função da temperatura 39

2.13 - Comportamento esquemático do coeficiente de Hall e resistividade em função da temperatura para diversas regiões de concentração de impurezas 40

2.14 - Esquema da densidade de estados, segundo o modelo MHA, correspondente às regiões de concentrações definidas na Figura 2.13 42

2.15 - Representação diagramática dos termos de $\sum_i$ 54

2.16 - Exemplo de termos não inclusos na série $\sum_i^{MT}$ 54

3.1 - Comportamento da densidade de estados por impureza por mínimo para diversos valores da concentração de impurezas, quando são desconsiderados os efeitos de não ortogonalidade do conjunto de funções-base 74

Pág.

3.2 - Comportamento da densidade de estados por impureza por mi nimo para diversos valores concentração de impurezas, quando são considerados os efeitos de não-ortogonalidade do conjunto de funções-base 75

3.3 - Coeficiente linear do calor específico a baixas temperaturas, em função da concentração de impurezas, para o Si:P. 77

3.4 - Susceptibilidade de "spin" a T = OK, em função da concentração de impurezas, para o Si:P 78

3.5 - Densidade de estados por impureza para diversos valores da concentração de impurezas (modelo blindado autoconsistente) 89

3.6 - Constante de blindagem em função da concentração de impurezas para diversos valores da constante C 90

3.7 - Comportamento da concentração limite em função da constante C 91

3.8 - Comportamento qualitativo da constante de blindagem em função da concentração de impurezas 93

3.9 - Relação entre o espectro de excitações elementares obtido a partir da aproximação Hubbard-I e o espectro de auto-energias do hamiltoniano sem correlação 102

3.10 - Relação entre o espectro de excitações elementares obtido a partir da aproximação Kishore-I e o espectro de auto-energias do hamiltoniano sem correlação 109

3.11 - Relação entre o espectro de excitações elementados obtido a partir da aproximação Kishore II e o espectro de auto energias do hamiltoniano sem correlação 111

3.12 - Densidade de estados por impureza para diversos valores de concentração (modelo sem correlação) 115

3.13 - Densidade de estados por impureza para diversos valores de concentração (modelo Hubbard-I) 116

3.14 - Densidade de estados por impureza para diversos valores de concentração (modelo Kishore-II) 117

3.15 - Densidade de estados por impureza para diversos valores de concentração (modelo Kishore-I) 118

3.16 - Coeficiente linear do calor específico eletrônico para o Si:P, a baixas temperaturas, em função da concentração de impurezas 119

3.17 - Susceptibilidade de "spin" a T = OK para Si:P, em função da concentração de impurezas 120

4.1 - Disposição das auto-energias do sistema 132

4.2 - Comportamento da constante de blindagem normalizada λ/α_0 em função da concentração de impurezas 154

Pág.

4.3 - Densidade de estados total por unidade de volume para diversos valores da concentração de impurezas (modelo 1) .. 157

4.4 - Densidade de estados total por unidade de volume para diversos valores da concentração de impurezas (modelo 2) .. 158

4.5 - Densidade de estados total por unidade de volume para diversos valores da concentração de impurezas (modelo 3) .. 159

4.6 - Parte imaginária da função de Green diagonal associada aos estados de impureza 160

4.7 - Parte imaginária da função da Green diagonal associada aos estados de condução 160

4.8 - Densidade de estados por impureza para concentração de 4×10^{18} cm^{-3} (modelo 2) 161

4.9 - Coeficiente linear do calor específico a baixas temperaturas, em função da concentração de impurezas, para o Si:P 164

4.10 - Susceptibilidade de "spin" em função da concentração de impurezas para o Si:P 165

4.11 - Comportamento da razão $\lambda^2/D(E_F)$ com a concentração de impurezas para o modelo de blindagem ilustrado na Figura 4.2 166

4.12 - Comportamento da constante de blindagem com a concentração de impurezas 168

4.13 - Comportamento da razão $\lambda^2/D(E_F)$ com a concentração de impurezas, para o modelo de blindagem ilustrado na Figura 4.12 169

5.1 - Densidade de estados total por unidade de volume, para diversos valores da concentração de impurezas 185

5.2 - Densidades espectrais $A(\vec{k},E)$ em função de k, para diversos valores de energia 188

5.3 - Densidades espectrais $A(\vec{k},E)$ em função de k, para diversos valores de energia 189

5.4 - Densidades espectrais $A(\vec{k},E)$ em função de k, para diversos valores de energia 190

5.5 - Densidades espectrais $A(\vec{k},E)$ em função de k, para diversos valores de energia 191

5.6 - Densidades espectrais $A(\vec{k},E)$ em função de k, para diversos valores de energia 192

5.7 - Densidade de estados total por unidade de volume, para diversos valores da concentração de impurezas 193

5.8 - Densidades espectrais $A(\vec{k},E)$ em função de k, para diversos valores de energia 194

5.9 - Densidades espectrais $A(\vec{k},E)$ em funão de k, para diversos valores de enérgia 195

Pág.

5.10 - Densidade espectrais $A(\vec{k},E)$ em função de k, para diversos valores de energia 196

5.11 - Coeficiente linear do calor específico a baixas temperaturas em função da concentração de impurezas, para o Si:P.. 197

5.12 - Susceptibilidade de "spin" em função da concentração de impurezas, para o Si:P..... 198

5.13 - Densidade de estados para diversos valores da concentração de impurezas 201

6.1 - Comportamento da ocupação média de um estado de impureza em função da concentração de impurezas 205

E.1 - Parte imaginária das soluções de E.3 em função do parâmetro Z E.2

E.2 - Relação entre as soluções dos modelos com e sem hibridização E.3

E.3 - Parte imaginária das soluções da Equação E.8, quando as energias $E_{\vec{k}}$ estão continuamente distribuídas na região $E > E_1$ E.5

LISTA DE TABELAS

Pág.

4.1 - Características da função envelope correspondente ao comportamento da constante blindagem ilustrado na Figura 4.2 156

4.2 - Características da função envelope correspondente ao comportamento da constante blindagem ilustrado na Figura 4.12 ... 167

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A adição de impurezas de uma dada natureza química, mesmo em pequenas quantidades, a um semicondutor pode ocasionar drásticas alterações nas propriedades eletrônicas deste último. Este fato, conhecido desde os primórdios da física do estado sólido, se constitui na base da moderna tecnologia de dispositivos semicondutores.

O grande desenvolvimento de técnicas experimentais nas últimas décadas permitiu o levantamento de uma série de características microscópicas relevantes ao estudo de semicondutores dopados: em amostras com baixas concentrações de impurezas, medidas de emissão e absorção ótica propiciam informações sobre a posição e simetria dos estados estacionários associados a impurezas isoladas; experimentos com ressonância magnética fornecem informações detalhadas sobre a extensão espacial destes estados no cristal; medidas de efeito Hall e resistividade elétrica provêem informações sobre os principais mecanismos de transporte; medidas de calor específico propiciam uma boa avaliação da densidade de estados na energia de Fermi. Por outro lado, o progresso teórico na explicação destas características, a partir de primeiros princípios, não tem sido do mesmo nível devido às formidáveis dificuldades inerentes ao tratamento de um sistema de elétrons interagentes sujeitos a um potencial não-periódico. Não obstante, vários modelos foram propostos, alguns dos quais apresentam boa concordância qualitativa com a situação experimental. Entre estes, o modelo de Mott-Hubbard-Anderson (MHA) é o de maior aceitação. Este modelo, como será visto adiante, através de argumentos que envolvem duas bandas de impurezas no "gap" do material semicondutor, prevê a existência de duas concentrações críticas. A primeira (n_c) se refere à transição metal-isolante e a segunda (n_{cB}), à entrada do nível de Fermi na banda de condução do hospedeiro. Os resultados experimentais relativos a diversas propriedades físicas apresentam boa dispersão e mesmo ausência de características na definição n_{cB}. Este fato, bem como outros de menor evidência, forçam uma revisão do papel atribuído à banda de condução na definição das propriedades eletrônicas de semicondutores dopados.

O presente trabalho objetiva propor e analisar diversos modelos para a explicação das propriedades eletrônicas de semicondutores dopados, nos quais é dada ênfase ao papel da rede periódica do hospedeiro.

No Capítulo 2 é apresentado um extenso material introdutório que abrange uma discussão qualitativa das propriedades eletrônicas de semicondutores dopados (Seções 2.2 e 2.5), uma descrição do modelo MHA (Seção 2.4), o formalismo de médias configuracionais (Seção 2.7), a descrição de estados de impurezas isoladas (Seção 2.3) e o modelo qualitativo sobre o qual se assentam os cálculos apresentados nos Capítulos 4 e 5 (Seção 2.6). No Capítulo 3, são discutidas diversas questões ligadas à aplicação da aproximação de massa efetiva a sistemas com muitas impurezas (Seção 3.1), aspectos qualitativos e formais sobre a interação elétron-elétron (Seções 3.3 e 3.4), bem como diversos resultados obtidos a partir de modelos preliminares (Seções 3.2 e 3.4.1). No Capítulo 4 são propostos e analisados diversos modelos estabelecidos a partir de um formalismo de hibridização, enquanto no Capítulo 5 é desenvolvido um modelo que se utiliza exclusivamente das funções de Bloch do material hospedeiro para a descrição dos auto-estados do sistema.

CAPÍTULO 2

DEFINIÇÕES E CONCEITOS BÁSICOS

2.1 - SEMICONDUTORES DOPADOS

Semicondutores são materiais que apresentam um "gap" de energia entre a banda de condução e a banda de valência da ordem de 1 eV. Desta forma, a T = 0K, estes materiais, quando em estado puro, são isolantes. À temperatura ambiente, devido à excitação térmica de elétrons da banda de valência para a banda de condução, apresentam propriedades condutoras intermediárias entre os isolantes e os metais. Vários materiais exibem propriedades semicondutoras. Exemplos típicos são os elementos Si, Ge e o estanho cinza do grupo IV da tabela periódica, combinações entre elementos dos grupos III e V (Ga As, In Sb,...), bem como entre elementos dos grupos II e VI (Zn S, ...) e certas ligas ternárias tais como $Pb_{1-x}Sn_xTe$ e $P_xAs_{1-x}In$. A adição de certos tipos de impurezas a estes materiais altera significativamente suas propriedades eletrônicas, o que os aproxima dos condutores normais.

A substituição de um átomo da rede cristalina de um semicondutor por um átomo conveniente de impureza resulta no aparecimento de níveis discretos no "gap" deste semicondutor. Estes níveis, conforme o átomo de impureza possua um elétron a mais ou a menos que o átomo substituído, são denominados, respectivamente, doadores ou aceitadores. No caso dos semicondutores do grupo IV, um modelo simplificado para explicar o aparecimento destes níveis considera que o átomo de impureza tende a saturar as ligações covalentes que ligam o átomo substituído com seus vizinhos na rede. Desta forma, se a impureza é doadora, quatro de seus elétrons passam a ser compartilhados em ligações covalentes, enquanto o quinto passa a ocupar um estado que depende, basicamente, do potencial associado ao íon de impureza. Se este potencial for extremamente fraco, o estado fundamental associado se estenderá por várias celas unitárias da rede e sua energia se situará próxima ao mínimo da banda de condução do hospedeiro. Teremos, então, o que é conven

cionalmente denominado um estado doador raso. Por outro lado, se o potencial for bastante apreciável, o estado fundamental associado será muito localizado e sua energia se situará em torno do meio do "gap". Nesta situação, em oposição ao caso anterior, o estado é denominado profundo. Os elementos do grupo V da tabela periódica são exemplos de impurezas que dão origem a estados doadores rasos em semicondutores do grupo IV. O cobre e o ouro, por outro lado, dão origem a estados doadores profundos nesta mesma classe de semicondutores.

No caso de impurezas aceitadoras, a situação é inversa, a medida que uma das ligações covalentes fica incompleta. Esta ligação não-saturada pode ser interpretada como um buraco localizado, o qual poderá ser excitado à banda de valência se um elétron desta preencher a ligação. De um outro ponto de vista, podemos dizer que o buraco localizado consiste em um nível eletrônico extra, não ocupado, situado acima do máximo da banda de valência. Desta forma, a energia de ionização do buraco localizado é justamente a energia necessária para excitar um elétron do topo da banda de valência e este nível aceitador. Como no caso dos doadores, os estados aceitadores podem ser rasos (situados próximo ao máximo da banda de valência) ou profundos. Como exemplos de impurezas responsáveis por estados aceitadores rasos em semicondutores do grupo IV, temos os elementos do grupo III da tabela periódica. Na Seção 2.3 apresentaremos, com certo nível de detalhes, um modelo para a descrição das funções de onda associadas a estados de impurezas rasas.

A descrição dos estados de impureza na forma apresentada acima se aplica à situação em que a concentração de impurezas é extremamente baixa, de maneira que o raio de Bohr associado ao estado de impureza seja muito menor que a separação média entre primeiros vizinhos. Com o aumento da concentração de átomos de impurezas, as interações coulombianas interatômicas passam a ser importantes, a ponto de causar drásticas modificações no caráter dos estados de impureza e, consequentemente, nas propriedades eletrônicas do sistema. O primeiro modelo para a explicação das propriedades eletrônicas de semicondutores dopados (Fowler, 1933) partia da hipótese de que, independentemente da

concentração de átomos dopantes, os estados de impureza tanto aceitadores quanto doadores, são localizados espacialmente e possuem uma energia bem definida. Desta forma, este modelo não passava de uma mera extensão do modelo para semicondutores intrísicos, em que era considerada a existência de fontes adicionais de elétrons para a banda de condução (estados doadores) ou buracos para a banda de valência (estados aceitadores), bem como a de alguns mecanismos extras de espalhamento, tais como o espalhamento por impurezas ionizadas (Lark-Horovitz et alii, 1946). A concordância entre os resultados teóricos e os dados experimentais disponíveis era satisfatória para altas temperaturas. O modelo previa uma diminuição contínua do número de elétrons na banda de condução (ou buracos na banda de valência) com o abaixamento da temperatura e, consequentemente, um crescimento ilimitado do coeficiente de Hall e da resistividade, os quais são inversamente proporcionais à concentração de portadores. O advento de técnicas de baixas temperaturas propiciou, no início da década de 50, a investigação destas propriedades até temperaturas da ordem da do hélio líquido. Os resultados obtidos se revelaram em completa discrepância com as previsões do modelo acima. Foi observado que o coeficiente de Hall, a partir de uma dada temperatura, passa a decrescer com a diminuição da temperatura, enquanto a resistividade tende a um valor de saturação (Hung et alii, 1950). Para a explicação destas "anomalias", vários autores sugeriram a existência de algum mecanismo extra de condução através dos estados de impureza, pois era impossível imaginar uma situação em que a concentração de elétrons na banda de condução (ou buracos na banda de valência) sofresse um aumento com a diminuição da temperatura. Em particular, James e Ginzbarg (1953) introduziram a idéia de uma banda de impurezas formada a partir da superposição das funções de onda relativas à coletividade de estados de impureza. Modelos fenomenológicos, em que era postulada a existência desta banda, tiveram grande sucesso na explicação das referidas anomalias e apresentaram boa concordância com os resultados experimentais em certas faixas de concentrações de impurezas (Hung et alii, 1954). A partir de então, os trabalhos, tanto teóricos quanto experimentais, sobre bandas de impurezas em semicondutores dopados se multiplicaram rapidamente e criaram fortes elos com outras áreas de pesquisa. Experimentalmente, observou-se que semicondutores dopados apresentam uma transição metal-isolante (MI) em função da concentração de impurezas, um fe

nômeno semelhante ao observado em certos materiais cristalinos em função da temperatura e/ou pressão. Outros resultados experimentais evidenciaram a importância dos efeitos de correlação (formação de duas sub-bandas devido à interação elétron-elétron) sobre esta transição, de maneira que este problema passou a se ligar diretamente com os trabalhos de Mott (1949) e, de maneira mais geral, com os de Hubbard (1949a) sobre a transição MI, devido à correlação em sistemas cristalinos. Teoricamente, foram também abordadas as questões sobre o cálculo de bandas e a natureza dos auto-estados associados à um potencial não-periódico, questões estas diretamente relacionadas com o estudo de filmes finos, metais líquidos e vidros. Sobre estas questões, foram particularmente relevantes, entre outros, os trabalhos de Anderson (1958), que evidenciaram a possibilidade de existência de um continum de estados localizados, e os de Matsubara (1961), que desenvolveu um importante método para o cálculo da densidade de estados associada a um potencial não-periódico.

2.2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção, analisaremos, brevemente o comportamento de diversas propriedades eletrônicas de semicondutores dopados em função da concentração de impurezas. Paralelamente, efetuaremos uma comparação entre os resultados experimentais e os previstos pelo modelo de banda rígida. Este modelo se encontra descrito no Apêndice A. O objetivo de tal comparação é demonstrar que o referido modelo constitui uma ótima descrição do sistema para altas concentrações de impurezas. Este fato é utilizado em alguma parte das seções seguintes, quando discutimos o modelo analisado neste trabalho.

Como mencionamos na Seção 2.1, semicondutores dopados apresentam uma transição metal-isolante (MI) em função da concentração de impurezas. A forma mais natural de detectar a existência desta transição é observar o comportamento das propriedades de transporte com a concentração de impurezas, a baixas temperaturas. A Figura 2.1 apresenta o comportamento da condutividade estática do Si:P em função da concentração de impurezas. Podemos observar a existência de uma concentra

ção bem definida N_c, na qual a condutividade da amostra sofre uma variação abrupta, de várias ordens de grandeza. Na Figura 2.2, a resistividade do Si:P é comparada com o resultado obtido através do modelo de banda rígida. Podemos observar que a concordância entre os resultados é bastante satisfatória para altas concentrações.

O inverso do coeficiente de Hall fornece uma medida da concentração de portadores livres na amostra. A Figura 2.3 ilustra o comportamento desta propriedade para o Si:P em função da concentração de impurezas, bem como o comportamento previsto pelo modelo de banda rígida. Como no caso da condutividade, ocorre uma variação acentuada no comportamento da propriedade na concentração N_c. A partir desta concentração, a concordância com o modelo de banda rígida é, novamente, bastante satisfatória.

Fig. 2.1 - Valores experimentais da condutividade do Si:P em função da concentração de impurezas.

FONTE: Rosenbaum (1980).

Fig. 2.2 - Comparação entre os valores experimentais da resistividade do Si:P e os resultados obtidos através do modelo de banda rígida.

Fig. 2.3 - Inverso do coeficiente de Hall para o Si:P em função da concentração de impurezas a 4,2k.

A curva tracejada representa o resultado obtido através do modelo de banda rígida.

FONTE: Yamanouchi (1968) e Sernelius (1978).

A susceptibilidade de"spin"para elétrons localizados é muito maior que a correspondente para elétrons livres, em baixas temperaturas. Desta forma, era de esperar que os resultados experimentais relativos a esta propriedade, conduzissem a uma definição bastante precisa do valor de N_c. No entanto, como está ilustrado na Figura 2.4, a susceptibilidade muda acentuadamente de comportamento numa dada concentração, digamos $\bar{n}$, bastante distinta da concentração N_c observada nas propriedades de transporte. Além do mais, devemos observar que a concordância com o modelo de banda rígida somente pode ser considerada satisfatória a partir da concentração $\bar{n}$. Na faixa de concentrações compreendida entre N_c e $\bar{n}$, os valores experimentais são maiores que os previstos pelo modelo de banda rígida, o que sugere, em contraste com as propriedades de transporte, que a delocalização dos estados eletrônicos se processa suavemente à partir de N_c. Na Figura 2.5 é apresentado o comportamento da susceptibilidade em função da temperatura, para duas concentrações distintas. Para $n < N_c$, observa-se um comportamento do tipo Curie, o que é típico de um sistema de momentos magnéticos localizados. Para $n >> N_c$, por outro lado, a susceptibilidade apresenta um comportamento do tipo Pauli; consistente, portanto, com as hipóteses básicas do modelo de banda rígida (vide Apêndice A).

O calor específico para elétrons localizados não apresenta termos lineares com a temperatura. Contrariamente, elétrons deloca lizados exibem um calor específico linear com a temperatura. A Figura 2.6 ilustra o comportamento de C_v/T em função da concentração de impurezas. Podemos observar que a propriedade muda acentuadamente de comportamento numa região em torno de N_c. No entanto, como no caso da susceptibilidade, os valores experimentais se mantêm mais elevados que os previstos pelo modelo de banda rígida, nas concentrações logo acima de N_c. Em altas concentrações, a concordância entre estes resultados é novamente bastante satisfatória.

Os resultados acima sugerem, portanto, que em altas concentrações os íons de impureza desempenham um papel secundário na definição das propriedades eletrônicas do sistema.

Fig. 2.4 - Valores experimentais da susceptibilidade de "spin" para o Si:P em função da concentração de impurezas a 1,1k, 4,2k e 77k.

- A linha reta representa o resultado obtidos através do modelo de banda rígida.

FONTE: Quirt e Marko (1972, 1973) e Sernelius (1978).

Fig. 2.5 - Susceptibilidade de "spin" do Si:P em função da temperatura.

- a) Amostra com 1,5 x 10^{18} de P/cm³: A linha tracejada representa o resultado para um conjunto de momentos magnético localizados. b) Amostra com 1,1 x 10^{20} átomos de P/cm³: A curva tracejada representa o resultado para um gás de eletrons livres.

FONTE: Ue (1971).

Fig. 2.6 - Valores esperimentais do coeficiente linear do calor específico do Si:P em função da concentração de impurezas.

A linha reta representa o resultado obtido através do modelo de banda rígida

FONTE: Kobayashi et al. (1977) e Sernelius (1978).

2.3 - ESTADOS DE IMPUREZAS ISOLADAS EM SEMICONDUTORES

Nos capítulos seguintes são apresentados vários modelos que se utilizam de uma representação "tight binding" para o cálculo de bandas de impurezas. Por este motivo, nesta secção discutiremos algumas idéias básicas vinculadas à descrição dos estados associados a impurezas isoladas, com ênfase no caso de semicondutores de gap indireto. No que se segue, é apresentada uma versão simplificada da aproximação de massa efetiva para a descrição dos estados associados a uma impureza monovalente doadora num hospedeiro semicondutor. Com algumas modificações, o mesmo formalismo é aplicável ao caso de uma impureza aceitadora.

Para evitar complicações desnecessárias, nos utilizaremos da figura de um-elétron e consideraremos que o potencial referente ao cristal semicondutor pode ser modelado por um potencial periódico local $V_c(\vec{r})$. Nestas condições o hamiltoniano de um-elétron é expresso por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_c(\vec{r}) + V(\vec{r}) \ , \tag{2.1}$$

onde $V(\vec{r})$ é o potencial referente ao íon de impureza. Na ausência deste potencial, os Auto-estados de 2.1 são funções de Bloch $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$, as quais satisfazem a equação

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_c(\vec{r})\right]\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k})\,\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \ . \tag{2.2}$$

Resultados experimentais acerca de impurezas monovalentes rasas indicam que os estados de impureza são fracamente ligados e se extendem por várias celas unitárias do cristal, bem como que as alterações produzidas pelo potencial de impurezas sobre os estados de valência e condução do material hospedeiro são desprezíveis. Deste fato, podemos inferir que uma classe de auto-funções do Hamiltoniano 2.1 deve ser composta por estados de Bloch levemente modificados e

que uma outra deve conter funções localizadas que representam os estados de impureza. Como as energias destes estados estão muito próximas à região de energias correspondentes à banda de condução e como o potencial de impureza modifica pouco as Soluções de 2.2, é plausível supor que os coeficientes de maior importância na expansão dos estados de impureza em termos de funções de Bloch sejam os correspondentes às funções de Bloch da banda de condução. Em outras palavras, esta hipótese equivale a admitir que o potencial de impureza é suficientemente fraco para que a taxa de transições interbandas possa ser desprezada. Nestas condições:

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} a(\vec{k})\ \psi_{c,\vec{k}}(\vec{r}), \tag{2.3}$$

onde $\phi(\vec{r})$ denota a função de onda correspondente a um dos estados de impureza e $\psi_{c,\vec{k}}(\vec{r})$, as funções de Bloch correspondentes à banda de condução do hospedeiro.

Como a função que descreve o estado de impureza é localizada, a velocidade de grupo do pacote de ondas representado por 2.3, deve ser nula. Desta forma, observando que a velocidade de um elétron que ocupa um estado $\psi_{c,\vec{k}}(\vec{r})$ é proporcional a $\nabla_{\vec{k}} E_c(\vec{k})$, é plausível supor que os coeficientes $a(\vec{k})$ em 2.3, apresentam valor apreciável somente em torno dos pontos $\vec{k}_{0_j}$ para os quais

$$\nabla_{\vec{k}} E_c(\vec{k})\Big|_{\vec{k}_{0_j}} = 0 . \qquad j = 1, 2, \ldots, \nu \tag{2.4}$$

Como afirmamos anteriormente, as energias dos estados de impureza são muito próximas às energias correspondentes aos mínimos da banda de condução. Desta forma, desprezaremos a influência dos pontos de cela ou máximos que eventualmente existam na primeira zona de Brillouin do hospedeiro, de maneira que ν, na Expressão 2.4, representa, portanto, o número de mínimos da banda de condução. Consideremos agora um conjunto de subzonas $\Omega_1, \Omega_2, \ldots, \Omega_\nu$, centradas em torno dos valores $\vec{k}_{0_j}$ definidos por 2.4. Supondo que os coeficientes $a(\vec{k})$ possam ser

desprezados para valores de $\vec{k}$ não contidos numa dessas subzonas, a Expansão 2.3 assume a forma:

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k} \in \Omega_1} a_1(\vec{k})\ \psi_{c,\vec{k}}(\vec{r}) + \ldots + \sum_{\vec{k} \in \Omega_\nu} a_\nu(\vec{k})\ \psi_{c,\vec{k}}(\vec{r})$$

$$= \sum_{\ell} \sum_{\vec{k}_\ell} a_\ell(\vec{k}_\ell)\ \psi_{c,\vec{k}_\ell}(\vec{r}) \ , \qquad (2.5)$$

onde $\vec{k}_\ell$ é definido por $\{\vec{k}/\vec{k} \in \Omega_\ell\}$. Substituindo 2.5 na equação de Schröedinger para $\phi(\vec{r})$, obtemos:

$$\sum_{\ell} \sum_{\vec{k}_\ell} (E_c(\vec{k}_\ell) - E + V(\vec{r}))\ a_\ell(\vec{k}_\ell)\ \psi_{c,\vec{k}_\ell}(\vec{r}) = 0 \ ; \qquad (2.6)$$

e portanto:

$$(E_c(\vec{k}_\ell)-E)\ a_\ell(\vec{k}_\ell) + \sum_{p} \sum_{\vec{k}_p} a_p(\vec{k}_p)\ \langle\vec{k}_\ell|V|\vec{k}_p\rangle = 0 \ , \qquad (2.7)$$

devido à ortogonalidade das funções de Bloch. Se o potencial de impurezas for suficientemente fraco para que a probabilidade de ocorrência de transições intermínimos seja desprezível, ou seja:

$$\frac{|\langle\vec{k}_\ell|V|\vec{k}_p\rangle|^2}{|\langle\vec{k}_\ell|V|\vec{k}_\ell\rangle|^2} << 1 \ , \qquad \ell \neq p \qquad (2.8)$$

a Equação (2.7) poderá ser aproximada por:

$$(E_c(\vec{k}_\ell)-E)\ a_\ell(\vec{k}_\ell) + \sum_{\vec{k}'_\ell} a_\ell(\vec{k}'_\ell)\ \langle\vec{k}_\ell|V|\vec{k}'_\ell\rangle \simeq 0 \ , \qquad (2.9)$$

o que demonstra que, nestas condições, cada mínimo pode ser tratado independentemente dos demais. Na representação de coordenadas, 2.9 assume a forma:

$$(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_c(\vec{r}) + V(\vec{r}) - E) \sum_{\vec{k}_\ell} a_\ell(\vec{k}_\ell)\, \psi_{c,\vec{k}_\ell}(\vec{r}) = 0 \ . \qquad (2.10)$$

Em geral, a parte periódica $U_{c,\vec{k}}(\vec{r})$ das funções de Bloch varia pouco com $\vec{k}$. Assim, para $\vec{k}$ próximo a $\vec{k}_{0j}$ $(j = 1, 2, \ldots, \nu)$

$$\psi_{c,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}.\vec{r}}\, U_{c,\vec{k}}(\vec{r}) \simeq e^{i\vec{k}.\vec{r}}\, U_{c,\vec{k}_{0j}}(\vec{r})$$

$$\simeq e^{i(\vec{k}-\vec{k}_{0j}).\vec{r}}\, \psi_{c,\vec{k}_{0j}}(\vec{r}) \ . \qquad (2.11)$$

Substituindo a Expressão 2.11 na 2.10 obtemos:

$$(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_c(\vec{r}) + V(\vec{r}) - E)\, F_j(\vec{r})\, \psi_{c,\vec{k}_{0j}}(\vec{r}) \simeq 0 \ , \quad j = 1,2,\ldots,\nu \ , \qquad (2.12)$$

onde:

$$F_j(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}_j} a_j(\vec{k}_j)\ e^{i(\vec{k}_j - \vec{k}_{0j}).\vec{r}} \qquad (2.13)$$

é definida como a função envelope correspondente à subzona Ω_j. Analisando a Expressão 2.13, podemos observar que as funções $F_j(\vec{r})$ variam suavemente com $\vec{r}$, numa distância comparável ao parâmetro de rede, uma vez que as mesmas contém somente ondas planas de grande comprimento de onda.

Fazendo uso da periodicidade de $E_c(\vec{k})$, pode ser demonstrado que:

$$E_c(-i\nabla)\, \psi_{c,\vec{k}}(\vec{r}) = E_c(\vec{k})\, \psi_{c,\vec{k}}(\vec{r}), \qquad (2.14)$$

$$E_c(-i\nabla)\, F_j(\vec{r})\, \psi_{c,\vec{k}_{0j}}(\vec{r}) = \psi_{c,\vec{k}_{0j}}(\vec{r})\, E_c(\vec{k}_{0j} - i\nabla)\, F_j(\vec{r}). \qquad (2.15)$$

Substituindo 2.15 em 2.12, obtemos

$$(E_c(\vec{k}_{oj} - i\nabla) + V(\vec{r}) - E)\, F_j(\vec{r}) = 0, \qquad j = 1, 2, \ldots, \nu. \quad (2.16)$$

Como observamos anteriormente, as funções $F_j(\vec{r})$, por hipótese, variam suavemente com $\vec{r}$. Desta forma, $E_c(\vec{k}_{oj} - i\nabla)$ em 2.16 pode ser aproximada pelos primeiros termos de sua expansão numa série de Taylor em torno de $\vec{k}_{oj}$, o que resulta numa equação de massa efetiva para cada função envelope.

Do exposto acima, fica claro que, dentro da aproximação de que o potencial seja suficientemente fraco para que a taxa de transição intermínimos seja desprezível, cada uma das funções

$$F_j(\vec{r})\ \psi_{c,\, k_{oj}}(\vec{r}) \quad (2.17)$$

é uma auto-função do Hamiltoniano 2.1. Na maioria das aplicações práticas (p.ex.; Si e Ge), os mínimos da banda de condução do material hospedeiro ocupam posições equivalentes na primeira zona de Brillouin, de maneira que as Auto-funções 2.17 apresentam a mesma energia, ou seja, existem ν soluções degeneradas para cada Auto-valor de 2.1.

Para finalizar a formulação do problema, resta estabelecer uma forma apropriada para o potencial $V(\vec{r})$ associado ao íon de impureza. A grandes distâncias do centro de impureza, isto é, distâncias várias vezes maiores que o parâmetro de rede, o íon de impureza pode ser modelado por uma carga positiva pontual, que produz um potencial coulombiano "enfraquecido" pela polarização do semicondutor, ou seja

$$V(\vec{r}) = \frac{-e^2}{\kappa r}, \quad (2.18)$$

onde κ é a constante dielétrica estática do semicondutor. Próximo ao centro de impureza, o potencial assume uma forma complexa, a qual depen

de da distribuição dos elétrons das camadas internas do átomo de impureza. Desta forma, quando o estado fundamental se estende por várias celas unitárias, como no caso de impurezas rasas, o potencial 2.18 é apropriado para a descrição de $F_j(\vec{r})$ praticamente em toda região em que esta apresenta valor apreciável, com exceção de uma pequena região em torno da origem (centro de impureza).

A aplicação do formalismo acima aos estados associados a uma impureza rasa num semicondutor de "gap" direto (mínimo em $\vec{k}=0$) resulta nas seguintes equações:

$$\phi(\vec{r}) = F_0(\vec{r})\, U_{c,o}(\vec{r}), \tag{2.19a}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 - \frac{e^2}{\kappa r}\right) F_0(\vec{r}) = (E - E_c(0))\, F_0(\vec{r}), \tag{2.19b}$$

onde:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{\partial^2 E_c(\vec{k})}{\partial k_\alpha^2}\bigg|_{\vec{k}=0}\right). \qquad \alpha = x, y \text{ ou } z. \tag{2.19c}$$

A Equação 2.19b é a equação de Schröedinger para um átomo de hidrogênio fictício, cujo elétron possui massa m^* e carga e/κ. Consequentemente, o espectro de auto-energias é dado por:

$$E_n = E_c(0) - \frac{1}{2}\,\frac{m^* e^4}{n^2 \hbar^2 \kappa^2}. \qquad n = 1, 2, \ldots \tag{2.20}$$

A função envelope correspondente ao estado fundamental é expressa por:

$$F_0(\vec{r}) = \frac{1}{(\pi a^{*3})^{1/2}}\, e^{-r/a^*}, \tag{2.21}$$

onde a^* é o raio de Bohr efetivo

$$a^* = \frac{\hbar^2}{m^* e^2} \kappa .$$

No caso de semicondutores de "gap" indireto, a aplicação do formalismo de massa efetiva exige um conhecimento detalhado do comportamento da banda de condução próximo aos seus mínimos. A banda de condução do Si apresenta seis mínimos equivalentes, os quais estão situados nos pontos $(\pm k_0,0,0)$, $(0,\pm k_0,0)$ e $(0,0,\pm k_0)$. O valor de k_0 é dado aproximadamente por

$$k_0 \simeq \frac{3}{4} \frac{2\pi}{a} = \frac{4.71}{a} , \qquad (2.22)$$

onde a é o lado da cela cúbica convencional para o Si. Através de experimentos de ressonância ciclotron, foi constatado que, próximo aos mínimos, as superfícies de energia constante são elipsoidais. Tomando o eixo k_z na direção de um mínimo qualquer, a relação de dispersão próxima a este mínimo é expressa por:

$$E(\vec{k}) = E_c(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{(k_z - k_0)^2}{m_\ell} + \frac{k_x^2 + k_y^2}{m_t} \right) , \qquad (2.23)$$

onde:

$$m_\ell = 0,9163m$$

e

$$m_t = 0,1905m$$

são, respectivamente, e massa efetiva longitudinal e transversal. Nestas condições, a equação de massa efetiva para a função envelope correspondente a este mínimo particular é dada por:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_\ell} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{1}{m_t} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\right) - \frac{e^2}{\kappa r} \right] F(\vec{r}) = (E-E_c(\vec{k}_0)) F(\vec{r}). \qquad (2.24)$$

As equações relativas aos demais mínimos podem ser obtidas a partir de 2.24, permutando as coordenadas x, y, z. Como ressaltamos anteriormente, devido à simetria, estas equações apresentam o mesmo espectro de autovalores. Assim, tem-se seis autofunções

$$F_j(\vec{r})\ \psi_{c,\vec{k}_{oj}}(\vec{r})$$

de 2.1, para cada Autovalor de 2.24. No entanto, através de teoria de grupo elementar, pode ser demonstrado que apenas um conjunto limitado de combinações lineares

$$\phi^{(\ell)}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{6} \alpha_j^{(\ell)}\ F_j(\vec{r})\ \psi_{c,\vec{k}_{0j}}(\vec{r}) \tag{2.25}$$

satisfaz as condições de simetria impostas pelo problema. Kohn e Luttinger demonstraram que os coeficientes correspondentes ao estado fundamental degenerado são os seguintes:

$$\begin{aligned}
\alpha_j^{(1)} &: \frac{1}{\sqrt{6}}\ (1,1,1,1,1,1),\\
\alpha_j^{(2)} &: \frac{1}{2}\ (1,1,-1,-1,0,0),\\
\alpha_j^{(3)} &: \frac{1}{2}\ (1,1,0,0,-1,-1),\\
\alpha_j^{(4)} &: \frac{1}{\sqrt{2}}\ (1,-1,0,0,0,0),\\
\alpha_j^{(5)} &: \frac{1}{\sqrt{2}}\ (0,0,1,-1,0,0),\\
\alpha_j^{(6)} &: \frac{1}{\sqrt{2}}\ (0,0,0,0,1,-1),
\end{aligned} \tag{2.26}$$

onde $j = 1,2,\ldots,6$ correspondem aos mínimos $(-k_0,0,0)$, $(k_0,0,0)$, ..., $(0,0, k_0)$, respectivamente.

A Solução de 2.24, correspondente ao estado fundamental, pode ser aproximada pela seguinte forma funcional

$$F(\vec{r}) = \frac{1}{(\pi\, a^2 b)^{1/2}}\, EXP\left(-\left(\frac{x^2+y^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2}\right)^{1/2}\right) . \qquad (2.27a)$$

Através de um cálculo variacional, foram obtidos os seguintes valores para a energia e parâmetros a e b correspondentes ao estado fundamental

$E_0 = -29{,}0 \times 10^{-3}$ ev ,

$a = 25{,}0 \times 10^{-8}$ cm ,

$b = 14{,}2 \times 10^{-8}$ cm ,

onde $E_c(\vec{k}_0)$ foi tomado como o zero de escala de energia. Este resultado, no contexto das hipóteses acima apresentadas, independe da natureza do átomo de impureza. Os valores experimentais, por outro lado, para impurezas substitucionais de p, As e Sb no Si são, respectivamente, -45.5, -53.7 e -42.5 meV, o que demonstra a inadequação de certas hipóteses. Durante longo tempo, admitiu-se que as discrepâncias acima poderiam ser corrigidas através da adoção de um potencial mais realista na região em torno do centro de impureza. Este tipo de correção não elimina a previsão de um estado fundamental degenerado. No entanto, foi constatado experimentalmente que o estado fundamental e o primeiro e segundo estados excitados, associados a impurezas rasas no Si, apresentam degenerescências 1, 2 e 3, respectivamente. Este fato veio a demonstrar que a referida correção do potencial não era, por si só, suficiente para reproduzir a situação experimental. No contexto do formalismo desenvolvido acima, a degenerescência sêxtupla do estado fundamental é consequência direta da Hipótese 2.8, ou seja, de que a taxa de transições intermínimos é desprezível. Eliminando esta aproximação, obtém-se uma única equação de massa efetiva, a qual é expressa por:

$$\sum_j \psi_{c,\vec{k}_{0j}} \left(E_c(\vec{k}_{0j} - i\nabla) - E + V(\vec{r})\right) F_j(\vec{r}) = 0 \qquad (2.27b)$$

Partindo desta equação, Bassani obteve resultados muito próximos aos resultados experimentais, o que demonstra que as transições inter-mínimos são as responsáveis por grande parte das discrepâncias acima aludidas. Uma análise mais detalhada deste problema pode ser encontrada nas referências.

Para as nossas finalidades, adotaremos, seguindo Kohn e Luttinger, uma abordagem extremamente qualitativa e de acordo com a discussão acima já superada, para a descrição do estado fundamental e primeiros estados excitados de impurezas rasas no Si. Esta abordagem se sustenta em dois fatos: a energia obtida através da Equação 2.24 para o estado fundamental é bastante próxima às energias medidas experimentalmente para o primeiro e segundo estados excitados; os estados $\{\phi^{(1)}\}$, $\{\phi^{(2)}, \phi^{(3)}\}$ e $\{\phi^{(4)}, \phi^{(5)}, \phi^{(6)}\}$ apresentam, respectivamente, as simetrias observadas experimentalmente para o estado fundamental e primeiro e segundo estados excitados. O argumento básico é o de que entre as seis funções $\phi^{(\ell)}(\vec{r})$ que compõem o estado fundamental degenerado, a única que apresenta uma amplitude finita sobre o centro de impureza é $\phi^{(1)}(\vec{r})$. Este estado, portanto, deve ser o mais sensível à forma assumida pelo potencial na região próxima ao centro de impureza e, consequentemente, sua descrição exige um bom conhecimento do comportamento da função envelope nesta região. Para este estado, portanto, o potencial na equação de massa efetiva deve ser corrigido. Por outro lado, como as funções de onda relativas aos outros cinco estados se anulam no centro de impureza, estes estados devem ser menos afetados pela forma do potencial próximo ao referido centro, valendo para os mesmos, portanto, o resultado obtido a partir do Potencial 2.18. Esta abordagem, mesmo não eliminando a degenerescência entre o primeiro e o segundo estado excitado[1], possui a virtude de apresentar estados com si

---

[1] *As energias medidas experimentalmente para estes estados são muito próximas.*

metrias e energias próximas à situação verificada experimentalmente. No que se segue, apresentaremos, para futura utilização, os resultados formais obtidos a partir desta abordagem.

Inicialmente, visando facilitar os cálculos subsequentes, adotaremos uma aproximação de isotropia dos mínimos da banda de condução, substituindo m_ℓ e m_t em 2.24 por uma única massa efetiva m^*. Desta forma, fixando o zero da escala de energia em $E_c(k_0)$, as equações passam a ser dadas por

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 - \frac{e^2}{\kappa r}\right) F(\vec{r}) = E\, F(\vec{r}), \tag{2.28a}$$

$$F(\vec{r}) = \left(\frac{1}{\pi\, a_H^*}\right)^{1/2} e^{-r/a_H^*}, \tag{2.28b}$$

$$\phi^\ell(\vec{r}) = F(\vec{r}) \sum_{j=1}^{6} \alpha_j^{(\ell)}\, \psi_{c,\vec{k}_{0j}}(\vec{r}), \tag{2.28c}$$

onde:

$$a_H^* = \frac{\kappa\, \hbar^2}{m^*\, e^2}.$$

O valor de m^* é escolhido de tal maneira que 2.24 e 2.28a apresentem a mesma energia para o estado fundamental, isto é

$$m^* = \frac{2\, |E_0|\, \kappa^2\, \hbar^2}{e^4}.$$

Em seguida, considerando que a Equação de Massa Efetiva 2.28a é válida somente para $|\vec{r}| > r_s$, onde $4/3\, \pi\, r_s^3$ é da ordem do volume atômico do íon de impureza, procura-se determinar $F(\vec{r})$ que satisfaça

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 - \frac{e^2}{\kappa r}\right) F(\vec{r}) = E_{exp}\, F(\vec{r}), \quad |\vec{r}| > r_s, \tag{2.29}$$

com a condição de contorno:

$$F(\infty) = 0 .$$

Na equação acima, E_{exp} representa a energia do estado fundamental, medida experimentalmente, para um dado tipo de impureza. Como E_{exp} em geral não é um autovalor de 2.28a, é evidente que $F(\vec{r})$ não pode ser normalizável, devendo apresentar uma divergência não-integrável em $\vec{r}=0$. Pode ser facilmente demonstrado por substituição direta em 2.29, que, para grandes valores de r, $F(\vec{r})$ apresenta um comportamento assintótico da forma:

$$e^{-r/b^*} , \tag{2.30}$$

onde:

$$b^* = \left(\frac{\hbar^2}{2m^* \, |E_{exp}|}\right)^{1/2} = a^*_H \left(\frac{E_0}{E_{exp}}\right)^{1/2} . \tag{2.31}$$

Na região $|\vec{r}| < r_s$, através de algumas hipóteses, pode ser demonstrado que a função de onda para o estado fundamental apresenta uma forma semelhante ao resultado de massa efetiva.

$$\phi_{int}(\vec{r}) = F_{int}(\vec{r}) \sum_{j=1}^{\nu} C_j \, \psi_{\vec{k}_{0j}}(\vec{r}), \tag{2.32}$$

onde $F_{int}(\vec{r})$ varia suavemente com $\vec{r}$. Impondo condições de continuidade entre $F_{int}(\vec{r})$ e o Resultado de 2.29 em $|\vec{r}| = r_s$, obtém-se uma função evelope corrigida, cujo comportamento qualitativo está apresentado na Figura 2.7. A Função 2.30 constitui uma boa aproximação para a função evelope corrigida na região $|\vec{r}| \gtrsim r_s$. Por este motivo, nas aplicações das funções de Kohn-Luttinger 2.26 ao cálculo de bandas de impurezas, adotaremos a Forma 2.30 como representativa da função envelope corrigida.

Fig. 2.7 - Comportamento qualitativo da função envelope corrigida.

2.4 - O MODELO DE MOTT-HUBBARD-ANDERSON

O modelo de Mott-Hubbard-Anderson (MHA) é geralmente aceito, entre os diversos modelos propostos até o momento (Mott, 1974; Hubbard, 1963, 1964; Anderson, 1958), como o que melhor descreve as propriedades eletrônicas de semicondutores dopados. No que se segue, discutiremos, brevemente, os principais aspectos envolvidos na formulação deste modelo, para no final da seção discutirmos o modelo propriamente dito. Para simplificar a discussão, nos ocuparemos inicialmente com o caso de impurezas doadoras monovalentes imersas num semicondutor de "gap" direto.

Como foi visto anteriormente, a adição de uma impureza substitucional doadora a um semicondutor resulta no aparecimento de níveis discretos no "gap" deste material, logo abaixo do mínimo da banda de condução. Em concentrações muito baixas, ou seja, quando a distância média entre primeiros vizinhos é muito maior que o raio de Bohr efetivo associado ao estado fundamental de uma impureza isolada, estes es

tados atômicos podem ainda ser considerados estacionários. Nesta situação, o espectro de auto-energias do sistema é semelhante ao de uma impureza isolada, com a diferença de que a cada auto-energia correspondem, agora, N auto-estados, ou seja, os orbitais atômicos correspondentes a cada uma das N impurezas. Com o aumento da concentração de impurezas, esta degenerescência é removida devido à interação coulombiana interatômica e, no lugar de cada nível, teremos agora uma banda. Em baixas concentrações, a largura destas bandas pode ser estimada a partir do valor da integral de transferência entre primeiros vizinhos

$$\int \phi(\vec{r}) \frac{-e^2}{\kappa r} \phi(\vec{r} - \vec{R})\, d\vec{r} \qquad (2.33)$$

onde R é a distância média entre primeiros vizinhos e $\phi(r)$, o orbital atômico cuja auto-energia se encontra no centro da banda em questão. Os estados excitados atômicos apresentam maior extensão espacial que o correspondente estado fundamental, de maneira que a banda associada a este último estado será mais estreita que as demais. As bandas mais largas apresentam uma densidade de estados média menor, pois o número de estados em cada banda é o mesmo, igual a 2N. Assim, a banda de impurezas correspondente ao estado fundamental deve ser a de maior importância na definição das propriedades eletrônicas que dependem da densidade de estados na energia de Fermi. Com base neste tipo de argumento, o modelo convencionalmente adotado considera somente a existência desta banda no "gap" do semicondutor. É evidente que esta simplificação do problema merece uma série de considerações; no entanto, adiaremos esta discussão para o final desta seção, quando trataremos do caso de semicondutores de "gap" indireto.

A introdução da interação elétron-elétron na análise acima altera significativamente o quadro. Em baixas concentrações, quando a largura da banda de impurezas é pequena quando comparada à energia de ionização de uma impureza isolada, os estados atômicos são quase-estacionários e se prestam a uma descrição do sistema em termos de taxas de tran

sição. Assim, podemos dizer que o processo elementar de produção de portadores, ou seja, a formação de um par elétron-buraco, envolve a dupla ocupação de sítios, e como os estados atômicos são localizados espacialmente e apresentam um tempo de vida relativamente longo, o termo de interação elétron-elétron intra-sítio passa a ser relevante. Nestas condições, ao invés da formação de uma única banda com 2N estados, o sistema apresentará duas sub-bandas, cada uma com N estados, com seus centros de gravidade separados de uma energia (U) da ordem da interação elétron-elétron intra-sitio média. Em baixas concentrações, esta energia pode ser avaliada através da diferença entre a energia de ionização (I) e a eletro-afinidade (E) apresentada por uma impureza isolada na rede (Figura 2.8).

Fig. 2.8 - Esquema de bandas de impurezas em baixas concentrações.

E_0 é a energia de ionização de uma impureza isolada na rede. A curva pontilhada representa a banda de condução do hospedeiro.

As considerações acima implicam que, independentemente da natureza dos auto-estados do sistema, isto é, sejam eles localizados espacialmente ou não, em concentrações suficientemente baixas, o sistema se comportará como um isolante, com uma energia de ativação térmica que é, no mínimo, da ordem do "gap" existente entre as duas sub-bandas. O termo isolante, no contexto acima, significa que a con

dutividade tende a zero com a diminuição da temperatura. Em particular, se os auto-estados forem estendidos, ocorrerá uma transição metal-isolante (MI) com o fechamento do referido "gap". Estas considerações foram primeiramente formuladas por Mott (1956) para uma rede cúbica monovalente, com o intuito de evidenciar a importância dos efeitos de correlação na explicação da transição metal-isolante em certos sistemas cristalinos. Por este motivo, transições com esta característica são normalmente denominadas transições de Mott.

Na mesma linha de argumentos, mas de um ponto de vista completamente diferente, Mott (1949, 1956, 1968) propôs um segundo modelo para a explicação da transição metal-isolante em semicondutores dopados. Neste modelo, considera-se que após a transição MI todos os elétrons ocupam estados da banda de condução do hospedeiro. Nestas condições, como os estados de condução são estendidos, o principal efeito da interação elétron-elétron será o de blindar o potencial de impurezas. Na aproximação Thomas-Fermi, o potencial atrativo associado a um íon de impureza terá, então, a forma de um potencial de Yukawa

$$V^{eff}_{(\vec{r})} = \frac{-e^2}{\kappa r} e^{-qr} , \qquad (2.34a)$$

onde

$$q^2 = \frac{4\pi e^2}{\kappa} D(E_F) \qquad (2.34b)$$

e $D(E_F)$ é a densidade de estados por unidade de volume na energia de Fermi. Este potencial, contrariamente ao potencial de Coulomb, apresenta um número finito de estados ligados, o qual depende do valor da constante de blindagem q. Como a densidade de estados na energia de Fermi depende da concentração de elétrons no sistema, existe uma concentração limite abaixo da qual o Potencial 2.34a passa a apresentar estados ligados. Associando o surgimento destes estados com a fase isolante do sistema, obtém-se a seguinte condição para a concentração crítica da transição MI

$$n_c^{1/3}\, a_H^* \simeq 0{,}25 \;, \tag{2.35}$$

onde a_H^* é o raio de Bohr efetivo do estado fundamental associado a uma impureza isolada na rede. A Expressão 2.35 é conhecida como o critério de Mott para a transição MI. Devemos observar que a transição prevista por este modelo é completamente distinta da prevista pelo modelo anteriormente descrito. Naquele caso, a transição se processa suavemente, sem qualquer descontinuidade no número de portadores livres no sistema, ao passo que este último modelo prevê uma transição abrupta, com descontinuidade no número de portadores livres e, consequentemente, nas propriedades de transporte. Esta questão é tratada detalhadamente por Kohn (1967). Apesar de sua simplicidade, este último modelo apresenta resultados bastante compatíveis com os experimentais. Na Figura 2.9 é apresentado um estudo comparativo, desenvolvido por Edwards e Sienko (1978), entre os valores obtidos através da Equação 2.35 e os respectivos resultados experimentais, para vários semicondutores. Curiosamente, como veremos a seguir, a condição para que as duas sub-bandas discutidas no primeiro modelo se superponham é aproximadamente igual à Condição 2.35.

Colocando em termos formais os argumentos qualitativos de Mott, Hubbard (1964) propôs o seguinte hamiltoniano para a descrição de um sistema de átomos monovalentes, em baixas concentrações

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij}\, a_{i\sigma}^{+}\, a_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}\, n_{i-\sigma} \;, \tag{2.36}$$

onde $a_{i\sigma}^{+}$ $(a_{j\sigma})$ é o operador de criação (destruição) para elétrons com "spin" σ no estado i(j), U é o termo de correlação eletrônica intra-atômica, $n_{i\sigma}$ é o operador número de ocupação para elétrons com "spin" σ no estado i, e t_{ij} é um elemento da matriz de transferência. A base de auto-funções de um elétron utilizada para a representação do hamiltoniano em segunda quantização é constituída por orbitais atômicos centrados nos sítios que compõem o sistema. Neste modelo, se dois elétrons de "spin" opostos ocupam o estado atômico relativo a um mesmo sítio, a

energia do sistema é elevada de U. Até o presente momento se desconhece a solução exata deste hamiltoniano. No entanto, existem várias soluções aproximadas, as quais apresentam duas sub-bandas (Hubbard, 1963, 1964a, 1964b), como no modelo discutido anteriormente, com seus centros de gravidade separados por uma energia da ordem de U. A Figura 2.10 apresenta um esquema do tipo de soluções que se obtêm a partir do hamiltoniano de Hubbard, no que tange à largura das sub-bandas em função da distância média entre os átomos de impureza.

