

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE FÍSICA  
BIBLIOTECA

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS  
EM  
CRISTAIS UNIDIMENSIONAIS

Marisa Virginia Strurion Chiquito

Orientador: Prof. George Gershon Kleiman

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Maio - 1981

## RESUMO

Resultados úteis na física do estado sólido, tal como a aproximação da massa efetiva para impurezas em semicondutores, são baseados na invariância translacional que há num cristal perfeito. O estado atual avançado das teorias de tais materiais foi atingido depois de muitos esforços baseados no entendimento físico de modelos simples. No caso de materiais inhomogêneos, tais como junções e interfaces vácuo-sólido, as teorias se encontram num estado mais rudimentar. O objetivo deste trabalho é o de fornecer soluções exatas a um modelo simples (uma cadeia inhomogênea de potenciais de funções delta) de junções, de modo a providenciar um teste para esquemas de aproximações que podem ser estendidos a modelos mais realistas. Realizamos um estudo exaustivo dos autoestados de tais sistemas inhomogêneos, com ênfase na explicação física dos resultados. Por exemplo, nós discutimos sistematicamente, estados localizados nas interfaces vácuo-sólido (modelo de Tamm) e sólido-óxido-sólido. No último caso, demonstramos a existência de estados localizados acima da barreira do óxido cujo comportamento espacial é diferente daqueles estados localizados interfaciais convencionais. Nós apresentamos, também, soluções exatas para um potencial de alcance variável num sistema sólido-sólido.

## ABSTRACT

Useful results of the physics of bulk materials, such as the effective mass approximation for impurities in semiconductors, are based upon the translational invariance of a perfect crystal. The present advanced state of theories of such materials was reached after much effort based upon physical understanding of simple models. In the case of inhomogeneous materials, such as junctions and solid-vacuum interfaces, theories are in a more rudimentary state. The motivation of the present work is that of providing exact solutions to a simple model (an inhomogeneous chain of delta function potentials) of junctions, in order to provide a test for approximation schemes which report an exhaustive study of the eigenstates of such inhomogeneous systems, with emphasis upon physical explanation of the results. For example, we systematically discuss localized states of the vacuum-solid (the Tamm models) and solid-oxide-solid interfaces. In the latter case, we demonstrate the existence of localized states above the oxide barrier whose spatial behavior is different from that of conventional localized interfacial states. We also present exact solutions for a potential of varying range in a solid-solid system.

# ÍNDICE

	pág.
I - INTRODUÇÃO	1
I.A - Modelo de Kronig-Penney	2
I.B - Matriz Espalhamento	10
I.C - Estados Superficiais	12
II - MODELO DE TAMM	14
II.A - Energias dos Estados de Superfície	18
II.B - Funções Probabilidade para $c=0$	24
III - JUNÇÃO DE TRÊS CRISTAIS	28
III.A - Estados Localizados para $\alpha=\beta=0$	32
III.B - Estados Localizados para $d=0$	37
IV - JUNÇÃO DE DOIS CRISTAIS MAIS UMA IMPUREZA	41
CONCLUSOES	48
APÊNDICE A - Cálculos das Funções de Onda para o Modelo de Kronig-Penney	50
APÊNDICE B - Estados Superficiais para $c=0$ no Modelo de Tamm	53
APÊNDICE C - Definições dos Símbolos mais Usados	55
BIBLIOGRAFIA	56

## I CAPÍTULO - INTRODUÇÃO

O cálculo da estrutura de bandas para cristais perfeitos é altamente desenvolvido, embora não tenha a precisão característica do cálculo dos níveis de energia dos átomos. Esse desenvolvimento foi parcialmente devido às simplificações introduzidas pela invariância translacional que há num cristal perfeito. Apesar desta simplificação, foram necessárias muitas pesquisas com modelos físicos até serem encontradas as aproximações adequadas. Em sistemas não homogêneos, tais como junções entre materiais heterogêneos, a situação se complica pois neste caso não existe mais uma invariância translacional. Consequentemente, não é claro se as aproximações usadas em cristais perfeitos ainda sejam aplicáveis em junções. Por exemplo, seria interessante achar as modificações necessárias da aproximação da massa efetiva, ou AME, para o caso de uma impureza hidrogênica perto de uma junção. Para encontrar tais modificações é importante ter algumas soluções exatas para junções. Neste trabalho, apresentamos resultados exatos para junções vácuo-sólido (superfície), sólido-sólido, sólido-óxido-sólido, e uma impureza próxima de uma junção, tudo dentro do modelo de Kronig-Penney. Muito dos aspectos característicos do comportamento eletrônico é retido neste modelo altamente simplificado e unidimensional.

Nesta primeira parte estudaremos alguns tópicos que nos serão de utilidade para os três capítulos seguintes. Veremos inicialmente o modelo de Kronig-Penney que surgiu em 1931 depois a definição de matriz de espalhamento e finalmente, o que são estados superficiais e quais as condições necessárias e suficientes para o seu aparecimento.

No Capítulo II veremos o modelo de Tamm, que é uma junção vácuo-sólido. Usaremos um cristal semi-infinito terminado por uma superfície limpa cuja posição é uma variável. Para esse sistema determinaremos quais as condições que deverão ser impostas sobre a energia em função dos parâmetros do sistema, para a existência dos estados superficiais. Escolheremos depois, um valor particular da posição da superfície - aquela que nos dará um átomo do cristal sobre a superfície - para o nosso estudo dos estados superficiais e funções de onda.

No III Capítulo o sistema por nós analisado será o de uma junção de três cristais (sólido-óxido-sólido) sendo o do meio de espessura  $2d$ , representado por um potencial barreira quadrada e os dos extremos são cristais semi-infinitos. Para esse sistema determinaremos as funções de onda e as energias dos estados localizados nas proximidades do óxido, ou seja, estados em que a probabilidade de se encontrar o elétron nas proximidades das superfícies é muito maior do que longe deles. Veremos que para  $d$  muito grande esses estados localizados se tornam os estados superficiais do modelo de Tamm, como seria de se esperar. Estudaremos também, especificamente o caso em que a espessura do cristal central se anula, isto é, quando temos uma junção de dois cristais. Nesse caso, encon-

traremos quais as condições sobre a energia que nos darão os estados superficiais.

No IV Capítulo estudaremos o sistema constituído por uma junção de dois cristais com uma impureza representada por um potencial poço quadrado de alcance arbitrário.

No Apêndice A é determinada de uma maneira original - as funções de onda do modelo de Kronig-Penney.

## I.A - MODELO DE KRONIG-PENNEY

Kronig e Penney<sup>1)</sup> consideram um modelo unidimensional simples, onde o potencial periódico é representado por uma série de poços quadrados como nos mostra a Fig.1a.

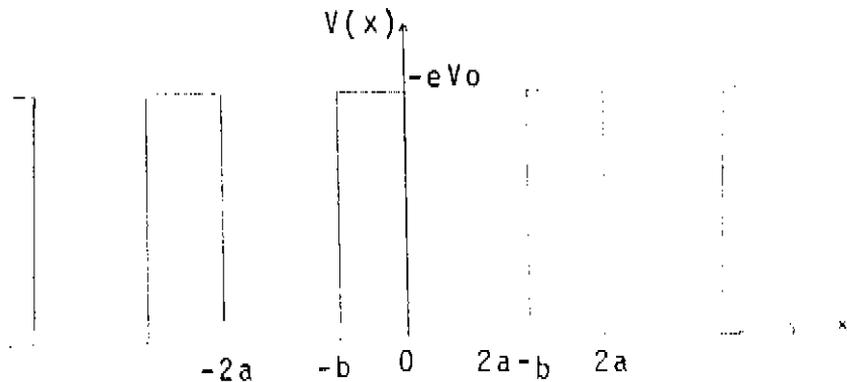


Fig.1a - O potencial periódico unidimensional de Kronig-Penney.

Passam posteriormente ao limite em que  $-eV_0 \rightarrow \infty$  e  $b \rightarrow 0$ , isto é, tornam as barreiras infinitamente altas e infinitamente estreitas. Porém, esse processo é feito de tal forma que a área  $eV_0 b$  é conservada finita. O potencial é assim levado a degenerar-se numa série de funções  $\delta$  de Dirac, espaçadas uma da outra por  $2a$ , que é a constante da rede (Fig.1b).

A função potencial para a rede monoatômica representada na Fig.1b, quando tomamos a origem num dos pontos da rede, pode então ser escrita na forma:

$$-\frac{2M}{\hbar^2} eV = 2aU_n \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x-2na) \quad (1.1)$$

onde a intensidade do potencial é representada pelo parâmetro

$U$ , e as constantes de normalização são introduzidas por razões de conveniência. A eq.(1.1) afirma que o potencial  $\bar{e}$  é zero em toda parte, exceto nos pontos da rede, onde ele se eleva abruptamente a valores infinitamente grandes. Seu valor médio sobre uma célula unitária  $\bar{e}$ :

$$\bar{eV} = \frac{-Uh}{2M} \quad (1.2)$$

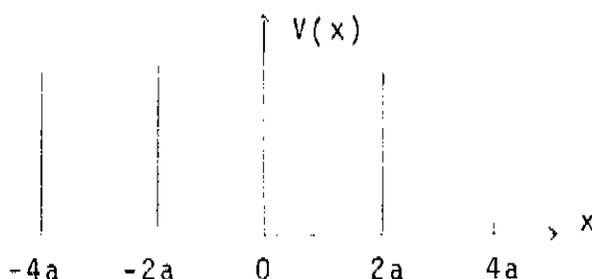


Fig.1b - Rede unidimensional com átomos representados por potenciais de função  $\delta$  de Dirac.

A função de onda  $\psi$  de um elétron de energia  $E$  no cristal unidimensional deve satisfazer a equação de Schrödinger:

$$\left\{ \frac{d^2}{dx^2} + \epsilon^2 + \frac{2M}{\hbar^2} eV \right\} \psi(x) = 0 \quad (1.3)$$

onde

$$\epsilon^2 = \frac{2M E}{\hbar^2} \quad (1.4)$$

Como a eq.(1.3)  $\bar{e}$  é de segunda ordem, isso significa que devemos ter duas soluções independentes.