Fig. 2.9 - Raio de Bohr efetivo em função da concentração crítica para diversos materiais.

FONTE: Edwards et al. (1978).

Fig. 2.10 - Largura das sub-bandas obtidas a partir do modelo de Hubbard em função da distância média R entre impurezas.

B e B' indicam respectivamente a largura da primeira e segunda sub-banda para um valor qualquer de R.

Pode-se observar que o resultado limite para baixas concentrações são dois níveis separados de uma energia igual a U, o que corresponde justamente ao esperado para uma impureza isolada. Para altas concentrações, as duas sub-bandas se superpõem completamente,o que também se espera que ocorra no sistema físico real. Desta forma, o modelo de Hubbard apresenta resultados que são, a princípio, qualitativamente corretos nos limites de altas e baixas concentrações. A concentração crítica, na qual o "gap" entre as sub-bandas desaparece, pode ser obtida a partir de uma abordagem extremamente qualitativa. Para um semicondutor de "gap" direto, a base apropriada para expressar o hamiltoniano de massa efetiva em segunda quantização é constituida a partir da função envelope associada ao estado fundamental de uma impureza isolada

$$F_0(\vec{r}) = \left(\frac{1}{\pi\, a_H^{*3}}\right)^{1/2} e^{-r/a_H^*} \; . \qquad (2.36)$$

Nestas condições, de acordo com as Expressões C.40 e C.26b, obtemos

$$U = \frac{5}{8} V_0 , \tag{2.37a}$$

$$T_{ij} = T(R_{ij}) = V_0(1+R_{ij}/a_H^*) \, e^{-R_{ij}/a_H^*} , \tag{2.37b}$$

onde

$$V_0 = e^2/\kappa a_H^* \quad e \quad R_{ij} = |\vec{R}_i - \vec{R}_j| .$$

De acordo com a Figura 2.9, se supusermos que as sub-bandas apresentam larguras iguais para qualquer concentração de impurezas, o valor de E_G pode ser, aproximadamente, expresso por

$$E_G = U-B.$$

Desta forma, a condição para o desaparecimento do "gap" é dada por[1,2]

$$B/U = 1. \tag{2.38}$$

Por outro lado, considerando que dependência da largura das sub-bandas com a concentração de impurezas se mantém inalterada para diferentes valores de U, podemos estimar a largura das mesmas através da expressão:

$$B \simeq 2Z \, T(R), \tag{2.39}$$

---

[1] *Vide Seção 3.4*

[2] *Hubbard (1964) através de um formalismo de muitos-corpos obteve U/B= 1,15.*

onde Z é o número de primeiros vizinhos e R é a distância média entre primeiros vizinhos. Para uma rede desordenada $Z \simeq 6$ e R pode ser estimado através da relação:

$$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{R}{2}\right)^3 \simeq \frac{1}{n} , \qquad (2.40)$$

onde n é a concentração de impurezas. Substituindo as Equações 2.39, 2.37b e 2.37a na Equação 2.38, obtemos a seguinte equação transcendental:

$$(1 + R/a_H^*)\, e^{-R/a_H^*} = 5/96 ,$$

cuja solução é dada por:

$$R/a_H^* = 4{,}69 . \qquad (2.41)$$

Através das Equações 2.40 e 2.41, obtemos

$$n^{1/3}\, a_H^* = 0{,}26 . \qquad (2.42)$$

O resultado acima deve ser comparado com o critério de Mott, Equação 2.35. A boa concordância entre ambos e destes com os resultados experimentais, no que tange à concentração crítica, coloca certas dúvidas sobre qual a figura mais apropriada para a descrição da situação física próximo à transição. No entanto, como veremos na próxima seção, a análise das propriedades de transporte evidencia uma situação física mais compatível com o primeiro modelo, de forma que este é normalmente aceito como o mais apropriado. Mesmo assim, este fato não esclarece completamente a situação, pois permanece a dúvida sobre o significado da concentração prevista pelo critério de Mott. É interessante notar que, até os dias de hoje, encontra-se na literatura um grande número de trabalhos sobre a transição MI em semicondutores dopados, na linha do critério de Mott (Takeshima, 1978; Krieger e Nightingale, 1971; Neethinlagarajan, 1981). Ao nosso ver, a concentração prevista

pelo critério de Mott não se refere à transição metal-isolante,mas sim ao momento em que a banda de impurezas começa a se separar da banda de condução. Esta interpretação se apóia nas seguintes considerações. O modelo em questão associa o início da fase isolante do sistema ao surgimento de estados ligados,associados às diversas impurezas, as quais são tratadas isoladamente. No entanto, devido à interação coulombiana interatômica, o estado atômico associado a uma impureza não deve ser estacionário; portanto,deve apresentar certa largura. Desta forma, ao invés do surgimento de um conjunto de estados atômicos degenerados, deveremos ter o surgimento de uma banda, com seus estados possivelmente delocalizados. Na Seção 2.6 retornaremos a esta questão.

Até este ponto, não fizemos qualquer menção explícita sobre os efeitos ocasionados pela desordem, ou seja, pela aperiodicidade do potencial devida ao arranjo irregular dos íons de impureza. No entanto, como veremos a seguir, estes efeitos possuem uma importância tão fundamental quanto os de correlação, na formulação de um quadro coerente para a explicação das propriedades eletrônicas de semicondutores dopados.

Um sistema desordenado de impurezas é modelado, em geral, por um conjunto de poços de potencial de "profundidade" variável, distribuídos aleatoriamente no volume do semicondutor hospedeiro. A variação da "profundidade" dos poços é atribuída a fatores tais como a existência de compensadores, distorções da rede, etc. Estas duas características, aleatoriedade na "profundidade" e na distribuição espacial dos poços,são respectivamente denominadas desordem diagonal e não-diagonal e têm influência direta sobre a natureza dos auto-estados do sistema. Acredita-se que ambos os tipos de desordem possam causar a localização dos auto-estados do sistema. Com relação a esta questão, foram desenvolvidos vários trabalhos (Kimball, 1978). Em particular, Anderson, num trabalho datado de 1958, demostrou que os auto-estados de um sistema com desordem diagonal podem ser localizados. Neste trabalho, o sistema foi modelado por um hamiltoniano "tight binding" de primeiros vizinhos:

$$H = \sum_{i\sigma} \varepsilon_{i\sigma} a^{+}_{i\sigma} a_{i\sigma} + \sum_{\substack{ij\sigma \\ i\neq j}} t_{ij} a^{+}_{i\sigma} a_{j\sigma} , \qquad (2.43)$$

onde as energias ε_i são distribuídas homogeneamente num intervalo de energias de largura W. As auto-energias correspondentes a este hamiltoniano se distribuem numa banda, cuja largura (B) é dada aproximadamente pela Expressão 2.39. Anderson adotou o seguinte critério de localização: supondo que em t = 0 um elétron ocupa um estado localizado $\phi(0)$, cuja dispersão em energia é pequena quando comparada à largura da banda e centrada na energia correspondente ao centro da referida banda, é calculada a média temporal de

$$|\langle\phi(0)|\phi(t)\rangle|^2 . \qquad (2.44)$$

Se esta média for maior que zero, admite-se que o auto-estado correspondente ao centro da banda e, consequentemente, todos os demais são localizados. A Quantidade 2.44 representa a probabilidade de que, decorrido um tempo t, o elétron ainda esteja no estado $\phi(0)$. Utilizando este critério, Anderson demonstrou que para:

$$\frac{W}{B} \gtrsim 5$$

todos os auto-estados correspondentes ao Hamiltoniano 2.43 são localizados. A diminuição do parâmetro de rede acarreta um aumento da largura de banda, de maneira que para um dado valor do primeiro a relação acima deixa de ser satisfeita. Nesta situação, ocorre o aparecimento de uma região de estados delocalizados em torno da energia central da banda. A extensão desta região aumenta com a diminuição do parâmetro de rede e eventualmente atinge toda a banda, com o completo desaparecimento dos estados localizados (Figura 2.11).

Fig. 2.11 - Densidade de estados correspondente ao modelo de Anderson.

As partes hachuradas correspondem às regiões de estados localizados. (a) $W/B > 5$; (b) $W/B \lesssim 5$; (c) $W/B \ll 5$.

Os sistemas que apresentam potenciais não-periódicos, portanto, exibem uma característica completamente nova: a possibilidade de que seus espectros de auto-energias apresentem uma região contínua em que todos os auto-estados são localizados espacialmente. Este fato introduz um novo mecanismo pelo qual uma transição metal-isolante pode ocorrer, qual seja, o da passagem do nível de Fermi de uma região de estados estendidos para uma região de estados localizados. Transições com esta característica são denominadas transições de Anderson.

O modelo MHA consiste, essencialmente, em uma síntese dos conceitos acima discutidos. Em concentrações muito abaixo da concentração crítica N_c, admite-se a existência de duas sub-bandas de Hubbard no "gap" do material hospedeiro, com seus respectivos auto-estados localizados. Nesta situação, a T=0k, o sistema se comporta como um isolante. A temperaturas finitas, se não existem compensadores, isto é, impurezas aceitadoras, o sistema apresenta uma condutividade termicamente ativada, através da excitação de elétrons da primeira sub-banda para a banda de condução. Caso existem compensadores, a energia de Fermi se situa próximo ao meio da primeira sub-banda e, em adição ao processo acima, existe um segundo processo de condução, o qual se dá pela transferência de elétrons, ativada por fônons, entre sítios simplesmente ocupados e sítios não-ocupados. Com o aumento da concentração de impurezas, as sub-bandas de Hubbard se alargam e a segunda sub-banda passa a apresentar uma região de estados estendidos. Nesta situação, o sistema é ainda um isolante a T=0k. Todavia, a temperaturas

finitas, surge um terceiro processo de condução, o qual é devido à excitação térmica de elétrons da primeira sub-banda para a região de estados estendidos da segunda sub-banda. Aumentando ainda mais a concentração, atinge-se uma situação em que o "gap" entre as duas sub-bandas desaparece. Neste ponto, se o grau de desordem no sistema for baixo, já não mais existem estados localizados na segunda sub-banda e o sistema sofre, então, uma transição MI do tipo Mott. Caso contrário, os estados na parte inferior da segunda sub-banda ainda são localizados até uma dada energia, digamos E_c, de forma que a transição, do tipo Anderson, somente ocorre numa concentração mais elevada, quando o nível de Fermi cruza a referida energia E_c. Em concentrações ainda mais elevadas, o nível de Fermi acaba "entrando" na banda de condução do hospedeiro; a partir deste instante, a condução elétrica ocorre somente através dos estados de condução.

A contraposição das previsões decorrentes deste modelo com os resultados experimentais origina uma série de questões, algumas das quais serão abordadas na Seção 2.5.

A análise e o modelo discutidos acima se aplicam a um semicondutor de "gap" direto. No caso de semicondutores de "gap" indireto, a situação se torna bem mais complicada. As investigações sobre este caso ainda são bastante incipientes e raras. No que se segue, procuraremos traçar um quadro altamente qualitativo desta situação. Como vimos na Seção 2.3, a adição de uma impureza a um semicondutor de "gap" indireto resulta no aparecimento de estados excitados degenerados, muito próximos do estado fundamental não-denegerado. Num sistema com várias impurezas, estes estados sofrem um processo de alargamento e, devido à interação elétron-elétron intra-sítio, as bandas resultantes devem se desdobrar em diversas sub-bandas. Em baixas concentrações, todas estas sub-bandas devem estar separadas em energia, separação esta que evidentemente dependerá da ocupação média das mesmas. No entanto, devemos observar que a ocupação de um sítio por um terceiro elétron deve envolver uma energia possivelmente maior que a energia de ionização de uma impureza isolada, de forma que,

nestas concentrações, as propriedades eletrônicas do sistema são, possivelmente, determinadas por duas sub-bandas, como no caso de semicondutores de "gap" direto. Em concentrações intermediárias, o quadro deve ser altamente complexo, com diversas sub-bandas se superpondo. Em altas concentrações, no entanto, o quadro poderá, possivelmente, ser simples. Os resultados da Seção 2.2 nos mostram que, nestas concentrações, o efeito de blindagem eletrônica deve ser particularmente importante. Este fato nos induz a especular que, nestas concentrações, a interação elétron-elétron intra-sítio é desprezível e que o potencial de impurezas é bastante fraco. Nestas condições, a figura apropriada para descrever a situação física em altas concentrações poderá, possivelmente, ser a de uma única banda de impurezas superposta à banda de condução.

2.5 - CONSIDERAÇÕES SOBRE O MODELO MHA

Nesta seção, são analisados alguns resultados experimentais à luz do modelo MHA. Esta análise é seguida de um questionamento sobre algumas das previsões deste modelo, mais especificamente sobre as relacionadas com a existência de condução metálica numa banda de impurezas separada da banda de condução (de valência) do material hospedeiro.

O transporte de portadores em semicondutores é governado por diferentes processos de condução, que dependem da temperatura e da concentração de impurezas. Na Figura 2.12, que apresenta o coeficiente de Hall e a resistividade do Ge:Ga em função da temperatura para amostras com diferentes concentrações de impurezas, vários destes mecanismos podem ser visualizados. Este tipo de comportamento é, em termos qualitativos, geral entre os semicondutores dopados, tanto do tipo p quanto do tipo n.

Através da análise destas curvas, podemos observar que elas apresentam diferentes comportamentos para diferentes regiões de concentrações de impurezas. Na Figura 2.13 estão esquematizados os comportamentos peculiares a diversas regiões de concentração, seguindo uma classificação originalmente proposta por Fritzsche (1958). Nas fai

xas de temperaturas em que a resistividade apresenta um comportamento linear, com inclinação positiva, a condutividade pode ser modelada por

$$\sigma = \sigma_0 \, e^{-\varepsilon_0/KT} \, , \qquad (2.45)$$

onde ε_0 representa a energia de ativação e σ_0 é uma constante. Este tipo de dependência da condutividade com a temperatura é característica de sistemas que são isolantes a T=0K e que necessitam de uma certa energia de ativação para a criação de portadores livres, como por exemplo os semicondutores intrínsicos, onde ε_0 está diretamente relacionada com o "gap" do material. Um máximo no coeficiente de Hall, por sua vez, é típico de sistemas que apresentam condução em duas regiões distintas.

A interpretação destes resultados através do modelo MHA sugere que a disposição das bandas de impureza, para cada uma das regiões de concentração, é tal como está esquematizado na Figura 2.14.

Fig. 2.12 - Coeficiente de Hall e resistividade do Ge:Ga em função da temperatura.

No lado direito de cada curva é apresentada a concentração de impurezas (em cm^{-3}) codificada na seguinte forma: $4.4 - 10^{16} \equiv 4{,}4 \times 10^{16}$.

FONTE: Fritzsche et al. (1960).

Fig. 2.13 - Comportamento esquemático do coeficiente de Hall e resistividade em função da temperatura para diversas regiões de concentração de impurezas.

I) baixas concentrações, $d/a_H^* > 5$;

II) primeira região intermediária, $5 \geqslant d/a_H^* > 3$;

III) segunda região intermediária, $3 > d/a_H^* > 2,5$;

IV) altas concentrações, condução metálica na banda de impurezas;

V) altas concentrações, energia de Fermi "dentro" da banda de condução. d e a_H^* são, respectivamente, a distância média entre impurezas e o raio de Bohr efetivo associado ao estado fundamental de impureza.

Na região de baixas concentrações, I nas Figuras 2.13 e 2.14, a energia de ativação ε_3, que aparece em baixas temperaturas, é associada a processos de condução que ocorrem na primeira banda. Estes processos são descritos por Mott (1947) como uma espécie de tunelamento de elétrons, ativado por fônons, entre sítios simplesmente ocupados e sítios não-ocupados. Para a ocorrência deste tipo de processos é necessária, portanto, a existência de compensadores, de modo a possibilitar a existência de sítios não-ocupados (Mott et al., 1961). Medidas experimentais da resistividade em função da temperatura para amostras com diferentes graus de compensação corroboram este fato (Fritzsche et al., 1959). Em altas temperaturas, os processos de condução são caracterizados pela energia de ativação ε_1, a qual é atribuida

à excitação de portadores do topo da primeira banda de impurezas para a banda de condução. Desta forma, em contrações muito baixas, ε_1 deve ser da ordem da energia de ionização de uma impureza isolada. A existência de um único máximo no coeficiente de Hall, nesta região de concentrações, corrobora a descrição acima.

Na primeira região intermediária, II nas Figuras 2.13 e 2.14, a presença de dois máximos no coeficiente de Hall indica que os processos de condução ocorrem em três bandas distintas. Em conformidade com este fato, a resistividade passa a apresentar três energias de ativação: as energias ε_1 e ε_3 possuem o mesmo significado que no caso anterior, enquanto a energia de ativação ε_2, que surge nesta região, é associada ao aparecimento de estados estendidos na segunda banda de impurezas e é interpretada como correspondente à excitação de portadores da primeira banda de impurezas para esta região de estados estendidos (Fritzsche, 1958).

Na segunda região intermediária, III nas Figuras 2.13 e 2.14, as energias de ativação ε_1 e ε_2 são ainda observáveis. No entanto, em baixas temperaturas, o comportamento da resistividade muda de $e^{-\varepsilon_3/kT}$ para $e^{(T^{-1/4})}$. Este último tipo de comportamento foi orginalmente obtido por Mott (1971), a partir da hipótese de que os estados na energia de Fermi são localizados e de que a densidade de estados nesta energia é apreciável. Com base neste fato, aceita-se que a transição MI nestes sistemas é do tipo Anderson, pois a existência de uma densidade de estados apreciável na energia de Fermi somente é possível, de acordo com o modelo MHA, se as duas bandas de impurezas já estiverem superpostas, como ilustrado em III na Figura 2.14.

Fig. 2.14 - Esquema da densidade de estados, segundo o modelo MHA, correspondente às regiões de concentrações definidas na Figura 2.13.

- E_F representa a energia de Fermi. Nas regiões hachuradas os estados são localizados.

De acordo com a interpretação acima discutida, portanto, a transição MI é caracterizada pelo desaparecimento da energia de ativação ε_2, com a passagem do nível de Fermi para a região de estados estendidos da segunda banda. Na região de concentrações, logo após a concentração crítica n_c, IV nas Figuras 2.13 e 2.14, observa-se com efeito o desaparecimento de ε_2, com a resistividade assumindo um comportamento típico de metais, isto é, descrecente com a diminuição da temperatura. No entanto, a persistência de um máximo no coeficiente de Hall, bem como a de uma pequena região linear com inclinação positiva na resistividade, ambos em altas temperaturas, sugere que, nesta região de concentrações, as bandas de condução e impurezas (segunda banda) estejam ainda separadas. A existência destas características é interpretada como sendo devida à excitação de portadores entre regiões de baixa e alta mobilidades, correspondentes, respectivamente, à segunda banda de impurezas e à banda de condução. A concentração n_{cb} em que estas particularidades no coeficiente de Hall e na resistividade desaparecem completamente é, então, interpretada como o início da região metálica propriamente dita, V nas Figuras 2.13 e 2.14, em que o nível de Fermi passa a se posicionar numa região cujos estados possuem todas as características dos estados da banda de condução do hospedeiro (Fritzsche, 1978).

Esta concepção de uma banda de impurezas separada da banda de condução, que apresenta condução metálica tem, no entanto, sido questionada por diversos autores (Sernelius e Berggren, 1978 e Fritzsche, 1978). A base de tal questionamento está na análise de outros resultados experimentais. Como foi visto anteriormente, as medidas experimentais de calor específico, susceptibilidade magnética de "spin" e "knight shift" apresentam para $n >> n_c$ um comportamento semelhante ao que se esperaria se todos os elétrons de impureza estivessem ocupando estados da banda de condução; para $n \sim n_c$ apresentam um crescimento "anômalo". No entanto, este comportamento anômalo não desaparece ou muda abruptamente em qualquer concentração particular, como por exemplo n_{cb}, mas simplesmente desaparece suavemente à medida que n se distância de n_c. Desta forma, a análise destas propriedades não oferece qualquer demarcação clara que permita identificar, de forma inequívoca, a concentra

ção n_{cb} em que a energia de Fermi supostamente "entra" na banda de condução. Mesmo a tentativa, um tanto otimista, de definir n_{cb} como a concentração em que estas propriedades passam a apresentar um comportamento semelhante ao esperado se todos os elétrons de impureza estivessem ocupando a banda de condução, leva a uma discrepância muito grande entre os resultados (Fritzsche, 1978). Por outro lado, as evidências experimentais sobre a existência de n_{cb}, advindas da análise das propriedades de transporte (efeito Hall e resistividade) como discutido acima, não são irrefutáveis. Kurosawa (1977), por exemplo, demonstrou ser possível explicar o máximo no coeficiente de Hall e o crescimento da resistividade aludidos acima sem a hipótese de uma banda de impurezas separada da banda de condução (Kurosawa et alii, 1977). Além do mais, medidas de piezorresistência/birrefringência na fase metálica do Ge:As e Ge:Sb demonstram que os portadores possuem massas efetivas com a mesma anisotropia que os mínimos da banda de condução até concentrações bastante próximas de n_c, o que reforça em muito a tese de que não existe uma banda de impurezas completamente separada da banda de condução em concentrações logo acima de n_c (Cuevas et alii, 1965).

As considerações acima sugerem que o conceito de uma banda de impurezas metálica, completamente separada da banda de condução do material hospedeiro, é um tanto otimista. Este fato foi o motivador da maior parte dos trabalhos desenvolvidos nesta tese, nos quais procuramos avaliar as consequências de modelos que levam em consideração a hibridização entre os estados de impurezas e a banda de condução do hospedeiro.

2.6 - O MODELO PROPOSTO

Na Seção 1.2 procuramos ressaltar a boa concordância existente, em altas concentrações, entre as previsões do modelo de banda rígida e os dados experimentais relativos a uma ampla gama de propriedades de semicondutores dopados. Este fato, contrastando com a situação em baixas concentrações, demonstra que, em altas concentrações, o potencial de impurezas apresenta pequena influência sobre as propriedades eletrônicas do sistema, as quais passam a ser determinadas, basi

camente, pelo potencial periódico da rede hospedeira. Ao nosso ver, esta acentuada diminuição na efetividade do potencial de impurezas com o aumento da concentração se deve, fundamentalmente, à blindagem eletrônica, a qual tem sua origem na interação entre elétrons que ocupam estados delocalizados próximos à energia de Fermi.

Estas observações e hipóteses nos levam a considerar o seguinte modelo conceitual. No regime de baixas concentrações, o potencial associado a uma única impureza apresenta um número infinito de estados ligados. A cada estado ligado corresponde um banda. Devido à interação elétron-elétron intra-sítio, as bandas correspondentes aos níveis excitados devem apresentar um baixo índice de ocupação, de maneira que somente a primeira banda possui relevância. Nesta faixa de concentrações, portanto, o modelo MHA, com duas sub-bandas de Hubbard no "gap" do semicondutor, constitui eventualmente uma boa descrição da situação física. Após a concentração crítica n_c, quando a energia de Fermi passa a se situar numa região de estados estendidos, a blindagem do potencial de impurezas passa a crescer com a concentração. Nesta situação, o potencial associado a uma única impureza passa a apresentar um número finito de estados ligados, número este que diminui com o aumento da concentração de impurezas. Além do mais, as energias de ionização destes estados passam a ser cada vez menores, o que favorece a superposição das diversas bandas de impurezas entre si e destas com a banda de condução do hospedeiro. Desta forma, numa certa faixa de concentração acima da concentração crítica, sobrevém uma situação possivelmente bastante complexa, a qual depende da inter-relação entre a interação elétron-elétron intra-sítio e a blindagem eletrônica. Finalmente, a partir de uma dada concentração, o potencial associado a uma única impureza passa a não mais apresentar estados ligados, e o sistema ingressa num regime assintoticamente descrito pelo modelo de banda rígida.

As considerações acima implicam a existência de uma certa região de concentrações, na qual o potencial associado a uma impureza isolada apresenta um único estado ligado. Nesta região de concentra

ções, portanto, um modelo constituído por uma banda de impurezas muito próxima da banda de condução, poderá, eventualmente, reproduzir de modo satisfatório a situação física. Apesar de sua simplicidade, este quadro apresenta diversas possibilidades, de acordo com a efetividade da blindagem do potencial de impurezas e da importância que o termo de interação elétron-elétron intra-sítio possa ainda ter nesta situação. O objetivo básico do presente trabalho consiste na investigação de algumas destas possibilidades, através do cálculo de certas propriedades físicas, tais como calor específico e susceptibilidade de "spin", e da comparação destas com os correspondentes resultados experimentais.

2.7 - MÉDIAS CONFIGURACIONAIS - BANDAS DE IMPUREZAS

A técnica de Matsubara-Toyosawa (MT) se presta ao cálculo aproximado da média configuracional de certas séries perturbativas de ordem infinita, que são comuns em problemas relativos a sólidos não-cristalinos (Matsubara, 1961). Nesta seção, além de algumas definições elementares, são apresentadas as idéias básicas desta técnica através de sua aplicação a um problema concreto, o cálculo da densidade de estados relativa a um sistema desordenado de átomos monovalentes. Este sistema, quando imerso substitucionalmente numa rede periódica e convenientemente reformulado pela aplicação do formalismo de massa efetiva, constitui o ponto de partida para a maior parte das investigações teóricas sobre bandas de impurezas em semicondutores dopados. Desta forma, o material contido nesta seção tem duas finalidades: introduzir os pontos básicos da técnica MT e apresentar um modelo elementar para a descrição de semicondutores dopados, dois tópicos que serão extensivamente utilizados nos próximos capítulos.

2.7.1 - MÉDIAS CONFIGURACIONAIS

Um material cristalino é caracterizado por um arranjo definido de seus átomos. Contrariamente, existem praticamente infinitos arranjos ou configurações possíveis para os átomos de um material não-cristalino. Desta forma, a descrição conveniente das propriedades fí

sicas destes materiais deve estar assentada sobre conceitos estatísticos e, consequentemente, a comparação entre resultados experimentais e teóricos deve se dar em termos de valores médios (Mott e Davis, 1971).

Seja $p(\vec{R}_{1\alpha}, \vec{R}_{2\alpha}, \ldots)$ a probabilidade de ocorrência de uma dada configuração α dos átomos de um material não-cristalino. A média configuracional de uma propridade qualquer x é, então, definida por:

$$\langle x \rangle = \sum_{\alpha} p(\vec{R}_{1\alpha}, \vec{R}_{2\alpha}, \ldots) \times (\vec{R}_{1\alpha}, \vec{R}_{2\alpha}, \ldots), \tag{2.46}$$

onde $\vec{R}_{i\alpha}$ denota a posição do átomo i na configuração α, e a soma é efetuada sobre todas as configurações possíveis. No caso de N impurezas substitucionais, distribuídas aleatoriamente entre os M sítios da matriz hospedeira, com a restrição de que duas impurezas não ocupem um mesmo sítio, a probabilidade de ocorrência de uma dada configuração é expressa por:

$$p\,(R_{1\alpha}, R_{2\alpha}, \ldots, R_{N\alpha}) = \frac{(M - N)!}{M!}\ ;$$

portanto

$$\langle x \rangle = \sum_{\ell_1=1}^{M'} \sum_{\ell_2=1}^{M'} \ldots \sum_{\ell_N=1}^{M'} \frac{(M-N)!}{M!} \times (\vec{R}_{\ell_1}, \vec{R}_{\ell_2}, \ldots, \vec{R}_{\ell_N}), \tag{2.47a}$$

onde os apóstrofes indicam que as somatórias devem ser efetuadas sem repetição de índices. Em situações práticas $N/M \sim 10^{-3}$ e $N \sim 10^{20}$ átomos/cm³, o que permite, para amostras macroscópicas, a adoção de uma aproximação de meio contínuo. O resultado correspondente pode ser obtido diretamente da Equação 2.46, observando-se as seguintes aproximações

$$\frac{(M - N)!}{M!} \sim \frac{1}{M^N}\ ,$$

$$\frac{1}{M} \sum_{\ell=1}^{M} \sim \frac{1}{\Omega} \int d\vec{R} ,$$

onde Ω é o volume total da amostra. Nestas circunstâncias, a média configuracional de uma dada propriedade é expressa por:

$$\langle x \rangle \simeq \frac{1}{\Omega^N} \int \int \ldots \int x\,(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \ldots, \vec{R}_N)\, d\vec{R}_1\, d\vec{R}_2 \ldots d\vec{R}_N \,. \qquad (2.47b)$$

As Expressões 2.47a e 2.47b estabelecem, portanto, uma equivalência, no que tange a médias configuracionais, entre um semicondutor dopado substitucionalmente com N átomos e um sistema de N átomos distribuidos aleatoriamente no volume Ω deste semicondutor.

2.7.2 - HAMILTONIANO ELETRÔNICO

O hamiltoniano de um-elétron para um sistema con N átomos monovalentes, distribuídos num certo volume Ω, é expresso por:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{i=1}^{N} V(\vec{r} - \vec{R}_i) \,, \qquad (2.48)$$

onde $V(\vec{r} - \vec{R}_i)$ é o potencial efetivo de interação de um elétron com o íon situado na posição $\vec{R}_i$.

A exemplo do que ocorre em uma rede periódica, espera-se que o espectro de auto-energias deste hamiltoniano seja constituído por um conjunto de bandas de energias permitidas, cujos correspondentes auto-estados podem ser expressos por uma combinação linear de funções localizadas, centradas em torno de cada sítio. Para concentrações não muito elevadas, em que a largura da primeira banda é pequena quando comparada com a separação entre o nível fundamental e o primeiro nível excitado de um dos átomos isolados, as funções correspondentes ao

nível fundamental constituem, com boa aproximação, um conjunto suficientemente completo para a representação dos estados relativos à primeira banda. No que se segue, tal conjunto será designado por $\{\phi_\ell(\vec{r})\}$, cujos elementos satisfazem às seguintes equações:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\phi(\vec{r}) = E_0\,\phi(\vec{r}) \;, \tag{2.49}$$

$$\phi_\ell(\vec{r}) = \phi(\vec{r}-\vec{R}_\ell) \;,$$

onde E_0 é a energia do estado fundamental.

A função de Green correspondente ao Hamiltoniano 2.49 é definida por

$$(Z-H)\;G(\vec{r},\vec{r}\,';z) = \delta(\vec{r}-\vec{r}\,') \;. \tag{2.50}$$

Expressando esta equação em termos do conjunto $\{\phi_\ell(\vec{r})\}$, obtém-se:

$$G_{ij}(z) = G_0(z)\;\delta_{ij} + G_0(z)\sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}\;G_{\ell j}(z) \;, \tag{2.51a}$$

onde

$$G_{ij}(z) = \int\!\!\int \phi_i^*(\vec{r})\;G(\vec{r},\vec{r}\,';z)\;\phi_j(\vec{r}\,')\,d\vec{r}\;d\vec{r}\,' \;, \tag{2.51b}$$

$$t_{i\ell} = \int \phi_i^*(\vec{r})\;V(\vec{r}-\vec{R}_i)\;\phi_\ell(\vec{r})\;d\vec{r} \;, \tag{2.51c}$$

$$G_0(z) = \frac{1}{Z-E_0} \;.$$

Na derivação da Equação 2.51a foram efetuadas as seguintes aproximações:

a) Aproximação de ortogonalidade do conjunto base de funções, isto é, foi admitido que:

$$\int \phi_i^*(\vec{r})\ \phi_j(\vec{r})\ d\vec{r} = \delta_{ij}\ .$$

b) As integrais de três centros:

$$\int \phi_i^*(\vec{r})\ V(\vec{r}-\vec{R}_\ell)\ \phi_j(\vec{r})\ d\vec{r}\ ,\quad i\neq j\neq \ell\neq i$$

foram desprezadas quando comparadas com $t_{i\ell}$.

c) Foi suposto que os termos

$$\int \phi_i^*(\vec{r}) \sum_{\ell\neq i} V(\vec{r}-\vec{R}_\ell)\ \phi_i(\vec{r})\ d\vec{r}$$

são independentes de i e iguais, em módulo, ao valor médio do potencial a que um elétron está sujeito devido aos demais.

As três aproximações acima são razoáveis para baixas concentrações. A aplicabilidade das mesmas em concentrações médias e altas é bastante discutível. Na Seção 2.7.1 será apresentado um formalismo em que a aproximação a) é contornada, o que tornará sua avaliação mais clara.

Em termos dos elementos de Matriz 2.51b, a densidade de estados relativa à primeira banda é expressa por

$$D(E) = -\frac{1}{\pi}\ \mathrm{Im}\ (\lim_{s\to 0^+} \sum_m G_{mm}(E+is))\ . \qquad (2.52)$$

No que se segue, são apresentados os principais aspectos da técnica MT, através de sua aplicação ao cálculo da média configuracional de 2.52.

2.7.3 - A TÉCNICA DE MATSUBARA-TOYOSAWA

Iterando a Expressão 2.51a, obtém-se a seguinte série:

$$G_{ij} = G_o\,\delta_{ij} + G_o^2\,t_{ij} + G_o^3 \sum_{\ell} t_{i\ell}\,t_{\ell j} + G_o^4 \sum_{\ell\,\ell_1} t_{i\ell}\,t_{\ell\ell_1}\,t_{\ell_1 j} + \ldots \tag{2.53}$$

onde, por conveniência de notação, os elementos de matriz t_{ij} foram redefinidos por

$$t_{ij} = t_{ij}(1-\delta_{ij}) \ ,$$

e a dependência de $G_{ij}(z)$ e $G_o(z)$ com z foi omitida. As somatórias na Série 2.53 se estendem sobre os N sítios de impurezas. Tomando i=j na Equação 2.53, obtemos a seguinte série para a função de Green diagonal:

$$G_{ii} = G_o + G_o^3 \sum_{\ell} t_{i\ell}\,t_{\ell i} + G_o^4 \sum_{\ell} \sum_{\ell_1} t_{i\ell}\,t_{\ell\ell_1}\,t_{\ell_1 i} + \ldots \tag{2.54}$$

A dificuldade básica na obtenção da média configuracional de G_{ii} reside no fato de que cada parcela da Série 2.54 envolve termos que dependem de um diferente número de sítios, devido à repetição de índices nas somatórias. O método MT consiste, essencialmente, na obtenção de uma série aproximada para G_{ii}, em que cada parcela contém termos que envolvem um mesmo número de sítios.

Da Expressão 2.53 segue-se que:

$$G_{ii} = G_o + G_o \sum_{\ell \neq i} t_{i\ell}\,G_{\ell i} \ , \tag{2.55a}$$

$$G_{\ell i} = G_0 \sum_{\ell_1 \neq i} t_{\ell\ell_1} G_{\ell_1 i} + G_0 t_{\ell i} G_{ii} , \quad \ell \neq i . \tag{2.55b}$$

Substituindo 2.55b iterativamente em 2.55a, obtém-se a seguinte expressão fechada para G_{ii}:

$$G_{ii} = \frac{1}{z - E_0 - \Sigma_i} , \tag{2.56}$$

onde

$$\Sigma_i = \sum_{\nu=1}^{\infty} G_0^{\nu} \sum_{\ell_1} \sum_{\ell_2} \cdots \sum_{\ell_\nu} t_{i\ell_1} t_{\ell_1\ell_2} \cdots t_{\ell_\nu i} . \tag{2.57}$$

$$(\neq i)$$

Na série acima, separando, para cada valor de ν, os termos para os quais $\ell_\nu = \ell_1$ dos demais, obtemos

$$\Sigma_i = \sum_{\ell_1 \neq i} t_{i\ell_1} (G_0 + G_0^3 \sum_{\ell_2 \neq i} t_{\ell_1\ell_2} t_{\ell_2\ell_1} + G_0^4 \sum_{\ell_2 \neq i} \sum_{\ell_3 \neq i}$$

$$t_{\ell_1\ell_2} t_{\ell_2\ell_3} t_{\ell_3\ell_1} + \ldots) t_{\ell_1 i} +$$

$$+ \sum_{\nu=2}^{\infty} G_0^{\nu} \sum_{\ell_1} \sum_{\ell_2} \cdots \sum_{\ell_\nu \neq \ell_1} t_{i\ell_1} t_{\ell_1\ell_2} \cdots t_{\ell_\nu i} , \tag{2.58}$$

$$(\neq i)$$

onde foi utilizado o fato de $t_{\ell\ell}=0$ para qualquer ℓ. Comparando a série entre parênteses na expressão acima com a Expressão 2.54, concluímos que, a menos de uma restrição que se torna desprezível para N suficientemente grande, a mesma é igual a $G_{\ell_1\ell_1}$. Por inspeção, pode ser verificado que através da separação conveniente de outros termos, obtém-se uma generalização do tipo de arranjo apresentado para o primeiro ter

mo de 2.58 para os termos com um maior número de sítios intermediários. O resultado final desta reordenação da série 2.57 pode ser expresso por:

$$\Sigma_i = \Sigma_i^{MT} + S \,, \tag{2.59}$$

$$\Sigma_i^{MT} = \sum_{\ell_i \neq i}' t_{i\ell_1} G_{\ell_1\ell_1} t_{\ell_1 i} + \sum_{\ell_1 \neq i}' \sum_{\ell_2 \neq i}' t_{i\ell_1} G_{\ell_1\ell_1} t_{\ell_1\ell_2} G_{\ell_2\ell_2} t_{\ell_2 i} + \ldots \tag{2.60}$$

onde S representa a soma dos termos de 2.57 não contidos em Σ_i^{MT} e os apóstrofes indicam que as somatórias devem ser efetuadas sem repetição de índices. Estes resultados podem ser melhor compreendidos em termos de diagramas. A Figura 2.15 apresenta alguns diagramas representativos dos termos da série 2.57. Podemos observar que os diagramas da Figura 2.15b podem ser formados a partir dos diagramas da Figura 2.15a, associando caminhos fechados aos sítios intermediários. A soma de todos os caminhos fechados associados a um dado sítio intermediário constitui a função de Green diagonal associada a este sítio, como foi exemplificado na Expressão 2.58. De acordo com esta interpretação, podemos dizer que a classe de termos exemplificada na Figura 2.15b é derivada da classe de termos exemplificada na Figura 2.15a. A série Σ_i^{MT} representa a soma dos termos pertencentes a estas duas classes. A Figura 2.15c ilustra alguns dos termos contidos na série S.

Na formulação do método MT a "self-energy" Σ_i é aproximada pela série Σ_i^{MT}. Por inspeção, podemos verificar que esta aproximação implica a desconsideração, além da classe de termos exemplificada na Figura 2.15c, de toda uma categoria de termos os quais originalmente se encontram entre os termos da Figura 2.15b. Isto se deve à interdependência entre as definições da função de Green diagonal e da "self-energy". A Figura 2.16 ilustra alguns termos desta caterogia.

Fig. 2.15 - Representação diagramática dos termos de $\sum_i$.

A correspondência com a série é feita através da seguinte convenção

$$0 \quad : \quad \frac{1}{G_0} \text{ (designa o sítio de partida i),}$$

$$\ell_1 \quad \ell_2 \; : \; G_0 t_{\ell_1 \ell_2} \, ,$$

$$\ell_1 \qquad \sum_{\ell_1 \neq i} \, .$$

Fig. 2.16 - Exemplo de termos não inclusos na série $\sum_i^{MT}$.

Uma análise detalhada da aproximação de $\sum_i$ por $\sum^{MT}$ foge do escopo deste trabalho. No entanto, devemos observar que esta aproximação somente se justifica para as configurações que apresentam uma distribuição de sitios razoavelmente homogênea. Caso a distribuição

não seja homogênea, o número de pares cuja separação é pequena quando comparado com a separação média deve se tornar apreciável, de modo que a classe dos termos que envolvem múltiplas transferências entre dois sítios particulares passa a ter um grande peso no valor de $\sum_i$.

Efetuando a substituição de $\sum_i$ por $\sum_i^{MT}$ na Equação 2.56 e tomando a média configuracional da expressão resultante, obtemos:

$$\langle G_{ii}^{MT}\rangle_i \simeq \frac{1}{E-E_0 - \langle \sum_i^{MT}\rangle_i}\,, \tag{2.61a}$$

onde

$$\langle \sum_i^{MT}\rangle_i = \frac{1}{\Omega}\int \sum_{\ell\neq i} t(\vec{R}_i-\vec{R}_\ell)\,\langle G_{\ell\ell}\rangle_{i,\ell}\, t(\vec{R}_\ell-\vec{R}_i)\, d\vec{R}_\ell +$$

$$= \frac{1}{\Omega^2}\int\int \sum_{\ell\neq i}\sum_{\ell_1\neq i} t(\vec{R}_i-\vec{R}_\ell)\langle G_{\ell\ell}\rangle_{i,\ell,\ell_1} t(\vec{R}_\ell-\vec{R}_{\ell 1})\langle G_{\ell_1,\ell_1}\rangle_{i,\ell,\ell_1} \times$$

$$t(\vec{R}_{\ell_1}-\vec{R}_i)\, d\vec{R}_\ell\, d\vec{R}_{\ell_1} + \ldots \tag{2.61b}$$

Nas expressões acima, os símbolos

$$\langle \ldots \rangle_{m_1,m_2,\ldots}$$

denotam médias condicionais, as quais são definidas por

$$\langle A(\vec{R}_1,\vec{R}_2,\ldots)\rangle_{m_1,\,m_2,\ldots} = \prod_{(\ell\neq m_1,m_2,\ldots)}^{\ell} \int \frac{d\vec{R}_\ell}{\Omega}\, A(\vec{R}_1,\,\vec{R}_2,\ldots)\,.$$

No estabelecimento da Equação 2.61a, foi suposto que para uma configuração qualquer

$$G_{\ell\ell} = \overline{G} + \Delta_\ell \quad \text{para todo } \ell\,,$$

onde:

$$\frac{|\Delta_\ell|}{|\bar{G}|} \ll 1 .$$

Observe que a aproximação acima somente se justifica se a distribuição de sítios, em cada configuração, é homogênea. Introduzindo explicitamente esta aproximação nas Equações 2.61, obtemos

$$\bar{G} \simeq \frac{1}{z - E_0 - \bar{\Sigma}} , \tag{2.62a}$$

$$\bar{\Sigma} \simeq \bar{G}\,\frac{N}{\Omega}\int t(R)t(-R)d\vec{R} + \bar{G}^2\left(\frac{N}{\Omega}\right)^2 \iint t(\vec{R}_1)t(\vec{R}_2-\vec{R}_1)t(-\vec{R}_2)d\vec{R}_1 d\vec{R}_2 + \ldots$$

$$\simeq n\bar{G}\int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}\,\frac{V^2(\vec{k})}{1-n\bar{G}V(\vec{k})} , \tag{2.62b}$$

onde

$$V(\vec{k}) = \int d\vec{R}\, e^{-i\vec{k}.\vec{R}}\, t(\vec{R}) , \tag{2.62c}$$

$$n = N/\Omega .$$

Quanto à função de Green não-diagonal, a partir da Equação 2.55b, obtemos:

$$G_{ij} = \frac{G_0\,\Sigma_{ij}}{1 - G_0\,\Sigma_{ii}}\,G_{jj} , \qquad i \neq j , \tag{2.63a}$$

onde:

$$\Sigma_{ij} = t_{ij} + G_o \sum_{\ell \neq i,j} t_{i\ell}\, t_{\ell j} + G_o^2 \sum_{\substack{\ell \neq i,j \\ \ell_1 \neq i,j}} t_{i\ell}\, t_{\ell\ell_1}\, t_{\ell_1 j} + \ldots \tag{2.63b}$$

Aproximando a Série 2.63b através da soma de termos pertencentes à classe de diagramas cuja regra básica de formação foi discutida anteriormente, obtemos:

$$\Sigma_{ij}^{MT} = t_{ij} + \sum_{\ell \neq i,j}' t_{i\ell}\, G_{\ell\ell}\, t_{\ell j} + \sum_{\substack{\ell \neq i,j \\ \ell_1 \neq i,j}}' t_{i\ell}\, G_{\ell\ell}\, t_{\ell\ell_1}\, G_{\ell\ell_1}\, t_{\ell_1 j} + \ldots \tag{2.64}$$

Tomando a média configuracional das Equações 2.63a e 2.63b e fazendo uso da aproximação 2.64, obtemos:

$$\langle G_{ij}^{MT} \rangle_{i,j} \simeq \frac{G_o \langle \Sigma_{ij}^{MT} \rangle_{i,j}}{1 - G_o \langle \Sigma_{ii}^{MT} \rangle_{i,j}}\, \bar{G}, \qquad i \neq j\ , \tag{2.65a}$$

$$\langle \Sigma_{ij}^{MT} \rangle_{i,j} \simeq \int \frac{V(\vec{k})\, e^{i\vec{k}.\vec{R}_{ij}}}{1 - n\bar{G}V(\vec{k})}\, \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}\ . \tag{2.65b}$$

Finalmente, fazendo uso da Equação 2.62a, obtemos para a função de Green não-diagonal:

$$\overline{G_N(R)} \simeq \bar{G}^2 \int \frac{V(\vec{k})\, e^{i\vec{k}.\vec{R}}}{1 - n\bar{G}V(\vec{k})}\, \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}\ ,$$

onde:

$$\overline{G_N(R)} = \langle G_{ij}^{MT} \rangle_{i,j}\ .$$

Resumindo os resultados acima para posterior utilização, obtemos o seguinte conjunto de equações:

$$z - E_0 - \frac{1}{\overline{G}} = n\overline{G} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{V^2(\vec{k})}{1-n\overline{G}\,V(k)} , \tag{2.66a}$$

$$\overline{G_N(R)} = \overline{G}^2 \int \frac{V(\vec{k})\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{1-n\overline{G}\,V(\vec{k})} \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} , \tag{2.66b}$$

$$V(\vec{k}) = \int d\vec{R}\, e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}\, t(\vec{R}) , \tag{2.66c}$$

$$z = E + is ,$$

onde: $s \to 0^+$.

A Equação 2.66a não apresenta uma solução analítica geral. Desta forma, para cada valor de E devemos calcular numericamente o correspondente valor de $\overline{G}$, observando que as soluções de interesse são complexas. Nos casos em que $t(\vec{R})$ é esfericamente simétrico, $V(\vec{k})$ é real, de forma que tanto $\overline{G(E)}$ quanto $\overline{G(E)}^*$ são soluções da Equação 2.66a. Assim, através da transformação:

$$\overline{G} = -r_0\, e^{i\theta} , \qquad \theta \in (0,\pi)$$

e da separação da Equação 2.66a em sua parte real e imaginária, obtemos uma equação em r_0 parametrizada em θ e outra que estabelece a dependência de E com r_0 e θ. Assim, variando θ no intervalo $(0,\pi)$ obtemos um conjunto de soluções $(\overline{G(E)}, E)$. A densidade de estados por unidade de volume é, então, calculada através de:

$$d(E) = -\frac{1}{\pi\,\Omega}\, \mathrm{Im} \sum_m \overline{G}(E) = n\, r_0(E)\, \sin(\theta(E)). \tag{2.67}$$

2.7.4 - CORREÇÕES DE ORTOGONALIDADE

Nas Seções 2.7.2 e 2.7.3, fazendo uso da aproximação "tight-binding", suplementada pela hipótese de ortogonalidade do conjunto-base de auto-funções, obtivemos as equações necessárias para o cálculo da densidade de estados relativa a um sistema desordenado de átomos monovalentes. Nesta seção, veremos como estas equações se modificam quando a referida aproximação é contornada.

Na aproximação "tight-binding", supõe-se que os auto-estados relativos à primeira banda do espectro de auto-energias do Hamiltoniano 2.48 podem ser expressos por:

$$\psi_E(\vec{r}) = \sum_i C_i^E \, \phi_i(\vec{r}) = \sum_i C_i^E \, \phi(\vec{r}-\vec{R}_i) \; , \tag{2.68}$$

onde $\phi(\vec{r})$ é o estado fundamental da parte atômica do referido Hamiltoniano. Esta função é definida pela Equação 2.49. A função de Green correspondente ao Hamiltoniano 2.48, definida pela Equação 2.50, pode ser expressa em termos do conjunto de funções $\{\psi_E(\vec{r})\}$:

$$G(\vec{r},\vec{r};z) = \sum_E \frac{1}{z-E} \, \psi_E^*(\vec{r}) \, \psi_E(\vec{r}\,') \; . \tag{2.69}$$

Através das Equações 2.68 e 2.69, obtemos

$$G(\vec{r},\vec{r};z) = \sum_{ij} g_{ij}(z) \, \phi_i^*(\vec{r}) \, \phi_j(\vec{r}\,') \; , \tag{2.70a}$$

onde:

$$g_{ij}(z) = \sum_E \frac{1}{z-E} \, C_j^{E\,*} \, C_i^E \; . \tag{2.70b}$$

Devemos observar que devido à não-ortogonalidade das funções $\{\phi_i(\vec{r})\}$, $g_{ij}(z)$ é diferente do elemento de matriz da função de Green entre as funções $\phi_i(\vec{r})$ e $\phi_j(\vec{r})$. Substituindo a Expressão 2.70a na Equação 2.50, obtemos:

$$\sum_{ij} (z-E_o)\, g_{ij}\, S_{mj}\, S_{in} - \sum_{i,j\neq m} g_{ij}\, t_{mj}\, S_{in} = S_{mn}\,, \tag{2.71a}$$

onde:

$$S_{ij} = \int \phi_i^*(\vec{r})\, \phi_j(\vec{r})\, d\vec{r}\,, \tag{2.71b}$$

e t_{mj} é definido pela Equação 2.51c. Na obtenção da expressão acima, foram efetuadas as aproximações ii) e iii) discutidas na seção anterior. Em termos de matrizes, a Equação 2.71a assume a seguinte forma:

$$(z-E_o)\, \tilde{S}\, \tilde{g}\, \tilde{S} - \tilde{T}\, \tilde{g}\, \tilde{S} = \tilde{S}\,, \tag{2.72}$$

onde os elementos de $\tilde{T}$ são tais que

$$t_{mi} = (1 - \delta_{mi})\, t_{mi}\,. \tag{2.73}$$

De acordo com a hipótese de que o conjunto de funções-base é linearmente independente, a matriz $\tilde{S}$ deve possuir inversa. Desta forma:

$$(z - E_o)\, \tilde{S}\, \tilde{g} - \tilde{T}\, \tilde{g} = 1\,, \tag{2.74}$$

e, em termos dos elementos de matriz, obtemos

$$(z - E_o)\, g_{mn} = \delta_{mn} + \sum_{\ell\neq m} V_{m\ell}\, g_{\ell n}\,, \tag{2.75a}$$

onde

$$V_{m\ell} = t_{m\ell} - (z - E_o)\, S_{m\ell}\,. \tag{2.75b}$$

A Equação 2.75a apresenta a mesma forma que a Equação 2.51a. Desta forma, a obtenção de sua média configuracional segue exatamente os mesmos passos descritos na Seção 2.7.3. Nestas condições:

$$z - E_0 - \frac{1}{\bar{g}} = n\bar{g} \int \frac{d\vec{k}}{(2\vec{k})^3} \frac{V^2(\vec{k})}{1-n\bar{g}\, V(\vec{k})}, \tag{2.76a}$$

$$\overline{g_{N(\vec{R})}} = \bar{g}^2 \int \frac{d\vec{k}}{(2\vec{k})^3} \frac{V(\vec{k})\, e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{1 - n\bar{g}\, V(\vec{k})}, \tag{2.76b}$$

onde

$$V(\vec{k}) = \int [t(\vec{R}) - (E-E_0)\, S(\vec{R})]\, e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}\, d\vec{R}, \tag{2.76c}$$

$$z = E + is .$$

A densidade de estados por unidade de volume é expressa por:

$$d(E) = -\frac{1}{\pi\,\Omega} \int \mathrm{Im}\,[\lim_{S\to 0^+} G(\vec{r},\vec{r};E+is)]\, d\vec{r} . \tag{2.77}$$

Substituindo a Equação 2.70a na expressão acima, obtemos:

$$d(E) = -\frac{n}{\pi}\, \mathrm{Im} \left\{ \bar{g} + n \int \overline{g_N(\vec{R})}\, S(\vec{R})\, d\vec{R} \right\}. \tag{2.78}$$

No Capítulo 3 serão apresentados e discutidos os resultados numéricos relativos a aplicações específicas deste formalismo.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS PRELIMINARES

Neste capítulo, a título de completeza do material constante deste trabalho, apresentaremos uma breve revisão de alguns modelos básicos para a explicação das propriedades de semicondutores dopados, bem como algumas especulações de caráter geral.