Bloch demonstrou o importante teorema que as soluções da equação de Schrödinger para um potencial periódico deve ter a forma:

$$\psi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.5a)$$

onde  $\phi(\vec{r})$  tem a mesma periodicidade da rede. Assim, a função de onda representa uma onda se deslocando na direção  $\vec{k}$  mas modulada pelo campo periódico da rede. O vetor de onda  $\vec{k}$  é uma função de  $\epsilon$ , e em geral não é real para todos os valores de  $\epsilon$ . Como valores imaginários de  $\vec{k}$  conduzem a funções de onda não limitadas e portanto, sem significado físico, concluímos que as regiões de energias proibidas nos cristais estão intimamente relacionadas com a relação entre  $\vec{k}$  e  $\epsilon$ . Além

disso, o momento efetivo do elétron na rede é  $\hbar k$  e não  $\hbar \epsilon$ , como seria para um elétron livre.

Para uma rede unidimensional o Teorema de Bloch fica

$$\psi_k = e^{ikx} \phi(x) \quad (1.5b)$$

No Apêndice A é resolvida a eq.(1.3) com o potencial dado pela eq.(1.1). É encontrada como solução:

$$\psi_k(x) = \frac{aU}{\epsilon} \psi_k(0) e^{2ikn'a} \left[ \frac{e^{2ika} \text{sen}\epsilon(x-2n'a) - \text{sen}\epsilon(x-2n'a-2a)}{\cos 2ka - \cos 2\epsilon a} \right] \quad (1.6)$$

$$n' = [x/2a] \quad \text{e} \quad [x/2a] \text{ é a parte inteira de } x/2a. \quad (1.7)$$

Uma vez que  $(x-2n'a)$  é periódica, com a periodicidade da rede, temos a forma exigida pelo Teorema de Bloch. A eq. (1.5) representa uma onda, ou equivalentemente, um feixe de elétrons que está se deslocando livremente para a direita na rede. A outra solução independente é encontrada quando substituímos  $k$  por  $-k$  em (1.5), que nos dá como resultado uma onda se deslocando para a esquerda.

A eq.(1.5) é expressa em termos de seu próprio valor na origem e se fizermos  $x=0$  teremos a relação:

$$\cos 2ka = \cos 2\epsilon a + \frac{aU}{\epsilon \epsilon_0} \text{sen} 2\epsilon a \quad (1.8)$$

que é uma relação entre o vetor de onda  $k$  e a raiz quadrada da energia ( $\epsilon \propto \sqrt{E}$ ), e é chamada relação de Kronig-Penney.

Vamos introduzir uma transformação de variáveis. Seja:

$$\xi = 2a\epsilon \quad \text{ou} \quad \xi^2 = \frac{2M}{\hbar^2} E a^2 \quad (1.9a)$$

e teremos  $\xi^2$  proporcional à energia do elétron no cristal:

$$\xi^2 = 1.04 a^2 E_{e.v.} \quad (1.9b)$$

definindo também:

$$P = 4 a^2 U \quad (1.10a)$$

e usando (1.2) teremos:

$$P = \frac{-8M}{\hbar^2} \overline{eV} a^2 = 1.04 a^2 (\overline{eV})_{e.v.} \quad (1.10b)$$

As quantidades  $\xi$  e  $P$  não possuem dimensões. Usando (1.9a) e (1.10a), a relação entre  $k$  e  $\epsilon$  se transforma na re-

lação entre  $\xi$  e  $P$ :

$$\cos 2ak = \cos \xi + \frac{P}{2\xi} \operatorname{sen} \xi \quad (1.11)$$

Para termos funções de onda fisicamente significativas é necessário que  $k$  seja real. Assim, os valores de energia que tornam o lado direito de (1.11) maior que a unidade em valor absoluto, são proibidos. Empregando a eq.(1.11) podemos construir o gráfico de  $\xi^2$  em função de  $2ak$  como nos mostra a Fig.1.2a para  $P>0$  e a Fig.1.2b para  $P<0$ . Pode ser visto que a banda de energia mais baixa é a mais estreita e que as larguras das bandas de energia crescem com a energia, e que os gaps de energias proibidas decrescem com a energia crescente. A Fig.1.3 nos mostra como as bandas de energia variam conforme a intensidade da função  $\delta$  é alterada. A parte hachurada corresponde às bandas de energias permitidas. Para  $P=0$  não há gap de energia, pois este corresponde ao caso do elétron livre. É visto que quanto mais negativo é  $P$ , correspondendo às ligações mais fortes, mais estreitas são as larguras das bandas de energias permitidas, o mesmo acontecendo para os valores de  $P$  positivos, quanto maiores, mais estreitas são as bandas. Para  $U$  fixo e  $a \rightarrow \infty$ , então  $P \rightarrow \infty$  e vemos que para esse limite a largura das bandas se torna nula e o espectro é agora contínuo e constituído apenas pelos níveis de energias  $\xi = n\pi$ .

A Fig.1.4a mostra as bandas de energias permitidas e proibidas para o caso  $P=5.2$  e  $2a=3.0$  e a Fig.1.4b para o caso  $P=-3.1$  e  $2a=3.0$ . Ao longo dessas bandas são mostradas esquematicamente as funções probabilidade  $\psi\psi^*$  para as energias extremas das duas bandas mais baixas. A banda de energia mais baixa corresponde à ligação mais forte do elétron ao átomo da rede. Conforme a energia do elétron cresce, o número de nós da função probabilidade cresce também e o elétron é menos localizado. Com respeito à banda de energia mais baixa, quanto mais negativo é  $P$ , mais estreita e profunda é essa banda e mais e mais a função probabilidade é apreciável somente diretamente sobre o átomo da rede, isto é, o elétron é mais fortemente ligado. À medida que  $P$  se torna menos negativo, essa banda se alarga e o elétron não é tão completamente localizado sobre os centros atômicos mas interage com a rede toda. Por outro lado, conforme  $P$  se torna mais positivo, essa banda também vai se estreitando cada vez mais tornando o elétron bastante localizado. Isso ocorre porque para  $P$  positivo e muito grande é como se tivéssemos barreiras quadradas infinitas ( $U \rightarrow \infty$ ), o que nos dá níveis de energias discretos para o elétron ( $\xi = n\pi/2a$ ).