3.1 - HAMILTONIANOS

Na aproximação adiabática, o hamiltoniano eletrônico relativo a um conjunto de N impurezas monovalentes, imersas substitucionalmente numa matriz semicondutora de constante dielétrica κ, pode ser expresso por

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N} V_c(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} V(\vec{r}_i - \vec{R}_j) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} v(\vec{r}_i - \vec{r}_j), \tag{3.1a}$$

$$V(\vec{r}_i - \vec{R}_j) = \frac{-e^2}{\kappa\, |\vec{r}_i - \vec{R}_j|}, \tag{3.1b}$$

$$v(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \frac{e^2}{\kappa\, |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \tag{3.1c}$$

onde $\vec{r}_i$ designa a coordenada de um elétron qualquer do sistema; $\vec{R}_j$, a posição do j-ésimo íon de impureza; V, o potencial de interação elétron-íon de impureza; v, a interação elétron-elétron; V_c; o potencial periódico a que um elétron na banda de condução do hospedeiro está sujeito.

Até o presente momento, devido principalmente ao termo de interação elétron-elétron e à desordem na disposição dos átomos de impureza, não existe método para a extração de informações de 3.1a, que não seja aproximado. Tomando como base a visão conceitual discutida na Seção 2.6, exploraremos essencialmente duas formas aproximadas de (3.1a).

Primeiramente, trataremos do hamiltoniano de um-elétron:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_c(\vec{r}) + \sum_{i=1}^{N} V^{eff}(\vec{r}-\vec{R}_i) , \qquad (3.2)$$

que descreve o movimento de um elétron sujeito a um potencial periódico (hospedeiro) e ao potencial devido aos N íons de impureza, modificado pelos efeitos de blindagem da interação elétron-elétron. O espectro de auto-energias do Hamiltoniano 3.2, no que tange aos estados de impureza, tem sido extensivamente investigado (Fabbri, 1981, 1984; Ferreira da Silva, 1979). Nas próximas seções deste capítulo, apresentaremos uma síntese dos principais resultados destas investigações. Nos Capítulos 4 e 5, procuraremos estender o estudo do espectro do hamiltoniano 3.2, de modo a incluir a banda de condução do hospedeiro.

Numa segunda abordagem, através de um formalismo de muitos corpos, procuraremos analisar o espectro de excitações elementares associado ao Hamiltoniano 3.1a, levando em consideração somente o termo de correlação intra-atômica. Na Seção 3.4, discutiremos a forma assumida pelo Hamiltoniano 3.1a em segunda quantização.

A maioria dos trabalhos sobre bandas de impurezas em semicondutores, que se utilizam tanto de modelos de um-elétron quanto de modelos de correlação, fazem uso da aproximação de massa efetiva. A aplicação deste formalismo aos Hamiltonianos 3.1a e 3.2, no entanto, merece algumas observações, as quais procuraremos exemplificar através do caso deste último hamiltoniano. A aplicação do formalismo de massa efetiva ao Hamiltoniano 3.2 segue os mesmos passos delineados na Seção 2.3. Os resultados podem ser resumidos nas seguintes equações:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_c(\vec{r}) + \sum_{j=1}^{N} V^{eff}(\vec{r}-\vec{R}_j) \right] \Phi(E,\vec{r}) = E\, \Phi(E,\vec{r}), \qquad (3.3a)$$

$$\Phi(E,\vec{r}) = F_\beta(E,\vec{r})\, \psi_{\vec{k}_\beta}(\vec{r}) , \qquad \beta = 1,2,\ldots, \nu , \qquad (3.3b)$$

$$\left[E_c(\vec{k}_\beta - i\nabla) + \sum_{j=1}^{N} V^{eff}(\vec{r}-\vec{R}_j) \right] F_\beta(E,\vec{r}) = E\, F_\beta(E,\vec{r}) , \qquad (3.3c)$$

onde $E_c(\vec{k})$ representa a relação de dispersão relativa à banda de condução do hospedeiro; $\vec{k}_\beta$, $\psi_{\vec{k}_\beta}$ e F_β são, respectivamente, o vetor de onda, a função de Bloch e a função envelope correspondente ao β-ésimo mínimo, ν é o número de mínimos; $\Phi(E,\vec{r})$ é uma auto-função do Hamiltoniano 3.2, cuja auto-energia é E. Devido à disposição simétrica dos mínimos da banda de condução na primeira zona de Brillouin, as Equações 3.3c apresentam ν soluções distintas (uma para cada mínimo) para cada auto-energia do Hamiltoniano 3.2. Consequentemente, a densidade de estados associada ao Hamiltoniano 3.2 será ν vezes maior que a densidade de estados associada ao hamiltoniano de massa efetiva correspondente a um dos mínimos. De acordo com o discutido na Seção 2.3, as Equações 3.3c somente serão válidas se o potencial de impurezas for suficientemente fraco para que tanto a taxa de transições intermínimos quanto a taxa de transições interbandas sejam desprezíveis quando comparadas com a taxa de transições intramínimos. Essa primeira condição pode ser formalmente expressa por:

$$\frac{|\langle\psi_{\vec{k}_\alpha}(\vec{r}) \,|\, \sum_{j=1}^{N} V^{eff}(\vec{r}-\vec{R}_j) \,|\, \psi_{\vec{k}_\beta}(\vec{r})\rangle|^2}{|\langle\psi_{\vec{k}'}(\vec{r}) \,|\, \sum_{j=1}^{N} V^{eff}(\vec{r}-\vec{R}_j) \,|\, \psi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle|^2} \ll 1 , \qquad (3.4)$$

onde $\vec{k}_\alpha$ e $\vec{k}_\beta$ são vetores de onda próximos aos mínimos α e β, respectivamente; $\vec{k}'$ e $\vec{k}$ são vetores de onda próximos a um mínimo qualquer e

$$\psi_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \; e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \; U_{\vec{k}}(\vec{r}) \tag{3.5}$$

é a função de Bloch correspondente ao estado $\vec{k}$. Através das propriedades de translação das funcões de Bloch, a Condicão 3.4 pode ser colocada na forma

$$\frac{\left| \sum_{j=1}^{N} e^{i(\vec{k}_\beta - \vec{k}_\alpha)\cdot\vec{R}_j} \right|^2}{\left| \sum_{j=1}^{N} e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\cdot\vec{R}_j} \right|^2} \; \frac{|\langle\psi_{\vec{k}_\alpha}(\vec{r})|V^{eff}_{(\vec{r})}|\psi_{\vec{k}_\beta}(\vec{r})\rangle|^2}{|\langle\psi_{\vec{k}'}(\vec{R})|V^{eff}_{(\vec{r})}|\psi_{\vec{k}}(\vec{r})\rangle|^2} \ll 1 \tag{3.6}$$

O segundo termo no lado esquerdo da expressão acima é justamente a relação de amplitudes para o caso de uma única impureza. Assim, se o potencial associado a uma única impureza satisfizer a condição equivalente a 3.4, a Desigualdade 3.6 poderá ser colocada na seguinte forma:

$$\frac{\left| \sum_{j=1}^{N} e^{i(\vec{k}_\beta - \vec{k}_\alpha)\cdot\vec{R}_j} \right|^2}{\left| \sum_{j=1}^{N} e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\cdot\vec{R}_j} \right|^2} \leq 1 \; . \tag{3.7}$$

Se a distribuição dos átomos de impureza na rede do hospedeiro for aproximadamente homogênea, como possivelmente deve ser o caso numa amostra real, a Condição 3.7 é satisfeita. A análise da amplitude para transições inter-bandas conduz a uma condição semelhante à 3.7. Desta forma, numa primeira avaliação, podemos dizer que a validade do formalismo de massa efetiva para o caso de várias impurezas está condicionada à validade do referido formalismo no caso de uma única impureza. Este fato se manifesta, também, no cálculo da densidade de estados associada ao Hamiltoniano 3.2. Se a concentração de impurezas for suficientemente baixa para que a largura da primeira banda do espectro de auto-energias de 3.2 seja pequena quando comparada com a separação entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado da parte atômica

deste mesmo hamiltoniano, podemos, a partir das funções correspondentes ao estado fundamental da referida parte atômica, "construir" uma base suficientemente completa para à descrição dos estados associados à primeira banda e calcular sua densidade de estados. A parte atômica de 3.2 é justamente o hamiltoniano para uma impureza discutido na Seção 2.3, cujo estado fundamental, de acordo com o formalismo da massa efetiva, é degenerado e constituído pelas funções:

$$F_0(\vec{r})\ \psi_{\vec{k}_\beta}(\vec{r}), \qquad \beta = 1, 2, \ldots, m, \tag{3.8a}$$

onde:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 + V^{eff}(\vec{r})\right]F_0(\vec{r}) = (E - E_c(\vec{k}_0))\ F_0(\vec{r})\ . \tag{3.8b}$$

Por outro lado, podemos obter a densidade de estados associada à primeira banda de 3.2, através do hamiltoniano de massa efetiva

$$\frac{-\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 + \sum_{j=1} V^{eff}(\vec{r} - \vec{R}_j), \tag{3.9}$$

lembrando que a cada auto-energia deste hamiltoniano correspondem ν auto-estados do Hamiltoniano 3.2. O conjunto-base de funções apropriado para a descrição dos estados associados à primeira banda do Hamiltoniano 3.9 pode ser formado a partir da auto-função correspondente ao estado fundamental de sua parte atômica, ou seja, a função $F_0(\vec{r})$. Através deste conjunto de funções, podemos calcular a densidade de estados correspondente à primeira banda do Hamiltoniano 3.9. Multiplicando este resultado por ν, devemos obter a densidade de estado correspondente à primeira banda do Hamiltoniano 3.2. Na próxima seção, demonstraremos que os resultados obtidos através destes dois procedimentos são completamente equivalentes, quando se consideram válidas as hipóteses do formalismo de massa efetiva.

Na Seção 2.3, tivemos oportunidade de observar que os resultados obtidos a partir da aproximação de massa efetiva, no caso de uma impureza, não reproduzem a situação experimental em semicondutores de "gap" indireto. Ressaltamos que as falhas desta aproximação residem, principalmente, na hipótese de uma taxa de transições intermínimos desprezível e, secundariamente, no modelamento do potencial de impureza. No caso de várias impurezas, o potencial associado a uma única impureza encontra-se blindado, devido a certos efeitos da interação elétron-elétron. Desta forma, dependendo da intensidade desta blindagem, a qual depende da concentração de impurezas, a hipótese de uma taxa de transição intermínimos desprezível poderá ou não ser satisfeita. Na faixa de concentrações em que esta hipótese não se verifica, as Equações 3.3c não são válidas. Em seu lugar deveremos ter uma única equação, formada a partir de combinações lineares destas equações, tendo as funções de Bloch associadas a cada mínimo como pesos (analogamente à Equação 2.27b). Nesta situação, acreditamos que seja mais prático trabalhar diretamente com o Hamiltoniano 3.2, utilizando um conjunto de funções-base formado a partir dos auto-estados de menor energia de sua parte atômica. As funções de Kohn-Luttinger, apresentadas na Seção 2.3 e obtidas de uma maneira totalmente empírica, constituem possivelmente, uma boa aproximação para estes auto-estados. Ao longo deste trabalho não realizaremos qualquer estudo detalhado sobre a região de validade das Equações 3.3c. Nos modelos de hibridização apresentados no Capítulo 4, nos limitaremos a uma investigação de diversas possibilidades associadas a esta questão.

3.2 - MODELO DE UMA BANDA

Esta seção tem por objetivo ilustrar os resultados obtidos através do formalismo MT, no caso em que o sistema de impurezas é modelado por um hamiltoniano que negligencia completamente a interação elétron-elétron. Inicialmente, no entanto, demonstraremos a equivalência, a que aludimos na seção anterior, entre os resultados obtidos a partir do hamiltoniano "real" e do Hamiltoniano de massa efetiva.

Tendo em vista a simplificação da discussão, consideraremos que os mínimos da banda de condução do hospedeiro são isotrópicos. Nestas condições, os dois hamiltonianos são, respectivamente, dados pelas Expressões 3.2 e 3.9. Considerando válidas as hipóteses utilizada no desenvolvimento do formalismo de massa efetiva (Seção 2.3), o estado fundamental da parte atômica de 3.2 é degenerado e composto pelas funções:

$$\phi_\beta(\vec{r}) = F_0(\vec{r})\ \psi_{k_\beta}(\vec{r}), \qquad \beta = 1, 2, \ldots, \nu \tag{3.10a}$$

onde:

$$F_0(r) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-r/a_0}, \tag{3.10b}$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2 \kappa}{m^* e^2},$$

e ν é o número de mínimos.

Utilizando como base o conjunto de funções

$$\phi_{\beta\ell}(\vec{r}) = \phi_\beta(\vec{r} - \vec{R}_\ell), \tag{3.11}$$

onde $\vec{R}_\ell$ denota a posição de uma impureza na rede, os elementos de matriz da função de Green associada ao Hamiltoniano 3.2 satisfazem, aproximadamente[1], a seguinte equação

$$G_{ij}^{\alpha\beta}(z) = G_0(z)\ \delta_{ij}\ \delta_{\alpha\beta} + G_0(z) \sum_{\substack{\ell \neq i \\ \gamma}} t_{i\ell}^{\alpha\gamma}\ G_{\ell j}^{\gamma\beta}(z), \tag{3.12a}$$

[1] *Vide Seção 2.5.*

onde:

$$G_0(z) = \frac{1}{z-E_0} \quad , \tag{3.12b}$$

$$t_{i\ell}^{\alpha\gamma} = \int \phi_{\alpha i}^{*}(\vec{r})\ V^{eff}(\vec{r}-\vec{R}_i)\ \phi_{\gamma\ell}(\vec{r})\ d\vec{r}\ . \tag{3.13c}$$

No Apêndice C é demonstrado que, coerentemente com as aproximações adotadas no formalismo de massa efetiva, os elementos da matriz de transferência podem ser expressos por:

$$t_{i\ell}^{\alpha\gamma} \equiv e^{i\vec{k}_\alpha\cdot(\vec{R}_i-\vec{R}_\ell)}\ t_{i\ell}\ \delta_{\alpha\gamma}\ , \tag{3.13a}$$

onde:

$$t_{i\ell} = t(\vec{R}_{i\ell}) = \int F_0(\vec{r})\ V^{eff}(\vec{r})\ F_0(\vec{r}+\vec{R}_i-\vec{R}_\ell)\ d\vec{r}\ . \tag{3.13b}$$

Substituindo o Resultado 3.13a na Equação 3.12a, segue-se que:

$$G_{ij}^{\alpha\beta}(z) = G_0(z)\ \delta_{ij}\ \delta_{\alpha\beta} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}\ G_{\ell j}^{\alpha\beta}(z)\ . \tag{3.14}$$

Iterando a expressão acima e supondo que a série resultante é convergente, obtemos:

$$G_{ij}^{\alpha\beta}(z) = G_{ij}^{\alpha\alpha}\ \delta_{\alpha\beta}\ , \tag{3.15}$$

o que demonstra a completa independência dos diversos mínimos entre si, no que tange à definição da densidade de estados associada à primeira banda do Hamiltoniano 3.2. As equações para os diversos $G_{ij}^{\alpha\alpha}$ estão na for

ma apropriada para o cálculo de sua média configuracional através do formalismo MT. A transformada de Fourier dos elementos da matriz de transferência é expressa por

$$V^{\alpha}(\vec{k}) = \int d\vec{R}\; e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}\; e^{i\vec{k}_{\alpha}\cdot\vec{R}}\; t(\vec{R}) \; .$$

Como $t(\vec{R})$ é esfericamente simétrico, segue-se que:

$$V^{\alpha}(\vec{k}) = V\;(|\vec{k}-\vec{k}_{\alpha}|)\;, \tag{3.16a}$$

onde

$$V(\vec{k}) = \int d\vec{R}\; e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}}\; t(\vec{R})\;. \tag{3.16b}$$

Substituindo este resultado na Equação 2.66a, obtemos a seguinte equação para a média configuracional de $G^{\alpha\alpha}_{ii}$

$$z-E_o - \frac{1}{\overline{G^{\alpha}}} = n\,\overline{G^{\alpha}} \int \frac{d\vec{k}}{(2\vec{k})^3}\; \frac{V^2(|\vec{k}-\vec{k}_{\alpha}|)}{1-n\,\overline{G^{\alpha}}\;V\;(|\vec{k}-\vec{k}_{\alpha}|)}\;. \tag{3.17}$$

Através de uma simples transformação na variável de integração, podemos observar que a média configuracional da função de Green diagonal relativa a um dos mínimos independe deste particular mínimo, ou seja

$$\overline{G^{\alpha}} = \overline{G}\;, \qquad \alpha = 1,\,2,\,\ldots,\,\nu\;. \tag{3.18}$$

Desta forma, a densidade de estados por unidade de volume relativa à primeira banda do Hamiltoniano 3.2 é expressa por:

$$d(E) = n \sum_{\alpha} \left(\frac{-1}{\pi} I_m[\lim_{s\to 0^+} \overline{G^{\alpha}}\;(E+is)]\right)$$

$$= n\,\nu\,\left(\frac{-1}{\pi}\,I_m[\lim_{s\to 0^+}\bar{G}\,(E+is)]\right). \tag{3.19}$$

Quanto ao Hamiltoniano 3.9, o estado fundamental de sua parte atômica é não-degenerado e a auto-função correspondente é dada pela Expressão 3.10b. O conjunto-base apropriado para a descrição dos estados relativos à sua primeira banda é composto pelas funções:

$$F_0(\vec{r}-\vec{R}_\ell)\ .$$

Nestas condições, os elementos da matriz de transferência são dados pela Expressão 3.13b e os elementos de matriz da função de Green associada ao Hamiltoniano 3.9, satisfazem a seguinte equação:

$$G_{ij}^{m.e.}(z) = G_0(z)\,\delta_{ij} + G_0(z)\sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}\,G_{\ell j}^{m.e.}(z)\ . \tag{3.20}$$

Comparando esta equação com a correspondente equação para $G_{ij}^{\alpha\alpha}(z)$, concluímos que:

$$\overline{G^{m.e.}} = \bar{G}\ , \tag{3.21}$$

onde $\overline{G^{m.e.}}$ denota a média configuracional de $G_{ii}^{m.e.}(z)$. Assim, a densidade de estados associada à primeira banda do Hamiltoniano de massa efetiva 3.9 é expressa por:

$$d_{me} = n\,\left(\frac{-1}{\pi}\,I_m[\lim_{s\to 0^+}\bar{G}\,(E+is)]\right). \tag{3.22}$$

Lembrando que a cada auto-estado do Hamiltoniano 3.9 correspondem ν auto-estados do Hamiltoniano 3.2, fica portanto demonstrada a equivalência entre esta abordagem e a anterior, no que tange ao cálculo da densidade de estados associada à primeira banda do Hamiltoniano 3.2. A título de observação, devemos notar que os resultados obtidos na primeira abordagem, a partir do conjunto degenerado de auto-funções 3.10a,

não se alteram se adotamos um outro conjunto qualquer, constituído a partir de combinações lineares (linearmente independentes) destas funções. Desta forma, a utilização das funções de Kohn e Luttinger, as quais satisfazem as condições de simetria impostas pelo cristal, não altera a demonstração acima.

No caso em que a interação elétron-elétron é completamente negligenciada, o potencial efetivo na Equação 3.2 assume a forma 3.1b. No Apêndice C, estão apresentados os cálculos dos elementos da matriz de transferência e de sua transformada de Fourier (Expressões 3.13b e 3.16b, respectivamente). De posse destes resultados, resolvendo a Equação Integral 3.17 para $\bar{G}$ obtemos, através da Equação 3.19, a densidade de estados associada à primeira banda do Hamiltoniano 3.2. A Figura 3.1 ilustra[2] os resultados para diversos valores da concentração adimensional de impurezas definida por:

$$p = 32\pi \, n \, a_0^3 \, .$$

Os resultados equivalentes para o caso em que são considerados os efeitos de não-ortogonalidade do conjunto de funções-base 3.10b (ou 3.10a)[3] estão ilustrados na Figura 3.2. Devemos observar que a introdução dos aludidos efeitos causa uma inversão no comportamento da "cauda" da banda, a qual passa a se estender para a região de altas energias. Apesar de sua importância na definição das propriedades eletrônicas do sistema, não existe, até o momento, um consenso sobre qual dos resultados melhor reproduz a situação real (Majlis et al., 1978; Mott, 1978).

---

[2] *Neste capítulo, em todas as figuras relativas a densidades de estados, a unidade de energia é igual a um Hartree efetivo, que por sua vez é igual a duas vezes a energia de ionização de uma impureza isolada.*

[3] *Neste caso, deve ser resolvida a Equação Integral 2.76a. O cálculo dos elementos da matriz de "overlap" está apresentado no Apêndice C.*

Fig. 3.1 - Comportamento da densidade de estados por impureza por mínimo para diversos valores da concentração de impurezas, quando são desconsiderados os efeitos de não-ortogonalidade do conjunto de funções-base.

Fig. 3.2 - Comportamento da densidade de estados por impureza por mínimo para diversos valores de concentração de impurezas, quando são considerados os efeitos de não-ortogonalidade do conjunto de funções-base.

Através da densidade de estados, podemos calcular certas propriedades. As expressões para o calor específico eletrônico a baixas temperaturas e para a susceptibilidade de "spin" a T=0k, deduzidas no Apêndice A, são aplicáveis ao presente modelo. Estas propriedades são, respectivamente, expressas por

$$C_V = \frac{2\pi^2}{3} k_\beta^2 \, d(E_F) \, T \tag{3.23a}$$

$$X = 2\mu_\beta^2 \, d(E_F) \tag{3.23b}$$

onde E_F, a energia de Fermi, é calculada através da condição

$$2 \int_{-\infty}^{E_F} d(E) = n \, . \tag{3.24}$$

O fator 2, na expressão acima é devido à degenerescência de "spin".

Nas Figuras 3.3 e 3.4, os resultados obtidos para estas propriedades são comparados com os respectivos resultados experimentais, no caso do Si:P. Podemos observar que estes resultados estão muito aquém de ser considerados razoáveis. Este fato não causa qualquer surpresa. De acordo com a discussão da Seção 2.6, o Hamiltoniano 3.2 é inadequado para descrever as propriedades de um-elétron do sistema em toda a região de concentrações de interesse. Em concentrações baixas e médias, o termo de correlação intra-atômica deve ser particularmente importante, enquanto em altas concentrações os efeitos da blindagem eletrônica sobre o potencial de impurezas, bem como os estados da banda de condução devem ter um papel dominante.

Fig. 3.3 - Coeficiente linear do calor específico a baixas temperaturas, em função da concentração de impurezas, para o Si:P.

- Os pontos representam os resultados experimentais. Curva 1: modelo de banda rígida (Apêndice A). Curva 2: presente modelo com correções de não-ortogonalidade. Curva 3: presente modelo sem correções de não-ortogonalidade.

Fig. 3.4 - Susceptibilidade do "spin" a T = 0K, em função da concentração de impurezas, para o Si:P.

- Curva 1: presente modelo sem correções de não-ortogonalidade. Curva 2: presente modelo com correções de não-ortogonalidade. Curva 3: modelo de banda rígida.

3.3 - BLINDAGEM

A utilização de um hamiltoniano de um-elétron para a descrição de um sistema de elétrons interagentes constitui uma enorme simplificação do problema real. No entanto, certos efeitos da interação elétron-elétron podem ser incorporados a este hamiltoniano através de uma escolha realista do potencial médio a que um elétron está sujeito. O formalismo Hartree-Fock constitui o esquema mais apropriado para a obtenção deste potencial. No entanto, a aperiodicidade do potencial de impurezas, bem como o grande número de elétrons evolvidos, torna proibitiva a aplicação deste formalismo a uma amostra real. Aplicações a aglomerados com um pequeno número de átomos de impureza, todavia, apresentam resultados bastante promissores (Ferreira da Silva, 1979; Fabbri, 1984). Neste trabalho, nos limitaremos a correções bastante simples do potencial de impurezas, obtidas através de teoria de perturbação. Estas correções se fundamentam no conceito de blindagem.

Quando uma carga pontual é introduzida num material qualquer, os elétrons se rearranjam espacialmente, de maneira a equilibrar o potencial na região afetada pela referida carga. Esta redistribuição dos elétrons possui o efeito líquido de enfraquecer o potencial coulombiano associado à carga pontual. Este efeito é denominado blindagem. Num semicondutor, a blindagem do potencial associado a uma impureza apresenta duas contribuições: uma advinda dos demais elétrons de impureza e outra advinda da polarização da rede semicondutora. Esta última contribuição, em todo o formalismo apresentado neste trabalho, é representada pela constante dielétrica κ do hospedeiro. No que se segue, discutiremos a contribuição advinda dos elétrons de impureza.

Nas concentrações acima da concentração crítica N_c, os auto-estados do sistema em torno da energia de Fermi são estendidos. Na região de altas concentrações, estes estados diferem pouco dos estados de Bloch da banda de condução do hospedeiro, o que possibilita a utilização de teoria de perturbação para a descrição dos mesmos. Para o cálculo da blindagem do potencial de impurezas, é didático imaginar que o sistema seja formado a partir do seguinte processo hipotético.

Inicialmente são introduzidos N elétrons no cristal semicondutor. Estes elétrons passam a ocupar os estados de Bloch em torno dos mínimos da banda de condução. Posteriormente são introduzidos os N íons substitucionais de impurezas, o que acarreta uma redistribuição espacial dos elétrons. De acordo com esta figura, o hamiltoniano de um-elétron pode ser expresso por:

$$H = \frac{-\hbar^2}{m} \nabla^2 + V_c(\vec{r}) + V(\vec{r}) \ , \tag{3.25a}$$

$$V(\vec{r}) = \left(\frac{-e^2}{\kappa}\right) \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}_j|} + \delta V(\vec{r}) \ , \tag{3.25b}$$

onde $\delta V(\vec{r})$ é o potencial induzido pela resposta dos elétrons ao potencial dos íons de impureza. Os novos auto-estados do sistema podem ser expressos em termos dos correspondentes ao sistema não-perturbado, ou seja, os estados de Bloch, cujos vetores de onda se situam próximos aos mínimos da banda de condução do hospedeiro. Assim, de acordo com a hipótese de que os novos auto-estados diferem pouco dos antigos, temos:

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) + \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} C_{\vec{k}'} \psi_{\vec{k}'}(\vec{r}) \ . \tag{3.26}$$

Através de teoria de perturbação, mostra-se facilmente que, em primeira ordem, os coeficientes $C_{\vec{k}'}$ são expressos por

$$C_{\vec{k}'} = \frac{V_{\vec{k}'\vec{k}}}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'}} \ , \tag{3.27a}$$

onde

$$V_{\vec{k}'\vec{k}} = \int \psi^*_{\vec{k}'}(\vec{r}) \ V(\vec{r}) \ \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \ d\vec{r} \ . \tag{3.27b}$$

Introduzindo este resultado na Expressão 3.26, segue-se que:

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) + \sum_{\vec{k}'\neq\vec{k}} \frac{V_{\vec{k}'\vec{k}}}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'}} \psi_{\vec{k}'}(\vec{r}) \tag{3.28}$$

Como na Seção 2.3, desprezaremos as transições intermínimos, de modo que a somatória na expressão acima se refere somente aos estados próximos a um dos mínimos. Adotando um procedimento semelhante para os demais auto-estados, obtemos a seguinte expressão para a densidade de carga induzida

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = -e\nu \sum_{\vec{k}} (|\phi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 - |\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2)\, f(E_{\vec{k}})$$

$$\cong -e\nu \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'\neq\vec{k}} V_{\vec{k}'\vec{k}}\, \psi_{\vec{k}'}(\vec{r})\, \psi^*_{\vec{k}}(\vec{r}) \frac{f(E_{\vec{k}}) - f(E_{\vec{k}'})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'}}, \tag{3.29}$$

onde $f(E)$ é a distribuição de Fermi-Dirac e ν é o número de mínimos da banda de condução. Por outro lado, através da equação Poisson temos que

$$\nabla^2\, \delta V(\vec{r}) = \frac{-4\pi e}{\kappa}\, \rho^{ind}(\vec{r}) \,. \tag{3.30}$$

Substituindo a Equação 3.29 na Equação 3.30 e tomando a transformada de Fourier, obtemos

$$q^2 \delta V_q = \frac{+4\pi e^2}{\kappa\Omega}\, \nu \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'\neq\vec{k}} \sum_{\vec{q}'} \langle\vec{k}|e^{i\vec{q}.\vec{r}}|\vec{k}'\rangle \langle\vec{k}'|e^{-i\vec{q}'.\vec{r}}|\vec{k}\rangle\, V_{\vec{q}'} \times$$

$$\times \frac{f(E_{\vec{k}}) - f(E_{\vec{k}'})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'}}, \tag{3.31}$$

onde $\delta V_{\vec{q}}$ e $V_{\vec{q}}$ são, respectivamente, as componentes de Fourier de $\delta V(\vec{r})$ e $V(\vec{r})$. Neste ponto, efetuaremos a aproximação de que uma dada componente de Fourier de $\delta V(\vec{r})$ depende somente da correspondente componente de Fourier de $V(\vec{r})$. Esta aproximação é denominada RPA ("Random Phase Approximation"). Uma discussão detalhada sobre ela pode ser encontrada em Ziman (1972). Da Equação 3.25b segue-se que:

$$V_{\vec{q}} = V^{o}_{\vec{q}} + \delta V_{\vec{q}} \ , \tag{3.32}$$

onde:

$$V^{o}_{\vec{q}} = \frac{4\pi e^2}{\kappa q^2} \sum_{j=1}^{N} e^{i\vec{q}.\vec{R}_j} \ .$$

Através das Equações 3.31 e 3.32 e da aproximação RPA, obtém-se:

$$V_{\vec{q}} = \frac{V^{o}_{\vec{q}}}{\varepsilon(\vec{q})} \ , \tag{3.33a}$$

onde:

$$\varepsilon(\vec{q}) = 1 - \frac{4\pi e^2}{\kappa q^2 \Omega} \nu \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} |\langle \vec{k}| e^{i\vec{q}.\vec{r}} |\vec{k}'\rangle|^2 \frac{f(E_{\vec{k}}) - f(E_{\vec{k}'})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'}} \ . \tag{3.33b}$$

Utilizando a Forma 2.11[1] para as funções de Bloch próximas a um dado mínimo, obtemos

$$\varepsilon(\vec{q}) = 1 - \frac{4\pi e^2}{\kappa q^2} \frac{\nu}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \frac{f(E_{\vec{k}}) - f(E_{\vec{k}-\vec{q}})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}}} \ , \tag{3.34}$$

---

[1] *Esta forma é compatível com a utilização de uma expansão quadrática para* $E_{\vec{k}}$.

A fórmula acima é conhecida como a expressão de Lindhard para a blindagem devida a um gás de elétrons. Como as somatórias na Equação (3.33b) envolvem somente valores de $\vec{k}$ e $\vec{k}'$ próximos a um dado mínimo, a Expressão 3.34 terá validade somente para pequenos valores de $\vec{q}$. Introduzindo na Equação 3.34 as aproximações:

$$E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}} \simeq \vec{q} \cdot (\nabla_{\vec{k}} E_{\vec{k}}),$$

$$f(E_{\vec{k}}) - f(E_{\vec{k}-\vec{q}}) \simeq (\vec{q} \cdot (\nabla_{\vec{k}} E_{\vec{k}})) \left.\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right|_{E_{\vec{k}}},$$

segue-se que:

$$\varepsilon(\vec{q}) = 1 + \frac{4\pi e^2}{\kappa q^2} \int \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) D_0(E)\, dE \tag{3.35}$$

onde:

$$D_0(E) = \frac{\nu}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \delta(E - E_{\vec{k}})$$

é a densidade de estados por unidade de volume associada à banda de condução do hospedeiro. Desta forma, observando que em baixas temperaturas $(-\partial f/\partial \varepsilon)$ é praticamente igual a uma função delta de Dirac centrada na energia de Fermi E_F, obtemos:

$$\varepsilon(\vec{q}) \simeq 1 + \frac{\lambda^2}{q^2}, \tag{3.36a}$$

onde:

$$\lambda = \left(\frac{4\pi e^2}{\kappa} D_0(E_F)\right)^{1/2} \tag{3.36b}$$

é definida como a constante de blindagem. Introduzindo a Expressão 3.36a na Equação 3.33a e tomando a transformada inversa, obtemos a seguinte expressão para o potencial de impurezas blindado:

$$V(\vec{r}) = \left(\frac{-e^2}{K}\right) \sum_{j=1}^{N} \frac{e^{-\lambda|\vec{r}-\vec{R}_j|}}{|\vec{r}-\vec{R}_j|} . \qquad (3.37)$$

3.3.1 - GENERALIZAÇÃO PARA BANDAS DE IMPUREZAS

Os resultados acima foram obtidos através de teoria de perturbação em primeira ordem, e se aplicam a uma situação em que o potencial de impurezas blindado é suficientemente fraco para não causar alterações substanciais na densidade de estados associada à banda de condução do hospedeiro. Desta forma, a validade das Expressões (3.36b) e (3.37) se restringe à região de altas concentrações, região esta que definiremos como tendo início numa dada concentração $\bar{n}$. Na dedução dos referidos resultados, ficou patente que o efeito de blindagem é devido aos elétrons que ocupam estados próximos à energia de Fermi do sistema. Na região de concentrações compreendida entre n_c e $\bar{n}$, os estados em torno da energia de Fermi são delocalizados e, portanto, devem causar alguma blindagem do potencial de impurezas. Desta forma, parece plausível generalizar os resultados da seção anterior para esta região de concentrações, de tal forma que o potencial de impurezas blindado apresente uma forma semelhante à 3.37, mas com a constante de blindagem expressa por:

$$\lambda^2 = C\, d(E_F) , \qquad (3.38)$$

onde $d(E_F)$ é a densidade de estados na energia de Fermi apropriada à região compreendida entre n_c e $\bar{n}$, sendo C uma constante.

Devemos observar que estas hipóteses nos levam naturalmente ao modelo discutido na Seção 2.6. Para concentrações acima de n_c, o potencial associado a uma impureza

$$\frac{-e^2}{\kappa} \frac{e^{-\lambda r}}{r} \tag{3.39}$$

passa a apresentar um número cada vez menor de estados ligados; a cada um destes estados está associada uma banda. Para uma dada concentração, digamos n_2, o potencial de impurezas passa a não mais apresentar estados ligados, mas deve apresentar ressonâncias que ainda modificam de forma apreciável a região inferior da densidade de estados associada à banda de condução do hospedeiro. Finalmente, a partir da concentração $\bar{n}$, os efeitos do potencial de impurezas sobre a referida densidade de estados podem ser desprezados. As considerações acima implicam a existência de uma concentração n_1, de maneira que na região delimitada por esta e n_2, o Potencial 3.39 apresenta um único estado ligado. É nosso objetivo descrever esta região de concentrações através de um modelo que considere uma banda de impurezas hibridizada com a banda de condução.

Dentre as diversas possibilidades para a definição de um valor para a constante C na Expressão 3.8, a que mais nos parece plausível é estimar o valor de n_2 através da análise dos resultados experimentais e determinar C de tal modo que, nesta concentração, o Potencial 3.39 deixe de apresentar estados ligados. No entanto as Equações 3.37 e 3.38 definem num cálculo auto-consistente, uma vez que a densidade de estados na energia de Fermi depende do Potencial 3.37 e vice-versa. Um cálculo desta natureza, para um modelo que considere uma banda de impurezas hibridizada com a banda de condução, constitui uma tarefa um tanto complicada. Desta forma, optamos por um esquema alternativo, o qual está baseado no cálculo autoconsistente para uma banda e no fato de que a Expressão 3.38 estabelece uma relação entre a constante de blindagem e a concentração de impurezas. Em Ferreira da Silva et alii (1983) é proposta uma abordagem distinta da que estamos considerando para o tratamento da interação elétron-elétron.

3.3.2 - CÁLCULO AUTOCONSISTENTE DA DENSIDADE DE ESTADOS. MODELO DE UMA BANDA

De acordo com a discussão das seções anteriores, o hamiltoniano de um-elétron para um sistema de impurezas substitucionais, quando são considerados efeitos de blindagem sobre o potencial de impurezas, é expresso por:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_c(\vec{r}) + \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{-e^2}{\kappa}\right) \frac{e^{-\lambda|\vec{r}-\vec{R}_j|}}{|\vec{r}-\vec{R}_j|} , \qquad (3.40a)$$

onde:

$$\lambda^2 = C\, d(E_F) . \qquad (3.40b)$$

No que se segue, apresentaremos os resultados do cálculo autoconsistente da densidade de estados associado à primeira banda deste hamiltoniano, no caso de um semicondutor de "gap" direto[5]. Para efeito do cálculo da densidade de estados, o Hamiltoniano 3.40a é completamente equivalente ao hamiltoniano de massa efetiva (Seção 3.2)

$$H_e = \frac{-\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{-e^2}{\kappa}\right) \frac{e^{-\lambda|\vec{r}-\vec{R}_j|}}{|\vec{r}-\vec{R}_j|} . \qquad (3.41)$$

O conjunto-base apropriado para a descrição dos estados associados à primeira banda do Hamiltoniano 3.41 é constituido a partir da função correspondente ao estado fundamental da parte atômica

$$H_a = \frac{-\hbar^2}{2m^*} + \left(\frac{-e^2}{\kappa}\right) \frac{e^{-\lambda r}}{r} \qquad (3.42)$$

---

[5] *Trabalho desenvolvido conjuntamente com M. Fabbri e A.F. da Silva.*

do referido hamiltoniano. Esta função não apresenta uma forma analítica conhecida. No entanto, pode ser aproximada através de uma hidrogenóide 1s

$$\phi_b(\vec{r}) = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha r}, \tag{3.43}$$

onde α é tratado como um parâmetro variacional, a ser determinado pela condição

$$\frac{\partial}{\partial\alpha}\overline{E}_\alpha = \frac{\partial}{\partial\alpha}\left(\langle\phi_b|Ha|\phi_b\rangle\right) = 0 \tag{3.44}$$

A expressão para $\overline{E}_\alpha$ pode ser facilmente calculada e é dada por:

$$\overline{E}_\alpha = \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m^*} - \frac{e^2}{\kappa}\,\frac{4\alpha^3}{(2\alpha+\beta)^2} \tag{3.45}$$

Através da Equação 3.45 e definindo:

$$\alpha_0 = \frac{m^* e^2}{\hbar^2\,\kappa}$$

a Condição 3.44 pode ser colocada na forma:

$$4\gamma - \frac{2\gamma+3\beta}{(2\gamma+\beta)^3} = 1, \tag{3.46}$$

onde:

$$\gamma = \alpha/\alpha_0, \tag{3.47a}$$

$$\beta = \lambda/\alpha_0. \tag{3.47b}$$

A condição para que o Hamiltoniano 3.42 deixe de apresentar estados ligados é expressa por:

$$\overline{E}_\alpha = 0 \tag{3.48}$$

que, através das Equações 3.46 e 3.45, se reduz à seguinte equação:

$$\beta = 1. \tag{3.49}$$

A transformada de Fourier dos elementos da matriz de transferência correspondentes às Funções 3.43 e ao Hamiltoniano 3.40a é expressa por (Apêndice C):

$$V(\vec{k}) = -V_0 \frac{32\pi\alpha^3}{(\alpha^2+k^2)^2} \frac{1}{(\alpha+\lambda)^2+k^2},$$

onde:

$$V_0 = \frac{\hbar^2\alpha^2}{m^*}.$$

De posse destes resultados, efetuamos um cálculo autoconsistente da densidade de estados para diversos valores da concentração de impurezas. A Figura 3.5 ilustra os resultados obtidos para $C = 4\pi e^2/\kappa$. A Figura 3.6 ilustra a dependência da constante de blindagem com a concentração de impurezas, para diversos valores da constante C. Devemos observar que esta dependência é essencialmente linear. Para cada valor da constante C, detectamos a existência de uma concentração limite, a partir da qual o processo iterativo passa a divergir. A Figura 3.7 ilustra o comportamento desta concentração limite com a constante C.

Fig. 3.5 - Densidade de estados por impureza para diversos valores da concentração de impurezas (modelo blindado autoconsistente).

As setas indicam a posição da energia de ionização de uma impureza. O limite inferior da banda de condução foi tomado como o zero da escala de energia.

Fig. 3.6 - Constante de blindagem em função da concentração de impurezas para diversos valores da constante C.

Os valores da referida constante estão em unidades de e^2/κ.

Fig. 3.7 - Comportamento da concentração limite em função da constante C.

3.3.3 - MODELO PARA A CONSTANTE DE BLINDAGEM

No que se segue, procuraremos esboçar, através de uma rápida análise, algumas das características esperadas para um modelo constituído por uma banda de impurezas hibridizada com a banda de condução. A partir destas características, procuraremos inferir o comportamento aproximado da constante de blindagem com a concentração de impurezas. Nesta análise faremos uso das definições introduzidas na Seção 3.3.1.

Na região de concentrações delimitada por n_c e n_2, o potencial associado a uma impureza apresenta estados ligados, de maneira que é razoável supor que, nesta região de concentrações, a contribuição dos estados de impureza seja dominante na definição da densidade de estados total do sistema. Por outro lado, na região de altas concentrações, que tem início na concentração $\bar{n}$, o potencial de impurezas se encontra suficientemente blindado para não produzir alterações significativas na densidade de estados associada à banda de condução do hospedeiro. Desta forma, nesta região de concentrações, a densidade de estados total do sistema será, basicamente, determinada pelos estados de condução não-perturbados.

De acordo com estas considerações e com os resultados das seções anteriores, podemos inferir que na região de concentrações compreendida entre n_c e n_2 o comportamento da constante de blindagem com a concentração de impurezas é aproximadamente linear. Na região de concentrações acima de $\bar{n}$, a constante de blindagem apresenta um comportamento semelhante ao da densidade de estados na energia de Fermi associada à banda de condução não-perturbada, isto é, cresce com $n^{1/6}$ (veja Apêndice A). Finalmente, na região compreendida entre n_2 e $\bar{n}$, o referido comportamento deve passar suavemente de n para $n^{1/6}$. A Figura 3.8 ilustra qualitativamente a situação esperada.

Este modelo para o comportamento da constante de blindagem com a concentração de impurezas é utilizado nos cálculos do Capítulo 4.

Fig. 3.8 - Comportamento qualitativo da constante de blindagem em função da concentração de impurezas.

3.4 - O HAMILTONIANO DE HUBBARD

Nas Seções 2.4 e 2.5, foi visto que o Hamiltoniano de Hubbard reproduz, qualitativamente, a situação física em semicondutores dopados, no regime de baixas concentrações. No que se segue, apresentaremos a derivação formal deste hamiltoniano e discutiremos várias soluções aproximadas para ele.

Para concentrações não muito elevadas, em que a largura da primeira banda do espectro de excitações elementares do Hamiltoniano 3.1a é pequena quando comparada com a separação em energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado do hamiltoniano atômico:

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_c(\vec{r}) + V(\vec{r}), \tag{3.49}$$

o conjunto de autofunções de um-elétron, constituído a partir do estado fundamental associado a cada impureza isolada, se coloca como um conjunto suficientemente completo para a descrição de uma parcela dos autoestados de muitas partículas do Hamiltoniano 3.1a e, consequentemen

te, de uma parte do espectro de excitações elementares deste mesmo hamiltoniano. No caso de semicondutores de "gap" direto (mínimo em $\vec{k}=0$), este conjunto é constituído pelas funções

$$\phi_i(\vec{r}) = F_0(\vec{r}-\vec{R}_i)\ U_0(\vec{r}) \tag{3.50}$$

onde $F_0(\vec{r})$ é o estado fundamental do hamiltoniano de massa efetiva associado ao Hamiltoniano 3.49, e $U_0(\vec{r})$ é a parte periódica da função de Bloch associada ao mínimo da banda de condução do hospedeiro. Utilizando este conjunto de autofunções para expressar o Hamiltoniano 3.1a em segunda quantização, obtemos:

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij}\ a^+_{i\sigma}\ a_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ijk\ell \\ \sigma\sigma'}} v_{ijk\ell}\ a^+_{i\sigma}\ a^+_{j\sigma'}\ a_{k\sigma'}\ a_{\ell\sigma}, \tag{3.51}$$

onde:

$$t_{ij} = \int \phi^*_i(\vec{r}) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_c(\vec{r}) + \sum_{j=1}^{N} V(\vec{r}-\vec{R}_j) \right] \phi_j(\vec{r})\ d\vec{r}, \tag{3.52a}$$

$$v_{ijk\ell} = \int \phi^*_i(\vec{r}_1)\ \phi^*_j(\vec{r}_2)\ v(\vec{r}_1-\vec{r}_2)\ \phi_k(\vec{r}_2)\ \phi_\ell(\vec{r}_1)\ d\vec{r}_1\ d\vec{r}_2, \tag{3.52b}$$

e $a^*_{i\sigma}(a_{i\sigma})$ é o operador de criação (destruição) para elétrons com "spin" σ no estado $\phi_i(\vec{r})$. É importante ressaltar que esta representação somente é válida, complementando a condição acima colocada, para a região de concentrações em que o "overlap" entre as funções $\phi_i(\vec{r})$ é tal que:

$$S_{ij} = \int \phi_i(\vec{r})\ \phi_j(\vec{r})\ d\vec{r} \ll 1, \qquad i \neq j$$

de modo a não invalidar as relações de anticomutação para os operadores de criação e destruição.

No regime de baixas concentrações, o termo v_{iiii} apresenta um valor absoluto maior que os demais termos da mesma categoria, como pode ser avaliado através da Expressão 3.52b. Quanto maior for a distância média entre os sítios de impurezas, mais acentuada será esta diferença. Desta forma, para concentrações não muito elevadas, o Hamiltoniano

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij}\, a^{+}_{i\sigma}\, a_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}\, n_{i-\sigma} \;, \tag{3.53}$$

onde:

$$U = v_{iiii} \;,$$

pode ser considerado como uma aproximação razoável para o Hamiltoniano 3.51. O Hamiltoniano de Hubbard 3.53 constitui o ponto de partida para os modelos de correlação analisados ao longo deste trabalho. Este hamiltoniano encontra aplicação numa grande variedade de situações físicas. Um apanhado sobre estas pode ser encontrado nos artigos de Mott e Zinamon (1970) e Doniach (1969)

Para a obtenção do espectro de excitações elementares associado ao Hamiltoniano 3.53, interessa o cálculo da função de Green:

$$G(E) = \sum_{i\sigma} G_{ii\sigma} = \sum_{i\sigma} \langle\langle a_{i\sigma} \,;\, a^{+}_{i\sigma} \rangle\rangle_E \;, \tag{3.54}$$

onde, de acordo com o formalismo apresentado no Apêndice B,

$$E\, G_{ij\sigma} = \langle [T_{i\sigma}, a^{+}_{j\sigma}] \rangle, \tag{3.55a}$$

$$T_{i\sigma} = \frac{1}{1-L/E}\, a_{i\sigma} \;. \tag{3.55b}$$

A partir da Equação 3.55b, segue-se que:

$$T_{i\sigma} = \frac{1}{1-L/E}\, a_{i\sigma} = a_{i\sigma} + \frac{1}{1-L/E}\,\frac{L}{E}\, a_{i\sigma}. \tag{3.56}$$

O comutador de $a_{i\sigma}$ com H pode ser facilmente calculado e é expresso por:

$$L\, a_{i\sigma} = \sum_{\ell} t_{i\ell} \cdot a_{\ell\sigma} + U\, a_{i\sigma}\, n_{i-\sigma}\ . \tag{3.57}$$

Através das Equações 3.57 e 3.56, obtemos:

$$T_{i\sigma} = a_{i\sigma} + \sum_{\ell} \frac{t_{i\ell}}{E}\, T_{\ell\sigma} + \frac{U}{E}\,\frac{1}{1-L/E}\,(a_{i\sigma}\, n_{i-\sigma}). \tag{3.58}$$

Para a obtenção de uma equação fechada para o operador $T_{i\sigma}$ devemos, de alguma forma, obter uma expressão para o último termo da Equação 3.58. No limite atômico, isto é, quando

$$t_{ij} = t_{ii}\, \delta_{ij} = E_i\, \delta_{ij}\ , \tag{3.59}$$

pode ser verificado que:

$$L n_{i-\sigma} = 0 \tag{3.60a}$$

e

$$\frac{1}{1-L/E}\,(a_{i\sigma}\, n_{i-\sigma}) = n_{i-\sigma}\,\frac{1}{1-L/E}\, a_{i\sigma} = n_{i-\sigma}\, T_{i\sigma}\ . \tag{3.60b}$$

Desta forma, no limite de baixas concentrações, é razoável supor que a Condição 3.60a é satisfeita aproximadamente. Introduzindo esta aproximação na Equação 3.58, segue-se que:

$$(1 - \frac{Un_{i-\sigma}}{E} - \frac{E_i}{E})\, T_{i\sigma} = a_{i\sigma} + \sum_{\ell \neq i} \frac{t_{i\ell}}{E}\, T_{\ell\sigma} \,. \tag{3.61}$$

Efetuando o comutador desta expressão com $a^+_{j\sigma}$, obtemos:

$$(E - Un_{i-\sigma} - E_i)\, \hat{G}_{ij\sigma} = \delta_{ij} + \sum_{\ell \neq i} t_{i\ell}\, \hat{G}_{\ell j\sigma} \,, \tag{3.62}$$

onde o operador $\hat{G}_{ij\sigma}$ é definido por:

$$\hat{G}_{ij\sigma} = E\left[T_{i\sigma},\, a^+_{j\sigma}\right] .$$

A média termodinâmica deste operador será denotada por $G_{ij\sigma}$. Para obter uma expressão fechada para $G_{ij\sigma}$, a partir da Equação 3.62, teremos de aproximar a média termodinâmica de certos produtos de operadores, tais como:

$$n_{i-\sigma}\, \hat{G}_{nm\sigma} \,.$$

Dependendo de como é realizada esta aproximação, emergem diferentes resultados.

a) Hartree-Fock

Se efetuarmos a aproximação:

$$\langle n_{i-\sigma}\, \hat{G}_{ij\sigma} \rangle \simeq \langle n_{i-\sigma} \rangle\, G_{ij\sigma}$$

diretamente na Equação 3.62, obteremos o resultado tradicionalmente conhecido por Hartree-Fock

$$G_{ij\sigma} = \frac{1}{E - E_i - U\langle n_{i-\sigma}\rangle} \left(\delta_{ij} + \sum_{\ell \neq i} t_{i\ell}\, G_{\ell j\sigma}\right). \tag{3.63}$$

Nos casos em que configurações especiais de "spin" e flutuações do potencial não são importantes, podemos adotar as seguintes aproximações:

$$\langle n_{i-\sigma}\rangle \sim \langle n-\sigma\rangle ,$$

$$E_i \sim E_0 ,$$

para todo estado i, de modo que

$$G_{ij\sigma} \simeq \frac{1}{E-E_0 - U\langle n-\sigma\rangle} (\delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}\, G_{\ell j\sigma}) . \tag{3.64}$$

Observando que a solução para um sistema sem correlação (U=0) apresenta a forma

$$G^0_{ij\sigma} = \frac{1}{E-E_0} (\delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}\, G^0_{\ell j\sigma}) , \tag{3.65}$$

podemos relacionar os dois resultados através da transformação:

$$G_{ij\sigma}(E) = G^0_{ij\sigma}(E+U\langle n-\sigma\rangle) . \tag{3.66}$$

Através da Equação 3.66, podemos observar que a densidade de estados, obtida a partir desta aproximação, consiste em duas sub-bandas, uma para cada orientação de "spin", centradas nas energias $E_0+U\langle n_\uparrow\rangle$ e $E_0+U\langle n_\downarrow\rangle$, respectivamente. Desta forma, esta aproximação não prevê a existência de uma transição metal-isolante para um sistema paramagnético. Cumpre observar que o resultado acima é, naturalmente, o mesmo que se obtém através de um Hamiltoniano Hartree-Fock, isto é,

$$H_{HF} = \sum_{i\ell\sigma} (t_{i\ell} + \frac{1}{2} \sum_{j\sigma'} (v_{ijj\ell} - v_{ij\ell j}\, \delta_{\sigma\sigma'}) \langle n_{j\sigma'}\rangle)\, a^+_{i\sigma}\, a_{\ell\sigma} ,$$

quando desprezamos a interação entre elétrons em sítios (estados) diferentes.