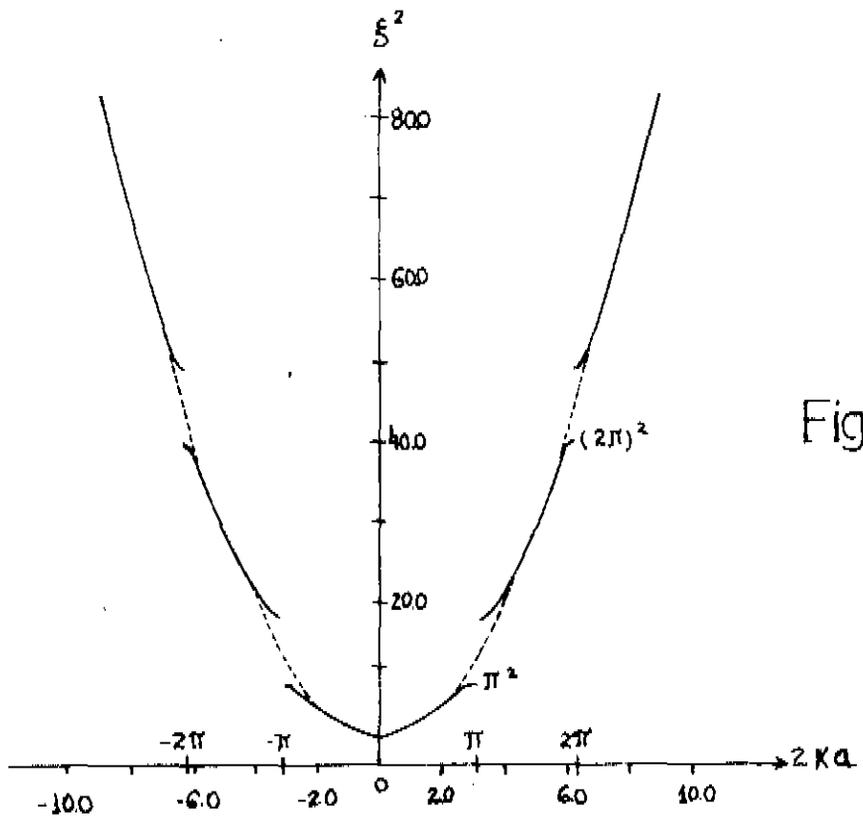


Fig.1.2a

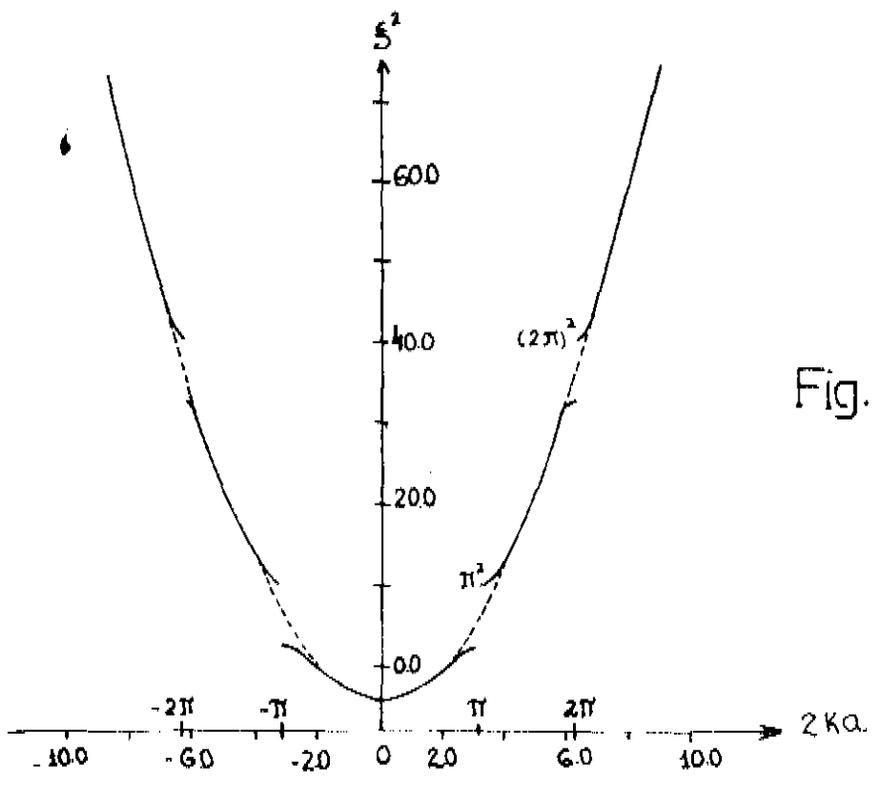


Fig.1.2b

Fig.1.2 - Gráfico da energia em função do vetor de onda para uma rede unidimensional infinita de potenciais  $\delta$ . A parte pontilhada corresponde ao elétron livre. A Fig.1.2a é para  $P=5.2$  e a Fig.1.2b é para  $P=-3.1$ .

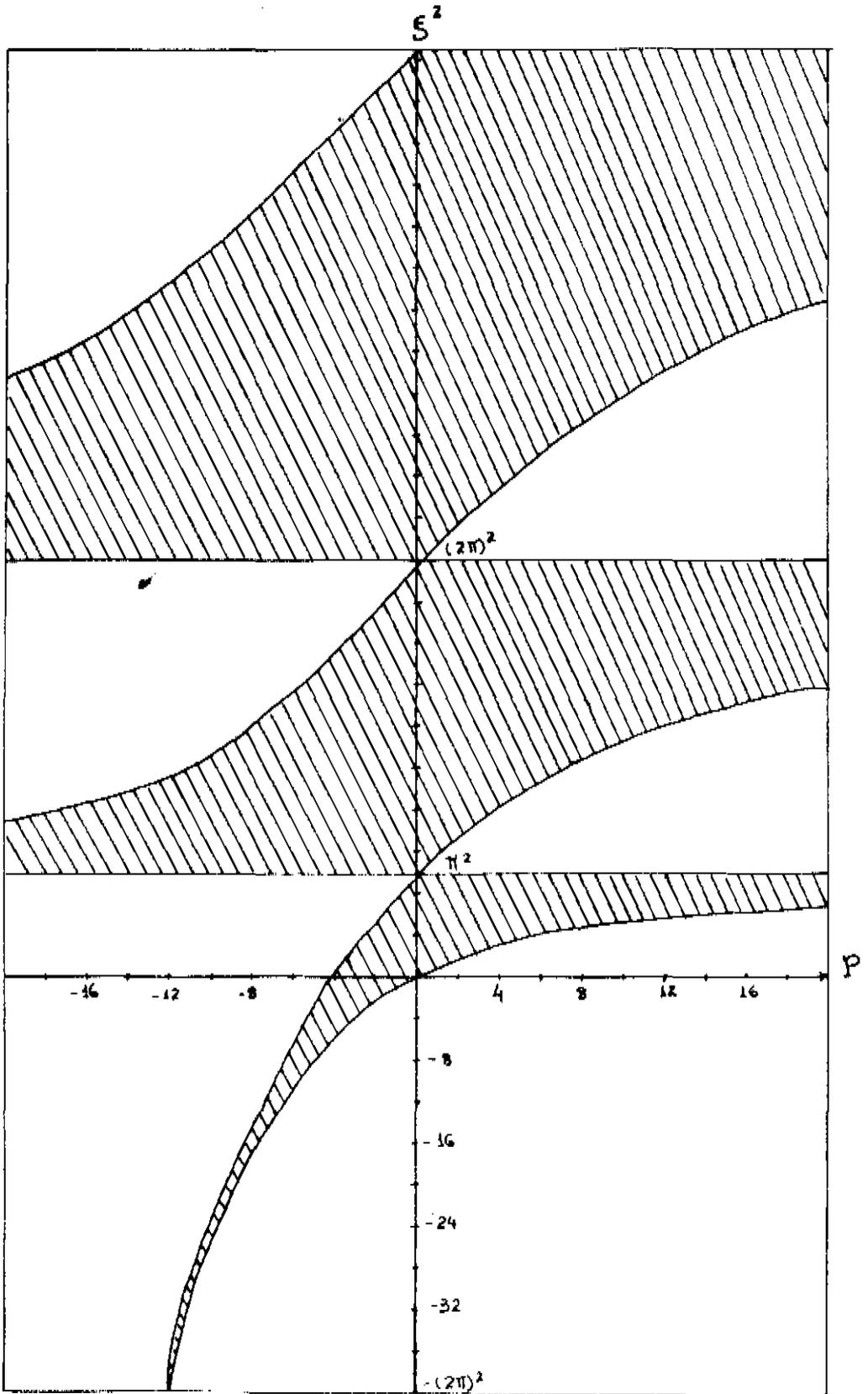


Fig.1.3 - Variação das bandas de energia com a intensidade da função  $\delta$ .