No limite atômico, a Equação 3.63 assume a forma:

$$G_{ij\sigma} = \frac{\delta_{ij}}{E-E_i - U\langle n_{i-\sigma}\rangle} . \tag{3.67}$$

Preve-se, portanto, a existência de dois níveis, com energias $E_i + U\langle n_{i\downarrow}\rangle$ para elétrons com spin $\uparrow$ e $E_i + U\langle n_{i\uparrow}\rangle$ para elétrons com "spin" $\downarrow$. Este fato é uma consequência direta da filosofia da aproximação Hartree-Fock, que trata a interação elétron-elétron através de uma média. Observe que o termo $U\langle n_{i-\sigma}\rangle$ representa a interação média a que um elétron de "spin" σ está sujeito devido à ocupação da impureza i por elétrons de "spin" $-\sigma$. No entanto, por motivos óbvios, o limite correto deve consistir em dois níveis, com energias E_i e E_i+U, que podem ser ocupados indistintamente por elétrons $\uparrow$ ou $\downarrow$. Destas observações, podemos inferir que a aproximação Hartree-Fock não representa uma boa solução do modelo de Hubbard.

b) Hubbard-I

A partir da Equação 3.62 obtemos:

$$\hat{G}_{ij\sigma} = \frac{1}{E-E_i - U n_{i-\sigma}} (\delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}\, \hat{G}_{\ell j\sigma}) . \tag{3.68}$$

Por outro lado, temos a seguinte identidade:

$$\frac{1}{E-E_i - U\, n_{i-\sigma}} = \frac{1}{E-E_i} (1 + \frac{U}{E-E_i} n_{i-\sigma} + (\frac{U}{E-E_i})^2 n_{i-\sigma}^2 + \ldots) \tag{3.69}$$

Através das propriedades dos operadores de criação e destruição, pode ser facilmente demonstrado que para qualquer inteiro ℓ

$$n_{i-\sigma}^{\ell} = n_{i-\sigma}$$

Substituindo este resultado na Equação 3.69, segue-se que:

$$\frac{1}{E-E_i - U\, n_{i-\sigma}} = \frac{1}{E-E_i}\left(1 + \frac{Un_{i-\sigma}}{E-E_i-U}\right)$$

e, consequentemente

$$\hat{G}_{ij\sigma} = \frac{1}{E-E_i}\left(1 + \frac{Un_{i-\sigma}}{E-E_i-U}\right)\left(\delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}\, \hat{G}_{\ell j\sigma}\right) . \qquad (3.70)$$

Desta forma, a partir da equação acima e da aproximação

$$\langle n_{i-\sigma}\, \hat{G}_{\ell j\sigma}\rangle \simeq \langle n_{i-\sigma}\rangle\, G_{\ell j\sigma}$$

obtemos o seguinte resultado

$$G_{ij\sigma} = \frac{1}{E-E_i}\left(1 + \frac{U\langle n_{i-\sigma}\rangle}{E-E_i-U}\right)\left(\delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}\, G_{\ell j\sigma}\right)$$

ou, alternativamente,

$$\frac{(E-E_i)\,(E-E_i-U)}{E-E_i-U(1-\langle n_{i-\sigma}\rangle)}\, G_{ij\sigma} = \delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}\, G_{\ell j\sigma} . \qquad (3.71)$$

Este resultado é conhecido como a solução Hubbard I para o Hamiltoniano 3.53.

Definindo

$$Z = \frac{(E-E_i)(E-E_i-U)}{E-E_i-U\langle 1-n_{i-\sigma}\rangle} \qquad (3.72)$$

e observando que

$$(Z - E_i)\, G^0_{ij\sigma} = \delta_{ij} + \sum_{\ell \neq i} t_{i\ell}\, G^0_{\ell j\sigma} \tag{3.73}$$

é a equação para U = 0 em termos da "energia" Z, podemos relacionar as soluções de 3.71 e 3.73 através da transformação E = E(Z). A Figura 3.9 apresenta, esquematicamente, a relação entre as duas soluções, onde foi admitido que

$$E_i \simeq E_0,$$

$$\langle n_{i-\sigma}\rangle \simeq \langle n-\sigma\rangle.$$

Podemos observar que nesta aproximação ocorre um desmembramento da banda sem correlação para uma dada orientação de "spin" em duas sub-bandas. Uma peculiaridade desta aproximação é que as duas sub-bandas nunca se superpõem, de modo que esta aproximação não prevê uma transição metal-isolante nos moldes discutidos por Mott (Seção 2.4).

Pode ser facilmente verificado que as equações que relacionam as sub-bandas com a banda sem correção são expressas por:

$$E_{\pm} = \frac{Z+U}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{Z-U}{2}\right)^2 + UZ\,\langle n-\sigma\rangle}\ , \tag{3.74a}$$

$$\rho_{\pm}\,(E_{\pm}(z)) = \rho_0(z) = \lim_{S\to 0^+} \left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\, G^0_{ii\sigma}(z+is)\right), \tag{3.74b}$$

onde os subscritos "+", "-" e "o" referenciam, respectivamente, as sub-bandas superior e inferior e a banda sem correlação. Considerando uma solução paramagnética, isto é:

$$\langle n-\sigma\rangle = \langle n\sigma\rangle = 1/2,$$

o número total de estados em cada uma das sub-bandas pode ser expresso por[6]:

---

[6] *Vide Equação 3.54.*

Fig. 3.9 - Relação entre o espectro de excitações elementares obtido a partir da aproximação Hubbard-I e o espectros de auto-energias do hamiltoniano sem correlação.

$$N_{\pm} = 2N \int_{E_{\pm}^{1}}^{E_{\pm}^{2}} \rho \pm (E_{\pm})\, dE_{\pm} = 2N \int_{Z_1}^{Z_2} \rho_0(Z) \frac{dE_{\pm}}{dZ}\, dZ \;, \qquad (3.74c)$$

onde $E_{\pm}^{2}$ e $E_{\pm}^{1}$ representam os limites superior e inferior das sub-bandas, Z_2 e Z_1, o mesmo para a banda sem correlação; e N, o número de elétrons no sistema (igual ao número de átomos de impureza). A partir da Equação 3.74c e da condição de normalização:

$$\int_{Z_1}^{Z_2} \rho_0(Z)\, dZ = 1 \;,$$

demonstra-se que:

$$N_{\pm} = N(1 \pm (L_2 - L_1)),$$

onde:

$$L_1 = \int_{Z_1}^{0} \rho_0(Z) \frac{(Z-U)/2 + U\langle n-\sigma\rangle}{\sqrt{(\frac{U-Z}{2})^2 + UZ\langle n-\sigma\rangle}}\, dZ > 0 \;,$$

$$L_2 = \int_{0}^{Z_2} \rho_0(Z) \frac{(Z-U)/2 + U\langle n-\sigma\rangle}{\sqrt{(\frac{U-Z}{2})^2 + UZ\langle n-\sigma\rangle}}\, dZ < 0 \;.$$

A partir deste resultado, podemos concluir que esta aproximação prevê uma transição do tipo Mott somente para os sistemas em que a banda sem correlação é simétrica (em relação a E_0). Nos sistemas em que esta condição não se verifica, dependendo do grau de assimetria, a densidade de estados na energia de Fermi ou será sempre finita, ou passará de valores finitos a zero, e daí novamente para valores finitos.

No limite atômico, a Equação 3.71 assume a forma:

$$G_{ij\sigma} = \frac{1-\langle n_{i-\sigma}\rangle}{E-E_i} + \frac{\langle n_{i-\sigma}\rangle}{E-E_i-U} . \qquad (3.75)$$

Prevê-se, portanto, a existência de dois níveis, os quais podem ser ocupados tanto por um elétron com "spin" σ quanto por um elétron com "spin" $-\sigma$. Lembrando que $\langle n_{i\sigma}\rangle$ pode ser interpretado tanto como a ocupação média da impureza i por elétrons com "spin" σ quanto como a probabilidade de ocorrência deste evento, podemos interpretar facilmente os fatores que aparecem associados a cada nível, na Equação 3.75. Um elétron com spin σ poderá ocupar o estado i com energia E_i, somente se este estado não estiver ocupado por um elétron com "spin" $-\sigma$, ou seja, com uma probabilidade $1 - \langle n_{i-\sigma}\rangle$. Da mesma forma, somente poderá ocupar o estado i com energia E_i+U, se o referido estado já estiver ocupado por um elétron de spin $-\sigma$, ou seja, com uma probabilidade $\langle n_{i-\sigma}\rangle$.

A demonstração de que este resultado representa, efetivamente, o limite atômico correto pode ser efetuada nos seguintes termos. No limite atômico, o sistema pode ser modelado por um conjunto de íons de impureza não-interagentes, que somente trocam partículas. A ocupação média de cada íon é expressa por:

$$\langle n_i\rangle = \frac{\sum_\alpha n_{i\alpha}\, e^{-\beta(E_{i\alpha} - \mu n_{i\alpha})}}{\sum_\alpha e^{-\beta(E_{i\alpha} - \mu n_{i\alpha})}} , \qquad (3.76)$$

onde $E_{i\alpha}$ e $n_{i\alpha}$ denotam, respectivamente, a energia e o número de elétrons dos possíveis estados de muitas partículas, associados a cada impureza. De acordo com as hipóteses utilizadas no estabelecimento do Hamiltoniano de Hubbard, a base de funções de um-elétron a ser utilizada na representação destes estados deve ser constituída somente pelo estado fundamental de uma impureza isolada. Nestas condições, os possíveis estados de muitas partículas são caracterizados por:

$n_{i1} = 0$, $\qquad E_{i1} = 0$,

$n_{i2} = 1$, $\qquad E_{i2} = E_i$ (para "spin" ↑ ou ↓) ,

$n_{i3} = 2$, $\qquad E_{i3} = 2E_i + U$.

Introduzindo estes valores na Equação 3.76, obtemos

$$\langle n_i \rangle = \frac{1 + e^{-\beta(E_i+U-\mu)}}{1 + \frac{1}{2} e^{\beta(E_i-\mu)} + \frac{1}{2} e^{-\beta(E_i+U-\mu)}} \quad . \tag{3.77}$$

Por outro lado, a partir da Equação 3.75, segue-se que:

$$\langle n_{i-\sigma} \rangle = \frac{1 - \langle n_{i-\sigma} \rangle}{1 + e^{\beta(E_i-\mu)}} + \frac{\langle n_{i-\sigma} \rangle}{1 + e^{\beta(E_i+U-\mu)}}$$

e, consequentemente,

$$\langle n_i \rangle = \frac{2 - \langle n_i \rangle}{1 + e^{\beta(E_i-\mu)}} + \frac{\langle n_i \rangle}{1 + e^{\beta(E_i+U-\mu)}} \quad , \tag{3.78}$$

onde:

$$\langle n_i \rangle = \langle n_{i\sigma} \rangle + \langle n_{i-\sigma} \rangle$$

Resolvendo a Equação 3.78 para $\langle n_i \rangle$, obtém-se exatamente a Equação 3.77, que demonstra a completa equivalência entre os dois resultados.

c) Kishore I

Considerando que o operador $n_{i-\sigma}$ comuta com o Hamiltoniano H, pode ser demonstrado que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\,(\lim_{s\to 0^+} \langle n_{i-\sigma}\, G_{ii\sigma}(E+is)\rangle)}{1+e^{\beta E}}\, dE = \langle n_{i-\sigma}\, n_{i\sigma}\rangle\,, \qquad (3.79a)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}_1(\lim_{s\to 0^+} \langle (1-n_{i-\sigma})\, G_{ii\sigma}(E+is)\rangle)}{1+e^{\beta E}}\, dE = \langle (1-n_{i-\sigma})\, n_{i\sigma}\rangle\,, \qquad (3.79b)$$

de forma que os integrandos acima se referem à densidade de estados de quase-partículas associada a sítios dupla e simplesmente ocupados, ou seja, à segunda e à primeira sub-banda, respectivamente.

Multiplicando a Equação 3.70 por $n_{i-\sigma}$, obtemos:

$$n_{i-\sigma}\, \hat{G}_{ij\sigma} = \frac{1}{E-E_i-U}\,(n_{i-\sigma}\,\delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}\, n_{i-\sigma}\, \hat{G}_{\ell j\sigma})$$

$$\frac{1}{E-E_i-U}\,(n_{i-\sigma}\,\delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}\, n_{\ell-\sigma}\, \hat{G}_{\ell j\sigma} +$$

$$+ \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}(n_{i-\sigma}-n_{\ell-\sigma})\, \hat{G}_{\ell j\sigma}). \qquad (3.80)$$

Efetuando a mesma operação com $(1-n_{i-\sigma})$, segue-se que:

$$(1-n_{i-\sigma})\, \hat{G}_{ij\sigma} = \frac{1}{E-E_i}\,((1-n_{i-\sigma})\,\delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}(1-n_{i-\sigma})\, \hat{G}_{\ell j\sigma})$$

$$= \frac{1}{E-E_i}\,((1-n_{i-\sigma})\,\delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}(1-n_{\ell-\sigma})\, \hat{G}_{\ell j\sigma} -$$

$$- \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}(n_{i-\sigma}-n_{\ell-\sigma})\, \hat{G}_{\ell j\sigma}). \qquad (3.81)$$

Definindo as equações

$$\hat{G}^{+}_{ij\sigma} = n_{i-\sigma}\,\hat{G}_{ij\sigma}\,, \tag{3.82a}$$

$$\hat{G}^{-}_{ij\sigma} = (1-n_{i-\sigma})\,\hat{G}_{ij\sigma}\,, \tag{3.82b}$$

e substituindo-se as Equações 3.80 e 3.81, obtemos:

$$(E-E_i-U)\,\hat{G}^{+}_{ij\sigma} = n_{i-\sigma}\,\delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}\,\hat{G}^{+}_{\ell j\sigma} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}(n_{i-\sigma}-n_{\ell-\sigma})\,\hat{G}_{\ell j\sigma},$$

$$(E-E_i)\,\hat{G}^{-}_{ij\sigma} = (1-n_{i-\sigma})\,\delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}\,\hat{G}^{-}_{\ell j\sigma} - \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}(n_{i-\sigma}-n_{\ell-\sigma})\,\hat{G}_{\ell j\sigma}.$$

Tomando a média termodinâmica e desprezando os termos que envolvem, explicitamente, processos relativos a dois sítios, as equações acima assumem a forma:

$$(E-E_i-U)\,G^{+}_{ij\sigma} = \langle n_{i-\sigma}\rangle\,\delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}\,G^{+}_{\ell j\sigma}, \tag{3.83a}$$

$$(E-E_i)\,G^{-}_{ij\sigma} = \langle 1-n_{i-\sigma}\rangle\,\delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}\,G^{-}_{\ell j\sigma}\,. \tag{3.83b}$$

Estes resultados foram originalmente obtidos por Kishore (1979), através de um formalismo denominado "self-consistent many-body theory".

Consideraremos somente as soluções em que:

$$\langle n_{i\sigma}\rangle \simeq \langle n_{\sigma}\rangle\,, \tag{3.84a}$$

$$E_i \simeq E_0\,. \tag{3.84b}$$

Nestas condições, iterando as Equações (3.83a) e (3.83b) e comparando-as com a correspondente série obtida a partir da Equação 3.73, demonstra-se que:

$$G^{+}_{ij\sigma}(E) = \langle n_{-\sigma}\rangle \, G^{o}_{ij\sigma}(E-U),$$

$$G^{-}_{ij\sigma}(E) = (1-\langle n_{-\sigma}\rangle) \, G^{o}_{ij\sigma}(E).$$

Desta forma, as densidades de estados obtidas através desta aproximação se relacionam com o resultado sem correlação, através das seguintes expressões:

$$\rho_{+}(E) = \langle n_{-\sigma}\rangle \, \rho_0(E-U), \tag{3.85a}$$

$$\rho_{-}(E) = \langle 1-n_{-\sigma}\rangle \, \rho_0(E). \tag{3.85b}$$

A Figura 3.10 ilustra, esquematicamente, a relação entre estes resultados. Podemos observar que esta aproximação apresenta duas sub-bandas, cujos centros de gravidade estão separados por uma energia igual a U. A largura destas sub-bandas é igual à largura da banda sem correlação e não existe qualquer restrição quanto à possibilidade de superposição das mesmas. O número total de estados em cada sub-banda, no caso de materiais paramagnéticos, é igual a N, o número de elétrons no sistema. Desta forma, enquanto existir um "gap" entre as duas sub-bandas, a energia de Fermi se situará no extremo superior da primeira sub-banda. Somente após o desaparecimento do referido "gap", a densidade de estados na energia de Fermi passará a apresentar valores finitos. Assim, esta aproximação é capaz de descrever uma transição metal-isolante do tipo Mott.

No limite atômico, através do conjunto de Equações 3.83, obtemos:

$$G_{ij\sigma} = G^{+}_{ij\sigma} + G^{-}_{ij\sigma} = \left(\frac{\langle 1-n_{i-\sigma}\rangle}{E-E_i} + \frac{\langle n_{i-\sigma}\rangle}{E-E_i-U}\right) \delta_{ij} \, .$$

De acordo com a discussão do item anterior, esta aproximação apresenta, portanto, o limite atômico correto. A primeira aplicação deste formalismo a semicondutores dopados encontra-se em Ferreira e Silva et alii (1981).

Fig. 3.10 - Relação entre o espectro de excitações elementares obtido a partir da aproximação Kishore-I e o espectro de auto-energias do hamiltoniano sem correlação.

d) Kishore II

As aproximações discutidas nos itens b e c acima apresentam naturezas distintas. Enquanto na primeira são efetuadas aproximações na medida termodinâmica, na última são desprezados termos cujas médias termodinâmicas são supostamente pequenas. A aproximação que discutiremos a seguir mescla estas duas características.

Através das Equações 3.80, 3.81, 3.82a e 3.83b, obtemos:

$$(E-E_i-U)\,\hat{G}^{+}_{ij\sigma} = n_{i-\sigma}\,\delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}\, n_{i-\sigma}\,\hat{G}_{\ell j\sigma},$$

$$(E-E_i)\,\hat{G}^{-}_{ij\sigma} = (1-n_{i-\sigma})\,\delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}\,(1-n_{i-\sigma})\,\hat{G}_{\ell j\sigma}.$$

Tomando a média termodinâmica das equações acima e efetuando a seguinte aproximação:

$$\langle n_{i-\sigma}\,\hat{G}_{\ell j\sigma}\rangle \sim \langle n_{i-\sigma}\rangle\, G_{\ell j\sigma} = \langle n_{i-\sigma}\rangle\,(G^{+}_{\ell j\sigma} + G^{-}_{\ell j\sigma}) \;,$$

obtemos:

$$(E-E_i-U)\ G^+_{ij\sigma} = \langle n_{i-\sigma}\rangle\ (\delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}\ (G^+_{\ell j\sigma} + G^-_{\ell j\sigma})), \qquad (3.86a)$$

$$(E-E_i)\ G^-_{ij\sigma} = \langle 1-n_{i-\sigma}\rangle\ (\delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}\ (G^-_{\ell j\sigma} + G^+_{\ell j\sigma})). \qquad (3.86b)$$

No limite atômico, as funções $G^+_{ij\sigma}$ e $G^-_{ij\sigma}$ apresentam divergências em E_i+U e E_i, respectivamente. Desta forma, na região de concentrações em que

$$\frac{B}{U} << 1,$$

onde B é a largura da banda sem correlação, é razoável supor que o acoplamento entre as duas funções seja pequeno. Nestas condições, seque-se que:

$$(E-E_i-U)\ G^+_{ij\sigma} = \langle n_{i-\sigma}\rangle\ (\delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}\ G^+_{\ell j\sigma}), \qquad (3.87a)$$

$$(E-E_i)\ G^-_{ij\sigma} = \langle 1-n_{i-\sigma}\rangle\ (\delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}\ G^-_{\ell j\sigma}). \qquad (3.87b)$$

Considerando somente as soluções para as quais são válidas as Condições 3.48, podemos observar que estes resultados se relacionam com o resultado sem correlação através das seguintes equações:

$$\rho_+(E) = \rho_0\ (\frac{E-U}{\langle n-\sigma\rangle}), \qquad (3.88a)$$

$$\rho_-(E) = \rho_0\ (\frac{E}{\langle 1-n-\sigma\rangle}). \qquad (3.88b)$$

A Figura 3.11 ilustra a situação. Como na aproximação anterior, existem duas sub-bandas para cada orientação de "spin", centradas em torno de E_0 e E_0+U. Da mesma forma, inexistem restrições quanto à possibilidade de superposição entre as sub-bandas.

Fig. 3.11 - Relação entre o espectro de excitações elementados obtido a partir da aproximação Kishore II e o espectro de auto-energias do hamiltoniano sem correlação.

A partir das Equações 3.88, podemos observar que as larguras destas sub-bandas se relacionam com a largura da banda sem correlação através das seguintes expressões:

$$\Delta E^{+} = \langle n-\sigma \rangle B,$$

$$\Delta E^{-} = \langle 1-n-\sigma \rangle B,$$

onde ΔE^{+}, ΔE^{-} e B representam, respectivamente, as larguras da segunda e primeira sub-banda e da banda sem correlação. Desta forma, a superposição entre as duas sub-bandas nesta aproximação se dará numa concentração superior à respectiva concentração correspondente à aproximação anterior. O número total de estados em cada sub-banda é expresso por:

$$N_+ = N \sum_\sigma \int_{E_+^1}^{E_+^2} \rho_+(E)\, dE = N \sum_\sigma \int_{z_1}^{z_2} \langle n-\sigma \rangle\, \rho_0(E)\, dE = N \,, \qquad (3.89a)$$

$$N_- = N \sum_\sigma \int_{E_1^-}^{E_-^2} \rho_-(E)\, dE = N \sum_\sigma \int_{z_1}^{z_2} \langle 1-n-\sigma \rangle\, \rho_0(E)\, dE = N \,, \qquad (3.89b)$$

de modo que estes resultados também conseguem descrever uma transição do tipo Mott para materiais paramagnéticos. Através das Equações 3.87 pode ser verificado que esta aproximação apresenta o limite atômico correto. Estes resultados foram originalmente obtidos por Kishore (1982), através de um formalismo denominado de "Standard Basis Operator".

3.4.1 - RESULTADOS COM O MODELO DE HUBBARD

Nesta seção, ilustraremos a aplicação das diversas soluções aproximadas do Hamiltoniano de Hubbard, discutidas acima, ao caso do Si:P.

Todas discussões e análises da seção anterior foram desenvolvidas para um semicondutor de "gap" direto, utilizando uma função-base por sítio. A generalização daqueles resultados para semicondutores de "gap" indireto, dependendo das circunstâncias, envolve a utilização de mais de uma função-base por sítio, o que dificulta sobremaneira os cálculos. Na literatura, encontram-se algumas tentativas neste sentido (Figueira da Silva, 1983; Makler, 1981), mas que utilizam um hamiltoniano de massa efetiva, o que, de acordo com a discussão da Seção 3.2, é de difícil justificativa nos casos em que as transições intermínimos removem a degenerescência do estado fundamental associado a uma impureza isolada.

Devido principalmente às transições intermínimos, o estado fundamental associado a um átomo isolado de P no Si:P é não-degenerado e encontra-se separado dos primeiros estados excitados por apenas alguns meV. Nos cálculos apresentados a seguir, ignoramos comple

tamente este fato e utilizamos um conjunto-base constituido unicamente, a partir da função correspondente ao referido estado fundamental. Para bem dimensionar o valor dos resultados, devemos observar que, com esta simplificação, estamos desprezando todo um conjunto de estados (possivelmente de elevada densidade, pois o primeiro e segundo estados excitados no Si:P apresentam degenerescências 2 e 3, respectivamente) situados entre a primeira e segunda sub-banda de impurezas.

Para a descrição do estado fundamental de uma impureza isolada, utilizaremos a função de Kohn-Luttinger apresentada na Seção 2.3. Desta forma, o conjunto de funções-base a ser utilizado no formalismo da seção anterior é composto pelas funções:

$$\phi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\nu}} \sum_{\ell=1}^{\nu} F_0(\vec{r}-\vec{R}_i)\, \psi_{\vec{k}_{0\ell}}(\vec{r}) , \tag{3.90a}$$

$$F_0(\vec{r}) = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha r} ,$$

$$\alpha = a_0^{-1} = \frac{m^* e^2}{h^2 \kappa} ,$$

onde $\vec{R}_i$ denota a posição de uma impureza e $\psi_{\vec{k}_{0\ell}}(\vec{r})$ é a função de Bloch correspondente ao mínimo situado em $\vec{k}_{0\ell}$. Nestas condições, de acordo com a Equação C.28b, a transformada de Fourier dos elementos da matriz de transferência é expressa por:

$$T(\vec{k}) = \frac{1}{\nu} \sum_{\ell} v(\vec{k} - \vec{k}_{0\ell}), \tag{3.91a}$$

$$v(k) = \frac{-32\pi V_0 \alpha^3}{(\alpha^2 + k^2)^3} , \tag{3.91b}$$

onde ν é o número de mínimos. Substituindo este resultado na Equação 2.66a, obtemos a seguinte equação para a média configuracional da função de Green diagonal correspondente ao problema sem correlação:

$$z - \frac{1}{G^0} = n\,\overline{G}^0 \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{\left(\frac{1}{\nu}\sum_{\ell} v(\vec{k}-\vec{k}_{0\ell})\right)^2}{1-n\overline{G}^0_0 \frac{1}{\nu}\sum_{\ell} v(\vec{k}-\vec{k}_{0\ell})} , \tag{3.92}$$

onde a energia de ionização de uma impureza isolada foi adotada como o zero da escala de energia. O integrando na Equação 3.92, somente apresenta valores apreciáveis quando $\vec{k}$ está próximo a um dos vetores $\vec{k}_{0\ell}$. Desta forma, subdividindo o espaço de integração em regiões centradas em torno de cada vetor $\vec{k}_{0\ell}$, obtemos, com boa aproximação,

$$z - \frac{1}{\overline{G}^0} = \frac{n\overline{G}^0}{\nu} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{v^2(\vec{k})}{1-\frac{n\overline{G}^0}{\nu} v(k)} . \tag{3.93}$$

Resolvendo a equação acima para $\overline{G}^0$, obtemos a densidade de estados por átomo de impureza por "spin" através da seguinte expressão:

$$\rho_0(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left(\lim_{s\to 0^+} \overline{G}^0 (E+is)\right).$$

A Figura 3.12 ilustra os resultados para diversos valores de uma concentração adimensional definida por:

$$p = \frac{32\pi n}{\alpha^3} . \tag{3.94}$$

Substituindo estes resultados nas Equações 3.74, 3.85 e 3.88, obtemos os resultados correspondentes às aproximações b, c e d discutidas na seção anterior. As Figuras 3.13, 3.14 e 3.15 ilustram estes resultados.

No Apêndice B, estão deduzidas as expressões para o calor específico eletrônico e para a susceptibilidade de "spin" correspondentes a cada uma das aproximações. As Figuras 3.16 e 3.17 ilustram os resultados obtidos para o Si:P.

Fig. 3.12 - Densidade de estados por impureza para diversos valores de concentração (modelo sem correlação).

Fig. 3.13 - Densidade de estados por impureza para diversos valores de concentração (modelo Hubbard-I).

Fig. 3.14 - Densidade de estados por impureza para diversos valores de concentração (modelo Kishore-II).

Fig. 3.15 - Densidade de estados por impureza para diversos valores de concentração (modelo Kishore-I).

Fig. 3.16 - Coeficiente linear do calor específico eletrônico para o Si:P, a baixas temperaturas, em função da concentração de impurezas.

Curva 1: modelo Hubbard-I ($a_0 = 16,5 \times 10^{-8}$cm). Curva 2: modelo Kishore-II ($a_0 = 16,5 \times 10^{-8}$cm).
Curva 3: modelo Kishore-I ($a_0 = 16,5 \times 10^{-8}$cm). Curva 4: modelo Kishore-I ($a_0 = 13,3 \times 10^{-8}$cm).
Curva 5: modelo de banda rígida.

Fig. 3.17 - Susceptibilidade de"spin"a T=0k para Si:P, em função da concentração de impurezas.

Curva 1: modelo Kishore-I (a_0=13.3 x 10^{-8}cm). Curva 2: modelo Kishore-I (a_0=16,5x10^{-8}cm).
Curva 3: modelo Kishore-II (a_0=16,5 x 10^{-8}cm). Curva 4: modelo Hubbard-I (a_0=16,5x10^{-8}cm).

A linha tracejada indica o resultado do modelo de banda rígida.

De acordo com a discussão da seção anterior, estes resultados somente são válidos na região de baixas concentrações. Devemos observar que, nesta região de concentrações, todos resultados teóricos se encontram abaixo dos respectivos resultados experimentais. Ao nosso ver, esta discrepância se deve, principalmente, à ausência dos estados excitados na base de funções utilizada para o estabelecimento do Hamiltoniano de Hubbard. Devido à proximidade destes estados com o estado fundamental, as respectivas bandas devem apresentar grande superposição, mesmo em baixas concentrações, que resulta num maior valor da densidade de estados na energia de Fermi e, consequentemente, num aumento da susceptibilidade de "spin" e do calor específico. Este fato é mais visível no caso do calor específico, que apresenta maior sensibilidade ao valor da densidade de estados na energia de Fermi. Todavia, é importante observar que estes resultados apresentam grande dependência de parâmetros, tais como o raio de Bohr da função envelope e a energia de repulsão intra-atômica U. Para ilustrar este fato, nas Figuras 3.16 e 3.17 são apresentados os resultados obtidos a partir da aproximação Kishore I para dois valores distintos de a_0. Desta forma, boa parte das discrepâncias acima referidas podem ser atribuídas a imprecisões no cálculo do estado fundamental que, de acordo com o exposto na Seção 2.3, é bastante qualitativo.

De todas aproximações, a que parece melhor reproduzir a situação experimental, sob todos aspectos (vide Seção 3.4), é a aproximação Kishore I.

CAPÍTULO 4

ESTADOS DE CONDUÇÃO - FORMALISMO DE HIBRIDIZAÇÃO

De acordo com a discussão do Capítulo 2, existem diversas indicações experimentais de que, após a concentração crítica da transição metal-isolante, os estados de condução do hospedeiro desempenham um papel de importância crescente na definição das propriedades eletrônicas do sistema. Desta forma, torna-se importante estender a investigação do espectro de auto-energias dos hamiltonianos apresentados no Capítulo 3 até energias mais elevadas, de modo a incluir a banda de condução do hospedeiro. Neste capítulo, com base no modelo conceitual discutido na Seção 2.6 e nos conceitos apresentados ao longo do Capítulo 3, investigaremos, através de um formalismo de hibridização, diversos modelos apropriados à região de concentrações em que o potencial associado a uma impureza apresenta um único estado ligado.

4.1 - O FORMALISMO DE HIBRIDIZAÇÃO APLICADO A SEMICONDUTORES DOPADOS

O estudo do espectro de auto-energias (ou de excitações elementares, no caso de hamiltonianos de muitas partículas) de um hamiltoniano qualquer envolve a utilização de um conjunto completo de autofunções de um elétron. Todavia, o estudo de uma parte específica deste espectro pode ser efetuado, dentro de certas limitações, através da escolha de um conjunto apropriado de autofunções, que seja suficientemente completo para a representação (aproximada) dos autoestados correspondentes àquela parte específica do espectro. Os cálculos desenvolvidos no capítulo anterior são exemplos deste tipo de abordagem, nos quais é estudada uma pequena região do espectro, centrada na energia correspondente ao estado fundamental de uma impureza isolada na rede. A extensão deste estudo, de modo a abranger a região de estados de condução, exige a utilização de uma base de funções que seja suficientemente completa para a representação tanto dos estados de impureza quanto dos estados de condução. No caso de semicondutores dopados com impurezas rasas, as funções de Bloch correspondentes à banda

de condução do hospedeiro satisfazem plenamente esta condição. No próximo capítulo, apresentaremos resultados baseados inteiramente neste conjunto de funções, ao passo que no presente capítulo, seguiremos um esquema alternativo, o qual está assentado nas seguintes considerações.

Na região de energias de interesse, um auto-estado qualquer, com energia E, pode ser expresso por

$$\Phi_E(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}'} C(E,\vec{k}')\, \psi_{\vec{k}'}(\vec{r}), \tag{4.1}$$

onde $\{\psi_{\vec{k}'}(\vec{r})\}$ é o conjunto de funções de Bloch correspondente à banda de condução não-perturbada. Se a energia deste auto-estado estiver situada na região de energias correspondentes à banda de condução não-perturbada, apenas um dos coeficientes desta expansão apresentará valor apreciável, ou seja

$$\Phi_E(\vec{r}) \cong \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) + \sum_{\vec{k}'\neq\vec{k}} C(E,\vec{k}')\, \psi_{\vec{k}'}(\vec{r}), \tag{4.2}$$

$$E \sim E_{\vec{k}} ,$$

$$|C(E,\vec{k}')| \ll 1 \text{ para } \vec{k}' \neq \vec{k} .$$

Por outro lado, se a energia do auto-estado em consideração estiver próxima da energia correspondente ao estado fundamental de uma impureza isolada na rede, os coeficientes na espansão 4.1 devem ser tais que

$$\Phi_E(\vec{r}) \cong \sum_i a_i(E)\, \phi_i(\vec{r}), \tag{4.3}$$

$$E \sim E_0 ,$$

onde $\phi_i(\vec{r})$ é o estado fundamental de uma impureza isolada, situada no sítio $\vec{R}_i$ e E_0 é a correspondente energia.

As Expressões 4.2 e 4.3 indicam que o conjunto de funções

$$\left\{\phi_i(\vec{r}),\ \psi_{\vec{k}}(\vec{r})\right\} \tag{4.4}$$

se presta, em tese, à descrição da região de interesse do espectro de auto-energias de semicondutores dopados. A utilização deste conjunto como conjunto de funções-base introduz significativas simplificações formais quando comparada à utilização do conjunto $\{\psi_{\vec{k}}(\vec{r})\}$. O Conjunto 4.4, no entanto, é mais que completo e as condições para sua utilização como conjunto de funções-base não são muito claras. Até o presente momento, desconhecemos qualquer discussão mais aprofundada sobre esta questão. De todo modo, a idéia básica é descrever a região do espectro cujas energias se situam em torno de E_0, principalmente através das funções $\{\phi_i(\vec{r})\}$, e a região do espectro cujas energias se situam na região correspondente à banda de condução, principalmente através das funções $\{\psi_{\vec{k}}(\vec{r})\}$. Mais adiante, discutiremos alguns aspectos relacionados a esta questão.

Este tipo de abordagem foi originalmente introduzido por Anderson (1961) para o estudo de um sistema semelhante, em certos aspectos, ao que estamos considerando, o de impurezas de metais de transição em hospedeiros não-magnéticos. Posteriormente, foi generalizado por Smith (1968) para o estudo de terras raras e por Kishore e Joshi(1970) para o estudo de metais de transição

4.1.1 - HAMILTONIANO DE ANDERSON GENERALIZADO

Utilizando como base o conjunto de Funções 4.4, o Hamiltoniano 3.1 assume a seguinte forma em segunda quantização:

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij}\, b^{+}_{i\sigma} b_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma} + \sum_{\vec{k}\sigma} E_{\vec{k}}\, a^{+}_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma} +$$

$$+ \sum_{i\vec{k}\sigma} (V_{\vec{k}i} a^{+}_{\vec{k}\sigma} b_{i\sigma} + V^{*}_{\vec{k}i} b^{+}_{i\sigma} a_{\vec{k}\sigma}), \tag{4.5}$$

onde:

$$t_{ij} = \int \phi^{*}_{i}(\vec{r})\, V(\vec{r}-\vec{R}_i)\, \phi_j(\vec{r})\, d\vec{r}\ , \tag{4.6a}$$

$$U = \int\int \phi^{*}_{i}(\vec{r}_1)\, \phi^{*}_{i}(\vec{r}_2)\, v(\vec{r}_1-\vec{r}_2)\, \phi_i(\vec{r}_2)\, \phi_i(\vec{r}_1)\, d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \tag{4.6b}$$

$$V_{\vec{k}i} = \int \psi^{*}_{\vec{k}}(\vec{r}) \sum_{j=1}^{N} V(\vec{r}-\vec{R}_j)\, \phi_i(\vec{r})\, d\vec{r}, \tag{4.6c}$$

$E_{\vec{k}}$ é a relação de dispersão para a banda de condução do hospedeiro, $a^{+}_{\vec{k}\sigma}(a_{\vec{k}\sigma})$é p operador de criação (destruição) para elétrons com "spin" σ no estado $\psi_{\vec{k}}$; $b^{+}_{i\sigma}$ $(b_{i\sigma})$é o equivalente para o estado $\phi_i(\vec{r})$;e $n_{i\sigma}$ é o operador número de ocupação para elétrons com "spin" σ no estado $\phi_i(\vec{r})$. O hamiltoniano acima oferece uma descrição altamente qualitativa da situação física real. Em sua derivação foram efetuadas as seguintes aproximações:

i) o conjunto de Funções-base 4.4 foi considerado ortogonal;

ii) as integrais de três centros que envolvem orbitais atômicos foram desprezadas (vide Seção 2.7);

iii) todos termos de interação elétron-elétron, com exceção do termo de Hubbard, foram desprezados;

iv) o termo de espalhamento dos estados de Bloch pelo potencial de impurezas;

$$\sum_{\vec{k}\vec{k}'\sigma} V_{\vec{k}\vec{k}'}\, a^{+}_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}'\sigma}\ , \tag{4.7}$$

$$V_{\vec{k}\vec{k}'} = \int \psi^*_{\vec{k}}(\vec{r}) \sum_{j=1}^{N} V(\vec{r}-\vec{R}_j)\, \psi_{\vec{k}'}(\vec{r})\, d\vec{r}$$

foi desconsiderado.

Esta última aproximação é uma consequência direta do fato de ser o conjunto de Funções-base 4.4 mais que completo. Isto pode ser visualizado da seguinte forma. Caso o conjunto de funções-base fosse constituído unicamente pelas funções de Bloch, o Termo 4.5 por si só seria o responsável pela descrição dos estados advindos do alargamento dos estados ligados, associados ao potencial de uma impureza, bem como pelas ressonâncias causadas por este mesmo potencial. No entanto, no Hamiltoniano 4.5, os estados advindos do alargamento do estado fundamental estão sendo considerados através das funções $\phi_i(r)$. Além do mais, parte dos efeitos do potencial de impurezas sobre os estados de condução (ressonâncias) estão inclusos nos termos de hibridização $V_{\vec{k}i}$. Desta forma, a aproximação iV deve ser interpretada como a desconsideração dos estados excitados e de parte dos efeitos de ressonância associados ao potencial de impurezas.

No caso de uma única impureza, o Hamiltoniano 4.5 é usualmente denominado Hamiltoniano de Anderson. A título de estabelecer uma visão qualitativa das propriedades do Hamiltoniano 4.5, é interessante explorar este caso.

4.1.2 - ANÁLISE QUALITATIVA DO HAMILTONIANO DE ANDERSON

No caso de uma impureza, o Hamiltoniano 4.3 assume a seguinte forma:

$$H = E_0 \sum_{\sigma} b^+_{\sigma} b_{\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{\sigma} n_{\sigma} n_{-\sigma} + \sum_{\vec{k}\sigma} E_{\vec{k}} a^+_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma} +$$

$$+ \sum_{\vec{k}\sigma} (V_{\vec{k}0} a^+_{\vec{k}\sigma} b_{\sigma} + V^*_{\vec{k}0} b^+_{\sigma} a_{\vec{k}\sigma}) \; . \qquad (4.8)$$

De acordo com o formalismo de Green apresentado no Apêndice B , as funções de Green relativas ao estado de impureza e aos estados de condução são, respectivamente, expressas por

$$EG_{o\sigma} = \langle [T_{o\sigma}, b^{+}_{\sigma}] \rangle , \tag{4.9a}$$

$$EG_{\vec{k}\sigma} = \langle [T_{\vec{k}\sigma}, a^{+}_{\vec{k}\sigma}] \rangle , \tag{4.9b}$$

onde

$$T_{o\sigma} = \frac{1}{1 - L/E} b\sigma , \tag{4.9c}$$

$$T_{\vec{k}\sigma} = \frac{1}{1 - L/E} a_{\vec{k}\sigma} . \tag{4.9d}$$

As respectivas equações de movimento, por sua vez, são definidas por

$$\frac{1}{1 - L/E} b\sigma = b\sigma + \frac{1}{1 - L/E} \frac{L}{E} b\sigma , \tag{4.10a}$$

$$\frac{1}{1 - L/E} a_{\vec{k}\sigma} = a_{\vec{k}\sigma} + \frac{1}{1 - L/E} \frac{L}{E} a_{\vec{k}\sigma} . \tag{4.10b}$$

Através da Equação 4.8, podemos facilmente mostrar que:

$$Lb_{\sigma} = E_o b_{\sigma} + U b_{\sigma} n_{-\sigma} + \sum_{\vec{k}} V^{*}_{\vec{k}o} a_{\vec{k}\sigma} ,$$

$$La_{\vec{k}\sigma} = E_{\vec{k}} a_{\vec{k}\sigma} + V_{\vec{k}o} b_{\sigma} .$$

Substituindo estes resultados nas Equações 4.10, segue-se que

$$T_{o\sigma} = b_{\sigma} + \frac{U}{E} \frac{1}{1 - L/E} (b_{\sigma} n_{-\sigma}) + \frac{E_o}{E} T_{o\sigma} + \sum_{\vec{k}} \frac{V^{*}_{\vec{k}o}}{E} T_{\vec{k}\sigma} \tag{4.11a}$$

$$T_{\vec{k}\sigma} = a_{\vec{k}\sigma} + \frac{E_{\vec{k}}}{E} T_{\vec{k}\sigma} + \frac{V_{\vec{k}o}}{E} T_{o\sigma} \; . \tag{4.11b}$$

De modo semelhante ao desenvolvimento apresentado na Seção 3.4, adotaremos a seguinte aproximação,

$$\frac{1}{1 - L/E} (b_\sigma n_{-\sigma}) \cong n_{-\sigma} T_{o\sigma} \; , \tag{4.12}$$

para a obtenção de uma equação fechada para $T_{o\sigma}$. Introduzindo este resultado na equação 4.11a, bem como fazendo uso da Equação 4.11b, obtemos:

$$T_{o\sigma} = \frac{E}{E-E_o-\Gamma(E)-Un_{-\sigma}} \left[b_\sigma + \sum_{\vec{k}} \frac{V_{\vec{k}o}}{E} a_{\vec{k}\sigma} \right] , \tag{4.13a}$$

onde

$$\Gamma(E) = \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k}o}|^2}{E - E_{\vec{k}}} \; . \tag{4.13b}$$

Através dos argumentos apresentados na Seção 3.4, pode ser facilmente demonstrado que:

$$\frac{1}{E-E_o-\Gamma(E)-Un_{-\sigma}} = \frac{E-E_o-U(1-n_{-\sigma})-\Gamma(E)}{(E-E_o-\Gamma(E))(E-E_o-U-\Gamma(E))} \; . \tag{4.14}$$

Introduzindo este resultado na Equação 4.13a e efetuando o comutador com b_σ^+, obtemos

$$\hat{G}_{o\sigma} = E\,[T_{o\sigma}, b_\sigma^+] = \frac{E-E_o-U(1-n_{-\sigma})-\Gamma(E)}{(E-E_o-\Gamma(E))(E-E_o-U-\Gamma(E))} \; . \tag{4.15}$$

Multiplicando a Equação 4.15 por $(1-n_{-\sigma})$ e por $n_{-\sigma}$ e tomando a média termodinâmica, obtemos as funções de Green relativas ao primeiro e segundo

sub-nível de impureza, respectivamente, as quais são expressas por:

$$G^{-}_{o\sigma} = \langle (1-n-\sigma)\, \hat{G}_{o\sigma} \rangle = \frac{\langle 1-n-\sigma \rangle}{E - E_o - \Gamma(E)} , \tag{4.16a}$$

$$G^{+}_{o\sigma} = \langle n-\sigma\, \hat{G}_{o\sigma} \rangle = \frac{\langle n-\sigma \rangle}{E - E_o - U - \Gamma(E)} . \tag{4.16b}$$

Quanto à função de Green relativa aos estados de condução, através da Equação 4.11b obtemos:

$$\left(1 - \frac{E_{\vec{k}}}{E}\right) \langle [T_{\vec{k}\sigma}, a^{\pm}_{\vec{k}\sigma}] \rangle = 1 + \frac{V_{\vec{k}o}}{E} \langle [T_{o\sigma}, a_{\vec{k}\sigma}] \rangle . \tag{4.17}$$

No entando, através das Equações 4.13a e 4.14, segue-se que:

$$\langle [T_{o\sigma}, a^{\pm}_{\vec{k}\sigma}] \rangle = E \langle \hat{G}_{o\sigma} \rangle \frac{V^{*}_{\vec{k}o}}{E - E_{\vec{k}}} ;$$

portanto,

$$G_{\vec{k}\sigma} = \frac{1}{E-E_{\vec{k}}} + \frac{|V_{\vec{k}o}|^2}{(E-E_{\vec{k}})^2} \left(\frac{\langle 1-n-\sigma \rangle}{E-E_o-\Gamma(E)} + \frac{\langle 1-n-\sigma \rangle}{E-E_o-U-\Gamma(E)} \right) . \tag{4.18}$$

Através de simples manipulação algébrica, pode ser mostrado que:

$$G^{-}_{o\sigma} = \sum_{\ell} \frac{1}{1 - \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{o\vec{k}}|^2}{(\varepsilon^{-}_{\ell} - E_{\vec{k}})^2}} \; \frac{1}{E-\varepsilon^{-}_{\ell}} , \tag{4.19a}$$

$$G^{+}_{o\sigma} = \sum_{\ell} \frac{1}{1 - \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{o\vec{k}}|^2}{(\varepsilon^{+}_{\ell} - E_{\vec{k}})^2}} \; \frac{1}{E-\varepsilon^{+}_{\ell}} , \tag{4.19b}$$

onde $\{\varepsilon_\ell^-\}$ e $\{\varepsilon_\ell^+\}$ denotam, respectivamente, o conjunto dos pólos das Equações 4.16a e 4.16b. De modo análogo, a Equação 4.18 pode ser colocada na seguinte forma:

$$G_{\vec{k}\sigma} = \sum_\ell \frac{|V_{\vec{k}o}|^2}{(\varepsilon_\ell^- - E_{\vec{k}})^2} \frac{1}{1 + \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k}o}|^2}{(\varepsilon_\ell^- - E_{\vec{k}})^2}} \frac{\langle 1-n-\sigma\rangle}{E-\varepsilon_\ell^-} +$$

$$+ \sum_\ell \frac{|V_{\vec{k}o}|^2}{(\varepsilon_\ell^+ - E_{\vec{k}})^2} \frac{1}{1 + \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k}o}|^2}{(\varepsilon_\ell^+ - E_{\vec{k}})^2}} \frac{\langle n-\sigma\rangle}{E-\varepsilon_\ell^+} . \qquad (4.20)$$

Nestas condições, a função de Green correspondente ao Hamiltoniano 4.8 é expressa por:

$$G_\sigma(E) = G_{o\sigma}^+ + G_{o\sigma}^- + \sum_k G_{\vec{k}\sigma} = \sum_\ell \frac{\langle 1-n-\sigma\rangle}{E-\varepsilon_\ell^-} + \sum_\ell \frac{\langle n-\sigma\rangle}{E-\varepsilon_\ell^+} \qquad (4.21)$$

que demonstra que $\{\varepsilon_\ell^-\}$ e $\{\varepsilon_\ell^+\}$ formam o conjunto de auto-energias do sistema. No caso em que $U = 0$, pode ser facilmente observado que:

$$G_\sigma(E) = \sum_\ell \frac{1}{E-\varepsilon_\ell^-} . \qquad (4.22)$$

Através dos resultados acima, podemos observar que a função de Green relativa a cada um dos sub-níveis de impureza compartilha pólos com a função de Green correspondente aos estados de condução, o que demonstra o caráter híbrido dos auto-estados do sistema.

A Figura 4.1 apresenta, esquematicamente, a posição das auto-energias $\{\varepsilon_\ell^+, \varepsilon_\ell^-\}$. Podemos observar que o espectro de energias correspondente à banda de condução se mantém, praticamente, inalterado. As energias correspondentes ao primeiro e segundo subnível de impureza, por sua vez, são deslocados para valores menores. A magnitude deste deslocamento depende da posição original destes níveis em relação ao espectro contínuo, bem como do termo de hibridização.

Fig. 4.1 - Disposição das auto-energias do sistema.

As curvas cheias representam os valores de $\sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k}0}|^2}{E-E_{\vec{k}}}$ e a reta tracejada, os valores de $E-E_0$, em função da energia E. As interseções da reta com as curvas definem o posicionamento do conjunto de auto-energias $\{\varepsilon_\ell^-\}$. A posição das auto-energias $\{\varepsilon_\ell^+\}$ é, de modo análogo, determinada pelas interseções da reta $E-E_0-U$ com as referidas curvas. Este segundo conjunto de auto-energias não está representado na figura acima. As assíntotas se localizam sobre os valores de $E_{\vec{k}}$.

A partir destes resultados, podemos antecipar algumas características da solução do modelo para várias impurezas. Nesta situação, identificando os dois subníveis de impureza acima referidos com os centros da primeira e segunda sub-banda de impurezas, podemos observar que a hibridização, além de deslocar as referidas bandas para energias mais baixas, favorece a superposição entre estas.

4.2 - APLICAÇÃO A SEMICONDUTORES DE "GAP" INDIRETO

Na Seção 2.6, discutimos, qualitativamente, as principais alterações que ocorrem no espectro de auto-energias de um semicondutor dopado, quando a concentração de impurezas é aumentada. Tomando como base o fato de que em altas concentrações tudo se passa como se os elétrons de impureza ocupassem os estados não-perturbados da banda de condução, concluímos que o efeito de blindagem sobre o potencial de impurezas tem um papel extremamente importante no regime que se estabelece a partir da concentração crítica da transição metal-isolante. Devido a esta blindagem, o potencial associado a uma impureza passa a apresentar um número finito de estados ligados, número este que depende da concentração de impurezas. Desta forma, existe uma certa região de concentrações em que este potencial apresenta um único estado ligado. Nesta região de concentrações, o formalismo de hibridização apresentado nas seções precedentes, pode, eventualmente, reproduzir as principais características da situação física real.

Mesmo na situação em que o potencial associado a uma impureza apresenta um único estado ligado, não temos condições de afirmar, a priori, se o estado fundamental é ou não degenerado, ou se o termo de Hubbard pode ser completamente negligenciado. É certo que a taxa de transições intermínimos decresce com o aumento da blindagem do potencial de impurezas. Quanto à energia de correlação intra-atômica U, desconhecemos qualquer abordagem formal sobre a influência da blindagem eletrônica sobre a mesma. No entanto, como foi sugerido por Mott (1978), acreditamos que este termo tem seu valor reduzido com o aumento da concentração de elétrons no sistema. Desta forma, a tendência natural, numa primeira aproximação, seria a de negligenciar estes termos. No entanto, na situa

ção que estamos considerando, a inclusão ou não destes fatores modifica substancialmente os resultados finais. Desta forma, achamos importante considerar as seguintes possibilidades:

- estado fundamental degenerado e $U = 0$;

- estado fundamental não-degenerado e $U = 0$;

- estado fundamental não-degenerado e $U \neq 0$.

Nos casos em que a interação elétron-elétron intra-atômica é desconsiderada, o sistema pode ser tratado através de um formalismo de um-elétron. Os efeitos de blindagem são, então, incorporados através do formalismo apresentado na Seção 3.3. Desta forma, nestes casos estaremos, essencialmente, investigando o espectro do hamiltoniano de Um-elétron 3.2. No entanto, visando sistematizar a apresentação, utilizaremos igualmente um formalismo de segunda quantização no tratamento destes casos. No caso em que $U \neq 0$, consideraremos, sem maiores justificativas formais, que o efeito de blindagem pode ser incorporado ao formalismo através da substituição do potencial de Coulomb por um potencial blindado. Esta aproximação, além de apresentar o limite "$U = 0$" correto, nos parece fisicamente bastante plausível.