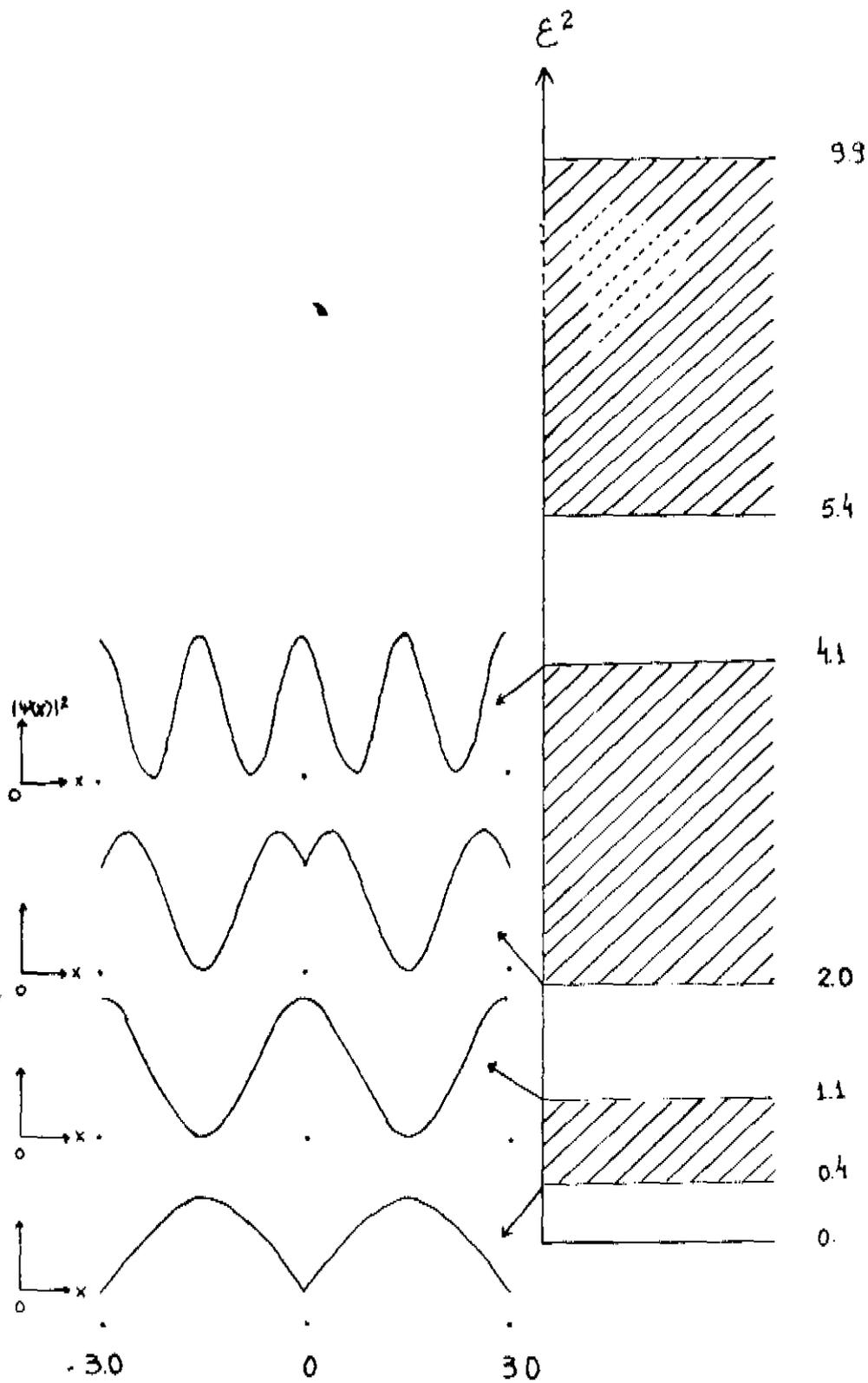


Fig.1.4a - Bandas de energia e funções probabilidade para  $P=5.2$  e  $2a=3.0$ . As funções probabilidade foram calculadas para os extremos das duas primeiras bandas.

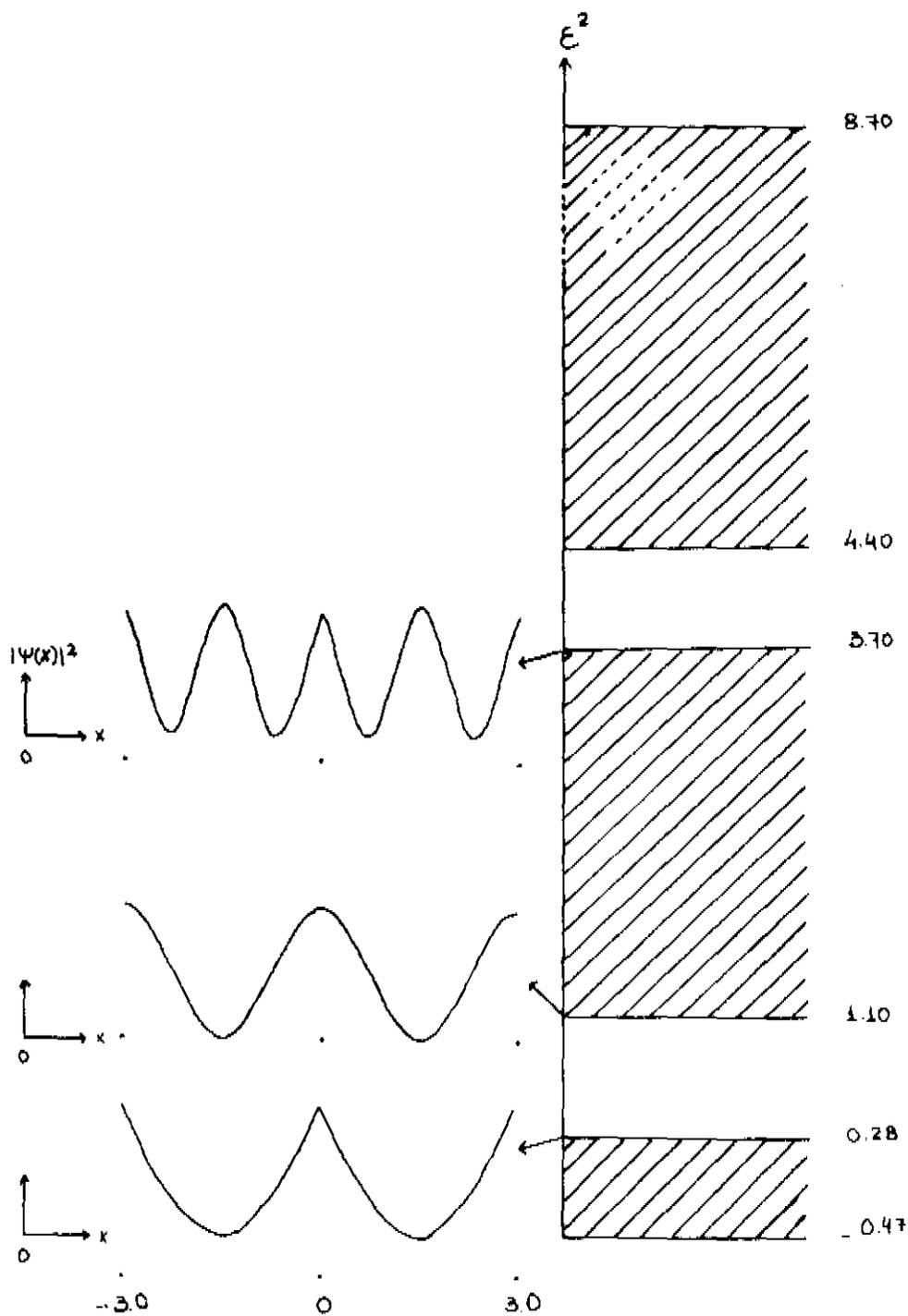


Fig.1.4b - Bandas de energia e funções probabilidade para  $P=-3.1$  e  $2a=3.0$ . As funções probabilidade foram calculadas para o extremo superior da primeira banda e para os extremos da segunda.

## I.B - MATRIZ ESPALHAMENTO

Quando um elétron livre interage com um potencial isolado e localizado, tal como uma função  $\delta$ , podemos dizer que o elétron é espalhado por esse potencial, e esse processo de espalhamento pode ser descrito por uma matriz espalhamento que relaciona a amplitude e a fase das ondas espalhadas a aquelas das ondas incidentes. Podemos então considerar um cristal como composto de um arranjo regular de tais centros de espalhamento e a passagem de um elétron através do cristal, cujo processo é descrito pelas ondas de Bloch, pode ser pensado como um espalhamento coerente da onda plana do elétron livre pelos centros atômicos. A interferência dessas ondas espalhadas pode originar uma onda progressiva novamente, embora não mais com o momento  $\hbar k$  do elétron livre, mas com o momento efetivo  $\hbar k$  das ondas de Bloch. Contudo, essa recombinação é possível para somente certos valores próprios de  $\epsilon$  e esses correspondem exatamente às energias permitidas dos estados eletrônicos no cristal. Inversamente, aqueles valores de  $\epsilon$  para os quais a recombinação não é possível corresponde às regiões de energias proibidas. Assim, no caso de um elétron livre incidindo sobre um cristal, se seu momento corresponder a uma energia permitida, ele pode ser transmitido livremente através do cristal, embora haja uma certa probabilidade dele ser refletido que depende em detalhe das circunstâncias. Mas se seu momento corresponder a uma energia proibida, então ele será totalmente refletido e teremos então o fenômeno da reflexão de Bragg.

Examinemos a interação de elétrons com um centro ou potencial de espalhamento isolado. Para isso, usaremos como representação das ondas incidentes da esquerda e da direita, as ondas planas  $A_1 \exp(i\epsilon x)$  e  $A_2 \exp(-i\epsilon x)$  respectivamente. Essas ondas são espalhadas pelo potencial localizado, nas ondas  $B_1 \exp(-i\epsilon x)$  e  $B_2 \exp(i\epsilon x)$  (Fig.1.5).

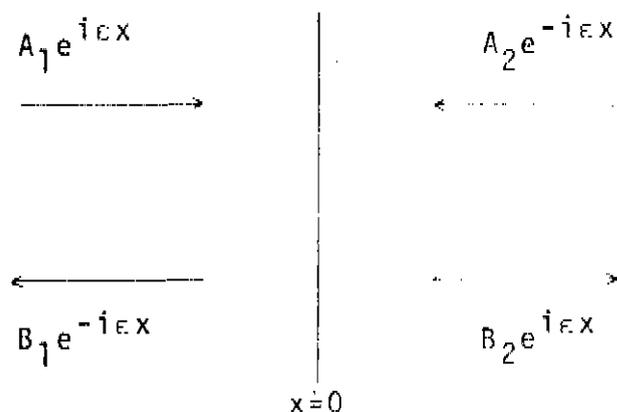


Fig.1.5 - Espalhamento de duas ondas incidentes por um obstáculo na origem.