De acordo com estas considerações, os estados atômicos a serem utilizados no conjunto de Funções-base 4.4 devem satisfazer a seguinte equação

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_c(\vec{r}) + V^{eff}(\vec{r}) \right] \phi(r) = E_0 \phi(r), \tag{4.23}$$

onde

$$V^{eff}(\vec{r}) = \left(\frac{-e^2}{\kappa} \right) \frac{e^{-\lambda r}}{r} . \tag{4.24}$$

De acordo com as aproximações discutidas na Seção 2.3, a função envelope associada ao estado $\phi(\vec{r})$ deve satisfazer a seguinte equação:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 + V^{eff}(\vec{r})\right)F(\vec{r}) = E_0\, F(\vec{r}) \ . \tag{4.25}$$

Adotaremos, como na Seção 3.3.2, uma solução variacional

$$F(\vec{r}) = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha r} \ , \tag{4.26}$$

onde o parâmetro variacional α, correspondente ao estado fundamental, é dado pela solução da seguinte equação:

$$4\alpha\frac{(2\alpha+3\lambda)}{(2\alpha+\lambda)^3} = \frac{-\hbar^2\kappa}{m^*e^2} = a_H^* \ . \tag{4.27}$$

A energia correspondente ao estado fundamental, por sua vez, é expressa por:

$$E_0(\lambda) = \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m^*} - \frac{e^2}{\kappa}\frac{4\alpha^3}{(2\alpha+\lambda)^2} \ . \tag{4.28}$$

De maneira diversa à proposta na Seção 2.3, escolheremos o valor de m* de tal modo que, para blindagem nula, a Equação 4.22 apresenta o valor da energia de ionização de uma impureza isolada na rede, ou seja:

$$m^* = \frac{2h^2\kappa^2}{e^4}\,|E_{exp}| \ ;$$

consequentemente:

$$a_H^* = \frac{e^2}{2\kappa}\frac{1}{|E_{exp}|} \ . \tag{4.29}$$

As funções de Bloch a serem utilizadas no conjunto de Funções-base 4.4 devem formar um conjunto suficientemente completo para a representação dos estados de condução modificados pelo potencial de impurezas. Devido à pequena efetividade do potencial de impurezas blindado, é de esperar que as funções de Bloch, cujos vetores de onda se situam numa pequena região em torno dos mínimos da banda de condução, satisfaçam esta condição. Esta hipótese pode ser verificada da seguinte forma. Os estados de condução modificados pelo potencial de impurezas são muito mais estendidos que o estado fundamental associado a uma impureza isolada na rede. Este último estado, independentemente da situação, pode ser caracterizado pela função:

$$\Phi_\beta(\vec{r}) = F(\vec{r})\psi_{\vec{k}_{o\beta}}(\vec{r}) \ ,$$

onde:

$$\psi_{\vec{k}o\beta}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}_{o\beta}.\vec{r}} u_{\vec{k}_{o\beta}}$$

é a função de Bloch associado ao mínimo $\vec{k}_{o\beta}$. Expressando $F(\vec{r})$ através de suas componentes de Fourier, segue-se que:

$$\Phi_\beta(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} \frac{e^{i(\vec{k}_{o\beta}+\vec{k}).\vec{r}}}{\sqrt{\Omega}} u_{\vec{k}_{o\beta}} \ ,$$

onde

$$C_{\vec{k}} = \left(\frac{\alpha^3}{\pi\Omega}\right)^{1/2} \frac{8\pi\alpha}{(\alpha^2+k^2)^2} \ .$$

Os coeficientes $C_{\vec{k}}$ apresentam valores apreciáveis somente para valores de k menores que ou iguais a α. Por outro lado, o módulo de $\vec{k}_{o\beta}$ apresenta os seguintes valores

$$|\vec{k}_{o\beta}| \cong \begin{cases} 1{,}16 \times 10^8 \ cm^{-1} (si) \\ 1.11 \times 10^8 \ cm^{-1} (Ge) \end{cases}$$

de modo que:

$$\frac{\alpha}{|\vec{k}_{o\beta}|} \sim 0.070 \tag{4.30}$$

para um valor de raio de Bohr

$$a_H^* = 1/\alpha = 13.3 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

Nestas condições

$$u_{\vec{k}_{o\beta}+\vec{k}}(\vec{r}) \cong u_{\vec{k}_{o\beta}}(\vec{r});$$

portanto,

$$\Phi_\beta(\vec{r}) \cong \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}-\vec{k}_{o\beta}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}),$$

onde a somatória em $\vec{k}$ é efetuada sobre uma pequena região em torno de $\vec{k}_{o\beta}$. Desta forma, o conjunto de funções de Bloch

$$\left\{\psi_{\beta\vec{k}}\right\}, \ |\vec{k} - \vec{k}_{o\beta}| < \alpha, \ \beta = 1, 2, \ldots, \nu \tag{4.31}$$

é suficientemente completo para a representação do estado $\phi_\beta(r)$ e, consequentemente, dos estados de condução modificados pelo potencial de impurezas. A Relação (4.30) indica que a energia correspondente às funções de Bloch 4.31 pode, com boa aproximação, ser obtida através de uma expansão quadrática em torno do respectivo mínimo, ou seja:

$$E_\beta(\vec{k}) \cong E(\vec{k}_{o\beta}) + \frac{\hbar^2}{2}\left[\frac{(k_x-k_{o\beta x})^2+(k_y-k_{o\beta y})^2}{m_t} + \frac{(k_z-k_{o\beta z})^2}{m_\ell}\right]. \tag{4.32}$$

No Apêndice A, está demonstrado que a densidade de estados associada a esta relação de dispersão é completamente equivalente à que se obtém a partir da relação de dispersão isotrópica:

$$E_\beta(\vec{k}) \cong E(\vec{k}_{o\beta}) + \frac{\hbar^2}{2m_d} |\vec{k}-\vec{k}_{o\beta}|^2 , \qquad (4.33)$$

onde

$$m_d = (m_\ell m_t^2)^{1/3}$$

Uma vez que a Relação 4.33 mantém inalterada a principal característica da banda de condução, isto é, sua densidade de estados e que a utilização da Relação Anisotrópica 4.32 complica sobremaneira os cálculos subsequentes, utilizaremos a Expressão 4.33 como representativa da relação de dispersão associada à banda de condução do hospedeiro.

4.2.1 - ESTADO FUNDAMENTAL DEGENERADO E ENERGIA DE CORRELAÇÃO INTRA-ATÔMICA NULA

Se o potencial associado a uma impureza estiver suficientemente blindado para que a taxa de transições intermínimos possa ser negligenciada, a solução de menor energia da Equação 4.23 será degenerada e composta pelas seguintes funções

$$\Phi_\beta(\vec{r}) = F(\vec{r})\ \psi_{\vec{k}_{o\beta}}(\vec{r}), \qquad \beta = 1, 2, \ldots, \nu , \qquad (4.34a)$$

onde ν é o número de mínimos e $\psi_{\vec{k}_{o\beta}}$ é a função de Bloch correspondente ao mínimo β. Nesta situação, o conjunto de funções-base a ser utilizado no contexto do formalismo de hibridização é composto pelas funções

$$\Phi_{\beta i}(\vec{r}) = \Phi_\beta(\vec{r}-\vec{R}_i), \qquad (4.34b)$$

$$\psi_{\beta\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta}).\vec{r}}\ \psi_{\vec{k}_{o\beta}}(\vec{r}), \qquad \beta = 1, 2, \ldots, \nu, \qquad (4.34c)$$

onde foi utilizada a Aproximação 2.11 para as funções de Bloch próximas a um dado mínimo. De acordo com o exposto nas Seções 4.1.1 e 4.2, o hamiltoniano do sistema assume, então, a seguinte forma em segunda quantização:

$$H = \sum_{\substack{ij\sigma \\ \beta\beta'}} t_{ij}^{\beta\beta'} b^{+}_{\beta i\sigma} b_{\beta' j\sigma} + \sum_{\vec{k}\beta\sigma} E_{\beta}(\vec{k})\, a^{+}_{\beta\vec{k}\sigma} a_{\beta\vec{k}\sigma} +$$

$$+ \sum_{\substack{i\vec{k}\sigma \\ \beta\beta'}} \left(V_{\vec{k}i}^{\beta\beta'} a^{+}_{\beta\vec{k}\sigma}\, b_{\beta' i\sigma} + V_{\vec{k}i}^{\beta\beta'*} b^{+}_{\beta' i\sigma}\, a_{\beta\vec{k}\sigma}\right) , \tag{4.35}$$

onde

$$t_{ij}^{\beta\beta'} = \int \Phi^{*}_{\beta i}(\vec{r})\, V^{eff}(\vec{r}-\vec{R}_i)\, \Phi_{\beta' j}(\vec{r})\, d\vec{r} , \tag{4.36a}$$

$$V_{\vec{k}i}^{\beta\beta'} = \int \psi_{\beta\vec{k}}(\vec{r}) \sum_{j=1}^{N} V^{eff}(\vec{r}-\vec{R}_j)\, \Phi_{\beta' i}(\vec{r})\, d\vec{r} , \tag{4.36b}$$

$$E_{\beta}(\vec{k}) = E(\vec{k}_{o\beta}) + \frac{\hbar^2}{2m_d} |\vec{k}-\vec{k}_{o\beta}|^2 . \tag{4.36c}$$

De acordo com as Equações C.21 e C.31 do Apêndice C

$$t_{ij}^{\beta\beta'} = e^{-i\vec{k}_{o\beta}.\vec{R}_{ij}}\, t_{ij}\, \delta_{\beta\beta'} , \tag{4.37a}$$

$$V_{\vec{k}i}^{\beta\beta'} = \frac{1}{\sqrt{\Omega'}}\, e^{-i\vec{k}.\vec{R}_i}\, r(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta}) , \tag{4.37b}$$

onde t_{ij} e $r(\vec{k})$ são expressos, respectivamente, pelas Equações C.23 e C.32 . Pode ser facilmente verificado que estes resultados são compatíveis com a hipótese de uma taxa de transições intermínimos desprezível. Substituindo as Equações 4.37a e 4.37b no Hamiltoniano 4.35, obtemos:

$$H = \sum_{\beta} \left[\sum_{ij\sigma} t_{ij}^{\beta\beta}\, b^{+}_{\beta i\sigma}\, b_{\beta j\sigma} + \sum_{\vec{k},\sigma} E_{\beta}(\vec{k})\, a^{+}_{\beta\vec{k}\sigma}\, a_{\beta\vec{k}\sigma} + \right.$$

$$\left. + \sum_{i\vec{k}\sigma} V_{\vec{k}i}^{\beta\beta}\, a^{+}_{\beta\vec{k}\sigma}\, b_{\beta\vec{k}\sigma} + V_{\vec{k}i}^{\beta\beta*}\, b^{+}_{\beta i\sigma}\, a_{\beta\vec{k}\sigma} \right] = \sum_{\beta} H_{\beta} . \tag{4.38}$$

Desta forma, o hamiltoniano original se separa em diversos termos independentes, cada um correspondendo a um dos mínimos. Devido à independência dos diversos H_β entre si, cada um pode ser tratado independentemente dos demais. O resultado final, correspondente ao Hamiltoniano H, será igual à soma dos resultados individuais.

De acordo com as definições apresentadas no Apêndice B, as funções de Green relativas aos estados de impureza e de condução são, respectivamente, expressas por:

$$E\, G^{\beta}_{ij\sigma} = \langle [T^{\beta}_{i\sigma}, b^{+}_{\beta j\sigma}] \rangle \,, \tag{4.39a}$$

$$E\, G^{\beta}_{\vec{k}\sigma} = \langle [T^{\beta}_{\vec{k}\sigma}, a^{+}_{\beta\vec{k}\sigma}] \rangle \,, \tag{4.39b}$$

onde:

$$T^{\beta}_{i\sigma} = \frac{1}{1-L/E}\, b_{\beta i\sigma} = b_{\beta i\sigma} + \frac{1}{1-L/E}\,\frac{L}{E}\, b_{\beta i\sigma} \,, \tag{4.40a}$$

$$T^{\beta}_{\vec{k}\sigma} = \frac{1}{1-L/E}\, a_{\beta\vec{k}\sigma} = a_{\beta\vec{k}\sigma} + \frac{1}{1-L/E}\,\frac{L}{E}\, a_{\beta\vec{k}\sigma} \,. \tag{4.40b}$$

A partir do Hamiltoniano 4.38, obtemos:

$$L\, \dot{b}_{\beta i\sigma} = \sum_{\ell} t^{\beta\beta}_{i\ell}\, b_{\beta\ell\sigma} + \sum_{\vec{k}} V^{\beta\beta *}_{\vec{k}i}\, a_{\beta\vec{k}\sigma} \,, \tag{4.41a}$$

$$L\, a_{\beta\vec{k}\sigma} = E_{\beta}(\vec{k})\cdot a_{\beta\vec{k}\sigma} + \sum_{\ell} V^{\beta\beta}_{\vec{k}\ell}\, b_{\beta\ell\sigma} \,. \tag{4.41b}$$

Por uma questão de economia de notação, no que se segue suprimiremos, sempre que possível, a dependência explícita dos elementos de matriz, operadores,etc.... em relação a um dado mínimo. Através das Equações 4.40 e 4.41, obtemos:

$$T_{i\sigma} = b_{i\sigma} + \sum_{\ell} \frac{t^{\beta\beta}_{i\ell}}{E}\, T_{\ell\sigma} + \sum_{\vec{k}} \frac{V_{\vec{k}i}}{E}\, T_{\vec{k}\sigma} \,, \tag{4.42a}$$

$$T_{\vec{k}\sigma} = a_{\vec{k}\sigma} + \frac{E(\vec{k})}{E} T_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\ell} \frac{V_{\vec{k}\ell}}{E} T_{\ell\sigma} \, . \tag{4.42b}$$

Resolvendo a Equação 4.42b para $T_{\vec{k}\sigma}$ e substituindo-se na Equação 4.42a, segue-se que:

$$T_{i\sigma} = b_{i\sigma} + \sum_{\ell} \frac{\tilde{t}_{i\ell}}{E} T_{\ell\sigma} + \sum_{\vec{k}} \frac{V^{*}_{\vec{k}i}}{E-E(\vec{k})} a_{\vec{k}\sigma} \, , \tag{4.43a}$$

onde

$$\tilde{t}_{i\ell} = t^{\beta\beta}_{i\ell} + \sum_{\vec{k}} \frac{V^{*}_{\vec{k}i} V_{\vec{k}\ell}}{E-E(\vec{k})} \, . \tag{4.43b}$$

Desta forma, a partir das Equações 4.43a e 4.39a, obtemos a seguinte equação para os elementos de matriz da função de Green relativa aos estados de impureza

$$\left(E - \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k}i}|^2}{E-E(\vec{k})} \right) G_{ij\sigma} = \delta_{ij} + \sum_{\ell \neq i} t_{i\ell} \, G_{\ell j\sigma} \, . \tag{4.44}$$

Por outro lado, observando que

$$< [T_{\vec{k}\sigma}, b^{+}_{i\sigma}] > = \sum_{\ell} \frac{V_{\vec{k}\ell}}{E-E(\vec{k})} < [T_{\ell\sigma}, b^{+}_{i\sigma}] >$$

e fazendo uso da identidade:

$$< [T_{\vec{k}\sigma}, b^{+}_{i\sigma}] >^{*} = < [T_{i\sigma}, a^{+}_{\vec{k}\sigma}] >$$

a qual está demonstrada no Apêndice B , segue-se que:

$$(E-E(\vec{k})) \, G_{\vec{k}\sigma} = 1 + \sum_{i} \sum_{\ell} \frac{V_{\vec{k}\ell} V^{*}_{\vec{k}i}}{E-E(\vec{k})} G_{i\ell\sigma} \, . \tag{4.45}$$

Aplicando a técnica MT à Equação 4.44, obtemos as seguintes expressões para as funções de Green diagonal e não-diagonal médias, relativas aos estados de impureza:

$$E - \sum_{\vec{k}} \frac{|V^{\beta\beta}_{\vec{k}i}|^2}{E-E_\beta(\vec{k})} - \frac{1}{\overline{G^\beta}} = n\,\overline{G^\beta} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{(\tilde{t}^\beta(\vec{k}))^2}{1-n\overline{G^\beta}\tilde{t}^\beta(\vec{k})} \quad , \tag{4.46a}$$

$$\overline{G^\beta_N(R)} = \overline{G^\beta}^2 \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{\tilde{t}^\beta(\vec{k})\, e^{i\vec{k}.\vec{R}}}{1-n\overline{G^\beta}\tilde{t}^\beta(\vec{k})} \quad , \tag{4.46b}$$

onde $\tilde{t}^\beta(\vec{k})$, a transformada de Fourier de $\tilde{t}^\beta(\vec{R})$, é dada pela Equação C.38. Observando que $|V^{\beta\beta}_{\vec{k}i}|^2$, $E_\beta(\vec{k})$ e $\tilde{t}^\beta(\vec{k})$ são funções de $|\vec{k}-\vec{k}_{o\beta}|$, através de transformações nas variáveis de soma e integração na Equação 4.46a, mostra-se que a função de Green diagonal relativa a um dos mínimos, independe deste particular mínimo, ou seja:

$$\overline{G^\beta} = \overline{G} \ , \qquad \beta = 1,2,\ldots,\nu$$

Este resultado é completamente análogo ao obtido na Seção 3.2.

A função de Green diagonal média, relativa aos estados de condução, por sua vez, é expressa por:

$$\overline{G^\beta_{k\sigma}} = \frac{1}{E-E_\beta(\vec{k})} + \overline{\sum_{i\neq\ell} \frac{V^{\beta\beta *}_{\vec{k}i} V^{\beta\beta}_{\vec{k}\ell}}{(E-E_\beta(\vec{k}))^2} G^\beta_{i\ell\sigma}} + \overline{\sum_i \frac{|V^{\beta\beta}_{\vec{k}i}|^2}{(E-E_\beta(\vec{k}))^2} G^\beta_{ii\sigma}} \ , \tag{4.47}$$

onde os traços denotam médias configurações. Fazendo uso das definições apresentados na Seção 2.7.1 e da Equação C.31 , obtemos:

$$\overline{\sum_{i\neq\ell}\sum V^{\beta\beta *}_{\vec{k}i}\, V^{\beta\beta}_{\vec{k}\ell}\, G^{\beta}_{i\ell\sigma}} = \frac{1}{\Omega^3}\int\int \sum_{i\neq\ell}\sum e^{i\vec{k}.(\vec{R}_i-\vec{R}_\ell)} \times$$

$$\times\ |r(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta})|^2 < G^{\beta}_{i\ell\sigma} >_{i,\ell} d\vec{R}_i d\vec{R}_\ell .$$

$$\cong \frac{n^2 |r(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta})|^2\, \overline{G^{\beta 2}}\ \tilde{t}^{\beta}(\vec{k})}{1-n\ \overline{G^{\beta}}\tilde{t}^{\beta}(\vec{k})} , \qquad (4.48)$$

$$\overline{\sum_i |V^{\beta\beta}_{\vec{k}i}|^2\ G^{\beta}_{ii\sigma}} \cong n\ |r(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta})|^2\ \overline{G^{\beta}} \qquad (4.49)$$

Substituindo estes resultados na Equação 4.47 e fazendo uso da Equação C.38, após algum algebrismo segue-se que:

$$\overline{G^{\beta}_{\vec{k}\sigma}} = \frac{1}{E-E_{\beta}(\vec{k})-\sum(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta})} , \qquad (4.50)$$

onde

$$\sum(\vec{k}) = \frac{n\ \overline{G}\ |r(\vec{k})|^2}{1-n\ \overline{G}\ v(\vec{k})} . \qquad (4.51)$$

A densidade de estados por unidade de volume para o sistema é, então, expressa por:

$$D(E) = -\frac{2\nu}{\pi}\, \mathrm{Im}\left[n\ \overline{G} + \frac{1}{(2\pi)^3}\int \frac{d\vec{k}}{E-E(\vec{k})-\sum(\vec{k})}\right] , \qquad (4.52)$$

onde

$$E(\vec{k}) = E_c + \frac{\hbar^2}{2m_d}\ |\vec{k}|^2 ,$$

$$E_c = E(\vec{k}_{o\beta}) \ , \qquad \beta = 1,2,\ldots, \nu \ .$$

4.2.2 - ESTADO FUNDAMENTAL NÃO-DEGENERADO E ENERGIA DE CORRELAÇÃO INTRA-ATÔMICA NULA

Nesta situação, o conjunto de funções-base apropriado ao formalismo de hibridização é composto pelas funções:

$$\Phi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\nu}} \sum_{\beta} \Phi_{\beta i}(\vec{r}) \ , \tag{4.53a}$$

$$\psi_{\beta\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta}).\vec{r}} \ \psi_{\vec{k}o\beta}(\vec{r}) \ , \tag{4.53b}$$

$$\beta = 1,2,\ldots, \nu \ .$$

De acordo com as diretrizes estabelecidas nas seções precedentes, o Hamiltoniano do sistema assume a seguinte forma em segunda quantização:

$$H = \sum_{ij\sigma} T_{ij} \ b^+_{i\sigma} \ b_{j\sigma} + \sum_{\vec{k}\beta\sigma} E_\beta(\vec{k}) \ a^+_{\beta\vec{k}\sigma} \ a_{\beta\vec{k}\sigma} +$$

$$+ \sum_{\substack{i\vec{k}\sigma \\ \beta}} (V^\beta_{\vec{k}i} \ a^+_{\beta\vec{k}\sigma} \ b_{i\sigma} + V^{\beta\,*}_{\vec{k}i} \ b^+_{i\sigma} \ a_{\beta\vec{k}\sigma}) \ , \tag{4.54}$$

onde

$$T_{ij} = \int \Phi^*_i(\vec{r}) \ V^{eff}(\vec{r}-\vec{R}_i) \ \Phi_j(\vec{r}) \ d\vec{r} \ , \tag{4.55a}$$

$$V^\beta_{\vec{k}i} = \int \psi^*_{\beta\vec{k}}(\vec{r}) \sum_{j=1}^{N} V^{eff}(\vec{r}-\vec{R}_j) \ \Phi_i(\vec{r}) \ d\vec{r} \ , \tag{4.55b}$$

$$E_\beta(\vec{k}) = E(\vec{k}_{o\beta}) + \frac{\hbar^2}{2m_d} \ |\vec{k}-\vec{k}_{o\beta}|^2 \ . \tag{4.55c}$$

Todos estes elementos encontram-se calculados no Apêndice C.

As funções de Green relativas aos estados de impureza e de condução são, respectivamente, expressas por:

$$EG_{ij\sigma} = \langle [T_{i\sigma}, b^{+}_{j\sigma}] \rangle \ , \tag{4.56a}$$

$$EG^{\beta}_{\vec{k}\sigma} = \langle [T^{\beta}_{\vec{k}\sigma}, a^{+}_{\beta\vec{k}\sigma}] \rangle \ , \tag{4.56b}$$

onde

$$T_{i\sigma} = \frac{1}{1-L/E} b_{i\sigma} = b_{i\sigma} + \frac{1}{1-L/E} \frac{L}{E} b_{i\sigma} \ , \tag{4.57a}$$

$$T^{\beta}_{\vec{k}\sigma} = \frac{1}{1-L/E} a_{\beta\vec{k}\sigma} = a_{\beta\vec{k}\sigma} + \frac{1}{1-L/E} \frac{L}{E} a_{\beta\vec{k}\sigma} \ . \tag{4.57b}$$

Os comutadores necessários ao cálculo das funções de Green são dados por:

$$L\, b_{i\sigma} = \sum_{j} T_{ij}\, b_{j\sigma} + \sum_{\beta\vec{k}} V^{\beta\,*}_{\vec{k}i}\, a_{\beta\vec{k}\sigma} \ , \tag{4.58a}$$

$$L\, a_{\beta\vec{k}\sigma} = E_{\beta}(\vec{k})\, a_{\beta\vec{k}\sigma} + \sum_{i} V^{\beta}_{\vec{k}i}\, b_{i\sigma} \ . \tag{4.58b}$$

Desta forma:

$$T_{i\sigma} = b_{i\sigma} + \sum_{\ell} \frac{T_{i\ell}}{E} T_{\ell\sigma} + \sum_{\beta\vec{k}} \frac{V^{\beta\,*}_{\vec{k}i}}{E} T^{\beta}_{\vec{k}\sigma} \ , \tag{4.59a}$$

$$T^{\beta}_{\vec{k}\sigma} = a_{\beta\vec{k}\sigma} + \frac{E_{\beta}(\vec{k})}{E} T^{\beta}_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\ell} \frac{V^{\beta}_{\vec{k}\ell}}{E} T_{\ell\sigma} \ . \tag{4.59b}$$

Através das equações 4.59a, 4.59b e 4.56a, obtemos:

$$\left(E - \sum_{\vec{k}\beta} \frac{|V^{\beta}_{\vec{k}i}|^2}{E-E_{\beta}(\vec{k})}\right) G_{ij\sigma} = \delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} \tilde{T}_{i\ell} G_{\ell j\sigma} , \tag{4.60a}$$

onde

$$\tilde{T}_{i\ell} = T_{i\ell} + \sum_{\beta\vec{k}} \frac{V^{\beta *}_{\vec{k}i} V^{\beta}_{\vec{k}\ell}}{E-E_{\beta}(\vec{k})} , \tag{4.60b}$$

com $T_{i\ell}$ dado pela Equação C.28a.

Da Equação 4.59b segue-se que:

$$< [T^{\beta}_{\vec{k}\sigma}, b^{+}_{i\sigma}] > = \sum_{\ell} \frac{V^{\beta}_{\vec{k}\ell}}{E-E_{\beta}(\vec{k})} < [T_{\ell\sigma}, b^{+}_{i\sigma}] > . \tag{4.61}$$

Através das Equações 4.59b e 4.61 e da Identidade B.18, obtemos a seguinte equação para a função de Green diagonal relativa aos estados de condução

$$(E-E_{\beta}(\vec{k})) G^{\beta}_{\vec{k}\sigma} = 1 + \sum_{i} \sum_{\ell} \frac{V^{\beta}_{\vec{k}\ell} V^{\beta *}_{\vec{k}i}}{E-E_{\beta}(\vec{k})} G_{i\ell\sigma} . \tag{4.62}$$

As equações para as funções de Green diagonal e não-diagonal médias, obtidas a partir da aplicação do formalismo MT à Equação 4.60a, são respectivamente, expressas por:

$$E - \sum_{\vec{k}\beta} \frac{|V^{\beta}_{\vec{k}i}|^2}{E-E_{\beta}(\vec{k})} - \frac{1}{\bar{G}} = n\,\bar{G} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{\tilde{T}^2(\vec{k})}{1-n\bar{G}\tilde{T}(\vec{k})} , \tag{4.63a}$$

$$\bar{G}_N = \bar{G}^2 \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{\tilde{T}(\vec{k}) e^{i\vec{k}.\vec{R}}}{1-n\bar{G}\tilde{T}(\vec{k})} , \tag{4.63b}$$

onde $\tilde{T}(\vec{k})$, a transformada de Fourier de $\tilde{T}(\vec{R})$, é dada pela Equação C.39b.

Seguindo um procedimento análogo ao da seção anterior, mostra-se que a média configuracional da função de Green diagonal relativa aos estados de condução é expressa por:

$$\overline{G^{\beta}_{\vec{k}\sigma}} \cong \frac{1}{E-E_{\beta}(\vec{k})} + \frac{1}{\nu}\,\frac{1}{(E-E_{\beta}(\vec{k}))^2}\,\frac{n|r(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta})|^2\,\overline{G}}{1-n\overline{G}\tilde{T}(\vec{k})} \,. \tag{4.64}$$

Através da Equação C.39b, pode ser observado que para $\vec{k} \sim \vec{k}_{o\beta}$

$$T(\vec{k}) \cong \frac{1}{\nu}\,v(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta}) + \frac{1}{\nu}\,\frac{|r(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta})|^2}{E-E_{\beta}(\vec{k})} \,. \tag{4.65}$$

Substituindo este resultado na Equação 4.64, mostra-se que:

$$\overline{G^{\beta}_{k\sigma}} \cong \frac{1}{E-E_{\beta}(\vec{k})-\Sigma(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta})} \,, \tag{4.66a}$$

onde

$$\Sigma(\vec{k}) = \frac{n(\overline{G}/\nu)|r(\vec{k})|^2}{1-n(\overline{G}/\nu)v(\vec{k})} \,. \tag{4.66b}$$

Desta forma, a densidade de estados por unidade de volume para o sistema é expressa por:

$$D(E) = -\frac{2}{\pi}\,\mathrm{Im}\left[n\overline{G} + \frac{\nu}{(2\pi)^3}\int \frac{d\vec{k}}{E-E(\vec{k})-\Sigma(\vec{k})}\right]. \tag{4.67}$$

4.2.3 - ESTADO FUNDAMENTAL NÃO-DEGENERADO E ENERGIA DE CORRELAÇÃO INTRA-ATÔMICA FINITA

Na Seção 3.4 discutimos diversas aproximações para o modelo de Hubbard. Entre todas, como tivemos oportunidade de observar, a aproximação Kishore-I é a que apresenta melhores resultados. Por este motivo, faremos uso de uma aproximação semelhante a esta, na solução do presente modelo.

À semelhança do modelo anterior, o conjunto de funções-base apropriado ao presente caso é constituído pelas Funções 4.53a e 4.53b. Nestas condições, o hamiltoniano do sistema assume a mesma forma que o Hamiltoniano 4.54, mas com U finito, ou seja:

$$H = \sum_{ij\sigma} T_{ij}\, b^{+}_{i\sigma}\, b_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}\, n_{i-\sigma} + \sum_{\vec{k}\beta\sigma} E_{\beta}(\vec{k})\, a^{+}_{\beta\vec{k}\sigma}\, a_{\beta\vec{k}\sigma} +$$

$$+ \sum_{i\vec{k}\beta\sigma} \left(V^{\beta}_{\vec{k}i}\, a^{+}_{\beta\vec{k}\sigma}\, b_{i\sigma} + V^{\beta *}_{\vec{k}i}\, b^{+}_{i\sigma}\, a_{\beta\vec{k}\sigma}\right), \qquad (4.68)$$

onde:

$$U = \left(+\frac{e^2}{\kappa}\right) \int\int \phi^{*}_{i}(\vec{r}_1)\, \phi^{*}_{i}(\vec{r}_2)\, \frac{e^{-\lambda|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\, \phi_i(\vec{r}_2)\, \phi_i(\vec{r}_1)\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2 . \qquad (4.69)$$

Os demais termos apresentam a mesma definição.

Os comutadores necessários ao cálculo das funções de Green 4.56a e 4.56b são, então, expressos por:

$$Lb_{i\sigma} = \sum_{\ell} T_{i\ell}\, b_{\ell\sigma} + U\, b_{i\sigma}\, n_{i-\sigma} + \sum_{\beta\vec{k}} V^{*}_{\vec{k}i}\, a_{\beta\vec{k}\sigma} ,$$

$$La_{\beta\vec{k}\sigma} = E_{\beta}(\vec{k})\, a_{\beta\vec{k}\sigma} + \sum_{\ell} V^{\beta}_{\vec{k}\ell}\, b_{\ell\sigma} ;$$

consequentemente:

$$T_{i\sigma} = b_{i\sigma} + \sum_{\ell} \frac{T_{i\ell}}{E}\, T_{\ell\sigma} + \sum_{\beta\vec{k}} \frac{V^{\beta *}_{\vec{k}i}}{E}\, T^{\beta}_{\vec{k}\sigma} + \frac{U}{E}\, \frac{1}{1-L/E}\, (b_{i\sigma}\, n_{i-\sigma}) , \qquad (4.70a)$$

$$T^{\beta}_{\vec{k}\sigma} = a_{\beta\vec{k}\sigma} + \frac{E_{\beta}(\vec{k})}{E} T^{\beta}_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\ell} \frac{V^{\beta}_{\vec{k}\ell}}{E} T_{\ell\sigma} . \tag{4.70b}$$

Desprezando, na Expressão 4.70a, o comutador do operador $n_{i-\sigma}$ com o Hamiltoniano 4.68 e aglutinando os termos, segue-se que:

$$(1 - \frac{U}{E} n_{i-\sigma}) T_{i\sigma} = b_{i\sigma} + \sum_{\ell} \frac{T_{i\ell}}{E} T_{\ell\sigma} + \sum_{\beta\vec{k}} \frac{V^{\beta *}_{\vec{k}i}}{E} T^{\beta}_{\vec{k}\sigma} . \tag{4.71}$$

A Equação 4.70b pode ser resolvida para $T^{\beta}_{\vec{k}\sigma}$. Substituindo este resultado na equação 4.71, obtemos:

$$(1 - \frac{U}{E} n_{i-\sigma}) T_{i\sigma} = b_{i\sigma} + \sum_{\ell} \frac{\tilde{T}_{i\ell}}{E} T_{\ell\sigma} . \tag{4.72}$$

Observando que para todo i:

$$n^2_{i-\sigma} = 1$$

obtemos, a partir da Equação 4.72, as seguintes expressões:

$$(1- \frac{U}{E}) n_{i-\sigma} T_{i\sigma} = n_{i-\sigma} b_{i\sigma} + \sum_{\ell} \frac{\tilde{T}_{i\ell}}{E} n_{\ell-\sigma} T_{\ell\sigma} +$$

$$+ \sum_{\ell} \frac{\tilde{T}_{i\ell}}{E} (n_{i-\sigma} - n_{\ell-\sigma}) T_{\ell\sigma} , \tag{4.73a}$$

$$(1-n_{i-\sigma}) T_{i\sigma} = (1-n_{i-\sigma}) . b_{i\sigma} + \sum_{\ell} \frac{\tilde{T}_{i\ell}}{E} (1-n_{\ell-\sigma}) T_{\ell\sigma} -$$

$$- \sum_{\ell} \frac{\tilde{T}_{i\ell}}{E} (n_{i-\sigma} - n_{\ell-\sigma}) T_{\ell\sigma} . \tag{4.73b}$$

Comutando as Expressões 4.73a e 4.73b com $b^{+}_{j\sigma}$ e efetuando a média termodinâmica, segue que:

$$\left(E-U-\sum_{\beta\vec{k}} \frac{|V^{\beta}_{\vec{k}i}|^2}{E-E_{\beta}(\vec{k})}\right) G^{+}_{ij\sigma} = \langle n_{i-\sigma}\rangle \delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} \tilde{T}_{i\ell}\, G^{+}_{\ell j\sigma} +$$

$$+ \sum_{\ell} \frac{\tilde{T}_{i\ell}}{E} \langle [(n_{i-\sigma}-n_{\ell-\sigma})T_{\ell\sigma}, b^{+}_{j\sigma}]\rangle , \quad (4.74a)$$

$$\left(E-\sum_{\beta\vec{k}} \frac{|V^{\beta}_{\vec{k}i}|^2}{E-E_{\beta}(\vec{k})}\right) G^{-}_{ij\sigma} = \langle 1-n_{i-\sigma}\rangle \delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} \tilde{T}_{i\ell}\, G^{-}_{\ell j\sigma} -$$

$$- \sum_{\ell} \frac{\tilde{T}_{i\ell}}{E} \langle [(n_{i-\sigma}-n_{\ell-\sigma})T_{\ell\sigma}, b^{+}_{j\sigma}]\rangle . \quad (4.74b)$$

A partir das definições de $G^{-}_{ij\sigma}$ e $G^{+}_{ij\sigma}$, pode ser facilmente observado que a função de Green associada aos estados de impureza é expressa por:

$$G_{ij\sigma} = G^{+}_{ij\sigma} + G^{-}_{ij\sigma} . \quad (4.75)$$

Através de argumentos semelhantes aos apresentados na Seção 3.4, podemos associar as funções de Green G^{+}_{ij} e G^{-}_{ij} à segunda e primeira sub-banda de Hubbard, respectivamente, a medida que as mesmas estão associadas a sítios dupla e simplesmente ocupados.

Quanto à função de Green associada aos estados de condução, a partir da Equação 4.70b obtemos as seguintes expressões:

$$(E-E_{\beta}(\vec{k}))\, G^{\beta}_{\vec{k}\sigma} = 1 + \sum_{\ell} \frac{V^{\beta}_{\vec{k}\ell}}{E} \langle [T_{\ell\sigma}, a^{+}_{\beta\vec{k}\sigma}]\rangle , \quad (4.76a)$$

$$\left(1 - \frac{E_{\beta}(\vec{k})}{E}\right) \langle [T^{\beta}_{\vec{k}\sigma}, b^{+}_{i\sigma}]\rangle = \sum_{\ell} V^{\beta}_{\vec{k}\ell}\, G_{\ell i\sigma} . \quad (4.76b)$$

No entanto, devido à Identidade B.18

$$\left(1 - \frac{E_\beta(\vec{k})}{E}\right) < [T_{i\sigma}, a^+_{\beta\vec{k}\sigma}] > = \sum_\ell V^{\beta *}_{\vec{k}\ell} G_{i\ell\sigma} ; \tag{4.77}$$

de modo que:

$$(E-E_\beta(\vec{k}))\, G^\beta_{\vec{k}\sigma} = 1 + \sum_i \sum_\ell \frac{V^{\beta *}_{\vec{k}\ell} V^\beta_{\vec{k}i}}{E-E_\beta(\vec{k})} G_{i\ell\sigma} . \tag{4.78}$$

Supondo que o termo comum às Equações 4.74a e 4.74b possa ser desprezado perante os demais e aplicando a técnica MT às referidas equações, obtemos as seguintes expressões para as funções de Green diagonal e não-diagonal médias, relativas à primeira e segunda sub-banda de Hubbard

$$E - \frac{(1\pm 1)}{2} U - \sum_{\beta\vec{k}} \frac{|V^\beta_{\vec{k}i}|^2}{E-E_\beta(\vec{k})} - \frac{n^\pm}{\overline{G^\pm}} = \frac{n\,\overline{G^\pm}}{n^\pm} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{\tilde{T}^2(\vec{k},E)}{1-\frac{n\,\overline{G^\pm}}{n^\pm}\tilde{T}(\vec{k},E)} , \tag{4.79a}$$

$$\overline{G^\pm_N} = \frac{\overline{G^\pm}^2}{n^\pm} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{\tilde{T}(\vec{k},E)\, e^{i\vec{k}.\vec{R}}}{1-n\frac{\overline{G^\pm}}{n^\pm}\tilde{T}(\vec{k},E)} , \tag{4.79b}$$

onde:

$$n^+ = < n_{d-\sigma} > ,$$

$$n^- = < 1-n_{d-\sigma} > .$$

Na dedução das expressões acima, foi considerado que:

$$< n_{i-\sigma} > = < n_{d-\sigma} > \text{, para todo } i.$$

Para o cálculo da função de Green diagonal média, relativa aos estados de condução, deve ser observado que:

$$\overline{\sum_{i\neq\ell}\sum V^{\beta *}_{\vec{k}\ell}\, V^{\beta}_{\vec{k}i}\, G_{i\ell\sigma}} = \frac{1}{\Omega^2}\int\int \sum_{i\neq\ell}\sum \frac{1}{\nu\Omega}\,|r(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta})|^2$$

$$e^{i\vec{k}.(\vec{R}_\ell-\vec{R}_i)} < G_{i\ell\sigma} >_{i,\ell} d\vec{R}_i\, d\vec{R}_\ell$$

$$= \frac{n^2}{\nu}\,|r(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta})|^2\, \tilde{T}(\vec{k},E) \sum_{\pm} \frac{n^{\pm}\,\overline{g^{\pm}}^2}{1-n\overline{g^{\pm}}\,\overline{T}(\vec{k},E)}$$

$$\overline{\sum_i |V^{\beta}_{\vec{k}i}|^2\, G_{ii\sigma}} = \frac{n}{\nu}\,|r(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta})|^2 \sum_{\pm} n^{\pm}\,\overline{g^{\pm}}\,,$$

onde:

$$\overline{g^{\pm}} = \overline{G^{\pm}}/n^{\pm} \tag{4.80}$$

Substituindo estes resultados na Equação para $\overline{G^{\beta}_{\vec{k}\sigma}}$ e fazendo uso da Aproximação 4.65, após alguma manipulação algébrica, obtemos:

$$\overline{G^{\beta}_{k\sigma}} = \frac{< n_{d-\sigma} >}{E-E_\beta(\vec{k})-\Sigma^{+}(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta})} + \frac{< 1-n_{d-\sigma} >}{E-E_\beta(\vec{k})-\Sigma^{-}(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta})}\,, \tag{4.81a}$$

onde:

$$\Sigma^{\pm}(\vec{k}) = \left\{\frac{n}{\nu}\right\} \frac{|r(\vec{k})|^2\, g^{\pm}}{1-\left\{\frac{n}{\nu}\right\} g^{\pm}\, v(\vec{k})}\,. \tag{4.81b}$$

Desta forma, a densidade de estados por unidade de volume para o sistema é expressa por:

$$D(E) = -\frac{2}{\pi}\,\mathrm{Im}\sum_{\pm}\left[n\overline{G^{\pm}} + \frac{\nu}{(2\pi)^3}\int \frac{n^{\pm}}{E-E(\vec{k})-\Sigma^{\pm}(\vec{k})}\,d\vec{k}\right]. \qquad (4.82)$$

4.3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir da aplicação dos modelos apresentados nas Seções 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3 ao cálculo da densidade de estados, calor específico e susceptibilidade de "spin" do Si:P. No que se segue os supra-citados modelos são denominados modelo 1, modelo 2 e modelo 3, respectivamente.

Para a implementação destes modelos, resta ainda estabelecer o comportamento da constante de blindagem associada ao Potencial 4.24 com a concentração de impurezas. De acordo com a discussão da Seção 3.3.3, espera-se que este comportamento seja linear na região de concentrações em que o referido potencial apresenta um único estado ligado. Analisando diversas propriedades experimentais do Si:P (Seção 2.2), podemos observar que, a partir de uma concentração em torno de $2 \times 10^{19}\ cm^{-3}$, a concordância entre os resultados do modelo de banda rígida e os dados experimentais passa a ser altamente satisfatória, o que evidencia, uma baixa efetividade do potencial de impurezas a partir daquela concentração. Com base nesta observação, admitiremos que o potencial associado a uma impureza deixa de apresentar estados ligados a partir de uma concentração n_2 em torno de $1 \times 10^{19}\ cm^{-3}$. Por outro lado, não é possível inferir, a partir dos dados experimentais a concentração n_1 a partir da qual o potencial associado a uma impureza passa a apresentar um único estado ligado. Na falta desta informação, consideraremos a validade do referido comportamento linear ao longo de toda a região compreendida entre n_c e n_2. O comportamento obtido para a constante de blindagem nestas condições, está ilustrado na Figura 4.2.

Fig. 4.2 - Comportamento da constante de blindagem normalizada λ/α_0 em função da concentração de impurezas.

As auto-energias correspondentes às soluções esfericamente simétricas da Equação de Massa Efetiva 4.25 são dadas, aproximadamente, por (Dutt, 1983):

$$E_n = -\frac{1}{2}\left[\frac{1}{n}\left(\frac{1-e^{-\beta n^2}}{\beta n^2}\right) - \frac{n\beta}{2}\right]^2 V_0, \qquad (4.77)$$

onde:

$$\beta = \lambda/\alpha_0 ,$$

$$\alpha_0 = 1/a_H^* ,$$

$$V_0 = e^2\alpha_0/\kappa .$$

Resolvendo a equação $E_2=0$, obtemos $\beta = 0.294$. Assim, de acordo com o modelo de blindagem ilustrado na Figura 4.2, o potencial associado a uma impureza apresenta um único estado ligado na região compreendida entre 5.2×10^{18} e 1×10^{19} cm^{-3}. Esta é, portanto, a região de validade dos modelos ora investigados.

Para cada um dos modelos, foram calculadas propriedades para as concentrações apresentadas na Tabela 4.1. Esta tabela apresenta, também, os correspondentes valores de λ, α e E_0, respectivamente, a constante de blindagem, o raio de Bohr associado à função envelope e sua energia de ionização. Estes dois últimos parâmetros foram calculados através das Equações 4.27 e 4.28, respectivamente.

As Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 apresentam as densidades de estados obtidos para os modelos 1, 2 e 3. As energias estão em unidades de V_0 (igual a duas vezes a energia de ionização de uma impureza isolada na rede) e às densidades de estados, em unidades de α_0^3/V_0. O Apêndice E contém uma breve descrição dos cálculos desenvolvidos para cada um dos modelos. Antes de qualquer análise, é interessante atentar para algumas características gerais destes resultados. De acordo com a discussão da Seção 4.1, cada auto-estado do sistema é agora descrito por uma combinação de funções de Bloch e estados de impureza localizados. Em sintonia com este fato, as densidades de estados associados aos estados de impurezas e de condução (respectivamente, $-\frac{2n}{\pi}\,\mathrm{Im}\,\overline{G}$ e $\sum_{\vec{k},\sigma} -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\,\overline{G_{\vec{k}\sigma}}$) apresentam valores finitos nas mesmas regiões de energia[1]. As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam estes resultados separadamente, para uma mesma concentração[2]. Coerentemente com as previsões decorrentes da análise do Hamiltoniano de Anderson (Seção 4.3), as bandas de impurezas são deslocadas para energias mais baixas, enquanto a banda de condução é deslocada para energias mais elevadas (em relação a suas respectivas posições na situação sem hibridização). A Figura 4.8 ilustra este fato de forma mais detalhada. Devido à crescente blindagem do potencial de impurezas com o aumento da concentração, as bandas de impurezas tendem a se superpor completamente com a banda de condução, nas concentrações mais elevadas.

---

[1] *Este fato pode ser observado diretamente através das Equações 4.46a, 4.50, 4.63a, 4.66a, 4.79a e 4.81a.*

[2] *Por uma questão de comodidade, continuaremos utilizando os termos bandas de impureza e bandas de condução para descrever os diversos acidentes da densidade de estados total associada ao sistema.*

TABELA 4.1

CARACTERÍSTICAS DA FUNÇÃO ENVELOPE CORRESPONDENTES AO COMPORTAMENTO DA CONSTANTE BLINDAGEM ILUSTRADO NA FIGURA 4.2

$n(10^{18}cm^{-3})$	λ/α_0	α/α_0	E_0/V_0
4,0	0,1176	0,9909	0,3957
4,5	0,1912	0,9776	0,3410
5,0	0,2647	0,9595	0,2925
5,5	0,3382	0,9370	0,2491
6,0	0,4118	0,9105	0,2099
6,5	0,4853	0,8801	0,1744
7,0	0,5588	0,8456	0,1422
7,5	0,6324	0,8068	0,1127
8,0	0,7059	0,7633	0,0859
8,5	0,7794	0,7140	0,0615
9,0	0,8529	0,6574	0,0392
9,5	0,9265	0,5896	0,0188

Fig. 4.3 - Densidade de estados total por unidade de volume para diversos valores da concentração de impurezas (modelo 1).

Nesta figura, bem como nas subsequentes, as densidades de estado e as energias estão expressas em unidades de α_0^3/V_0 e V_0, respectivamente. As concentrações estão em unidades de $10^{18}cm^{-3}$.

Fig. 4.4 - Densidade de estados total por unidade de volume para diversos valores da concentração de impurezas (modelo 2).

Fig. 4.5 - Densidade de estados total por unidade de volume para diversos valores da concentração de impurezas (modelo 3).

Fig. 4.6 - Parte imaginária da função de Green diagonal associada aos estados de impureza.

Fig. 4.7 - Parte imaginária da função de Green diagonal associada aos estados de condução.

Fig. 4.8 - Densidade de estados por impureza para uma concentração de 4 X $10^{18}cm^{-3}$ (modelo 2).

A seta indica a posição da energia correspondente ao estado fundamental do potencial associado a uma impureza.

No Apêndice F estão apresentados os cálculos da suscepti vidade de "spin" e do calor específico correspondente a cada um dos mo delos. As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam estes resultados. No caso do modelo 1, que pressupõe ser o estado fundamental associado a uma impu reza degenerado e desconsidera efeitos de correlação intra-atômica, a introdução dos efeitos de blindagem e hibridização melhora sensivelmen te os resultados (compare-os com os das Figuras 3.3 e 3.4). No entanto, ambas as propriedades se mantem, ainda, muito abaixo dos respectivos re sultados experimentais. A hipótese de que o estado fundamental é não degenerado (modelo 2) leva a resultados, de um ponto de vista quantita tivo, melhores que os de modelo 1, mas igualmente insatisfatórios em relação aos dados experimentais. A introdução de efeitos de correlação no modelo 2 (modelo 3), não produz alterações significativas nos resul tados. Desta forma, se aceitarmos a validade do formalismo de hibridi zação e do modelo de blindagem adotado, poderemos concluir que, mesmo na região de concentrações investigada, as transições intermínimas ain da desempenham um papel importante na definição das propriedades do sis tema. Um tratamento realista exigirá, portanto, a inclusão dos estados excitados de Kohn-Luttinger na base de auto-funções. No entanto, tanto o modelo de blindagem quanto o formalismo de hibridização não apresen tam bases suficientemente sólidas para assegurar a conclusão acima.

De acordo com a discussão da Seção 3.3.1, a constante de blindagem deveria ser calculada autoconsistentemente. Devido à dificul dade de efetuar tal cálculo, consideramos, com base numa série de argu mentos, uma depedência linear desta com a concentração de impurezas. A Figura 4.11 apresenta o comportamento da razão $\lambda^2/D(E_F)$ para os mode los investigados. Podemos observar que estas razões apresentam grande variação com a concentração de impurezas n, o que indica que a relação λ x n, escolhida a priori, se distancia muito do resultado que emergi ria de um cálculo autoconsistente. Em particular, estes resultados de monstram que o valor de λ foi subdimensionado nas concentrações mais bai xas. Visando corrigir parcialmente esta distorção e avaliar a sensibili dade dos resultados com a constante de blindagem, repetimos os cálculos para o comportamento da constante de blindagem com a concentração ilus

trado na Figura 4.12. A Tabela 4.2 apresenta os correspondentes valores de λ, α e E_0. Os resultados obtidos para o calor específico e para a susceptibilidade de "spin" estão ilustrados nas Figuras 4.6 e 4.7. A Figura 4.13 apresenta o comportamento da razão $\chi_r^2/D(E_F)$ para os três modelos. Pode ser observado que, neste segundo cálculo, o valor de λ foi superdimensionado nas concentrações mais baixas. Assim, os resultados para a susceptibilidade de "spin" e calor específico que emergem de um cálculo autoconsistente devem estar entre os respectivos resultados obtidos através dos dois cálculos acima mencionados. Concluindo, podemos afirmar que mesmo um tratamento mais acurado do efeito de blindagem (i.e., via um cálculo autoconsistente) não propicia, principalmente de um ponto de vista qualitativo, resultados plenamente satisfatórios.

Tendo em vista que os resultados do próximo capítulo são importantes para uma avaliação do formalismo de hibridização, adiaremos a discussão sobre o mesmo para o Capítulo 6.

Fig. 4.9 - Coeficiente linear do calor específico a baixas temperaturas, em função da concentração de impurezas, para o Si:P.

- Os pontos representam os resultados experimentais. A curva superior apresenta o resultado obtido através do modelo de banda rígida. As demais curvas apresentam os resultados obtidos através dos diversos modelos para os dois comportamentos investigados da constante de blindagem com a concentração. Estas curvas são identificadas pelo código M_i - T_j, onde i denota o modelo e j, o comportamento da constante de blindagem considerado; j = 1 se refere ao comportamento ilustrado na Figura 4.2.

Fig. 4.10 - Susceptibilidade de "spin" em função da concentração de impurezas para o Si:P.

Os pontos representam os resultados experimentais e a reta, o resultado obtido através do modelo de banda rígida. A identificação das demais curvas segue o exposto na legenda da Figura 4.9.

Fig. 4.11 - Comportamento da razão $\lambda^2/D(E_F)$ com a concentração de impurezas para o modelo de blindagem ilustrado na Figura 4.2.

O resultado obtido para o modelo 3 se superpõe (na escala da figura) ao resultado obtido para o modelo 2.

TABELA 4:2

CARACTERÍSTICAS DA FUNÇÃO ENVELOPE CORRESPONDENTES AO COMPORTAMENTO DA CONSTANTE BLINDAGEM ILUSTRADO NA FIGURA 4.12

$n(10^{18}cm^{-3})$	λ/α_0	α/α_0	E_0/V_0
4,0	0,9000	0,6156	0,0259
5,0	0,9167	0,5994	0,0214
6,0	0,9333	0,5824	0,0170
7,0	0,9500	0,5643	0,0127
8,0	0,9667	0,5447	0,0084
9,0	0,9833	0,5236	0,0042
9,5	0,9917	0,5121	0,0021
0,10*	0,8350	0,6720	0,0299
0,50*	0,8416	0,6667	0,0283
0,80*	0,8467	0,6625	0,0272
2,00*	0,8667		

* Para estas concentrações, somente foram efetuados cálculos com o modelo apresentado no Capítulo 5.

Fig. 4.12 - Comportamento da constante de blindagem com a concentração de impurezas.

Fig. 4.13 - Comportamento da razão $\lambda^2/D(E_F)$ com a concentração de impurezas, para o modelo de blindagem ilustrado na Figura 4.12.

CAPÍTULO 5

ESTADOS DE CONDUÇÃO - EXPANSÃO EM FUNÇÕES DE BLOCH

Nas seções introdutórias do capítulo anterior, ressaltamos que o conjunto de funções de Bloch, cujos vetores de onda se situam em torno dos mínimos da banda de condução do hospedeiro, é suficientemente completo para a representação dos auto-estados de semicondutores dopados com impurezas rasas. Neste capítulo, investigaremos o espectro de auto-energias associado ao Hamiltoniano de Um-Elétron 3.40a, utilizando exclusivamente este conjunto de funções.

O cálculo das médias configuracionais será realizado através do formalismo MT, seguindo um esquema originalmente proposto por Yonesawa (1964) para um potencial delta e, aqui, generalizado para outros potenciais.

5.1 - DENSIDADE DE ESTADOS

As funções de Bloch em torno de um mínimo qualquer podem ser aproximadas por:

$$\psi_{\beta\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\, e^{i(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta}).\vec{r}}\, \psi_{\vec{k}_{o\beta}}(\vec{r}) \;, \tag{5.1}$$

onde $\vec{k}_{o\beta}$ é o vetor de onda correspondente ao mínimo β. Na expressão acima está subentendido que $\vec{k}$ é um vetor de onda situado na vizinhança $\vec{k}_{o\beta}$. Estas funções satisfazem a equação de Schröedinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_c(\vec{r})\right] \psi_{\beta\vec{k}}(\vec{r}) = E_\beta(\vec{k})\, \psi_{\beta\vec{k}}(\vec{r}) \;, \tag{5.2a}$$

onde:

$$E_\beta(\vec{k}) = E_{\vec{k}o\beta} + \frac{\hbar^2}{2m_d}\cdot|\vec{k}-\vec{k}_{o\beta}|^2 \;. \tag{5.2b}$$

A relação de dispersão acima foi aproximada supondo que os mínimos são isotrópicos (vide Seção 4.2).

Utilizando as Funções 5.1 como base, obtém-se a seguinte equação para os elementos de matriz da função de Green associada ao Hamiltoniano 3.40a

$$G^{\gamma\beta}_{\vec{k}\vec{k}'} = G^{\gamma}_{0}(\vec{k})\ \delta_{\vec{k}\vec{k}'}\delta_{\gamma\beta} + G^{\gamma}_{0}(\vec{k}) \sum_{\vec{k}''} \sum_{\alpha} V^{\gamma\alpha}_{\vec{k}\vec{k}''}\ G^{\alpha\beta}_{\vec{k}''\vec{k}'} , \tag{5.3a}$$

onde:

$$V^{\gamma\alpha}_{\vec{k}\vec{k}''} = \int \psi^{*}_{\gamma\vec{k}}(\vec{r}) \sum_{j=1}^{N} V^{eff}(\vec{r}-\vec{R}_j)\ \psi_{\alpha\vec{k}''}(\vec{r})\ d\vec{r} , \tag{5.3b}$$

$$G^{\gamma}_{0}(\vec{k}) = \frac{1}{E-E_{\gamma}(\vec{k})} . \tag{5.3c}$$

Admitindo que o potencial de impurezas é suficientemente fraco para que as transições intermínimos possam ser desprezadas, mostra-se que (vide Apêndice C).

$$V^{\gamma\alpha}_{\vec{k}\vec{k}''} = v(\vec{k}-\vec{k}'') \sum_{j} g_j(\vec{k}''-\vec{k})\ \delta_{\gamma\alpha} , \tag{5.4a}$$

onde:

$$v(\vec{k}-\vec{k}'') = \left(-\frac{e^2}{\kappa}\right) \frac{4\pi}{\lambda^2+[\vec{k}-\vec{k}''[^2} , \tag{5.4b}$$

$$g_j(\vec{k}''-\vec{k}) = \frac{1}{\Omega}\, e^{i(\vec{k}''-\vec{k}).\vec{R}_j} . \tag{5.4c}$$

Substituindo a Equação (5.4a) na Equação (5.3a), segue-se que:

$$G^{\gamma\beta}_{\vec{k}\vec{k}'} = G^{\gamma}_{0}(\vec{k})\ \delta_{\vec{k}\vec{k}'}\ \delta_{\gamma\beta} + \sum_{j} \sum_{\vec{k}''} v(\vec{k}-\vec{k}'')g_j(\vec{k}''-\vec{k})\ G^{\gamma\beta}_{\vec{k}''\vec{k}'} . \tag{5.5}$$

Iterando a Expressão 5.5, obtem-se uma série para $G^{\gamma\beta}_{\vec{k}\vec{k}'}$, através da qual mostramos que:

$$G^{\gamma\beta}_{\vec{k}\vec{k}'} = G^{\gamma\gamma}_{\vec{k}\vec{k}'}\ \delta_{\gamma\beta} \tag{5.6}$$

O resultado acima traduz o fato de que as transições que envolvem diferentes mínimos são proibidas, o que, por sua vez, é uma consequência direta da não existência de termos de transferência entre mínimos diferentes (Equação 5.4a), no nível de aproximação adotado. Por uma questão de economia de notação, no que se segue as expressões definidas até o momento serão referidas sem a utilização dos índices que denotam mínimos particulares. Nestas condições, a Equação 5.5 assume a forma:

$$G_{\vec{k}\vec{k}'} = G_0(\vec{k})\ \delta_{\vec{k}\vec{k}'} + G_0(\vec{k}) \sum_j \sum_{\vec{k}''} v(\vec{k}-\vec{k}'')\ \frac{g_j(\vec{k}''-\vec{k})}{\varepsilon(\vec{k})}\ G_{\vec{k}''\vec{k}'} \quad , \tag{5.7}$$

onde está subentendido que todos os vetores de onda se situam numa região esférica em torno de um mínimo particular.

Definindo:

$$F_m(\vec{k}_1,\vec{k}') = \sum_{\vec{k}''} e^{i(\vec{k}''-\vec{k}').\vec{R}_m}\ v(\vec{k}_1-\vec{k}'')\ G_{\vec{k}''\vec{k}'} \tag{5.8}$$

a Equação 5.7 adquire a seguinte forma:

$$G_{\vec{k}\vec{k}'} = G_0(\vec{k})\ \delta_{\vec{k}\vec{k}'} + \frac{G_0(\vec{k})}{\Omega} \sum_j F_j(\vec{k},\vec{k}')\ e^{-i(\vec{k}-\vec{k}').\vec{R}_j} . \tag{5.9}$$

A Amplitude 5.8 engloba todos os processos de espalhamento que envolvem o sítio m, através dos quais se pode dar a transição $\vec{k}_1 \longrightarrow \vec{k}'$. Através da Equação 5.9, pode ser facilmente demonstrado que a "equação de movimento" associada a estas amplitudes é expressa por:

$$F_m(\vec{k}_1,\vec{k}') = G_o(\vec{k}')\, v(\vec{k}_1-\vec{k}') + \sum_j \sum_{\vec{k}} \frac{G_o(\vec{k})}{\Omega}\, e^{i(\vec{k}-\vec{k}').(\vec{R}_m-\vec{R}_j)}$$

$$v(\vec{k}_1-\vec{k})\, F_j(\vec{k},\vec{k}') \,. \tag{5.10}$$

Em particular, para $\vec{k}_1 = \vec{k}'$, obtém-se:

$$F_m(\vec{k}',\vec{k}') = G_o(\vec{k}')\, v(0) + \sum_j \sum_{\vec{k}} \frac{G_o(\vec{k})}{\Omega}\, e^{i(\vec{k}-\vec{k}').(\vec{R}_m-\vec{R}_j)}$$

$$v(\vec{k}'-\vec{k})\, F_j(\vec{k},\vec{k}') \,. \tag{5.11}$$

Para os nossos objetivos, interessa somente o cálculo da Amplitude Diagonal 5.11, pois, como pode ser observado através da Equação 5.9, os elementos diagonais da função de Green dependem exclusivamente desta amplitude. Para viabilizar a aplicação do formalismo MT à Equação 5.11, faz-se necessária a adoção de uma aproximação que desacople as diversas amplitudes $F_m(\vec{k}',\vec{k}')$ entre si, no que diz respeito a sua dependência em momento. Expandindo $v(\vec{k}-\vec{k}'')$ em torno de $\vec{k}'$, obtém-se:

$$v(\vec{k}-\vec{k}'') = v(\vec{k}'-\vec{k}'') + \nabla v(\vec{k}'-\vec{k}'').(\vec{k}-\vec{k}') + \frac{1}{2}\nabla^2 v(\vec{k}'-\vec{k}'')\, |\vec{k}-\vec{k}'|^2 + \ldots$$

Como a função $v(\vec{q})$ varia suavemente com q e os vetores de onda considerados estão confinados em pequenas regiões[1] esféricas em torno dos mínimos, consideramos razoável efetuar a aproximação

$$v(\vec{k}-\vec{k}'') \cong v(\vec{k}'-\vec{k}'') \tag{5.12}$$

na definição do elemento $F_j(\vec{k},\vec{k}')$ que aparece no lado direito da Equação 5.11, de modo que no contexto desta equação

$$F_j(\vec{k},\vec{k}') \cong F_j(\vec{k}',\vec{k}') \tag{5.13}$$

---

[1] *Quando comparadas com as dimensões da 1ª zona de Brillouin (vide Seção 4 e Apêndice A).*

Introduzindo a Aproximação 5.13 na Equação 5.11, obtém-se:

$$F_m(\vec{k}',\vec{k}') = a(\vec{k}') + b(\vec{k}') \sum W_{mi}(\vec{k}')\, F_i(\vec{k}',\vec{k}'), \tag{5.14a}$$

onde

$$W_{mj}(\vec{k}') = \frac{1}{\Omega} \sum G_o(\vec{k})\, e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot(\vec{R}_m-\vec{R}_j)}\, v(\vec{k}'-\vec{k}) \;, \tag{5.14b}$$

$$a(\vec{k}') = \frac{G_o(k')\, v(0)}{1 - I(\vec{k}')} \;, \tag{5.14c}$$

$$b(\vec{k}') = \frac{1}{1 - I(\vec{k}')} \tag{5.14d}$$

$$I(\vec{k}') = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{q}} G_o(\vec{q})\, v(\vec{k}'-\vec{q}) \tag{5.14e}$$

A Equação 5.14a, além de ser correta em primeira ordem no potencial associado a uma impureza, apresenta resultados corretos nos limites extremos de comportamento do referido potencial. No caso de um potencial $\delta(\vec{r})$, $v(\vec{q})$ independe de $\vec{q}$, de modo que a Equação 5.12 e, consequentemente, a Equação 5.14a são exatas. Por outro lado, quando o potencial varia suavemente com $\vec{r}$, os termos não-diagonais $G_{\vec{k}\vec{k}}$ são praticamente nulos, mesmo para pequenos valores de $|\vec{k}-\vec{k}'|$, de modo que a Aproximação 5.13 ainda deve ser válida no contexto da Equação 5.11.

A Equação 5.14a se refere a uma configuração específica dos átomos de impureza. No que se segue, é apresentada a aplicação do formalismo MT ao cálculo das médias configuracionais das amplitudes $F_m(\vec{k},\vec{k}')$. Para facilitar a notação, a dependência explícita dos diversos termos da Equação 5.14a com $\vec{k}'$ será omitida, quando desnecessária. Pelo mesmo motivo, será implicitamente admitindo que $W_{mm}=0$ para qualquer m. Nestas condições, a Equação 5.14a assume a seguinte forma:

$$F_m = a + b \sum_{\ell} W_{m\ell} F_{\ell} \tag{5.15}$$

Iterando a equação acima e, a cada iteração, isolando o termo correspondente ao sítio m, obtém-se:

$$F_m = \frac{a\,\Gamma_m}{1-\eta_m}\,, \tag{5.16a}$$

onde

$$\Gamma_m = 1 + b \sum_{\ell\neq m} W_{m\ell} + b^2 \sum_{\ell\neq m} \sum_{\ell_1\neq m} W_{m\ell} W_{\ell\ell_1} + \dots\,, \tag{5.16b}$$

$$\eta_m = b^2 \sum_{\ell\neq m} W_{m\ell} W_{\ell m} + b^3 \sum_{\ell\neq m} \sum_{\ell_1\neq m} W_{m\ell} W_{\ell\ell_1} W_{\ell_1 m} + \dots\,. \tag{5.16c}$$

A Série 5.16c apresenta uma estrutura semelhante à Série 2.57 e, portanto, é passível de uma reordenação nos moldes discutidos na Seção 2.7.3. O resultado desta reordenação é expresso por:

$$\eta_m = \eta_m^{MT} + S_o\,, \tag{5.17a}$$

$$\frac{\eta_m^{MT}}{b} = \sum_{\ell_1\neq m} W_{m\ell_1} \xi_{\ell_1\ell_1} W_{\ell_1 m} + \sum_{\ell_1\neq m}{}' \sum_{\ell_2\neq m}{}' W_{m\ell_1} \xi_{\ell_1\ell_1} W_{\ell_1\ell_2} \xi_{\ell_2\ell_2} W_{\ell_2 m} + \dots\,, \tag{5.17b}$$

$$\xi_{\ell\ell} = b + b^3 \sum_{\ell_1\neq m} W_{\ell\ell_1} W_{\ell_1\ell} + b^4 \sum_{\ell_1\neq m} \sum_{\ell_2\neq m} W_{\ell\ell_1} W_{\ell_1\ell_2} W_{\ell_2\ell} + \dots\,, \tag{5.17c}$$

onde S_o representa a soma dos termos da Série 5.16c não contidos em η_m^{MT} e os apóstrofes indicam que não podem ocorrer repetições de índices entre as diversas somatórias. Devido ao grande número de sítios no sistema, a restrição de que os sítios intermediários nos

diversos termos da Série 5.17c sejam diferentes de um particular sítio m, o qual não mantém qualquer outro vínculo com a série (contrariamente ao que ocorre na Série 5.17b), pode ser descartada. Levando em consideração este fato, a Série 5.17c pode ser colocada na seguinte forma:

$$\xi_{\ell_1\ell} = b\,\delta_{\ell_1\ell} + b \sum_{\ell_2} W_{\ell_1\ell_2}\,\xi_{\ell_2\ell} \quad (5.18)$$

Em analogia com às Expressões 2.55a e 2.57, pode ser mostrado que:

$$\xi_{\ell\ell} = \frac{b}{1 - n_\ell} \quad (5.19)$$

Seguindo um esquema semelhante ao apresentado na Seção 2.7.3 e na dedução da Expressão 5.17a, a Série 5.16b pode ser reordenada na seguinte forma:

$$\Gamma_m = \Gamma_m^{MT} + S_1 \quad (5.20a)$$

$$\Gamma_m^{MT} = 1 + \sum_{\ell\neq m} W_{m\ell}\,\xi_{\ell\ell} + \sum_{\ell\neq m}{}' \sum_{\ell_1\neq m}{}' W_{m\ell}\,\xi_{\ell\ell}\,W_{\ell\ell_1}\,\xi_{\ell_1\ell_1} + \dots , \quad (5.20b)$$

onde S_1 representa a soma dos termos da Série 5.16b não contidos em Γ_m^{MT} e os apóstrofes indicam que as somatórias devem ser efetuadas sem repetições de índices. De acordo com o formalismo MT, as amplitudes F_m são, então, aproximadas por:

$$F_m^{MT} = \frac{a}{b}\,\Gamma_m^{MT}\,\xi_{mm}^{MT} , \quad (5.21a)$$

onde:

$$\xi_{mm}^{MT} = \frac{b}{1 - B_m^{MT}} \quad (5.21b)$$

Fazendo uso das definições apresentadas no Capítulo 2, obtêm-se os seguintes resultados para a média configuracional das expressões acima:

$$\bar{F} \cong \frac{a}{b} \bar{\Gamma} \bar{\xi} \quad , \tag{5.22a}$$

$$\bar{\xi} \cong \frac{b}{1-\bar{\eta}} \quad ,$$

onde:

$$\bar{\Gamma} = < \Gamma_m^{MT} >_m = 1 + n \bar{\xi} \int W(\vec{R}_m - \vec{R}_\ell) d\vec{R}_\ell + n^2 \bar{\xi}^2 \int\int$$

$$w(\vec{R}_m - \vec{R}_\ell) W(\vec{R}_\ell - \vec{R}_{\ell_1}) \cdot d\vec{R}_\ell \; d\vec{R}_{\ell_1} + \ldots \; , \tag{5.23a}$$

$$\bar{\bar{\eta}} = < \eta_m^{MT} >_m = b \, n \, \bar{\xi} \int W(\vec{R}_m - \vec{R}_\ell) \, W(\vec{R}_\ell - \vec{R}_m) \, d\vec{R}_\ell +$$

$$+ b \, n^2 \, \bar{\xi}^2 \int W(\vec{R}_m - \vec{R}_\ell) W(\vec{R}_\ell - \vec{R}_{\ell_1}) W(\vec{R}_{\ell_1} - \vec{R}_m) \, d\vec{R}_\ell \, d\vec{R}_{\ell_1} + \ldots . \tag{5.23b}$$

Na dedução destes resultados, foi considerado que para uma configuração qualquer:

$$\xi_{\ell\ell} = \bar{\xi} + \Delta_\ell \qquad \text{para todo } \ell \tag{5.24a}$$

e

$$\frac{|\Delta\ell|}{|\bar{\xi}|} << 1 \; . \tag{5.24b}$$

Introduzindo a Definição 5.14b nas Equações 5.23a e 5.23b, pode ser facilmente mostrado que:

$$\bar{\Gamma} = \frac{1}{1 - \bar{\xi} n \, v(0) \, G_0(\vec{k}')} \; , \tag{5.25a}$$

$$\bar{\eta} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{q}} \frac{b n \bar{\xi} G_0^2(\vec{q}) v^2(\vec{k}'-\vec{q})}{1-n\bar{\xi} G_0(\vec{q}) v(\vec{k}'-\vec{q})} \quad . \tag{5.25b}$$

Substituindo as definições de a e b (Equações 5.14c e 5.14d, respectivamente) nos resultados acima e fazendo uso das Equações 5.22a e 5.22b, obtém-se as seguintes equações, que definem o valor da média configuracional das amplitudes F_m:

$$\overline{F(k')} = \frac{\bar{\xi}\, G_0(\vec{k}')\, v(0)}{1-\bar{\xi} n\, v(0) G_0(\vec{k}')} \quad , \tag{5.26a}$$

$$\bar{\eta} = 1 - \frac{1}{1-I(\vec{k}')} = \frac{1}{1-I(\vec{k}')} \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{q}} \frac{n\xi\, G_0^2(q) v^2(\vec{k}'-\vec{q})}{1-n\xi G_0(\vec{q}) v(\vec{k}'-\vec{q})} \quad . \tag{5.26b}$$

Por outro lado, tomando a média configuracional da Equação 5.9 para $\vec{k}=\vec{k}'$, obtém-se

$$< G_{\vec{k}\vec{k}} > \; = G_0(\vec{k}) + n\, G_0(\vec{k})\, F(\vec{k}) \quad . \tag{5.27}$$

Substituindo a Equação 5.26a no resultado acima, obtém-se, finalmente, o seguinte conjunto de equações que definem, autoconsistentemente, o valor da média configuracional dos elementos diagonais da função de Green:

$$< G_{\vec{k}\vec{k}} > \; = \frac{1}{E-E_{\vec{k}}-\Sigma_{\vec{k}}(E)} \quad , \tag{5.28a}$$

$$\Sigma_{\vec{k}}(E) = \overline{\xi(\vec{k})}\; n\; v(0) \quad , \tag{5.28b}$$

$$1-I(\vec{k}) - \frac{1}{\overline{\xi(\vec{k})}} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{q}} \frac{n\overline{\xi(\vec{k})}\; G_0^2(\vec{q})\; v^2(\vec{k}-\vec{q})}{1-n\; \overline{\xi(\vec{k})} G_0(\vec{q}) v(\vec{k}-\vec{q})} \quad , \tag{5.28c}$$

$$I(\vec{k}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{q}} G_0(\vec{q})\, v(\vec{k}-\vec{q}) \tag{5.28d}$$

Analisando as equações acima, pode ser observado que no limite em que o potencial de impurezas é extremamente fraco, isto é, praticamente não varia com a posição em primeira ordem, obtém-se:

$$\Sigma_{\vec{k}}(E) \cong n\, v(0) \;,$$

$$< G_{\vec{k}\vec{k}} > \cong \frac{1}{E-E_{\vec{k}}-n\, v(0)}$$

que é justamente o resultado que se obtém a partir da Equação 5.7 em primeira ordem. Por outro lado, no caso de um potencial delta, a transformada de Fourier é constante, de modo que a Equação 5.13 é exata. Nesta situação, o desenvolvimento apresentado acima, a menos de algumas definições, é idêntico ao originalmente formulado por Yonesawa (1964) e os resultados são iguais aos obtidos por Klauder (1961), através de um método de múltiplo espalhamento.

De acordo com as Equações 5.28 e com a Restrição 5.6, a média configuracional da densidade de estados por unidade de volume para o sistema é, então, expresso por:

$$D(E) = \nu \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \left[-\frac{1}{\pi}\, \mathrm{Im}\, \frac{1}{E-E_{\vec{k}}-\Sigma_{\vec{k}}(E)} \right] , \tag{5.29}$$

onde ν é o número de mínimos da banda de condução do hospedeiro.

5.2 - APLICAÇÕES E RESULTADOS

Nesta seção, o formalismo acima desenvolvido é aplicado ao cálculo da densidade de estados, à susceptibilidade de "spin" e ao calor específico Si:P.

Inicialmente, visando facilitar a interpretação dos resultados finais, é interessante discutir mais alguns aspectos do modelo ora investigado. No que se segue, as quantias $v_0 = e^2\alpha_0/\kappa$ e α_0^{-1} são utilizadas como as unidades de energia e comprimento, respectivamente. A energia correspondente ao mínimo da banda de condução foi adotada como o zero da escala de energia. Nestas condições, os diversos elementos constituintes das Equações 5.28 são definidos por

$$E(\vec{k}) = a|\vec{k}-\vec{k}_{0\beta}|^2 , \tag{5.29a}$$

$$G_0(\vec{k}) = \frac{1}{E-E(\vec{k})} , \tag{5.29b}$$

$$v(\vec{k}-\vec{q}) = \frac{-4\pi}{\lambda^2+|\vec{k}-\vec{q}|^2} \tag{5.29c}$$

onde

$$a = \frac{1}{2}\left(\frac{m^*}{m_d}\right) ,$$

$$m_d = (m_\ell m_t^2)^{1/3} ,$$

$$m^* = \frac{\hbar^2\kappa\alpha_0}{e^2} ,$$

$\vec{k}$ é um vetor situado na vizinhança de $\vec{k}_{0\beta}$ e α_0^{-1} é o raio de Bohr associado a uma impureza isolada na rede. Introduzindo a Equação 5.28d na Equação 5.28c e fazendo uso das Equações 5.29, após alguma manipulação algébrica, obtém-se

$$1 - \frac{1}{\zeta(\vec{k})} = - \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} \frac{1}{(E - a|\vec{q}-\vec{k}_{o\beta}|^2)\,(\lambda^2+|\vec{k}-\vec{q}|^2) + n\,\zeta(\vec{k})} \,. \tag{5.30}$$

Efetuando uma transformação de variáveis, tal que o centro do sistema de coordenadas passe a se situar em $\vec{k}_{o\beta}$, segue-se que:

$$1 - \frac{1}{\zeta(\vec{k})} = - \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} \frac{1}{(E-aq^2)\,(\lambda^2+|\vec{k}-\vec{q}|^2) + n\,\zeta(\vec{k})} \,, \tag{5.31}$$

onde a integral deve ser efetuada numa pequena região em torno de $\vec{q} = o$. O resultado acima estabelece uma equivalência, da mesma natureza que a discutida na Seção 3.2, entre o tratamento do hamiltoniano original

$$H = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_c(\vec{r}) + \sum_j V^{eff}(\vec{r}-\vec{R}_j) \,, \tag{5.32a}$$

através do conjunto de funções

$$\left\{ e^{i(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta}).\vec{r}}\, \psi_{\vec{k}_{o\beta}}(\vec{r}) \right\} \,,\ \vec{k} \sim \vec{k}_{o\beta},\ \beta = 1, 2, \ldots, \nu \,, \tag{5.32b}$$

e o tratamento do hamiltoniano de massa efetiva

$$H^* = - \frac{\hbar^2}{2m_d} \nabla^2 + \sum_j V^{eff}(\vec{r}-\vec{R}_j) \,, \tag{5.33a}$$

através do conjunto de funções

$$\left\{ e^{i\vec{k}.\vec{r}} \right\} ,\ \vec{k} \sim o \,. \tag{5.33b}$$

A cada auto-estado do Hamiltoniano 5.33a correspondem ν auto-estados do Hamiltoniano 5.32a. Esta equivalência, como discutido na Seção 3.2, é uma consequência direta da aproximação de que o potenical de impurezas não causa transições intermínimos (Equação 5.4a no presente formalismo).

A utilização do conjunto de Funções-Base 5.32b pressupõe que os auto-estados do Hamiltoniano 5.32a possam ser expressos por

$$\phi_{\beta E}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}}(E)\, e^{i(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta}).\vec{r}}\, \psi_{\vec{k}o\beta}(\vec{r}) = f_E(\vec{r})\, \psi_{\vec{k}o\beta}(\vec{r}), \qquad (5.4)$$

onde $f_E(\vec{r})$ é uma autofunção do Hamiltoniano de Massa Efetiva 5.33a, correspondente à auto-energia E. Os elementos diagonais da função de Green correspondente a este último hamiltoniano podem ser expressos por

$$g_{\vec{k}\vec{k}}(E) = \sum_{E'} \frac{|\langle E'|k\rangle|^2}{E-E'} = \sum_{E'} \frac{|a_{\vec{k}}(E')|^2}{E-E'} \qquad (5.35)$$

No nível de aproximação adotado, estes elementos de matriz são completamente equivalentes aos elementos de matriz $G^{\gamma\gamma}_{\vec{k}\vec{k}}$ [1]. Nestas condições, as densidades espectrais

$$A(\vec{k},E) = \frac{-1}{\pi}\, \mathrm{Im}\, G^{\gamma\gamma}_{\vec{k}\vec{k}} = \rho(E)\, |a_{\vec{k}}(E)|^2 \qquad (5.36)$$

onde $\rho(E)$ é a densidade de estados associada ao Hamiltoniano 5.33a, estão diretamente relacionadas com o módulo das componentes de Fourier da função envelope $f_E(\vec{r})$. Desta forma, através da análise do comportamento de $A(\vec{k},E)$ com k, podem-se inferir algumas características do comportamento espacial da função envelope $f_E(\vec{r})$.

A situação física descrita pelo presente modelo depende, como no caso dos modelos discutidos no Capítulo 4, da relação existente entre a constante de blindagem e a concentração de impurezas. Neste particular, acreditamos que as conclusões apresentadas na

---

[1] *Este fato pode ser confirmado atraves da observaçao de que a "equação de movimento" para os elementos $g_{\vec{k}\vec{k}}$ é isomorfa à correspondente equação para os elementos $G^{\gamma\gamma}_{\vec{k}\vec{k}}$ (Equação 5.7).*

Seção 3.3.1 permanecem válidas, isto é, que a constante de blindagem e a densidade de estados devem ser calculadas autoconsistentemente para cada concentração de impurezas. No entanto, visando uma comparação com os resultados obtidos através do modelo de hibridização, nos limitaremos, no âmbito deste trabalho, a desenvolver cálculos para os modelos lineares de blindagem apresentados no capítulo anterior.

As Figuras 5.1a e 5.1b apresentam as densidades de estados, relativas a diversas concentrações de impurezas, obtidas através do modelo de blindagem esquematizado na Figura 4.12. Pode ser observado que, com a diminuição da concentração de impurezas, o espectro de auto-energias se desmembra naturalmente em duas regiões com características bastante distintas, as quais podem ser interpretadas como a banda de impurezas e a banda de condução.

Fig. 5.1a - Densidade de estados total por unidade de volume, para diversos valores da concentração de impurezas.

Fig. 5.1b - Densidade de estados total por unidade de volume, para diversos valores da concentração de impurezas.

As Figuras 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6 apresentam o comportamento das Densidades Espectrais 5.36 para diversas energias e concentrações. Para cada concentração observa-se a existência de três diferentes tipos de comportamento:

a) Nas energias próximas ao limite inferior do espectro, as densidades espectrais apresentam um máximo em $\vec{k} = 0$ e decaem rapidamente. Este fato indica que as correspondentes funções envelope $f_E(\vec{r})$ são compostas por ondas planas de grande comprimento de onda e, consequentemente, variam suavemente com $\vec{r}$[1]. Desta forma, os auto-estados do sistema correspondentes a estas energias apresentam um comportamento semelhante ao previsto, através de aproximação de massa afetiva, para os estados localizados associados a uma impureza isolada (vide Seção 2.3):

b) Numa faixa de energias centrada no extremo inferior da banda de condução não-pertubada ($E = 0$), as densidades espectrais variam, continuamente, de um comportamento que apresenta um máximo em $\vec{k} = 0$ para um comportamento que apresenta um máximo em $\vec{k} \neq 0$, com amplitude praticamente nula na origem. Nesta faixa de energias, as correspondentes funções-envelope apresentam, portanto, duas contribuições principais. A primeira, como no caso anterior, de ondas planas de grande comprimento de onda e a segunda de ondas planas com vetores de onda centrados, em módulo, num valor bem definido. Este fato sugere, portanto, que nesta região de energias, os auto-estados do sistema são formados a partir de hibridização entre funções localizadas e funções de Bloch (conforme discussão da Seção 4.1). É importante observar que a extensão desta região de estados hibridizados decresce com a diminuição da concentração de impurezas, de modo que, em baixas concentrações, o presente modelo prevê uma distinção bastante nítida entre os estados advindos do potencial de impurezas e os estados associados ao potencial periódico da rede hospedeira.

---

[1] *Numa escala da ordem do parâmetro de rede do cristal hospedeiro.*

c. A partir do extremo superior da região de energias aludida acima, as densidades espectrais passam a exibir um máximo de pequena largura em $\vec{k} \neq o$ e amplitude praticamente nula em $\vec{k} = o$. Desta forma, o modelo prevê para esta região de energias, estados de Bloch levemente modificados pelo potencial de impurezas

Os resultados acima são bastante compatíveis com a situação esperada fisicamente e atestam, em termos mais gerais, a validade da aproximação discutida na Seção 5.1. Além do mais, dão suporte às premissas básicas do modelo de hibridização, apresentadas na Seção 4.1.

A Figura 5.7 apresenta as densidades de estados obtidas a partir do modelo de blindagem esquematizado na Figura 4.2. Similarmente aos resultados anteriores, pode ser observado que,com a diminuição da concentração de impurezas, o espectro de auto-energias tende a se separar em duas regiões distintas, que caracterizam a banda de impurezas e a banda de condução. No entanto, os resultados obtidos para as densidades espectrais, em baixas concentrações (Figura 5.8), apresentam uma completa inversão em relação aos resultados obtidos anteriormente. Na região de energias correspondente ao extremo inferior da banda, observa-se a existência de auto-estados hibridizados, com grande vetores de onda centrados em torno de um valor bem definido. Com o aumento da energia, a contribuição dos estados de Bloch é paulatimente reduzida e os auto-estados passam a apresentar um caráter crescente de funções localizadas. Esta tendência somente é revertida em energias bem acima do extremo da banda de condução não-pertubada (E = o). Nas concentrações mais elevadas (Figuras 5.9 e 5.10), as densidades espectrais voltam a apresentar um comportamento qualitativamente semelhante ao caso anterior.

Fig. 5.2 - Densidades espectrais $A(\vec{k},E)$ em função de k, para diversos valores de energia. Nesta figura, bem como nas subsequentes, as densidades espectrais, vetores de onda e energias estão expressas em unidades de α_0^3/v_0, α_0 e v_0, respectivamente.

Fig. 5.3 - Densidades espectrais A(k,E) em função de k, para diversos valores de energia.

Fig. 5.4 - Densidades espectrais $A(\vec{k},E)$ em função de k, para diversos valores de energia.

Fig. 5.5 - Densidades espectrais $A(\vec{k},E)$ em função de k, para diversos valores de energia.

Fig. 5.6 - Densidades espectrais $A(\vec{k},E)$ em função de k, para diversos valores de energia.

Fig. 5.7 - Densidade de estados total por unidade de volume, para diveros valores da concentração de impurezas.

Fig. 5.8 - Densidades espectrais $A(\vec{k},E)$ em função de k, para diversos valores de energia.

Fig. 5.9 - Densidades espectrais $A(\vec{k},E)$ em função de k, para diversos valores de energia.

Fig. 5.10 - Densidades espectrais $A(\vec{k},E)$ em função de k, para diversos valores de energia.

Os resultados acima demonstram que o modelo ora investigado apresenta grande dependência da relação existente entre a constante de blindagem e a concentração de impurezas. O perfil desta relação pode, inclusive, ocasionar, como visto acima, uma inversão entre as regiões de energia que apresentam estados com maior e menor mobilidade. No próximo capítulo serão analisadas algumas possíveis explicações para este fato.

As expressões para calor específico eletrônico e susceptibilidade de "spin" relativas ao presente modelo são as mesmas apresentadas no Apêndice A. As Figuras 5.11 e 5.12 apresentam os resultados obtidos para os dois modelos de blindagem discutidos. Estes resultados devem ser comparados com os resultados do modelo 1, apresentado no capítulo anterior, o qual é fisicamente equivalente ao presente modelo. Observa-se uma melhoria quantitativa no comportamento das referidas propriedades, a qual ainda é insuficiente para descrever a situação física experimental.

A existência de uma grande discrepância em relação aos resultados do modelo de banda rígida, em altas concentrações, demonstra ao nosso ver, a inadequação do tratamento dispensado à constante de blindagem. Assim, antes de qualquer avaliação mais objetiva das potencialidades deste modelo para a explicação dos resultados experimentais, bem como da importância das transições intermínimos, acreditamos ser necessário o desenvolvimento de um cálculo autoconsistente, nos moldes do exposto na Seção 3.3.3.

Finalizando esta seção, é interessante comparar os resultados aqui apresentados com os obtidos por Serre e Ghazali (1983) através da solução de um conjunto de equações conhecido como "a melhor aproximação de Klauder" (1961). Esta aproximação é derivada através de uma técnica de múltiplo espalhamento em que, contrariamente ao método MT, são selecionados e somados diagramas no espaço de momento. Yonesawa (1964) demonstrou, através de um desenvolvimento semelhante ao apresentado na Seção 5.1, que a referida aproximação de Klauder e o método MT apresentam resultados indênticos, quando os potenciais

Fig. 5.11 - Coeficiente linear do calor específico a baixas temperaturas em função da concentração de impurezas, para o Si:P.

Os pontos representam os resultados experimentais. A curva superior apresenta o resultado obtido através do modelo de banda rígida. As curvas 1 e 2 apresentam os resultados do presente modelo para os comportamentos de constante de blindagem ilustrados nas Figuras 4.12 e 4.2, respectivamente. As curvas 3 e 4 apresentam os correspondentes resultados obtidos através do modelo 1 do Capítulo 4.

Fig. 5.12 - Susceptibilidade de "spin" em função da concentração de impurezas, para o Si:P.

Para identificação das curvas, veja legenda da Figura 5.11.

de impureza são modelados por funções delta. Os cálculos de Serre e Ghazali (SG) foram desenvolvidos para um semicondutor de "gap" direto. O potencial de impurezas foi modelado por um potencial Thomas-Fermi, com a relação entre a constante de blindagem e a concentração de impurezas expressa por

$$\lambda^2 = \frac{4\pi e^2}{\kappa} D_0 (E_F),$$

onde $D_0(E_f)$ é a densidade de estados na energia da Fermi relativa à banda de condução não-perturbada (Expressão A.9). A Figura 5.13a ilustra as densidades de estados obtidas pelos referidos autores para algumas concentrações de impurezas. A Figura 5.13b apresenta os mesmos resultados ilustrados na Figura 5.1a, num formato mais conveniente.

Comparando os dois resultados pode ser observado que, apesar dos diferentes modelos de blindagem adotados, ambos apresentam essencialmente as mesmas características. Através da curva 1 de ambas as figuras, pode ser observado que os resultados de SG se encontram deslocados para energias mais baixas. Isto se deve ao fato de terem os referidos autores considerado os efeitos de "exchange" através da adição do termo de elétron-livre

$$\Sigma_{ex} = - \left(\frac{e^2}{\kappa}\right) \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{1/3}$$

à "self-energy", o que ocasiona o observado deslocamento das bandas para energias mais baixas.

Fig. 5.13 - Densidades de estados para diversos valores da concentração de impurezas.

- As energia estão em unidades de R_y^* ($1R^* = 1/2V_0$) e as densidades de estados, em unidades de $10^{-2}\alpha_0^3/R_y^*$.

a) Resultados obtidos por SG.

b) Resultados obtidos, através do presente modelo, para o comportamento da constante de blindagem ilustrado na Figura 4.12.

∴

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS

Em diversas das discussões desenvolvidas ao longo deste trabalho, enfatizamos a importância, para a explicação das propriedades eletrônicas de semicondutores dopados, do conhecimento do espectro de auto-energias do sistema até energias mais elevadas. As duas abordagens apresentadas nos Capítulos 4 e 5 se prestam, em tese, a este objetivo. O modelo de expansão em funções de Bloch (Capítulo 5), todavia, se apresenta como o mais promissor para o tratamento de hamiltonianos de um-elétron, dada a completeza do conjunto de funções-base em todo o campo de concentrações de interesse. O modelo de hibridização (Capítulo 4), por sua vez, apresenta diversas questões que devem ser analisadas com maior profundidade. Entre estas, citamos como principais a supercompleteza do conjunto de funções-base, o "overlap" entre as referidas funções, e o cálculo apropriado do termo de hibridização. Este modelo, no entanto, apresenta a vantagem de que certos efeitos de correlação, bem como das transições intermínimos, podem ser tratados com relativa facilidade. Assim, acreditamos ser de relevância o seu aprimoramento.

Para avaliar as questões acima citadas, é interessante comparar os resultados obtidos através do modelo de expansão em funções de Bloch (EFB) com o primeiro modelo de hibridização apresentado no Capítulo 4. Estes modelos são fisicamente equivalentes, a medida que na formulação de ambos são desprezados os efeitos de correlação e das transições intermínimos e que na região de concentrações investigada o potencial associado a uma impureza apresenta um único estado ligado. Assim, ambos modelam uma mesma situação física, através de diferentes conjuntos de funções-base. Numa primeira comparação, pode ser observado que a banda de impurezas, contrariamente ao que ocorre no modelo EFB, se mantém bastante diferenciada da banda de condução em toda a região de concentrações investigada. A Figura 6.1 apresenta o comportamento da ocupação média de um estado de impureza,

$$n_d = \int_{-\infty}^{E_F} - \frac{1}{\pi} \, \mathrm{Im} \, \overline{G_{ii}} \, dE \, ,$$

em função da concentração de impurezas, para os dois modelos de blindagem investigados. Pode ser observado que esta quantia cresce com o aumento da concentração de impurezas. No entanto, espera-se, em termos físicos, que a taxa de ocupação de um estado localizado de impureza decresça com o aumento da concentração, uma vez que estes estados tornam-se progressivamente menos estacionários. Em outros termos, o resultado da Figura 6.1 implica que os estados de impureza têm sua importância aumentada na composição de um auto-estado do sistema ,

$$\psi_E(\vec{r}) = \sum_{i\beta} C_i(E) \, \phi_i(\vec{r}) \, \psi_{\vec{k}_0\beta}(\vec{r}) + \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}}(E) \, \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

com o aumento da concentração de impurezas, o que contraria o limite físico esperado. No modelo de hibridização, o termo que define o peso relativo dos estados de impureza e das funções de Bloch na composição de um auto-estado do sistema é o termo de hibridização $V_{\vec{k}i}$. Desta forma, de acordo com a discussão acima, os termos de hibridização $V_{\vec{k}i}$ têm sua importância diminuída com o aumento da concentração de impurezas. Analisando a Equação 4.6c, pode ser observado que estes termos, a grosso modo, são proporcionais à concentração de impurezas e inversamente proporcionais ao valor da constante de blindagem. No nível de aproximação adotado, no entanto, a dependência explícita com a concentração foi completamente desprezada, de modo que $|V_{\vec{k}i}|$ decresce com a concentração. Este fato explica, em parte, o comportamento obtido para n_d, não podendo ser tomado como conclusivo, pois os termos $V_{\vec{k}i}$ participam de forma altamente não-linear nas equações que definem as densidades de estados de impureza e de condução (vide Equações 4.46a e 4.47).

Fig. 6.1 - Comportamento da ocupação média de um estado de impureza em função da concentração de impurezas.

Ambos os resultados se referem ao modelo 1 do Capítulo 4. Curva 1: modelo de blindagem ilustrado na Figura 4.2. Curva 2: modelo de blindagem ilustrado na Figura 4.12.

A discussão acima evidencia um outro aspecto de grande importância. Mesmo que se considere corretamente a dependência explícita de $V_{\vec{k}i}$ com a concentração de impurezas (expressa na somatória sobre todos os sítios), será o comportamento da constante de blindagem com a referida concentração que, em última instância, determinará se o efeito de hibridização (ou, em termos concretos, n_d) é crescente ou decrescente com a concentração de impurezas. Assim, modelos pouco criteriosos para a constante de blindagem podem levar a resultados não-físicos.

Uma situação semelhante ocorre no modelo EFB. Pode ser observado que os elementos de transição $V_{\vec{k}\vec{k}'}$, que determinam o quanto a

banda de condução não-perturbada será modificada pela ação do potencial de impurezas, dependem da concentração de impurezas de uma forma relativamente semelhante ao termo $V_{\vec{k}i}$. Assim, acreditamos que modelos de blindagem que superestimem ou subestimem a intensidade do potencial de impurezas podem ocasionar inversões na composição dos auto-estados do sistema, como as observadas no segundo cálculo apresentado na Seção 5.2.

Quanto à questão do "overlap" devemos observar que, na região de concentrações investigada através dos modelos apresentados no Capítulo 4, mesmo o estado fundamental associado a uma impureza isolada apresenta grande extensão espacial (crescente com a concentração de impurezas devido à blindagem), de modo que os efeitos de "overlap" certamente devem ocasionar alterações substanciais nos resultados obtidos. No entanto, acreditamos, tomando como base os resultados obtidos através do modelo EFB, que estas alterações não sejam tão dramáticas quanto as observadas no modelo de uma banda (Seção 3.2), em que ocorre uma total inversão no comportamento da cauda da banda. Outro ponto importante a ser investigado é a questão da não-ortogonalidade existente entre os estados de impureza e as funções de Bloch. Esta não-ortogonalidade tem consequências possivelmente tão importantes quanto a existente entre os estados de impureza.

Os modelos e os resultados apresentados ao longo deste trabalho devem ser entendidos apenas como uma investigação preliminar de certas técnicas e diversos conceitos, que sirvam como base para um estudo mais elaborado das propriedades eletrônicas de semicondutores dopados. Dentro desta perspectiva, consideramos relevantes os seguintes passos, a serem realizados não necessariamente na ordem em que são apresentados.

a) Efetuar um cálculo autoconsistente com o modelo EFB de modo a reproduzir os resultados experimentais em altas concentrações ($n \gtrsim 10^{19}$ cm^{-3} para o Si:P). Este cálculo, além de definir um comportamento apropriado da constante de blindagem com a concentração de impurezas, permitirá uma primeira avaliação da importância das transições intermínimos.

b) Introduzir correções de "overlap" e aprimorar o cálculo de $V_{\vec{k}i}$ de modo que o modelo 1 do Capítulo 4 venha a apresentar resultados semelhantes aos obtidos através do modelo EFB no item A.

c) Investigar a importância das transições intermínimos:

c.1) utilizando os estados de Kohn-Luttinger associados a uma impureza, tratar o hamiltoniano para várias impurezas, levando em consideração a banda de condução do hospedeiro;

c.2) investigar a possibilidade de considerar as transições intermínimos diretamente através do formalismo EFB.

d) Introduzir correlação intra-atômica no cálculo especificado no item c.1.

e) Efetuar cálculos de propriedades de transporte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, P.W. Absence of diffusion in certain random lattices. *Physical Review*, 109(5):1492-1505, 1958.

———. Localized magnetic states in metals. *Physical Review*, 124(1):41-53, 1961.

ASHCROFT, N.W.; MERMIN, N.D. *Solid state physics*. Philadelphia, Holt-Saunders, 1976.

BASSANI, F.; IADONISI, G.; PREZIOSI, B. Electronic Impurity levels in semiconductors. *Reports of Progress in Physics*, 37(9):1099-1210, 1974.

CUEVAS, M.; FRITZSCHE, H. High-stress piezoresistance and mobility in degenerate Sb-doped germanium. *Physical Review* A 137(6):1874-1855 1965a.

CUEVAS, M.; FRITZSCHE, H. High-stress piezoresistance in degenerate arsenic-doped germanium. *Physical Review* A 139(5):1628-1635, 1965b.

DONIACH, S. The insulator-metal transition. *Advances in Physics*, 18(76):819-848, 1969.

DUTT, R.; VARSHNI, Y.P. An analytic approximation for the energy levels of neutral atoms. *Zeitschrift für Physik* A 313(12):143-145, 1983.

EDWARDS, P.P.; SIENKO, M.J. Universality aspects of the metal non-metal transition in condensed media. *Physical Review* B 17(6):2575-2581, 1978.

FABBRI, M. *Estudo dos estados eletrônicos e de propriedades físicas ligadas às impurezas substitucionais em semicondutores dopados; influência de desordem e correlação*. Dissertação de Mestrado em Física do Estado Sólido. São José dos Campos, ITA, 1981.

———. *Correlação e desordem em semicondutores dopados*. Tese de Doutorado em Física do Estado Sólido. São José dos Campos, ITA, 1984.

FOWLER, R.H. Properties of semiconductors. *Proceedings of the Royal Society* A-140(11):505-522, 1933.

FRITZSCHE, H. Resistivity and Hall coefficient of autimony-doped germanium at low temperatures. *Journal of Physics and Chemistry of solids*, 6(1):69-80, 1958.

———. Effect of compensation on conduction near the metal-nonmetal transition. *Physical Review*, 113(4), 999-1001, 1959.

———. The metal-nonmetal transition in doped semiconductors. In: SCOTTISH UNIVERSITIES SUMMER SCHOOL IN PHYSICS, St. Andrews, 1978. *Proceedings*. Edinburg, SUSSP Publication, 1978 p. 193-238.

HUBBARD, J. Electron correlation in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society* A-276(1365):238-257, 1963.

———. Electron correlation in narrow energy bands. An improved solution. *Proceedings of the Royal Society* A 281(1386):401-419, 1964b.

HUNG, C.S.; CLIESSMAN, J.R. The resitivity and Hall effect of germanium at low temperatures. *Physical Review*, 79(4):726-727, 1950.

———. Resistivity and Hall effect of germanium at low temperatures. *Physical Review*, 96(5):1226-1236, 1954.

JAMES, H.M.; GINZBARG, A. Band structure in disordered alloys and impurity semi-conductors. *Journal of Physical Chemistry*, 57(10):840-857, 1953.

KIMBALL, J.C. Localization and spectra in solid state system. *Journal of Physics*, C-11(21):4347.4354, 1978.

KISHORE, R. Self-consistent many-body theory: application to spin waves in itinerant ferromagnets. *Physical Review* B 19(7):3822-2826, 1979.

———. A model for electrons existing in hybrized narrow and wid bands. *Physical*, 111A(37):312-322, 1982.

KISHORE, R.; JOSHI, K. Electron correlation in ferromagnetism. Hybridization of s and d bands. *Physical Review* B 2(5):1411-1422, 1970.

KLAUDER, R. The modification of electron energy levels by impurity atoms. *Annals of Physics*, 14(7):43-76, 1961.

KOBAYASHI, N.; IKEHATA, S.; KOBAYASHI, S.; SASAKI, W. Specific heat study of heavily p-doped Si. *Solid State Communications*, 24(6):67-70, 1977.

KOHN, W. Mott and Wigner transitions. *Physical Review Letters*, 19(14), 789-791, 1967.

KOHN, W.; LUTTINGER, J.M. Hyperfine spliting of donor states in silicon. *Physical Review*, 97(10):883-892, 1955.

KRIEGER, J.B.; NIGHTINGALE, M. Dielectric screening and the Mott transition in many-valley semiconductors. *Physical Review* B 4(4):1266-1270, 1971.

KUROSAWA, T.; MATSUI, M.; SASAKI, W. Scattering of electrons in heavily doped semiconductors. *Journal of the Physical Society of Japan*, 42(5):1622-1631, 1977.

LARK-HOROVITZ, L.; MIDDLETON, M.; MILER, M.; WALERSTEIN, W. Theory of resistivity in germanium alloys. *Physical Review*, 69(5):258-259, 1946.

MAJILIS, N.; ANDA, E.V. Theory of impurity band in heavily doped semiconductors with overlapping electronic orbitals. *Journal of Physics* C 11(8):1607-1617, 1978.

MAKLER, S.S. *Alguns aspectos de sistemas desordenados*. Tese de Doutorado em Física do Estado Sólido. Rio de Janeiro, CBPF, 1981.

MARSUBARA, T.; TOYOSAWA, Y. Theory of impurity band conduction in semiconductors. *Progress of Theoretical Physics*, 26(5):739-756, 1961.

MOTT, N.F. The basis of the electron theory of metals with special reference to the transition metals. *Proceedings of the Physical Society*, 62(7):416-422, 1949.

———. Metal-insulator transition. *Review of Modern Physics*, 40(4):677-683, 1968.

———. On the transition to metallic conduction in semiconductors. *Canadian Journal of Physics*, 34(12):1356-1368, 1956.

———. Metal-insulator transitions in doped semi-conductors. In: SCOTTISHI UNIVERSITIES SUMMER SCHOOL IN PHYSICS, St. Andrews, 1978. *Proceedings*. Edinburg, SUSSP Publication, 1978 p. 149-191.

———. *Metal-insulator transitions*. London, Taylor & Francis, 1974.

———. The transition to the metallic state. *Phylosophical Magazine*, 6(21):287-309, 1961.

MOTT, N.F.; DAVIS, E.A. *Electronic processes in nom-crystalline materials*. Oxford, Clarendon Press, 1971.

MOTT, N.F.; ZINAMON, Z. The metal-nonmetal transition. *Reports on Progress in Physics*, 33(9):881-940, 1970.

NEETHIVLAGARAJAN, A.; BALASVBRAMANIAN, S. Concentration-dependent donor ionization energy in silicon. *Physical Review* B 23(12):6787-6789, 1981.

QUIRT, J.D.; MARKO, J.R. Absolute spin susceptibilities and other ESR parameters of heavily doped n-type silicon. Metallic samples. *Physical Review*, B 5(5):1716-1728, 1972.

———. Absolute spin susceptibilities and other ESR parameters of heavily doped n-type silicon. A Unified treatment. *Physical Review* B 7(8):3842-3858, 1973.

ROSENBAUM, T.F.; ANDRES, K.; THOMAS, G.A.; BHATT, R.N. Sharp metal-insulator transition in a random solid. *Physical Review Letters*, 45(21):1723-1726, 1980.

SEEGER, K. *Semiconductor Physics*. Berlin, Springer series in solid state sciences, 1982.

SERNELIUS, B.E. *Metal to nonmetal transition in doped semiconductors*. Tese de Doutorado em Física do Estado Sólido. Linköping, linköping University, 1978.

SERNELIUS, B.E.; BERGREEN, K.F. Electron states in heavily doped semiconductors. In: INTERNATIONAL CONFERENCE IMPURTY BANDS IN SEMICONDUCTORS, Würzburg, 1978. *Proceedings*. Würzburg, G. Landwehr, 1979 p. 101-116.

SERRE, J.; GHAZALI, A. From band tailing to impurity-band formation and discussion of localization in doped semiconductors: a multiple -scattering approach. *Physical Review* B 28(8):4704-4715, 1983.

SILVA, A.F. da. *A study of disorder and correlation effects in impure semiconductors*. Tese de Doutorado em Física do Estado Sólido. Linköping, Linköping University, 1979.

SILVA, A.F. da; FABRI, M.; CUNHA LIMA, I.C. Electron hopping energy influence on the specific heat of phosphorous-doped silicon. *Physica Status Solidi* b 115(21):311-316, 1983.

SILVA, A.F. da; KISHORE, R.; CUNHA LIMA, I.C. Hubbard model for disordered systems: application to the specifc heat of phosphorous--doped silicon. *Physical Review* B 23(8):4035-4043, 1981.

SILVA, M.S.F. da. *O papel dos estados excitados na banda de impurezas em semicondutores dopados*. Dissertação de Mestrado em Física do Estado Sólido - Niterói, Universidade Federal Fluminense, 1983.

SMITH, D.A. A model for electron correlation in hybrid bands. *Journal of Physics* C 1(5):1263-1278, 1968.

TAKESHIMA, M. Unified treatment of dielectric enhacement and conduction-electron screening in the mott transition in semiconductors. *Physical Review* B 17(10):3996-4003. 1978.

UE, H.; MAEKAWA, S. Electron-spin-resonance studies of heavily phosphorous-doped silicon. *Physical Review* B 3(12):4232-4238, 1971.

YAMANOUCHI, C.; MIZUGUCHI, K.; SASAKI, W. Electric conduction in phosphorous doped silicon at low temperatures. *Journal of the Physical Society of Japan*, 22(7):859-867, 1967.

YONESAWA, F. A note on electronic state of random lattice. *Progress of Theoretical Physics*, 31(3):357-377, 1964.

ZIMAN, J.M. *Principles of the theory of solids*. 2.ed. Cambridge, Cambridge University, 1972.

APÊNDICE A

O MODELO DE BANDA RÍGIDA

O modelo de banda rígida pressupõe que, em altas concentrações, o potencial de impurezas se encontra suficientemente blindado para não produzir alterações significativas no espectro de energias do cristal. Desta forma, admite-se que a totalidade dos elétrons de impureza ocupam os estados de Bloch situados em torno dos mínimos da banda de condução do hospedeiro. Mesmo para altas concentrações de impurezas, o número de elétrons é pequeno quando comparado ao número total de estados da banda de condução. Este fato implica que somente os estados cujos vetores de onda se situam numa pequena região em torno dos mínimos são ocupados. Para ter um idéia de ordens de grandeza, basta observar que, se estas regiões fossem esféricas, a relação entre o seu raio e o raio médio da primeira zona de Brillouin seria da ordem de:

$$\eta = \frac{1}{2}\,\frac{n^{1/3}a}{\nu^{1/3}} \approx \begin{cases} 0.032 \text{ no silício} \\ 0.038 \text{ no germânio} \end{cases} \qquad (A.1)$$

para uma concentração típica de 10^{19} impurezas por cm^3. Na expressão acima n, a e ν são, respectivamente, a concentração de impurezas, o lado da cela cúbica convencional e o número de mínimos. Desta forma, a relação de dispersão nestas regiões pode ser aproximada por uma expansão quadrática em torno do respectivo mínimo:

$$E_{\vec{k}} = E_o + \frac{\hbar^2}{2}\left[\frac{(k_x-k_{ox})^2 + (k_y-k_{oy})^2}{m_t} + \frac{(k_z-k_{oz})^2}{m_\ell}\right], \qquad (A.2)$$

onde $\vec{k}_o$ é o vetor de onda correspondente a um dos mínimos; m_t e m_ℓ são, respectivamente, as massas efeteivas transversal e longitudinal; E_o é a energia mínima da banda de condução. As superfícies de energia constante são, portanto, elipsoidais. Assim, para um mínimo particular, o volume do espaço $\vec{k}$, que engloba os estados com energias menores do que E, é expresso por:

$$V(E) = \frac{4\pi}{3\hbar^3} (m_t^2 m_\ell)^{1/2} (2(E-E_0))^{3/2} \Theta(E-E_0). \tag{A.3}$$

O número de estados por unidade de volume do espaço $\vec{k}$ é dado por $\Omega/4\pi^3$, onde Ω é o volume da amostra. Desta forma, se o semicondutor apresenta ν mínimos equivalentes, a densidade de estados por unidade de volume é expressa por:

$$D_0(E) = \frac{\nu}{4\pi^3} \frac{dV(E)}{dE}$$

$$= \frac{\nu(m_t^2 m_\ell)^{1/2}}{\pi^2\hbar^3} (2(E-E_0))^{1/2} \Theta(E-E_0) . \tag{A.4}$$

O calor específico relativo ao sistema de elétrons, acima descrito, é definido por:

$$C_V = \frac{\partial\langle H\rangle}{\partial t} , \tag{A.5}$$

onde

$$\langle H \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{E\, D_0(E)}{1+e^{\beta(E-\mu)}} dE , \tag{A.6}$$

$$\beta = 1/k_B T$$

Em baixas temperaturas, o calor específico eletrônico é, aproximadamente, linear com a temperatura. Através da expansão de Sommerfeld e da restrição de que o número de elétrons no sistema é fixo, pode ser mostrado que (vide Apêndice D)

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} K_B^2 D_0(E_F) T , \tag{A.7}$$

onde E_F é a energia de Fermi do sistema, a qual é determinada pela condição

$$\frac{\nu}{4\pi^3} V(E_F) = n \ . \tag{A.8}$$

Através das Equações A.4 e A.8 segue-se que:

$$D_0(E_F) = \frac{\nu(m_t^2 m_\ell)^{1/3}}{\pi^2 \hbar^2} \left(\frac{3\pi^2 n}{\nu} \right)^{1/3} . \tag{A.9}$$

Substituindo a equação A.9 na Equação A.7, obtemos a seguinte expressão para o coeficiente linear do calor específico.

$$\gamma = \frac{\nu K_B^2 (m_t^2 m_\ell)^{1/3}}{3\hbar^2} \left(\frac{3\pi^2 n}{\nu} \right)^{1/3} . \tag{A.10}$$

A susceptibilidade magnética de "spin" a T=0K é definida por:

$$\chi = \lim_{H \to 0^+} \mu_B \sum_\sigma \frac{n\sigma}{H} , \tag{A.11}$$

onde

$$n\sigma = \int_{-\infty}^{E_F} D_\sigma(E)\, dE \ . \tag{A.12}$$

Na expressão acima H, D_σ e μ_B são, respectivamente, o campo magnético aplicado ao sistema, a densidade de estados para elétrons com spin σ e o magnéton de Bohr. No estabelecimento da Expressão A.11 supõe-se que os elétrons interagem com o campo somente através de seus momentos

magnéticos intrínsecos ("spin").Nestas condições, o único efeito do campo sobre o espectro de auto-energias é o deslocamento dos níveis de um valor $\pm\mu_B H$, conforme o "spin" associado seja antiparalelo ou paralelo ao campo. Desta forma:

$$D_\sigma(E) = \frac{1}{2} D_o(E+ \sigma\mu_B H); \tag{A.13}$$

consequentemente:

$$n_\sigma = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{E_F} D_o(E+\sigma\mu_B H)dE \cong \frac{1}{2}(n+\sigma\mu_B H D_o(E_F)) . \tag{A.14}$$

Substituindo A.14 em A.11, segue-se que:

$$\chi \cong \mu_B^2 D_o(E_F) = \nu\mu_B^2 \frac{(m_t^2 m_\ell)^{1/3}}{\pi^2\hbar^2}\left(\frac{3\pi^2 n}{\nu}\right)^{1/3} . \tag{A.15}$$

Para o cálculo da condutividade, o modelo acima deve ser revisto de modo a incluir o efeito de espalhamento dos elétrons de condução pelo potencial de impurezas. Como nosso interesse se limita a resultados para altas concentrações, continuaremos supondo que o efeito de blindagem é suficientemente intenso para que o potencial associado a uma única impureza não apresente estados ligados. Nestas condições, a variação espacial do potencial deve ser suave, de forma que o movimento dos elétrons pode ser descrito semiclassicamente. Através da equação de Boltzmann, pode ser demonstrado que a condutividade para um semicondutor de "gap" indireto é dada por (Seeger, 1982).

$$\sigma = \frac{ne^2 \langle\tau_m\rangle}{m^*} , \tag{A.16}$$

onde $\langle\tau_m\rangle$ é o tempo de relaxação de momento; n é a concentração de portadores, que por hipótese é igual à concentração de impurezas; m^* é uma massa efetiva definida por:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{3}\left(\frac{2}{m_t} + \frac{1}{m_\ell}\right).$$

Os elétrons ocupam estados:

$$\psi_\gamma(\vec{k},\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i\vec{k}.\vec{r}} U_{\vec{k}_{o\gamma}}(\vec{r})$$

onde Ω é o volume da amostra, $\vec{k}_{o\gamma}$ é o vetor de onda correspondente ao mínimo γ; $\vec{k}$ é um vetor de onda situado na vizinhança de $\vec{k}_{o\gamma}$. Efetuando uma aproximação de isotropia dos mínimos que mantenha inalterada a densidade de estados, podemos expressar a relação de dispersão próximo a um dos mínimos por:

$$E(\vec{k}) = E_o + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_d}$$

onde E_o é a energia mínima da banda de condução e m_d, é uma massa efetiva definida por:

$$m_d = (m_t^2 m_\ell)^{1/3}$$

Supondo que o espalhamento seja inelástico, ou seja, que nos processos de colisão não ocorra qualquer alteração no estado dos íons de impureza, somente os elétrons sobre a superfície de Fermi serão afetados pelo potencial de impurezas. De acordo com as conjecturas acima, a probabilidade por unidade de tempo de que um elétron com vetor de onda $\vec{k}$ sofra uma transição para o estado $\vec{k}'$, ambos sobre a superfície de Fermi, pode, aproximadamente, ser expressa por:

$$W(\vec{k},\vec{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \psi_\alpha(\vec{k}',r)|V(\vec{r})| \psi_\alpha(\vec{k},\vec{r}) \right|^2 \delta(E(\vec{k})-E(\vec{k}')) , \qquad (A.17)$$

onde:

$$V(\vec{r}) = \sum_i \frac{e^{-\lambda|\vec{r}-\vec{R}_i|}}{|\vec{r}-\vec{R}_i|} \left(\frac{-e^2}{\kappa} \right),$$

$$\lambda^2 = 4\pi\frac{e^2}{\kappa} D_o(E_F).$$

Na expressão acima, $V(\vec{r})$ é o potencial Thomas Fermi devido ao conjunto de impurezas, cujas posições são definidas pelos vetores $\vec{R}_i$. Estamos supondo também que o potencial de impurezas é suficientemente fraco para que as transições intermínimos possam ser desprezadas. Desta forma, a Expressão A.17 se refere a um único mínimo. Para obter a probabilidade por unidade de tempo por ângulo sólido $P(\theta)$, devemos somar $W(\vec{k},\vec{k}')$ sobre todos os estados compreendidos num elemento de ângulo sólido. Assim:

$$P(\theta) = \frac{2\pi}{\hbar} \int_o^\infty |\langle\psi_\alpha(\vec{k}',\vec{r})|V(\vec{r})|\psi_\alpha(\vec{k},\vec{r})\rangle|^2 \delta(E(\vec{k})-E(\vec{k}')k^2 dK \frac{\Omega}{(2\pi)^3}$$

$$= \frac{\Omega}{(2\pi)^2} \frac{1}{\hbar^3} m_d \quad k_F |\langle\psi_\alpha(\vec{k}',\vec{r})|V(\vec{r})|\psi_\alpha(\vec{k},\vec{r})\rangle|^2 , \qquad (A.18)$$

onde k_F é o vetor de Fermi e θ é o ângulo entre $\vec{k}'$ e $\vec{k}$. Na expressão acima, está implícito que os módulos de $\vec{k}'$ e $\vec{k}$ são iguais a k_F. Fazendo uso dos resultados do Apêndice C, obtemos:

$$\langle\psi_\alpha(\vec{k}',\vec{r})|V(\vec{r})|\psi_\alpha(\vec{k},\vec{r})\rangle \cong \frac{1}{\Omega} \left(\frac{-e^2}{\kappa} \right) \sum_i e^{i(\vec{k}-\vec{k}').\vec{R}_i} \frac{4\pi}{\lambda^2+|\vec{k}-\vec{k}'|^2} .$$

Supondo que as impurezas estejam aleatoriamente distribuídas no volume Ω e observando que:

$$|\vec{k}'-\vec{k}|^2 = 4\, k_F^2 \sin^2 \theta/2 ,$$

obtemos:

$$\left|\langle\psi_\alpha(\vec{k}',\vec{r})|V(\vec{r})|\psi_\alpha(\vec{k},\vec{r})\rangle\right|^2 \cong \frac{n}{\Omega}\left(\frac{-e^2}{\kappa}\right)^2 \frac{16\pi^2}{(\lambda^2+4k_F^2\sin^2\theta/2)^2} \cdot \qquad (A.19)$$

Através das Equações A.18 e A.19, segue-se que:

$$P(\theta) = \frac{4nm_d\, k_F}{\hbar^3}\left(\frac{-e^2}{\kappa}\right)^2 \frac{1}{(\lambda^2+4k_F^2\sin^2\,\theta/2)^2} \cdot \qquad (A.20)$$

Por outro lado, o tempo de relaxação de momento pode ser expresso por:

$$\frac{1}{\langle\tau_m\rangle} = 2\pi\int_0^\pi (1-\cos\theta)\, P(\theta)\, \sin\theta d\theta \,. \qquad (A.21)$$

Substituindo a Expressão A.20 na Equação A.21 e efetuando a integral, segue-se que:

$$\frac{1}{\langle\tau_m\rangle} = \frac{2\pi m_d n}{\hbar^3 k_F^3}\left(\frac{-e^2}{\kappa}\right)^2\left[\mathrm{Ln}\left(\frac{4+(\lambda/k_F)^2}{(\lambda/k_F)^2}\right) - \frac{4}{4+(\lambda/k_F)^2}\right];$$

consequentemente:

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*}\,\frac{\hbar^3 k_F^3}{2\pi m_d n\left(\frac{-e^2}{\kappa}\right)^2\left[\mathrm{Ln}\left(\frac{4}{(\lambda/k_F)^2}+1\right) - \frac{4}{4+(\lambda/k_F)^2}\right]} \,.$$

APÊNDICE B

FORMALISMO DE GREEN

Neste apêndice apresentaremos, de forma sucinta, o formalismo de funções de Green de muitas partículas utilizado ao longo deste trabalho. Optamos pela inclusão deste material devido ao fato de que a versão deste formalismo, aqui apresentada, não se encontra em livros-textos, de forma que se torna importante definir a nomenclatura básica utilizada.

A função de Green retardada é usualmente definida por:

$$G_{AB}(t) = \langle\langle A(t);B \rangle\rangle = -i\theta(t)\langle[A(t),B]\rangle \quad , \tag{B.1}$$

onde

$$A(t) = e^{iHt} A \; e^{-iHt} \quad , \tag{B.2}$$

$$H = H' - \mu N \quad , \tag{B.3}$$

$$\langle \ldots \rangle = \frac{1}{Q} \; Tr \; (e^{-\beta H} \ldots) \, , \tag{B.4}$$

$$Q = Tr(E^{-\beta H}) \, ,$$

$$\beta = 1/k_B T \quad .$$

Nas expressões acima H' é o operador hamiltoniano para o sistema, μ é o potencial químico, N é o operador número total de partículas e A e B são operadores quaisquer. O sistema de unidades utilizado é tal que $\hbar = 1$.

A equação de movimento para a Função de Green B.1 é expressa por:

$$i \frac{d}{dt} G_{AB}(t) = \delta(t) \langle [A,B] \rangle + \langle\langle i \frac{d}{dt} A(t); \; B \rangle\rangle . \tag{B.5}$$

Definindo a transformada de Fourier:

$$G_{AB}(E) = \langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \int_{-\infty}^{\infty} G_{AB}(t) \, e^{iEt} \, dt \tag{B.6}$$

e substituindo-a na Equação B.5, obtemos:

$$E\langle\langle A;B \rangle\rangle_E = \langle [A,B] \rangle + \langle\langle LA;B \rangle\rangle_E , \tag{B.7}$$

onde utilizamos a identidade

$$i \frac{dA}{dt} = AH - HA$$

e definimos:

$$Lx = xH - Hx . \tag{B.8}$$

De modo análogo, a equação de movimento pertinente à função de Green que aparece no lado direito da Equação B.5 é expressa por:

$$E\langle\langle LA;B \rangle\rangle_E = \langle [LA;B] \rangle + \langle\langle L^2A;B \rangle\rangle_E ,$$

e assim sucessivamente. De uma maneira geral:

$$E\langle\langle L^nA;B \rangle\rangle_E = \langle [L^nA,B] \rangle + \langle\langle L^{n+1}A;B \rangle\rangle_E . \tag{B.9}$$

Substituindo estes resultados na Equação B.7, obtemos:

$$E\langle\langle A;B \rangle\rangle_E = \langle [T_A,B] \rangle , \tag{B.10a}$$

onde

$$T_A = \frac{1}{1-L/E} A = \sum_{\ell=0}^{\infty} \left(\frac{L}{E} \right)^{\ell} A . \tag{B.10b}$$

B.1 - CÁLCULO DE MÉDIAS

As médias <BA> podem ser expressas em termos das funções $\langle\langle A;B\rangle\rangle_E$, através do seguinte procedimento. Inicialmente, devemos observar que:

$$T_A = \frac{1}{1-L/E} A = (1 + \frac{L}{E} + \left(\frac{L}{E}\right)^2 + \ldots) A \tag{B.11}$$

e

$$\left(\frac{L}{E}\right)^n A = \sum_{\ell=0}^{n} \binom{n}{\ell} (-1)^\ell \left(\frac{H}{E}\right)^\ell A \left(\frac{H}{E}\right)^{n-\ell} . \tag{B.12}$$

Fazendo uso do conjunto de autofunções de H para o cálculo da média termodinâmica que aparece na Equação (B.10a), obtemos:

$$E \langle\langle A;B\rangle\rangle_E = \frac{1}{Q} \sum_\nu e^{-\beta E_\nu} \langle\nu|(T_A B \pm B T_A)|\nu\rangle$$

$$= \frac{1}{Q} \sum_{\nu\mu} (e^{-\beta E_\nu} + e^{-\beta E_\mu}) \langle\nu|B|\mu\rangle\langle\mu|T_A|\nu\rangle . \tag{B.13}$$

Por outro lado, através das Expressões B.11 e B.12, segue-se que:

$$\langle\mu|T_A|\nu\rangle = \frac{E}{E-(E_\nu-E_\mu)} \langle\mu|A|\nu\rangle . \tag{B.14}$$

Substituindo estè resultado na Equação B.13, obtemos:

$$\langle\langle A;B\rangle\rangle_E = \frac{1}{Q} \sum_{\mu\nu} e^{-\beta E_\nu} \frac{(1+e^{\beta(E_\nu-E_\mu)})}{E-(E_\nu-E_\mu)} \langle\nu|B|\mu\rangle\langle\mu|A|\nu\rangle ; \tag{B.15}$$

consequentemente:

$$-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\left(\lim_{s\to 0^+} \langle\langle A;B\rangle\rangle_{E+is}\right) = \frac{1}{Q}\sum_{\mu\nu} e^{-\beta E_\nu}(1+e^{\beta(E_\nu-E_\mu)})\,\delta(E-(E_\nu-E_\mu))$$

$$\langle\nu|B|\mu\rangle\langle\mu|A|\nu\rangle \quad . \tag{B.16}$$

Dividindo a Equação B.16 pelo fator:

$$1 + e^{\beta E}$$

e integrando-a na variável E, obtemos finalmente:

$$\langle BA\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\left(\lim_{s\to 0^+} \langle\langle A;B\rangle\rangle_{E+is}\right)\frac{dE}{1+e^{\beta E}} \quad . \tag{B.17}$$

Através da Expressão B.15 pode ser facilmente observado que:

$$\langle\langle A,B^+\rangle\rangle^*_{E+is} = \langle\langle B;A^+\rangle\rangle_{E-is} \quad . \tag{B.18}$$

APÊNDICE C

CÁLCULOS DIVERSOS

C.1 - NORMALIZAÇÕES

As funções de Bloch a serem utilizadas nos cálculos satisfazem as seguintes condições de normalização

$$\frac{1}{v} \int_v U^*_{\vec{k}}(\vec{r})\, U_{\vec{k}'}(\vec{r})\, d\vec{r} = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \,, \tag{C.1}$$

$$\int_\Omega \psi^*_{\vec{k}}(\vec{r})\, \psi_{\vec{k}'}(\vec{r})\, d\vec{r} = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \,, \tag{C.2}$$

onde:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\, e^{i\vec{k}.\vec{r}}\, U_{\vec{k}}(\vec{r}) \,, \tag{C.3}$$

v é o volume de uma cela unitária e Ω, o volume total do cristal.

A função de Kohn-Luttinger correspondente ao estado fundamental é definida por:

$$\Phi(\vec{r}) = C \sum_\beta F(\vec{r})\, \psi_{\vec{k}_{o\beta}}(\vec{r}) \,, \tag{C.4}$$

onde

$$F(\vec{r}) = \left[\frac{\alpha^3}{\pi}\right]^{1/2} e^{-\alpha r} \,, \tag{C.5}$$

$\vec{k}_{o\beta}$ são os vetores correspondentes aos mínimos da banda de condução do semicondutor na primeira zona de Brillonin e C é uma constante de normalização, a qual é determinada pela condição:

$$\int_{\Omega} |\Phi(\vec{r})|^2 \, d\vec{r} = 1 \ . \tag{C.6}$$

A determinação de C envolve as seguintes aproximações. Introduzindo a Equação (C.4) na Equação C.6, obtemos:

$$\sum_{\beta} \sum_{\beta'} \frac{\alpha^3}{\pi} \frac{|C|^2}{\Omega} \int e^{-2\alpha r} \, e^{i(\vec{k}_{o\beta}-\vec{k}_{o\beta'}).\vec{r}} \, U^*_{\vec{k}_{o\beta'}} \, U_{\vec{k}_{o\beta}} \, d\vec{r} = 1 \ . \tag{C.7}$$

O produto da parte periódica das funções de Bloch apresenta a periodicidade da rede e, desta forma, pode ser expandido numa série de Fourier, "construída" a partir do conjunto de vetores da rede recíproca $\{\vec{k}_{\ell}\}$

$$U^*_{\vec{k}}(\vec{r}) \, U_{\vec{k}'}(\vec{r}) = \sum_{\ell} C(\vec{k},\vec{k}',\vec{k}_{\ell}) \, e^{i\vec{k}_{\ell}.\vec{r}} \ , \tag{C.8a}$$

$$C(\vec{k},\vec{k}',\vec{k}_{\ell}) = \frac{1}{v} \int U^*_{\vec{k}} \, U_{\vec{k}'} \, e^{-i\vec{k}_{\ell}.\vec{r}} \, d\vec{r} \ . \tag{C.8b}$$

Através das Equações C.1 e C.8b, pode ser facilmente verificado que:

$$C(\vec{k},\vec{k}',0) = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \ . \tag{C.9}$$

Introduzindo a Equação C.8a na Equação C.7 e efetuando a integral, segue-se que:

$$\sum_{\beta} \sum_{\beta'} \sum_{\ell} \frac{\alpha^3 |C|^2}{\pi \, \Omega} C(\vec{k}_{o\beta},\vec{k}_{o\beta'},\vec{k}_{\ell}) \frac{16\pi\alpha}{(4\alpha^2+|\vec{k}_{o\beta}-\vec{k}_{o\beta'}+\vec{k}_{\ell}|^2)^2} = 1. \tag{C.10}$$

Na Equação C.10, os termos para os quais:

$$|\vec{k}_{o\beta}-\vec{k}_{o\beta'}+\vec{k}_{\ell}| \cong 0 \tag{C.11}$$

têm maior importância. Evidentemente, a Equação C.11 é satisfeita na forma de igualdade por[1]

$$\vec{k}_{\ell} = 0 \, , \tag{C.12a}$$

$$\vec{k}_{o\beta} = \vec{k}_{o\beta'} \, . \tag{C.12b}$$

No entanto, tanto para o Si quanto para o Ge, existem outros termos para os quais a condição C.11 é satisfeita na forma aproximada, cuja importância depende dos correspondentes coeficientes da Série C.8a. Estes termos não serão considerados ao longo deste trabalho. Desta forma, considerando somente os termos que satisfazem a Equação C.12a, segue-se que:

$$C = \left(\frac{\Omega}{\nu}\right)^{1/2} \, , \tag{C.12c}$$

onde ν é o número de mínimos.

Através das equações acima, podemos observar que as funções:

$$\phi_{\beta}(\vec{r}) = C \, F(\vec{r}) \, \psi_{\vec{k}_{o\beta}}(\vec{r}) \tag{C.13a}$$

apresentam as seguintes características

$$C = \Omega^{1/2} \, , \tag{C.13b}$$

---

[1] *Observe que devido à Condição de Normalização C.9, a Equação C.12b é redundante.*

$$\int \phi_\beta^*(\vec{r})\ \phi_{\beta'}(\vec{r})d\vec{r} = \delta_{\beta\beta'} \quad , \tag{C.13c}$$

as quais são válidas no mesmo nível de aproximação em que é válida a Igualdade C.12c.

Quanto às funções:

$$\psi_{\beta\vec{k}}(\vec{r}) = C\ e^{i\vec{k}.\vec{r}}\ U_{\vec{k}_{o\beta}}(\vec{r}) \ , \tag{C.14}$$

a constante de normalização é determinada pela condição:

$$\int_\Omega |\psi_{\beta\vec{k}}(\vec{r})|^2\ d\vec{r} = 1 \ . \tag{C.15}$$

Substituindo a Equação C.14 na Equação C.15, obtemos:

$$|C|^2 \int_\Omega |U_{\vec{k}_{o\beta}}(\vec{r})|^2\ d\vec{r} = |C|^2\ N'v = 1 \ ,$$

onde N' é o número de sítios na rede do cristal. Desta forma, como no caso das funções de Bloch:

$$C = \left(\frac{1}{\Omega}\right)^{1/2} \ . \tag{C.16}$$

A condição de ortogonalidade para estas funções é expressa por:

$$\int \psi_{\beta\vec{k}}(\vec{r})\ \psi_{\beta'\vec{k}'}(\vec{r})\ d\vec{r} = \frac{1}{\Omega}\int_\Omega e^{i(\vec{k}'-\vec{k}).\vec{r}}\ U^*_{\vec{k}_{o\beta}}\ U_{\vec{k}_{o\beta'}}\ d\vec{r} \ ,$$

$$= \frac{1}{\Omega}\sum_\ell C(\vec{k}_{o\beta},\vec{k}_{o\beta'},\vec{k}_\ell) \int_\Omega e^{i(\vec{k}'-\vec{k}+\vec{k}_\ell).\vec{r}}\ d\vec{r} \ ,$$

$$= \delta_{\vec{k}_{o\beta},\vec{k}_{o\beta'}}\ \delta_{\vec{k},\vec{k}'} + \sum_{\ell\neq 0} C(\vec{k}_{o\beta},\vec{k}_{o\beta'},\vec{k}_\ell) \ ,$$

$$\delta_{\vec{k}',\vec{k}+\vec{k}_\ell} \ . \tag{C.17}$$

Como $\vec{k}$ e $\vec{k}'$ estão situados na primeira zona de Brillouin, segue-se que

$$(\vec{k}'-\vec{k}) \neq \vec{k}_\ell$$

para qualquer vetor $\vec{k}_\ell$ da rede recíproca. Desta forma, o conjunto das Funções C.14 é ortonormal.

C.2 - MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA

Os elementos da matriz de transferência para as Funções C.13 e para o potencial blindado são definidos por:

$$t_{ij}^{\beta\beta'} = \int \phi_\beta(\vec{r}-\vec{R}_i)\, V^{eff}(\vec{r}-\vec{R}_i)\, \phi_{\beta'}(\vec{r}-\vec{R}_j)\, d\vec{r} \ , \qquad (C.18)$$

onde

$$V^{eff}(\vec{r}) = \left(\frac{-e^2}{\kappa}\right) \frac{e^{-\lambda r}}{r} \ . \qquad (C.19)$$

Desta forma, fazendo uso das Equações C.13a, C.13b, segue-se que:

$$t_{ij}^{\beta\beta'} = \left(\frac{-e^2}{\kappa}\right) \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right) \sum_\ell C(\vec{k}_{o\beta},\vec{k}_{o\beta'},\vec{k}_\ell)\, e^{-i\vec{k}_{o\beta'}.\vec{R}_{ij}}$$

$$\int e^{-(\lambda+\alpha)r}\, e^{i(\vec{k}_{o\beta'}-\vec{k}_{o\beta} + \vec{k}_\ell).\vec{r}}\, \frac{e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{R}_{ij}|}}{r}\, d\vec{r} \ , \qquad (C.20)$$

onde

$$\vec{R}_{ij} = \vec{R}_j - \vec{R}_i \ .$$

Coerentemente com as aproximações adotadas na obtenção da constante de normalização e da condição de ortogonalidade para as Funções C.13a, consideraremos somente o termo de maior importância na Equação C.20, isto é, o termo para o qual:

$$\vec{K}_\ell = 0 \ .$$

Nestas condições:

$$t_{ij}^{\beta\beta'} = e^{-i\vec{K}_{o\beta'}.\vec{R}_{ij}} \ t_{ij} \ \delta_{\beta\beta'} \ , \qquad (C.21)$$

onde

$$t_{ij} = t(R_{ij}) = \left(\frac{-e^2}{\kappa}\right)\left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right) 2\pi \int_{-1}^{1}\int_{0}^{\infty} e^{-(\lambda+\alpha)r} r \ e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{R}_{ij}|} \ dr \ (-d\cos\theta) \ . \qquad (C.22)$$

Efetuando a transformação:

$$u = |\vec{r}-\vec{R}_{ij}| = \sqrt{r^2+R^2-2rR\cos\theta} \ ,$$

onde $R = |\vec{R}_{ij}|$, a integral em $\cos\theta$, na Equação C.22, assume a forma:

$$\int_{|r-R|}^{|r+R|} u \ e^{-\alpha u} \ \frac{du}{rR} \ ,$$

a qual é facilmente integrável. A integral resultante em r também não apresenta maiores dificuldades. O resultado final é expresso por:

$$t(R) = - V_o \ \frac{4\alpha^2}{\lambda(2\alpha+\lambda)} \left[1 - \frac{2\alpha}{\lambda(2\alpha+\lambda)} \ \frac{1-e^{-\lambda R}}{R}\right] e^{-\alpha R} \ . \qquad (C.23)$$

A transformada de Fourier do Elemento C.21 é definida por:

$$t^{\beta\beta'}(\vec{k}) = \int t^{\beta\beta'}(\vec{R})\, e^{-i\vec{k}.\vec{R}}\, d\vec{R} \quad . \tag{C.24}$$

Através das Equações C.21 e C.23, obtemos

$$t^{\beta\beta'}(\vec{k}) = v(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta})\, \delta_{\beta\beta'} \quad , \tag{C.25a}$$

onde

$$v(\vec{k}) = \frac{-32\pi V_o\, \alpha^3}{(\alpha^2+|\vec{k}|^2)^2}\, \frac{1}{(\alpha+\lambda)^2+|\vec{k}|^2} \quad , \tag{C.25b}$$

$$V_o = e^2\alpha/\kappa \ .$$

Os resultados correspondentes ao potencial de Coulomb:

$$V(\vec{r}) = \frac{-e^2}{\kappa\, r}$$

podem ser obtidos a partir das expressões acima. Efetuando o limite $\lambda \to 0$ nas Equações C.22, C.25a e C.25b, obtemos:

$$t_{ij}^{\beta\beta'} = e^{-i\vec{k}_{o\beta}.\vec{R}_{ij}}\, t_{ij}\, \delta_{\beta\beta'} \quad , \tag{C.26a}$$

$$t_{ij} = -V_o(1+\alpha|\vec{R}_{ij}|)\, e^{-\alpha|\vec{R}_{ij}|} \tag{C.26b}$$

e

$$t^{\beta\beta'}(\vec{k}) = v(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta})\, \delta_{\beta\beta'} \quad , \tag{C.27a}$$

$$v(\vec{k}) = \frac{-32\pi V_o\, \alpha^3}{(\alpha^2+|\vec{k}|^2)^3} \quad . \tag{C.27b}$$

Pode ser facilmente verificado que os correspondentes resultados para as funções de Kohn-Luttinger C.4 são expressos por:

$$T(\vec{R}_{ij}) = \frac{1}{\nu} \sum_{\beta} t_{ij}^{\beta\beta} \quad , \tag{C.28a}$$

$$T(\vec{k}) = \frac{1}{\nu} \sum_{\beta} v(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta}) \quad . \tag{C.28b}$$

C.3 - MATRIZ DE HIBRIDIZAÇÃO

Os elementos da matriz de hibridização relativos às funções C.13a e C.14 e ao potencial blindado são definidos por:

$$V_{\vec{k}i}^{\beta\beta'} = \int \psi_{\beta\vec{k}}^{*}(\vec{r}) \sum_{j=1}^{N} V^{eff}(\vec{r}-\vec{R}_j)\phi_{\beta' i}(\vec{r})\, d\vec{r} \quad . \tag{C.29}$$

A expressão acima depende da posição particular dos sítios de impureza. Desta forma, nos modelos com hibridização, o cálculo da função de Green diagonal média relativa aos estados de impureza, envolve médias condicionais do tipo (vide seções 2.7 e 4.2)

$$\langle \tilde{t}_{i\ell_1} G_{\ell_1\ell_1} \tilde{t}_{\ell_1\ell_2} G_{\ell_2\ell_2} \cdots G_{\ell_\nu\ell_\nu} \tilde{t}_{\ell_\nu i} \rangle_{i,\ell_1,\ell_2,\ldots,\ell_\nu} \quad ,$$

onde[1]

$$\tilde{t}_{i\ell} = t_{i\ell} + \sum_{\vec{k}} \frac{V_{\vec{k}i}^{*} V_{\vec{k}\ell}}{E - E_{\vec{k}}} \quad ,$$

as quais não temos condições de avaliar. Nestas condições, adotaremos para estas médias, uma aproximação compatível com as aproximações envolvidas na versão do método MT apresentado na Seção 2.7, qual seja:

---

[1] *Por uma questão de conveniência de notação, foi suprimida a dependência das equações sobre os diferentes mínimos*

$$<\tilde{t}_{i\ell_1} G_{\ell_1\ell_1} \ldots G_{\ell_\nu\ell_\nu} \tilde{t}_{\ell_\nu i}> \cong < \tilde{t}_{i\ell_1} >_{i,\ell_1} \ldots <\tilde{t}_{\ell_\nu i}>_{i,\ell_\nu}$$

$$<G_{\ell_1\ell_1}>_{i,\ell_1\ldots\ell_\nu} \ldots <G_{\ell_\nu\ell_\nu}>_{i,\ell_1\ldots\ell_\nu}$$

Assim, na mesma linha de aproximações consideraremos que:

$$<\tilde{t}_{i\ell}>_{i\ell} \cong t_{i\ell} + \sum_{\vec{k}} \frac{<V_{\vec{k}i}>_i <V_{\vec{k}\ell}>_\ell}{E-E_{\vec{k}}} \quad .$$

Através da Equação C.29 pode ser observado que:

$$<V_{\vec{k}i}^{\beta\beta'}>_i = \int \psi^*_{\beta\vec{k}}(\vec{r})\, V^{eff}(\vec{r}-\vec{R}_j)\, \phi_{\beta' i}(\vec{r})\, d\vec{r} +$$

$$+ \int \psi^*_{\beta\vec{k}}(\vec{r}) < \sum_{j\neq i} V^{eff}(\vec{r}-\vec{R}_j)>_i \phi_{\beta'}(\vec{r})\, d\vec{r} \quad . \qquad (C.30)$$

Por outro lado, utilizando a definição de média introduzida na Seção 2.7.1, segue-se que:

$$< \sum_{j\neq i} V^{eff}(\vec{r}-\vec{R}_j)>_i = n\int_\Omega \frac{e^{-\lambda R}}{R}\, d\vec{R} = \frac{4\pi n}{\lambda^2} \quad .$$

Desta forma, por uma questão de coerência com a hipótese de ortogonalidade do conjunto de funções-base, utilizada no desenvolvimento formal dos modelo de hibridização apresentados no Capítulo 4, desconsideraremos a contribuição do último termo na Expressão C.30. Nestas condições, fazendo uso das Equações C.13a, C.14, C.19 e C.8a, obtemos:

$$V_{ki}^{\beta\beta'} = \left(\frac{-e^2}{\kappa}\right) \left(\frac{\alpha^3}{\pi\Omega}\right)^{1/2} \sum_\ell C(\vec{k}_{o\beta}, \vec{k}_{o\beta'}, \vec{k}_\ell)\, \frac{4\pi\, e^{-i\vec{k}.\vec{R}_i}}{(\lambda+\alpha)^2 + |\vec{k}_\ell - \vec{k} + \vec{k}_{o\beta'}|^2} \quad ,$$

onde $\vec{k}$ se situa na vizinhança de $\vec{k}_{o\beta}$. O termo de maior importância na expressão acima é o correspondente a $\vec{k}_\ell=0$. Desprezando as demais contribuições, segue-se que:

$$V_{\vec{k}i}^{\beta\beta'} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{-i\vec{k}.\vec{R}_i} r(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta}) \delta_{\beta\beta'} , \tag{C.31}$$

onde:

$$r(\vec{k}) = -V_o \left(\frac{1}{\pi\alpha^3}\right)^{1/2} \frac{4\pi\alpha^2}{(\lambda+\alpha)^2+k^2} . \tag{C.32}$$

Pode ser facilmente verificado que o correspondente termo para as Funções de Kohn-Luttinger C.4 é expresso por:

$$V_{\vec{k}i}^{\beta} = \left(\frac{1}{v}\right)^{1/2} \sum_{\beta'} V_{\vec{k}i}^{\beta\beta'} . \tag{C.33}$$

C.4 - MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA EFETIVA

Os elementos da matriz de transferência efetiva, associados às Funções C.13a, são definidos por:

$$\tilde{t}_{ij}^{\beta} = t_{ij}^{\beta\beta} + \sum_{\vec{k}} \frac{V_{\vec{k}i}^{\beta\beta*} V_{\vec{k}j}^{\beta\beta}}{E-E_\beta(\vec{k})} , \tag{C.34}$$

onde:

$$E_\beta(\vec{k}) = E(k_{o\beta}) + \frac{\hbar^2}{2m_d} |\vec{k}-\vec{k}_{o\beta}|^2 . \tag{C.35}$$

Através da Equação C.31, obtemos:

$$\sum_{\vec{k}} \frac{V_{\vec{k}i}^{\beta\beta*} V_{\vec{k}j}^{\beta\beta}}{E-E_\beta(\vec{k})} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \frac{e^{i\vec{k}.(\vec{R}_i-\vec{R}_j)}}{E-E_\beta(\vec{k})} |r(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta})|^2 . \tag{C.36}$$

De acordo com a discussão da Seção 4.2, a somatória, na expressão acima, deve ser efetuada sobre os valores de $\vec{k}$ contidos numa região esférica, de raio aproximadamente igual a α, centrada no vetor $\vec{k}_{o\beta}$. Nestas condições, a transformada de Fourier de C.36 é expressa por:

$$\frac{1}{\Omega}\sum_{\vec{k}'}\int \frac{e^{i(\vec{k}'-\vec{k}).\vec{R}}}{E-E_\beta(\vec{k}')}\,|r(\vec{k}'-\vec{k}_{o\beta})|^2 d\vec{R} = \frac{|r(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta})|^2}{E-E_\beta(\vec{k})}\;\theta(\alpha-|\vec{k}-\vec{k}_{o\beta}|)\;. \tag{C.37}$$

Assim, através das Equações C.37, C.34 e C.25a, obtemos a seguinte expressão para a transformada de Fourier de $\tilde{t}^\beta_{ij}$

$$\tilde{t}^\beta(\vec{k}) = v(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta}) + \frac{|r(\vec{k}-\vec{k}_{o\beta})|^2}{E-E_\beta(\vec{k})}\;\theta(\alpha-|\vec{k}-\vec{k}_{o\beta}|)\;. \tag{C.38}$$

Pode ser facilmente verificado que os correspondentes resultados para as Funções de Kohn-Luttinger C.4 são expressos por:

$$\tilde{T}_{ij} = \frac{1}{\nu}\sum_\beta \tilde{t}^\beta_{ij}\;, \tag{C.39a}$$

$$\tilde{T}(\vec{k}) = \frac{1}{\nu}\sum_\beta \tilde{t}^\beta(\vec{k})\,. \tag{C.39b}$$

C.5 - ENERGIA DE REPULSÃO INTRA-ATÔMICA

A energia de repulsão intra-atômica relativa às Funções de Kohn-Luttinger C.4 é definida por:

$$U = \iint \phi_i^*(\vec{r}_1)\phi_i^*(\vec{r}_2)\; v(\vec{r}_1-\vec{r}_2)\; \phi_i(\vec{r}_2)\; \phi_i(\vec{r}_1)\; d\vec{r}_1\; d\vec{r}_2\;,$$

onde v representa o potencial de repulsão eletrônica. Fazendo uso das Equações C.4, C.5 e C.12c e levando em consideração o discutido na Seção 4.2, a expressão acima assume a seguinte forma:

$$U = \left(\frac{e^2}{\kappa}\right) \frac{1}{v^2} \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{\beta_1} \sum_{\beta_2} \sum_{\beta_3} \sum_{\beta_4} \int \int e^{-2\alpha|\vec{r}_1-\vec{R}_i|}$$

$$e^{-i(\vec{k}_{o\beta_1}-\vec{k}_{o\beta_4}).(\vec{r}-\vec{R}_i)} \; e^{-2\alpha|\vec{r}_2-\vec{R}_i|} \; e^{-i(\vec{k}_{o\beta_2}-\vec{k}_{o\beta_3}).(\vec{r}_2-\vec{R}_i)}$$

$$\frac{e^{-\lambda|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} \cdot U^*_{\vec{k}_{o\beta_1}}(\vec{r}_1)\, U^*_{\vec{k}_{o\beta_2}}(\vec{r}_2)\, U_{\vec{k}_{o\beta_3}}(\vec{r}_2)\, U_{\vec{k}_{o\beta_4}}(\vec{r}_1)\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2 \; .$$

Considerando somente as maiores contribuições, isto é, as que satisfazem:

$$\vec{k}_{o\beta_1} = \vec{k}_{o\beta_4} \, ,$$

$$\vec{k}_{o\beta_2} = \vec{k}_{o\beta_3}$$

e, como nos cálculos anteriores, retendo somente o termo principal do produto das funções de Bloch, obtemos:

$$U \cong \left(\frac{e^2}{\kappa}\right) \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^2 \int \int e^{-2\alpha|\vec{r}_1-\vec{R}_i|} \; e^{-2\alpha|\vec{r}_2-\vec{R}_i|} \; \frac{e^{-\lambda|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} \, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2 \; .$$

Fazendo uso de uma transformação semelhante à indicada no cálculo dos elementos da matriz de transferência (Seção C.2), obtemos:

$$U \cong \left(\frac{e^2\alpha}{\kappa}\right) \frac{4}{4-(\lambda/\alpha)^2} \left[\frac{6+\lambda/\alpha}{(2+\lambda/\alpha)^3} - \frac{1}{8} \right] . \qquad \text{(C.40)}$$

C.6 - MATRIZ DE TRANSFERÊNCIA ENTRE ESTADOS DE BLOCH

No contexto do formalismo apresentado no Capítulo 5, os elementos da matriz de transferência são definidos por:

$$V^{\gamma\alpha}_{\vec{k}\vec{k}''} = \int \psi^{*}_{\gamma\vec{k}}(\vec{r}) \sum_{j=1}^{N} V^{eff}(\vec{r}-\vec{R}_j)\, \psi_{\alpha\vec{k}''}(\vec{r})\, d\vec{r} \,, \tag{C.41}$$

onde

$$V^{eff}(\vec{r}) = \left(\frac{-e^2}{\kappa}\right) \frac{e}{r} \,.$$

Através das Equações C.8a e C.14, segue-se que:

$$V^{\gamma\alpha}_{\vec{k}\vec{k}''} = \frac{1}{\Omega}\left(\frac{-e^2}{\kappa}\right) \sum_{\ell} C(\vec{k}_{0\gamma},\vec{k}_{0\alpha},\vec{k}_{\ell}) \sum_{j=1}^{N} \int e^{i(\vec{k}''-\vec{k}+\vec{k}_{\ell})\vec{r}} \frac{e^{-\lambda|\vec{r}-\vec{R}_j|}}{|\vec{r}-\vec{R}_j|}\, d\vec{r} \,,$$

$$= \frac{1}{\Omega}\left(\frac{-e^2}{\kappa}\right) \sum_{\ell} C(\vec{k}_{0\gamma},\vec{k}_{0\alpha},\vec{k}_{\ell}) \sum_{j=1}^{N} e^{i(\vec{k}''-\vec{k}+\vec{k}_{\ell})\vec{r}} \frac{4\pi}{\lambda^2+|\vec{k}''-\vec{k}+\vec{k}_{\ell}|^2} \,, \tag{C.42}$$

onde $\vec{k}$ e $\vec{k}''$ estão situados na vizinhança dos mínimos α e γ, respectivamente. Na expressão acima, os termos de maior importância satisfazem a condição:

$$|\vec{k}''-\vec{k}+\vec{k}_{\ell}| \lesssim \lambda \,. \tag{C.43}$$

Para k e k" próximos a um mesmo mínimo, a inequação acima é satisfeita somente se

$$\vec{k}_{\ell} = 0 \,.$$

No entanto, para $\vec{k}''$ e $\vec{k}$ próximos a diferentes mínimos, dependendo dos valores de $|\vec{k}_{0\gamma}-\vec{k}_{0\alpha}|$, poderão existir diversos vetores da rede recíproca que satisfazem a Condição C.43. No caso do Si e do Ge, em que as diferenças $|\vec{k}_{0\alpha}-\vec{k}_{0\gamma}|$ para mínimos opostos são da ordem do menor vetor da rede recíproca, estes termos podem, eventualmente, apresentar contribuições ponderáveis ao elemento de Matriz C.42. A importância destes termos sobre as propriedades do sistema deve aumentar com a diminuição de λ, pois o elemento de matriz C.42 é inversamente proporcional a este parâmetro. No cálculos apresentados no Capítulo 5, nos limitaremos a investigar a situação em que, por hipótese, estas transições intermínimos podem ser desprezadas. Nestas condições, devido ao resultado C.9, a Equação C.42 assume a seguinte forma:

$$V^{\gamma\alpha}_{\vec{k}\vec{k}''} = v(\vec{k}-\vec{k}'') \sum_j g_j(\vec{k}''-\vec{k})\ \delta_{\gamma\alpha}\ , \tag{C.44a}$$

onde

$$v(\vec{k}-\vec{k}'') = \left(\frac{-e^2}{\kappa}\right) \frac{4\pi}{\lambda^2+|\vec{k}-\vec{k}''|^2}\ , \tag{C.44b}$$

$$g_j(\vec{k}''-\vec{k}) = \frac{1}{\Omega}\, e^{i(\vec{k}''-\vec{k}).\vec{R}_j}\ . \tag{C.44c}$$

APÊNDICE D

CALOR ESPECÍFICO ELETRÔNICO E SUSCEPTIBILIDADE DE "SPIN" - MODELO DE HUBBARD

Neste apêndice, apresentamos a dedução das expressões para o calor específico eletrônico a baixas temperaturas e a susceptibilidade de "spin" a T=0K, correspondentes a cada uma das aproximações discutidas na Seção 3.4.

D.1 - CALOR ESPECÍFICO ELETRÔNICO A BAIXAS TEMPERATURAS

No modelo de Hubbard, a energia total do sistema eletrônico é expressa por:

$$\langle H\rangle = \sum_{ij\sigma} t_{ij} \langle a^{+}_{i\sigma} a_{j\sigma}\rangle + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} \langle n_{i\sigma}\, n_{i-\sigma}\rangle \,. \qquad (D.1)$$

Consideraremos que o sistema é paramagnético e apresenta a mesma ocupação média para cada sítio, ou seja:

$$\langle n_{i-\sigma}\rangle = \langle n_{-\sigma}\rangle \,,$$

$$\langle n_{\sigma}\rangle = \langle n_{-\sigma}\rangle = 1/2 \,.$$

Para o cálculo da probabilidade de que um sítio esteja duplamente ocupado, utilizaremos o seguinte artifício. Observando que:

$$La_{i\sigma} = \sum_{\ell} t_{i\ell}\, a_{\ell\sigma} + U\, a_{i\sigma}\, n_{i-\sigma} \,,$$

segue-se que:

$$\langle a^{+}_{i\sigma}\, La_{i\sigma}\rangle = \sum_{\ell} t_{i\ell} \langle a^{+}_{i\sigma}\, a_{\ell\sigma}\rangle + U \langle n_{i\sigma}\, n_{i-\sigma}\rangle \,.$$

Por outro lado, utilizando as definições do Apêndice B, podemos expressar a média no lado esquerdo da equação acima, através da seguinte expressão:

$$\langle a^{+}_{i\sigma} La_{i\sigma}\rangle = \frac{1}{Q}\sum_{\mu\nu} e^{-\beta E_\nu} \langle\nu|a^{+}_{i\sigma}|\mu\rangle\langle\mu|a_{i\sigma}H-Ha_{i\sigma}|\nu\rangle ,$$

$$= \frac{1}{Q}\sum_{\mu\nu} e^{-\beta E_\nu} (E_\nu-E_\mu)\langle\nu|a^{+}_{i\sigma}|\mu\rangle\langle\mu|a_{i\sigma}|\mu\rangle ,$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} Ef(E) \frac{1}{Q}\sum_{\mu\nu} e^{-\beta E_\nu} (1+e^{\beta(E_\nu-E_\mu)})$$

$$\langle\nu|a^{+}_{i\sigma}|\mu\rangle\langle\mu|a_{i\sigma}|\nu\rangle\delta(E-(E_\nu-E_\mu))\, dE ,$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} Ef(E) \left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\, G_{ii\sigma}\right) dE .$$

Da mesma forma:

$$\langle a^{+}_{i\sigma} a_{\ell\sigma}\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(E) \left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\, G_{\ell i\sigma}\right) dE .$$

Substituindo estes resultados na Equação D.1, obtemos:

$$\langle H\rangle = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} f(E) \sum_{ij\sigma} t_{ij} \left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\, G_{ji\sigma}\right) dE +$$

$$+ \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} Ef(E) \sum_{i\sigma} \left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\, G_{ii\sigma}\right) dE . \qquad (D.2)$$

As funções de Green de muitas partículas, definidas no Apêndice B, se referem ao hamiltoniano generalizado:

$$H = H' - \mu N . \qquad (D.3)$$

Nestas condições, pode ser facilmente verificado que as funções de Green utilizadas no formalismo da Seção 3.4 dependem, efetivamente, de $E + \mu$. Por outro lado, as funções de Fermi-Dirac, que estamos utilizando nas médias termodinâmicas, são definidas por:

$$f(E) = \frac{1}{1+e^{\beta E}} ,$$

como pode ser verificado no Apêndice B. Desta forma, efetuando a transformação

$$E = E + \mu$$

nas integrais que aparecem na expressão D.2 e isolando o termo i=j na primeira somatória desta mesma expressão, obtemos:

$$\langle H\rangle = -\mu\langle N\rangle + \frac{1}{2}\int_{\infty}^{\infty} f(E) \sum_{\substack{i\neq j\\ \sigma}} t_{ij} \left(-\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_{ji\sigma}\right) dE +$$

$$+ \frac{1}{2}\int_{\infty}^{\infty} Ef(E) \sum_{i\sigma} \left(-\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_{ii\sigma}\right) dE , \qquad (D.4)$$

onde as funções de Fermi-Dirac são, agora, definidas pela forma usual

$$f(E) = \frac{1}{1+e^{\beta(E-\mu)}}$$

e $\langle N\rangle$ é o número total de elétrons no sistema.

Comparando as Equações D.3 e D.4, obtemos que:

$$H' = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} f(E) \sum_{\substack{i\neq j\\ \sigma}} t_{ij} \left(-\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_{ji\sigma}\right) dE +$$

$$+\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} Ef(E)\sum_{i\sigma}\left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\,G_{ii\sigma}\right)dE \qquad (D.5)$$

Através das Equações 3.71, 3.83a, 3.83b, 3.86a e 3.86b, pode ser facilmente verificado que, para as aproximações b, c e d discutidas na Seção 3.4, valem respectivamente, as seguintes identidades

$$\sum_{\substack{i\neq j\\ \sigma}} t_{ij}\left(-\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}G_{ji\sigma}\right) = \begin{cases} \dfrac{E(E-U)}{E-U/2}\displaystyle\sum_{i\sigma}\left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\,G_{ii\sigma}\right), & (D.6a)\\[2ex] (E-U)\displaystyle\sum_{i\sigma}\left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\,G^{+}_{ii\sigma}\right) + E\sum_{i\sigma}\left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\,G^{-}_{ii\sigma}\right), & (D.6b)\\[2ex] 2(E-U)\displaystyle\sum_{i\sigma}\left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\,G^{+}_{ii\sigma}\right) + 2E\sum_{i\sigma}\left(-\frac{1}{\pi}\mathrm{Im}\,G^{-}_{ii\sigma}\right). & (D.6c)\end{cases}$$

Para uma função que apresenta um comportamento regular em torno de E_F, pode ser demonstrado que (Ashcroft, 1976)

$$\int_{-\infty}^{\infty} k(E)\,f(E)\,dE = \int_{-\infty}^{\mu} k(E)dE + \frac{\pi^2}{6}(k_\beta T)^2\left.\frac{dk}{dE}\right|_{\mu} + 0\left(\frac{k_\beta T}{\mu}\right)^4 . \qquad (D.7)$$

O número de elétrons no sistema é fixo, de maneira que:

$$\int_{-\infty}^{E_F} D(E)\,dE = \int_{-\infty}^{\infty} f(E)\,D(E)\,dE, \qquad (D.8)$$

onde definimos:

$$D(E) = \sum_{i\sigma}\left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\,G_{ii\sigma}\right).$$

Aplicando a Expansão D.7 à integral que aparece no lado direito da igualdade acima e retendo termos até da ordem de T^2, obtemos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(E)\, D(E)\, dE \cong \int_{-\infty}^{\mu} D(E)\, dE + \frac{\pi^2}{6} (k_\beta T)^2\, D'(\mu)\ . \qquad (D.9)$$

As Equações D.8 e D.9 implicam que μ difere de E_F por termos de ordem T^2. Desta forma, a aproximação:

$$\int_{-\infty}^{\mu} D(E)\, dE \cong \int_{-\infty}^{E_F} D(E)\, dE + (\mu - E_F)\, D(E_F) \qquad (D.10)$$

é correta até termos da ordem de T^2. Substituindo este resultado na Equação D.9, obtemos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(E)\, D(E) \cong \int_{\infty}^{E_F} D(E)\, dE + (\mu - E_F) D(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_\beta T)^2\, D'(E_F)$$

que, levando em consideração a Identidade D.8, implica a seguinte equação para o potencial químico:

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2}{6} (k_\beta T)^2 \frac{D'(E_F)}{D\,(E_F)}\ .$$

Introduzindo estes resultados na Equação D.7, obtemos a seguinte expansão:

$$\int_{-\infty}^{\infty} k(E) f(E)\, dE = \int_{-\infty}^{E_F} k(E)\, dE + \frac{\pi^2}{6} (k_\beta T)^2 \left\{ k'(E_F) - \frac{D'(E_F)}{D\,(E_F)}\, k(E_F) \right\}. \qquad (D.11)$$

Substituindo as Expressões D.6a, D.6b e D.6c na Equação D.5 e fazendo uso da Aproximação D.11, obtemos as seguintes expressões para o calor específico eletrônico a baixas temperaturas:

Hubbard-I:

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 \left\{ \frac{E_F(E_F - U) + 3U^2/8}{(E_F - U/2)^2} \right\} D(E_F)\ T\ . \qquad (D.12a)$$

Kishore-I:

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 \left[D(E_F) - \frac{U}{2} \left(D^{+\prime}(E_F) - \frac{D'(E_F)}{D(E_F)} D^+(E_F) \right) \right] T . \qquad (D.12b)$$

Kishore-II:

$$C_V = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} \left[\frac{3}{2} D(E_F) - U\left(D^{+\prime}(E_F) - \frac{D'(E_F)}{D(E_F)} D^+(E_F) \right) \right] T , \qquad (D.12c)$$

onde

$$D^+(E) = \sum_{i\sigma} \left(- \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G^+_{ii} \right) ,$$

D.2 - SUSCEPTIBILIDADE DE "SPIN" A T=0K

A susceptibilidade de "spin" por unidade de volume é definida por:

$$\chi = \mu_B \lim_{h \to 0} \frac{M}{h} , \qquad (D.13)$$

onde:

$$M = n\, \mu_B \left(\langle n_\uparrow \rangle - \langle n_\downarrow \rangle \right) \qquad (D.14)$$

é a magnetização por unidade de volume, produzida pelo campo magnético h. O Hamiltoniano de Hubbard para um sistema sujeito a um campo magnético h é expresso por:

$$H = \sum_{ij\sigma} (t_{ij} - \sigma\mu_B h \delta_{ij})\, a^+_{i\sigma} a_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma} . \qquad (D.15)$$

Desta forma, um dos efeitos da aplicação do campo será um deslocamento rígido, de magnitude $\sigma\mu_B h$, do espectro de excitações elementares para

cada "spin". No que se segue, faremos uso das seguintes definições:

$\rho_{\pm\sigma}(E_{\pm})$ → densidade de estados por elétrons por "spin", relativa ao sistema com campo magnético aplicado[1].

$\rho^{o}_{\pm\sigma}(E^{o}_{\pm})$ → densidade de estados por elétron por "spin", relativa ao sistema sem campo.

$\rho_{o}(E)$ → densidade de estados por elétron por "spin", relativa ao sistema sem correlação e sem campo aplicado.

$$< n_{\sigma} > = \frac{1+\sigma m}{2} ,$$

onde:

$$m = \sum_{\sigma} \sigma < n_{\sigma} > .$$

a) Hubbard-I

Com á aplicação do campo, a Equação 3.71 assume a forma:

$$\frac{(E+\sigma\mu_B h)(E+\sigma\mu_B h-U)}{E+\sigma\mu_B h-U\left(\frac{1+\sigma m}{2}\right)} G_{ij\sigma} = \delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell} G_{\ell j\sigma} . \qquad (D.16)$$

Comparando a Equação acima com a Equação 3.71, podemos observar que os espectros com e sem campo se relacionam através da expressão:

$$Z = \frac{(E+\sigma\mu_B h)(E+\sigma\mu_B h-U)}{E+\sigma\mu_B h-U\left(\frac{1+\sigma m}{2}\right)} = \frac{E^{o}(E^{o}-U)}{E^{o}-U/2} . \qquad (D.17)$$

---

[1] *Como na Seção 3.4, os símbolos "-" e "+" se referem a primeira e segunda sub-banda, respectivamente.*

Desta forma:

$$E_{\pm} = \frac{Z+U}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{Z-U}{2}\right)^2 \mp ZU\,\frac{1-\sigma m}{2}} - \sigma\mu_B h \ ,$$

$$\cong \frac{Z+U}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{Z-U}{2}\right)^2 + \frac{ZU}{2}} \mp \frac{ZU\sigma m}{\sqrt{\left(\frac{Z-U}{2}\right)^2 + \frac{ZU}{2}}}\,\frac{1}{4} - \sigma\mu_B h \ ; \qquad \text{(D.18)}$$

portanto[1]

$$E_{\pm} \cong E_{\pm}^{o} \mp A(E_{\pm})\sigma m - \sigma\mu_B h \ , \qquad \text{(D.19a)}$$

onde

$$A(E_{\pm}) = \frac{1}{4}\,\frac{ZU}{\sqrt{\left(\frac{Z-U}{2}\right)^2 + \frac{ZU}{2}}} \ , \qquad \text{(D.19b)}$$

$$Z = \frac{E_{\pm}(E_{\pm}-U)}{E_{\pm}-U/2} \ . \qquad \text{(D.19c)}$$

Observando que

$$\rho_{\pm\sigma}\,(E_{\pm}(Z)) = \rho_{\pm}^{o}\sigma(E_{\pm}^{o}(Z)) \ ,$$

obtemos:

$$\rho_{\pm\sigma}(E_{\pm}) = \rho_{\pm}^{o}\,(E_{\pm} \pm A(E_{\pm})\sigma m \mp \sigma\mu_B h) \, .$$

---

[1] *Através da Equação D.17, podemos observar que $E_{\pm}^{o}$ e $E_{\pm}$ diferem por termos da ordem de m e h. Desta forma, $A(E_{\pm})\sigma m \cong A(E_{\pm}^{o})\sigma m$.*

De acordo com estes resultados, segue-se que:

$$\langle n\sigma\rangle = \frac{1+\sigma m}{2} = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_{+\sigma}(E_+)dE_+ + \int_{-\infty}^{E_F} \rho_{-\sigma}(E_-)\, dE_- \ ,$$

$$= \int_{-\infty}^{E_F} \rho^o_{+\sigma}\ (E_+ + A(E_+) + \sigma\mu_B h)\ dE_+ \quad + \int_{-\infty}^{E_F} \rho^o_{-\sigma}(E_- - A(E_-)\sigma m + \sigma\mu_B h)dE_- ,$$

$$= \int_{-\infty}^{E_F+\sigma\mu_B h} (\rho^o_{+\sigma}(E_+) + \frac{d\rho^o_{+\sigma}}{dE_+} A(E_+)\sigma m)\ dE_+ +$$

$$+ \int_{-\infty}^{E_F+\sigma\mu_B h} (\rho^o_{-\sigma}(E_-) - \frac{d\rho^o_{-\sigma}}{dE_-} A(E_-)\sigma m)\ dE_- \ ,$$

$$\cong \int_{-\infty}^{E_F} \rho^o_{+\sigma}(E)\ dE + \int_{-\infty}^{E_F} \rho^o_{-\sigma}(E)dE + \sigma\mu_B h(\rho^o_{-\sigma}(E_F) + \rho^o_{+\sigma}(E_F)) +$$

$$+ \left(\int_{-\infty}^{E_F} \rho^o_{-\sigma}(E)\ \frac{dA}{dE}\ dE - \int_{\infty}^{E_F} \rho^o_{+\sigma}(E)\ \frac{dA}{dE}\ dE + \right.$$

$$\left. + \rho^o_{+\sigma}(E_F)A(E_F) - \rho^o_{-\sigma}(E_F)A(E_F) \right) \sigma m \ .$$

Pode ser facilmente verificado que as energias de Fermi do sistema com e sem campo diferem por termos de ordem 2 em m e h. Desta forma, em primeira ordem:

$$\frac{1}{2} = \int_{-\infty}^{E_F} \rho^o_{+\sigma}(E)\ dE + \int_{-\infty}^{E_F} \rho^o_{-\sigma}(E)\ dE \ . \qquad (D.20)$$

Consequentemente:

$$\frac{m}{h} = \mu_B \frac{\rho^o_{-\sigma}(E_F) + \rho^o_{+\sigma}(E_F)}{2\int_{-\infty}^{E_F} \rho^o_{+\sigma}(E)\,\frac{dA}{dE}\,dE + \left[\rho^o_{-\sigma}(E_F) - \rho^o_{+\sigma}(E_F)\right] A(E_F)} ,$$

uma vez que $\rho^o_{\pm\sigma}$ independe de "spin". Substituindo este resultado na Equação D.13, obtemos:

$$\chi = n\mu_B^2 \frac{\rho^o_{+\sigma}(E_F) + \rho^o_{-\sigma}(E_F)}{2\int_{-\infty}^{E_F} \rho^o_{+\sigma}(E)\,\frac{dA}{dE}\,dE + \left[\rho^o_{-\sigma}(E_F) - \rho^o_{+\sigma}(E_F)\right] A(E_F)} \qquad (D.21)$$

b) Kishore-I

Com a aplicação do campo, as Equações 3.83 passam a ser expressas por:

$$(E+\sigma\mu_B h-U)\, G^+_{ij\sigma} = \langle n-\sigma \rangle\, \delta_{ij} + \sum_{\ell} t_{i\ell}\, G^+_{\ell j\sigma} ,$$

$$(E+\sigma\mu_B h)\, G^-_{ij\sigma} = \langle 1-n-\sigma \rangle \delta_{ij} + \sum_{\ell} t_{i\ell}\, G^-_{\ell j\sigma} .$$

Nestas condições, segue-se que:

$$\rho_{+\sigma}(E) = \left\{\frac{1-\sigma m}{2}\right\} \rho_o\,(E+\sigma\mu_B h-U) = (1-\sigma m)\, \rho^o_{+\sigma}(E+\sigma\mu_B h) ,$$

$$\rho_{-\sigma}(E) = \left\{\frac{1+\sigma m}{2}\right\} \rho_o(E+\sigma\mu_B h) = (1+\sigma m)\, \rho^o_{-\sigma}(E+\sigma\mu_B h) .$$

De acordo com estes resultados:

$$\langle n\sigma \rangle = \frac{1+\sigma m}{2} = \int_{-\infty}^{E_F} (1-\sigma m)\, \rho^o_{+\sigma}(E+\sigma\mu_B h)\, dE + \int_{-\infty}^{E_F} (1+\sigma m)$$

$$\rho^o_{-\sigma}\,(E+\sigma\mu_B h)\, dE ,$$

$$= (1-\sigma m) \int_{-\infty}^{E_F+\sigma\mu_B h} \rho^o_{+\sigma}(E)\, dE + (1+\sigma m) \int_{-\infty}^{E_F+\sigma\mu_B h} \rho^o_{-\sigma}(E)\, dE \,,$$

$$\cong \frac{1}{2} + \sigma\mu_B h\, (\rho^o_{+\sigma}(E_F) + \rho^o_{-\sigma}(E_F)) - \sigma m \left[\int_{-\infty}^{E_F} \rho^o_{+\sigma}(E)\, dE - \,, \right.$$

$$\left. - \int_{-\infty}^{E_F} \rho^o_{-\sigma}(E)\, dE \right] ;$$

e, portanto:

$$\frac{m}{h} = \frac{\mu_B(\rho^o_{+\sigma}(E_F) + \rho^o_{-\sigma}(E_F))}{\frac{1}{2} + \int_{-\infty}^{E_F} \rho^o_{+\sigma}(E)\, dE - \int_{-\infty}^{E_F} \rho^o_{-\sigma}(E)\, dE} \,.$$

Substituindo este resultado na Equação D.13, obtemos:

$$\chi = n\mu_B^2 \frac{(\rho^o_{+\sigma}(E_F) + \rho^o_{-\sigma}(E_F))}{\frac{1}{2} + \int_{-\infty}^{E_F} \rho^o_{+\sigma}(E)\, dE - \int_{-\infty}^{E_F} \rho^o_{-\sigma}(E)\, dE} \,, \qquad \text{(D.22)}$$

ou, numa forma mais simples:

$$\chi = n\mu_B^2 \frac{\rho^o_{+\sigma}(E_F) + \rho^o_{-\sigma}(E_F)}{2 \int_{\infty}^{E_F} \rho^o_{+\sigma}(E)\, dE} \,. \qquad \text{(D.23)}$$

c) Kishore-II

Com a aplicação do campo, as Equações 3.87 assumem a seguinte forma:

$$\frac{E+\sigma\mu_B h-U}{\left(\frac{1-\sigma m}{2}\right)} G^+_{ij\sigma} = \delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell}\, G^+_{\ell j\sigma} \,,$$

$$\frac{E+\sigma\mu_B h}{\left(\frac{1+\sigma m}{2}\right)} G^-_{ij\sigma} = \delta_{ij} + \sum_{\ell\neq i} t_{i\ell} G^-_{\ell j\sigma} .$$

Nestas condições:

$$\rho_{+\sigma}(E) = \rho_o\left\{ \frac{E+\sigma\mu_B h-U}{\left(\frac{1-\sigma m}{2}\right)} \right\} ,$$

$$\rho_{-\sigma}(E) = \rho_o\left\{ \frac{E+\sigma\mu_B h}{\left(\frac{1+\sigma m}{2}\right)} \right\} ;$$

e, portanto:

$$\langle n_\sigma \rangle = \frac{1+\sigma m}{2} = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_o\left\{\frac{E+\sigma\mu_B h-U}{\left(\frac{1-\sigma m}{2}\right)}\right\} dE +$$

$$+ \int_{-\infty}^{E_F} \rho_o\left\{\frac{E+\sigma\mu_B h}{\left(\frac{1+\sigma m}{2}\right)}\right\} dE ,$$

$$\cong \int_{-\infty}^{E_F} \rho_o(2(E-U)+2\sigma\mu_B h+2(E-U)\sigma m)\, dE +$$

$$+ \int_{-\infty}^{E_F} \rho_o(2E+2\mu\sigma_B h-2E\sigma m)\, dE .$$

Efetuando, respectivamente, as seguintes transformações nas integrais acima:

$$E' = E+\sigma\mu_B h+(E-U)\sigma m ,$$

$$E' = E+\sigma\mu_B h-E\sigma m ,$$

obtemos:

$$\frac{1+\sigma m}{2} \cong \int_{-\infty}^{E_F+\sigma\mu_B h+(E_F-U)\sigma m} \rho_o(2(E'-U)\ \frac{dE'}{1+\sigma m} +$$

$$+ \int_{-\infty}^{E_F+\sigma\mu_B h-E_F\sigma m} \rho_o(2E')\ \frac{dE'}{1-\sigma m}\ ,$$

$$\cong (1-\sigma m)\ \left[\int_{-\infty}^{E_F} \rho^o_{+\sigma}(E')\ dE' + (\sigma\mu_B h+(E_F-U)\rho^o_{+\sigma}(E_F)\right] +$$

$$+ (1+\sigma m)\ \left[\int_{-\infty}^{E_F} \rho^o_{-\sigma}(E')\ dE' + (\sigma\mu_B h-E_F\sigma m)\ \rho^o_{-\sigma}(E_F)\right],$$

consequentemente:

$$\frac{m}{h} = \frac{\mu_B(\rho^o_{+\sigma}(E_F) + \rho^o_{-\sigma}(E_F))}{\frac{1}{2} + \left[\int_{-\infty}^{E_F}\rho^o_{+\sigma}(E')dE' - \int_{-\infty}^{E_F}\rho^o_{-\sigma}(E')dE' + E_F\rho^o_{-\sigma}(E_F) - (E_F-U)\rho^o_{+\sigma}(E_F)\right]}$$

Substituindo este resultado na Equação D.13, obtemos:

$$\chi = n\mu_B^{\ 2}\ \frac{\rho^o_{+\sigma}(E_F) + \rho^o_{-\sigma}(E_F)}{2\int_{-\infty}^{E_F}\rho^o_{+\sigma}(E)dE + E_F\rho^o_{-\sigma}(E_F) - (E_F-U)\rho^o_{+\sigma}(E_F)}\ . \qquad (D.24)$$

APÊNDICE E

DESCRIÇÃO DOS CÁLCULOS - MODELOS COM HIBRIDIZAÇÃO

Neste apêndice apresentaremos, de forma resumida, os cálculos desenvolvidos para cada um dos modelos discutidos no Capítulo 4.

Antes, porém, de discutir cada modelo em separado, desenvolveremos uma breve análise qualitativa sobre algumas características comuns aos três modelos em questão.

A quantidade básica a ser obtida na solução de cada um dos modelos em questão é a função de Green diagonal relativa aos estados de impureza. Nos três casos, esta função obedece a uma equação que apresenta a seguinte forma geral:

$$(E-T_o-\Gamma(E))\, g_{ii} = 1+ \sum_{\ell\neq i} \tilde{q}_{i\ell}(E)\, g_{\ell i} \,, \tag{E.1}$$

onde:

$$\tilde{q}_{i\ell}(E) = q_{i\ell} + \Gamma_{i\ell}(E) \,, \tag{E.2a}$$

$$\Gamma_{i\ell}(E) = \sum_{\vec{k}} \frac{V^*_{\vec{k}i}\, V_{\vec{k}\ell}}{E-E_{\vec{k}}} \,. \tag{E.2b}$$

Conforme o modelo considerado, as quantias $V_{\vec{k}\ell}$, $q_{i\ell}$ e T_o apresentam diferentes expressões e a quantia $g_{i\ell}$ difere da função de Green associada aos estados de impureza por um certo fator multiplicativo. Para cada um dos casos, conhecemos as soluções complexas (e reais) de*:

$$(Z-T_o)g^o_{ii} = 1 + \sum_{\ell\neq i} q_{i\ell}\, g_{\ell j} \,, \tag{E.3}$$

---

* *Vide Capítulo 3.*

as quais apresentam a forma geral ilustrada na Figura E.1.

Fig. E.1 - Parte imaginária das soluções de E.3 em função do parâmetro Z.

Comparando as Equações E.1 e E.3, podemos observar que, se desprezarmos a contribuição $\Gamma_{i\ell}(E)$ aos elementos da matriz de transferência da primeira equação, as soluções das mesmas se relacionam através das transformações:

$$E - \Gamma(E) = Z, \tag{E.4}$$

$$g_{ii}(E) = g^{o}_{ii}(Z). \tag{E.5}$$

A Figura E.2 ilustra, em particular, a relação entre as regiões em que $g_{ii}(E)$ e $g^{o}_{ii}(Z)$ apresentam soluções complexas, de acordo com esta aproximação.

O esquema apresentado na Figura E.2 se aplica à situação em que o conjunto de energias $\{E_k\}$ é discreto. No caso em que os elementos deste conjunto se distribuem continuamente numa certa região, a interpretação acima sofre alterações. Nesta situação, na região de energias em que $\Gamma(E)$ apresenta parte imaginária, $E>E_1$ na Figura E.2, as transformações E.4 e E.5 perdem sua validade. No entanto, na região em que $\Gamma(E)$ é real, as referidas transformações permanecem válidas. Desta forma, a situação na região $E<E_1$ independe da natureza, contínua ou discreta, do conjunto de energias $\{E_k\}$.

Fig. E.2 - Relação entre as soluções dos modelos com e sem hibridização.

- As curvas cheias representam os valores de $\Gamma(E)$ e as retas tracejadas, os valores de $E - Z_I$ e $E - Z_S$ em função da energia E. As assíntotas representam os valores de $E_{\vec{k}}$. Para facilitar a visualização das bandas, estão também representados em outra escala os valores de $-1/\pi$ Im $\overline{go}$ e $-1/\pi$ Im $\overline{g}$.

Utilizando esta análise como referência, calculamos a média configuracional de g_{ii} (E) através da aproximação MT. Nesta aproximação, a referida média obedece à seguinte equação:

$$E - T_0 - \Gamma(E) - \frac{1}{\overline{g}} = n\overline{g} \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \frac{(\tilde{q}(\vec{k}))^2}{1 - n\overline{g}\,\tilde{q}(\vec{k})}, \qquad (E.6)$$

onde:

$$\tilde{g}(\vec{k}) = q(\vec{k}) + \Gamma(E, \vec{k}), \qquad (E.7a)$$

$$q(\vec{k}) = \int q(\vec{R})\, e^{-i\vec{k}.\vec{R}}\, d\vec{R} \quad , \tag{E.7b}$$

$$\Gamma(E,\vec{k}) = \int \Gamma(E,\vec{R})\, e^{-i\vec{k}.\vec{R}}\, d\vec{R} \; . \tag{E.7c}$$

Através de simples manipulação algébrica, a Equação E.6 pode ser colocada na forma:

$$E-T_0-\Gamma(E)-\frac{1}{\bar{g}} = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}\, \frac{\tilde{q}(\vec{k})}{1-n\bar{g}\tilde{q}(\vec{k})} - \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}\, \tilde{q}(\vec{k}) \quad ,$$

$$= \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}\, \frac{\tilde{q}(\vec{k})}{1-n\bar{g}\,\tilde{q}(\vec{k})} - q(\vec{R}=0) - \Gamma(E) \, ,$$

onde foi utilizado o fato de que

$$\Gamma(E,\vec{R}=0) = \Gamma(E) \, .$$

Assim:

$$E-T_0-\frac{1}{\bar{g}} = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3}\, \frac{\tilde{q}(\vec{k})}{1-n\bar{g}\,\tilde{q}(\vec{k})} - q(\vec{R}=0) \quad , \tag{E.8}$$

o que elimina a necessidade de calcular $\Gamma(E)$.

As soluções complexas da Equação E.8 na região $E<E_1$ apresentam, efetivamente, a forma apresentada na Figura E.2. Na região $E>E_1$ estas soluções passam a depender criticamente do tratamento dispensado à integral presente na Equação E.8. Se esta integral é calculada numericamente, as soluções obtidas apresentam vários picos, cuja disposição depende do passo de integração, como ilustrado na Figura E.2. A altura destes picos, no entanto, decresce com o aumento de E, possivelmente devido aos termos $\Gamma_{i\ell}(E)$ que foram desprezados na análise anterior. Caso esta integral seja calculada analiticamente, acreditamos que a solução adquire a forma ilustrada na Figura E.3.

Fig. E.3 - Parte imaginária das soluções da Equação E.8, quando as energias $E_{\vec{k}}$ estão continuamente distribuídas na região $E>E_1$.

A densidade de estados associada aos estados de condução é expressa, de uma maneira geral, por:

$$D_c(E) = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\int_0^\infty \lim_{S\to 0^+} \frac{k^2}{E-E_k-\Sigma(E,\vec{k})+iS}\,dk\,, \qquad \text{(E.9a)}$$

$$\Sigma(E,\vec{k}) = \frac{p\bar{g}\;u(\vec{k})}{32\pi-p\bar{g}\;q(\vec{k})}\,. \qquad \text{(E.9b)}$$

Na expressão acima, $u(\vec{k})$ é uma função cuja expressão depende do modelo considerado. A Expressão E.9a somente é diferente de zero quando uma das seguintes condições é satisfeita

- $\Sigma(E,\vec{k})$ apresenta parte imaginária;

- o denominador do integrando se anula para algum valor de k pertencente ao intervalo de integração.

A "self-energy" $\Sigma(E,\vec{k})$ apresenta parte imaginária nas regiões de energia em que a função $\bar{g}(E)$ é complexa, ou seja, nas regiões ilustradas na Figura E.3. Nestas regiões a integral E.9a é facilmente calculável.

Nas regiões em que $\sum(E,\vec{k})$ é real ($\bar{g}(E)$ real), os cálculos foram realizados admitindo um valor finito para S.

E.1 - MODELOS 1 E 2

Utilizando como unidades de energia e distância $V_0=e^2\alpha/\kappa$ e α^{-1}, respectivamente, a equação para a função de Green diagonal média relativa aos estados de impureza é expressa por:

$$E - \frac{1}{\bar{G}} = \frac{16}{\pi}\int_0^\infty \frac{k^2\left[v(k)(E-E_0-E_m k^2)+U(k)\right]}{(32\pi-p\bar{G}v(k))(E-E_0-E_m k^2)-p\bar{G}U(K)}\,dk + \frac{4}{(2+\lambda)^2}, \quad (E.10)$$

onde

$$v(k) = -\frac{32\pi}{(1+k^2)^2}\,\frac{1}{(1+\lambda)^2+k^2},$$

$$U(k) = \frac{16\pi}{((1+\lambda)^2+k^2)^2},$$

$$E_0 = \frac{4}{(2+\lambda)^2} - \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha}{\alpha_0}\right),$$

$$E_m = \frac{1}{2}\left(\frac{m^*}{m_d}\right)\left|\frac{\alpha}{\alpha^0}\right|,$$

$$p = \frac{32n\pi}{\alpha^3}.$$

Os valores de m^*, m_d e $\alpha_0 = 1/a_H^*$ são dados pelas Equações 4.27, 4.33 e 4.29, respectivamente.

A Equação para a densidade de estados por impureza por "spin", por sua vez, é dada por:

$$\frac{V_0 D(E)}{n\Omega} = -\frac{6}{\pi}\,\mathrm{Im}\left[\bar{G} + \frac{1}{2\pi^2}\int_0^\infty \frac{k^2}{E-E_0-E_m k^2-\Sigma(E,k)}\,dk\right], \qquad (E.11)$$

onde:

$$\Sigma(E,k) = \frac{p\,\bar{G}\,U(k)}{32\pi - p\,\bar{G}\,v(k)}$$

As respectivas equações para o modelo 2 são dadas por:

$$E - \frac{1}{\bar{G}} = \frac{16}{\pi}\int_0^\infty \frac{k^2\left[v(k)(E-E_0-E_m k^2)+U(k)\right]}{(32\pi - p\bar{G}\,\frac{V(k)}{6})(E-E_0-E_m k^2) - p\bar{G}\,\frac{U(k)}{6}}\,dk + \frac{4}{(2+\lambda)^2},$$

$$\frac{V_0 D(E)}{n\Omega} = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\left[\bar{G} + \frac{6}{2\pi^2}\int_0^\infty \frac{k^2}{E-E_0-E_m k^2-\Sigma_2(E,k)}\,dk\right],$$

$$\Sigma_2(E,k) = \frac{p\bar{G}U(k)/6}{32\pi - p\bar{G}\,\frac{v(k)}{6}}.$$

A energia de Fermi para ambos os modelos é determinada pela solução de

$$2\int_{-\infty}^{E_F} D(E)\,dE = 1.$$

E.2 - MODELO 3

Para este modelo, as Equações relativas às funções de Green diagonais médias, associadas à primeira e segunda sub-banda de impurezas são, respectivamente, expressas por:

$$E - \frac{1}{\overline{g^-}} = \frac{16}{\pi}\int_0^\infty \frac{k^2\left[v(k)(E-E_o-E_m k^2)+U(k)\right]dk}{(32\pi-p\overline{g^-}\frac{v(k)}{6})(E-E_o-E_m k^2)-p\overline{g^-}\frac{U(k)}{6}} + \frac{4}{(2+\lambda)^2} ,$$

$$E - U - \frac{1}{\overline{g^\mp}} = \frac{16}{\pi}\int_0^\infty \frac{k^2\left[v(k)(E-E_o-E_m k^2)+U(k)\right]}{(32\pi-p\overline{g^\mp}\frac{v(k)}{6})(E-E_o-E_m k^2)-p\overline{g^\mp}\frac{U(k)}{6}}\, dk + \frac{4}{(2+\lambda)^2} ,$$

onde

$$\overline{G_\sigma^+} = \langle n_{-\sigma} \rangle g^+ ,$$

$$\overline{G_\sigma^-} = \langle 1-n_{-\sigma} \rangle \overline{g^-} .$$

As unidades de energia e distância, bem como a definição dos diversos termos envolvidos nas equações acima, são as apresentas na Seção E.1.

A densidade de estados por impureza por "spin" é expressa por:

$$d_\sigma(E) = \frac{\alpha^3 D_\sigma(E)}{n\Omega} = \langle 1-n_{-\sigma}\rangle \rho^-(E) + \langle n_{-\sigma}\rangle \rho^+(E) , \qquad (E.12a)$$

onde:

$$\rho^\mp(E) = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\left[\overline{g^\mp} + \frac{6}{2\pi^2}\int_0^\infty \frac{k^2}{E-E_o-E_m k^2-\Sigma^\mp(k)}\, dk\right] , \qquad (E.12b)$$

$$\Sigma^\mp(k) = n\,\frac{\overline{g^\mp}\, U(k)/6}{1-n\overline{g^\mp}\frac{v(k)}{6}} .$$

A ocupação total de um estado de impureza é expressa por:

$$\langle n_d \rangle = \sum_\sigma \langle n_\sigma \rangle \ , \tag{E.13a}$$

onde:

$$\langle n_\sigma \rangle = \langle n_{-\sigma} \rangle \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{1}{\pi} \, \mathrm{Im} \, \overline{g^+(E)} dE + \langle 1-n_{-\sigma} \rangle \int_{-\infty}^{E_F} -\frac{1}{\pi} \, \mathrm{Im} \, \overline{g^-(E)} \, dE \ . \tag{E.13b}$$

Por outro lado, devido à conservação do número total de elétrons no sistema, temos que:

$$\sum_\sigma \int_{-\infty}^{E_F} d_\sigma(E) \, dE = 1 \ . \tag{E.14}$$

Através das Equações (E.12a), (E.13a), (E.13b) e (E.14), obtemos a seguinte equação:

$$\langle n_d \rangle \int_{-\infty}^{E_F} \rho^+(E) \, dE + (2-\langle n_d \rangle) \int_{-\infty}^{E_F} \rho^-(E) \, dE = 1, \tag{E.15}$$

onde:

$$\langle n_d \rangle = \frac{2\int_{\infty}^{E_F} -\frac{1}{\pi} \, \mathrm{Im} \, \overline{g^-(E)} \, dE}{1+\int_{\infty}^{E_F} -\frac{1}{\pi} \, \mathrm{Im}(\overline{g^-(E)}-\overline{g^+(E)}) dE} \ ,$$

cuja solução determina a energia de Fermi para o sistema.

APÊNDICE F

CALOR ESPECÍFICO ELETRÔNICO E SUSCEPTIBILIDADE DE "SPIN" MODELOS COM HIBRIDIZIÇÃO

F.1 - CALOR ESPECÍFICO ELETRÔNICO A BAIXA TEMPERATURAS

Em todos os modelos com hibridização discutidos na Capítulo 4, o hamiltoniano para o sistema assume a seguinte forma geral:

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij}\, b^{+}_{i\sigma}\, b_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}\, n_{i-\sigma} + \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}}\, a^{+}_{\vec{k}\sigma}\, a_{k\sigma} +$$

$$+ \sum_{i\vec{j}\sigma} (V_{\vec{k}i}\, a^{+}_{\vec{k}\sigma}\, b_{i\sigma} + V^{*}_{\vec{k}i}\, b^{+}_{i\sigma}\, a_{\vec{k}\sigma}) \,, \qquad \text{(F.1)}$$

onde t_{ij}, $V_{\vec{k}i}$ e U apresentam diferentes expressões de acordo com o modelo considerado. Em particular, U = 0 para modelos 1 e 2. Por conveniência de notação, não explicitamos a dependência das equações sobre os estados de Bloch situados em torno dos diversos mínimos, devendo as somatórias em $\vec{k}$ ser entendidas como somatórias sobre estes estados.

Fazendo uso das definições e resultados dos Apêndices B e D, segue-se que:

$$L\, b_{i\sigma} = \sum_{\ell} t_{i\ell}\, b_{\ell\sigma} + U\, b_{i\sigma}\, n_{i-\sigma} + \sum_{\vec{k}} V^{*}_{\vec{k}i}\, a_{\vec{k}\sigma} \qquad \text{(F.2a)}$$

$$L\, a_{\vec{k}\sigma} = E_{\vec{k}}\, a_{\vec{k}\sigma} + \sum_{\ell} V_{\vec{k}\ell}\, b_{\ell\sigma} \qquad \text{(F.2b)}$$

de modo que:

$$\langle b^{+}_{i\sigma}\, L\, b_{i\sigma}\rangle = \sum_{\ell} t_{i\ell} \langle b^{+}_{i\sigma}\, b_{\ell\sigma}\rangle + U\langle n_{i\sigma}\, n_{i-\sigma}\rangle + \sum_{\vec{k}} V^{*}_{\vec{k}i} \langle b^{+}_{i\sigma}\, a_{k\sigma}\rangle =$$

$$= \int_{\infty}^{\infty} Ef(E) \left\{ -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_{ii\sigma} \right\} dE \qquad (F.2c)$$

$$\langle a^{+}_{\vec{k}\sigma} L\, a_{\vec{k}\sigma} \rangle = E_{\vec{k}} \langle a^{+}_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma} \rangle + \sum_{\ell} V_{\vec{k}\ell} \langle a^{+}_{\vec{k}\sigma} b_{\ell\sigma} \rangle =$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} Ef(E) \left\{ -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_{\vec{k}\sigma} \right\} dE \ . \qquad (F.2d)$$

Tomando a média termodinâmica do Hamiltoniano F.1 e fazendo uso das relações acima, segue-se que:

$$H = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} Ef(E) \sum_{i\sigma} \left\{ -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_{ii\sigma} \right\} dE +$$

$$+ \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} f(E) \sum_{i\ell\sigma} t_{i\ell} \left\{ -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_{\ell i\sigma} \right\} dE +$$

$$+ \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} f(E) \sum_{i\vec{k}\sigma} V^{*}_{\vec{k}i} \left\{ -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_{\vec{k}i\sigma} \right\} dE +$$

$$+ \sum_{\vec{k}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} Ef(E) \left\{ -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G_{\vec{k}\sigma} \right\} dE \ . \qquad (F.3)$$

Por outro lado, da Equação F.2c, segue-se que:

$$(E-E_{\vec{k}})\, G_{\vec{k}i\sigma} = \sum_{\ell} V_{\vec{k}\ell}\, G_{\ell i\sigma}$$

de modo que:

$$\sum_{i\vec{k}\sigma} V^{*}_{\vec{k}i}\, G_{\vec{k}i\sigma} = \sum_{i\vec{k}\sigma} \frac{V^{*}_{\vec{k}i}\, V_{\vec{k}\ell}}{E-E_{\vec{k}}}\, G_{\ell i\sigma} \ . \qquad (F.4)$$

Substituindo a Equação F.4 na Equação F.3, obtemos:

$$H = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} Ef(E) \sum_{i\sigma} \left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\, G_{ii\sigma}\right) dE +$$

$$+ \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} f(E) \left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im} \sum_{i\ell\sigma} \tilde{t}_{i\ell}\, G_{\ell i\sigma}\right) dE +$$

$$+ \int_{-\infty}^{\infty} Ef(E) \sum_{\vec{k}\sigma} \left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\, G_{\vec{k}\sigma}\right) dE\,, \qquad \text{(F.5)}$$

onde:

$$\tilde{t}_{i\ell} = t_{i\ell} + \sum_{\vec{k}} \frac{V^{*}_{\vec{k}i}\, V_{\vec{k}\ell}}{E - E_{\vec{k}}}\,.$$

Na Seção D.1, enfatizamos que as funções de Green definidas no Apêndice B se referem ao hamiltoniano generalizado.

$$H = H' - \mu N \qquad \text{(F.6)}$$

e que elas, portanto, dependem funcionalmente de $E+\mu$. Tendo este fato em mente e efetuando a transformaçao

$$E' = E + \mu$$

nas integrais presentes na Equação F.5, obtemos:

$$\langle H\rangle = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} E' f(E') \sum_{i\sigma} \left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\, G_{ii\sigma}\right) dE - \frac{\mu}{2}\langle N_d\rangle +$$

$$+ \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} f(E') \left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im} \sum_{\substack{i\neq\ell \\ \sigma}} \tilde{t}_{i\ell}\, G_{\ell i\sigma}\right) dE' +$$

$$+ \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} f(E')\left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\sum_{\vec{k}i}\frac{|V_{\vec{k}i}|^2}{E'-E_{\vec{k}}}\right)dE' - \frac{\mu}{2}\langle N_d\rangle +$$

$$+ \int_{-\infty}^{\infty} E' f(E')\sum_{\vec{k}\sigma}\left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\,G_{\vec{k}\sigma}\right)dE' - \mu\langle N_c\rangle\,, \qquad \text{(F.7)}$$

onde:

$$\langle N_d\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(E')\sum_{i\sigma}\left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\,G_{ii\sigma}\right)dE'\,, \qquad \text{(F.8a)}$$

$$\langle N_c\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(E')\sum_{\vec{k}\sigma}\left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\,G_{\vec{k}\sigma}\right)dE'\,, \qquad \text{(F.8b)}$$

$$f(E') = \frac{1}{1+e^{\beta(E'-\mu)}}\,, \qquad \text{(F.8c)}$$

e o potencial químico é tal que:

$$\langle N_d\rangle + \langle N_c\rangle = \langle N\rangle\,. \qquad \text{(F.8d)}$$

Comparando as Equações F.6 com a Equação F.7, segue-se que:

$$\langle H'\rangle = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} E f(E)\sum_{i\sigma}\left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\,G_{ii\sigma}\right)dE +$$

$$+ \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} f(E)\left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\sum_{\substack{i\ell\sigma\\ i\neq\ell}}\tilde{t}_{i\ell}\,G_{\ell i\sigma}\right)dE +$$

$$+ \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} f(E)\left(-\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\sum_{i\vec{k}\sigma}\frac{|V_{\vec{k}i}|^2}{E-E_{\vec{k}}}\right)dE +$$

$$+ \int_{-\infty}^{\infty} Ef(E) \left[- \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \sum_{\vec{k}\sigma} G_{\vec{k}\sigma} \right] dE \; . \tag{F.9}$$

Por outro lado, através das Equações 4.74a e 4.74b , pode ser observado que:

$$- \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left[(E-U) G^{+}_{ii\sigma} - \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k}i}|^2}{E-E_{\vec{k}}} G^{+}_{ii\sigma} \right] = - \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \sum_{\ell \neq i} \tilde{t}_{i\ell} \, G^{+}_{\ell i\sigma}$$

$$- \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left[E \, G^{-}_{ii\sigma} - \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k}i}|^2}{E-E_{\vec{k}}} G^{-}_{ii\sigma} \right] = - \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \sum_{\ell \neq i} \tilde{t}_{i\ell} \, G^{-}_{\ell i\sigma} \; ;$$

consequentemente:

$$- \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \sum_{i\sigma} \left((E-U) G^{+}_{ii\sigma} + E G^{-}_{ii\sigma} \right) = - \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \sum_{i\vec{k}\sigma} \frac{|V_{\vec{k}i}|^2}{E-E_{\vec{k}}} G_{ii\sigma} -$$

$$- \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \sum_{\substack{i\ell\sigma \\ i \neq \ell}} \tilde{t}_{i\ell} \, G_{\ell i\sigma} \; . \tag{F.10}$$

Substituindo este resultado na Equação F.9, obtemos:

$$\langle H' \rangle = \int_{\infty}^{\infty} Ef(E) \, D(E) \, dE - \frac{U}{2} \int_{-\infty}^{\infty} f(E) \, D^{+}(E) \, dE \; , \tag{F.11}$$

onde:

$$D(E) = - \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left[\sum_{i\sigma} G_{ii\sigma} + \sum_{\vec{k}\sigma} G_{\vec{k}\sigma} \right] \; , \tag{F.12a}$$

$$D^{+}(E) = - \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \sum_{i\sigma} G^{+}_{ii\sigma} \tag{F.12b}$$

O Resultado F.11 poderia ter sido previsto com base nos resultados do Apêndice D, pois, do ponto de vista formal, os Hamiltoniano F.1 e D.1 são completamente equivalentes.

Aplicando a expansão de Sommerfeld D.11 à média F.11, obtemos a seguinte expressão para o coeficiente linear do calor específico correspondente ao Hamiltoniano F.1.

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 \left[D(E_F) - \frac{U}{2} \left(D^{+\prime}(E_F) - \frac{D'(E_F)}{D(E_F)} D^{+}(E_F) \right) \right] \qquad (F.13)$$

O Resultado F.13 é diretamente aplicável ao modelo 3. No caso dos modelos 1 e 3, o correspondente resultado é obtido tomando U=0 na Expressão F.13, ou seja:

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 \, D(E_F) \qquad (F.14)$$

F.2 - SUSCEPTIBILIDADE DE "SPIN" A T=0K

Considerando a aplicação de um campo magnetico fraco h ao sistema, as Equações 4.68 e 4.75 passam a ser expressas por:

$$\left[E+\sigma\mu_B h - U - \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k}i}|^2}{E+\sigma\mu_B h - E_{\vec{k}}} \right] G^{+}_{ij\sigma} = \langle n_{d-\sigma} \rangle \delta_{ij} + \sum_{\ell \neq i} \left[t_{i\ell} + \sum_{k} \frac{V_{\vec{k}i} \, V_{\vec{k}\ell}}{E+\sigma\mu_B h - E_{\vec{k}}} \right] G^{+}_{\ell j\sigma} \qquad (F.15a)$$

$$\left[E+\sigma\mu_B h - \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{\vec{k}i}|^2}{E+\sigma\mu_B h - E_{\vec{k}}} \right] G^{-}_{ij\sigma} = \langle 1-n_{d-\sigma} \rangle \delta_{ij} + \sum_{\ell \neq i} \left[t_{i\ell} + \sum_{\vec{k}} \frac{V^{*}_{\vec{k}i} \, V_{\vec{k}\ell}}{E+\sigma\mu_B h - E_{\vec{k}}} \right] G^{-}_{\ell j\sigma} \, , \qquad (F.15b)$$

$$\overline{G_{\vec{k}\sigma}} = \frac{\langle n_{d-\sigma}\rangle}{E+\sigma\mu_B h-E_{\vec{k}}-\sum^{+}} + \frac{\langle 1-n_{d-\sigma}\rangle}{E+\sigma\mu_B h-E_{\vec{k}}-\sum^{-}} \quad , \tag{F.15c}$$

onde:

$$\sum^{\pm} = \frac{n}{\nu}\,\frac{|r(\vec{k})|^2 g_{\sigma}^{\pm}(E)}{1-\frac{n}{\nu}\,g_{\sigma}^{\pm}(E)} \quad , \tag{F.16a}$$

$$g_{\sigma}^{+}(E) = \langle n_{d-\sigma}\rangle\ \overline{G_{\sigma}^{+}(E)} \quad , \tag{F.16b}$$

$$g_{\sigma}^{-}(E) = \langle 1-n_{d-\sigma}\rangle\ \overline{G_{\sigma}^{-}(E)} \quad . \tag{F.16c}$$

Através das Equações 4.73 e 4.74, podem ser facilmente observadas as seguintes relações entre as propriedades relativas ao sistema com e sem campo aplicado:

$$g_{\sigma}^{\pm}(E) = g_{o\sigma}^{\pm}(E+\sigma\mu_B h) \quad ,$$

$$\overline{G_{\sigma}^{+}(E)} = \langle n_{d-\sigma}\rangle\ g_{o\sigma}^{+}\ (E+\sigma\mu_B h)$$

$$G_{\sigma}^{-}(E) = \langle 1-n_{d-\sigma}\rangle\ g_{o\sigma}^{-}(E+\sigma\mu_B h),$$

onde o índice "o" identifica as propriedades relativas ao sistema sem campo aplicado. Definindo

$$m_d = \sum_{\sigma} \sigma\ \langle n_{d\sigma}\rangle \ ,$$

$$n_d = \sum_{\sigma} \langle n_{d\sigma}\rangle \ ,$$

$$\rho_{o\sigma}^{\pm}(E) = -\frac{1}{\pi}\ \mathrm{Im}\ g_{o\sigma}^{\pm}(E) \quad ,$$

$$D_{\sigma}^{+}(E) = \langle n_{d-\sigma}\rangle\ \rho_{o\sigma}^{+}(E+\sigma\mu_B h) \quad ,$$

$$D_\sigma^-(E) = \langle 1-n_{d-\sigma}\rangle\, \rho_{o\sigma}^-(E+\sigma\mu_B h),$$

$$m_s = \sum_\sigma \sigma \langle n_{c\sigma}\rangle ,$$

$$n_c = \sum_\sigma \langle n_{c\sigma}\rangle ,$$

$$\rho_{oc\sigma}^{\pm}(E) = \frac{1}{n\Omega} \sum_{\vec{k}} -\frac{1}{\pi}\, \mathrm{Im}\, \frac{1}{E-E_{\vec{k}}-\Sigma_{o\sigma}^{\pm}(E)} ,$$

$$\Sigma_{o\sigma}^{\pm}(E) = \frac{n}{\nu} \frac{|r(\vec{k})|^2\, g_{o\sigma}^{\pm}(E)}{1-\frac{n}{\nu} g_{o\sigma}^{\pm}(E)} ,$$

$$D_{c\sigma}(E) = \langle n_{d-\sigma}\rangle \rho_{oc\sigma}(E+\sigma\mu_B h) + \langle 1-n_{d-\sigma}\rangle\, \rho_{oc\sigma}^-(E+\sigma\mu_B h) ,$$

$$m = m_d + m_s ,$$

e observando que:

$$\frac{n_d}{2} = \int_{-\infty}^{E_F} \left[\frac{n_d}{2}\, \rho_{o\sigma}^+(E) + \left(1-\frac{n_d}{2}\right)\rho_{o\sigma}^-(E)\right] dE,$$

$$\frac{n_c}{2} = \int_{-\infty}^{E_F} \left[\frac{n_d}{2}\, \rho_{oc\sigma}^+(E) + \left(1-\frac{n_d}{2}\right)\rho_{oc\sigma}^-(E)\right] dE,$$

obtemos:

$$\langle n_{d\sigma}\rangle = \frac{n_d+\sigma m_d}{2} = \int_{-\infty}^{E_F} \left(\frac{n_d-\sigma m_d}{2}\right)\rho_{o\sigma}^+(E+\sigma\mu_B h)\, dE +$$

$$+ \int_{-\infty}^{E_F} \left(\frac{2-n_d+\sigma m_d}{2}\right) \rho_{o\sigma}^-(E+\sigma\mu_B h)\, dE ,$$

$$= \frac{n_d-\sigma m_d}{2} \int_{-\infty}^{E_F+\sigma\mu_B h} \rho_{o\sigma}^+(E)dE + \frac{2-n_d+\sigma m_d}{2} \int_{-\infty}^{E_F+\sigma\mu_B h} \rho_{o\sigma}^-(E)\, dE ,$$

$$\cong \frac{n_d}{2} + \sigma\mu_B h \left[\frac{n_d}{2}\rho^{+}_{o\sigma}(E_F) + \frac{2-n_d}{2}\rho^{-}_{o\sigma}(E_F)\right] +$$

$$+ \frac{\sigma m_d}{2}\left[\int_{-\infty}^{E_F}(\rho^{-}_{o\sigma}(E) - \rho^{+}_{o\sigma}(E))\,dE\right].$$

Resolvendo a Equação acima para a variável m_d, obtemos:

$$\chi_d = \lim_{h\to 0^+} n\,\mu_B\,\frac{m_d}{h} \cong \frac{2\mu_B^2 n\left[\frac{n_d}{2}\rho^{+}_{o\sigma}(E_F) + \frac{2-n_d}{2}\rho^{-}_{o\sigma}(E_F)\right]}{1 - \int_{-\infty}^{E_F}(\rho^{-}_{o\sigma}(E) - \rho^{+}_{o\sigma}(E))\,dE}.$$

Analogamente:

$$\langle n_{c\sigma}\rangle = \frac{n_c + \sigma m_s}{2} = \int_{-\infty}^{E_F}\frac{n_d - \sigma m_d}{2}\rho^{+}_{oc\sigma}(E+\sigma\mu_B h)\,dE +$$

$$+ \int^{E_F}\left(\frac{2-n_d+\sigma m_d}{2}\right)\rho^{-}_{oc\sigma}(E+\sigma\mu_B h)\,dE$$

de modo que:

$$m_s \cong m_d\int_{-\infty}^{E_F}(\rho^{-}_{oc\sigma}(E) - \rho^{+}_{oc\sigma}(E))\,dE + 2\mu_B h\left[\frac{n_d}{2}\rho^{+}_{oc\sigma}(E_F) +\right.$$

$$\left. + \frac{2-n_d}{2}\rho^{-}_{oc\sigma}(E_F)\right].$$

Assim:

$$\chi_s = \lim_{h\to 0^+} n\mu_B\frac{m_s}{h} = \chi_d\int_{-\infty}^{E_F}(\rho^{-}_{oc\sigma}(E) - \rho^{+}_{oc\sigma}(E))\,dE +$$

$$+ n\mu_B^2 \left(n_d \rho^+_{oc\sigma}(E_F) + (2-n_d)\, \rho^-_{oc\sigma}(E_F)\right)$$

e, consequentemente, a susceptibilidade de spin a T=0K, relativa ao Hamiltoniano F.1, é expressa por:

$$\chi = \chi_d \left(1+\int_{-\infty}^{E_F} (\rho^-_{oc\sigma}(E)-\rho^+_{oc\sigma}(E))dE\right) + n\mu_B^2 \left(n_d \rho^+_{oc\sigma}(E_F) + \right.$$

$$\left. + (2-n_d)\rho^-_{oc\sigma}(E_F)\right), \qquad (F.17)$$

onde

$$\chi_d = \mu_B^2 n \frac{\left[n_d\rho^+_{o\sigma}(E_F)+(2-n_d)\rho^-_{o\sigma}(E_F)\right]}{1-\int_{-\infty}^{E_F} (\rho^-_{o\sigma}(E)-\rho^+_{o\sigma}(E))dE} .$$

O Resultado F.17 é diretamente aplicável ao modelo 3. Quanto aos modelos 1 e 2, devemos observar que quando U = 0.

$$\rho^+_{oc\sigma}(E) = \rho^-_{oc\sigma}(E) = \rho_{oc\sigma}(E) ,$$

$$\rho^+_{o\sigma}(E) = \rho^-_{o\sigma}(E) = \rho_{o\sigma}(E) ,$$

dè modo que

$$\chi = \chi_d + \chi_s , \qquad (F.18)$$

onde

$$\chi_d = 2n\, \mu_B^2\, \rho_{o\sigma}(E_F), \qquad (F.19a)$$

$$\chi_s = 2n\, \mu_B^2\, \rho_{oc\sigma}(E_F). \qquad (F.19b)$$