Como a equação de Schrödinger é linear, os B's precisam ser linearmente correlacionados com os A's:

$$B_1 = S_{11}A_1 + S_{12}A_2 \quad (1.12a)$$

$$B_2 = S_{21}A_1 + S_{22}A_2 \quad (1.12b)$$

Os coeficientes  $S_{ij}$  são os elementos da matriz espalhamento S.

$$S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \begin{bmatrix} B_1 \\ B_2 \end{bmatrix} = S \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix} \quad (1.13)$$

Para a determinação do espectro de energia, é útil definir uma outra matriz R que liga as duas ondas da direita com as duas ondas da esquerda do obstáculo espalhante.

$$B_2 = R_{11}A_1 + R_{12}B_1 \quad (1.14a)$$

$$A_2 = R_{21}A_1 + R_{22}B_1 \quad (1.14b)$$

$$R = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} \\ R_{21} & R_{22} \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \begin{bmatrix} B_2 \\ A_2 \end{bmatrix} = R \begin{bmatrix} A_1 \\ B_1 \end{bmatrix} \quad (1.15)$$

As matrizes R e S estão relacionadas uma com a outra por:

$$S = \frac{1}{R_{22}} \begin{bmatrix} -R_{21} & 1 \\ R_{11}R_{22} - R_{12}R_{21} & R_{12} \end{bmatrix} \quad (1.16)$$

$$R = \frac{1}{S_{12}} \begin{bmatrix} S_{12}^2 & -S_{11}S_{22} & S_{22} \\ -S_{11} & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.17)$$

## I.C - ESTADOS SUPERFICIAIS

Logo após Kronig e Penney terem publicado o trabalho sobre o modelos deles de uma rede infinita, unidimensional simples, Tamm<sup>(2)</sup>, usando esse modelo, apontou que para redes semi-infinitas ou finitas devem existir níveis de energia extra nas regiões de energias proibidas da rede infinita. Para isso, Tamm considerou o arranjo linear de funções terminado por uma superfície livre. A terminação foi tomada como uma descontinuidade em degrau no potencial e a função de onda e sua primeira derivada foram ligadas através da descontinuidade. Tamm encontrou que um nível superficial era possível para cada gap de energia entre as bandas de energias permitidas. Usando o método da matriz de espalhamento, exposto em I.B, analisaremos o modelo de Tamm no próximo capítulo. Antes, falaremos porque surgem os estados superficiais quando temos um cristal finito ou semi-infinito e quais as condições impostas sobre a matriz  $S$  para o seu aparecimento.

No caso de uma rede unidimensional infinita, as ondas de Bloch caminham sem interrupção e ondas se deslocando para a direita e para a esquerda são independentes uma da outra. Contudo, se a regularidade perfeita da rede é destruída por qualquer imperfeição tal como uma impureza ou defeito, as ondas de Bloch são espalhadas, de maneira que as ondas se deslocando em direções opostas são acopladas entre si. Esse acoplamento pode ser expresso em termos de uma matriz espalhamento.

Uma situação fisicamente interessante é aquela em que a matriz de espalhamento se torna singular. Nessa condição, as amplitudes das ondas espalhadas se tornam infinitamente grandes quando comparadas às amplitudes das ondas incidentes. Podemos dizer então, que temos ondas espalhadas de amplitudes finitas sem ter qualquer onda incidente e isso é uma espécie de condição de ressonância. Se o vetor de onda  $k$  dessa onda espalhada fosse real, ela descreveria elétrons saindo de maneira que a imperfeição atuaria como uma fonte de elétrons. Tal situação é fisicamente absurda e, assim devemos esperar que  $k$  seja imaginário na ressonância. Nesse caso, as ondas propagantes são atenuadas e, concordantemente, os elétrons descritos por essas ondas são localizados em torno das imperfeições. Assim, se os elementos da matriz espalhamento se tornam singulares, aquelas energias para as quais isso ocorre deverão estar nas regiões proibidas ( $k$  é imaginário) e corresponderão a estados nos quais um elétron não é livre para se mover através da rede, mas é ligado à imperfeição. Se adotamos a convenção de representarmos  $\psi$  e  $\psi^*$  como ondas se deslocando para a direita e para a esquerda respectivamente, a parte imaginária de  $k$  precisa ser positiva, de modo que as ondas que partem da imperfeição não cresçam exponencialmente, mas sejam atenuadas.

Resumidamente, as duas condições para a existência de estados superficiais são:

$$1 - R_{22} = 0 \quad (1.18a)$$

que é a condição que torna a matriz espalhamento singular, como pode ser visto de (1.16).

$$2 - k = \frac{m\pi}{2a} + i\theta \quad (1.18b)$$

onde  $m$  é um inteiro igual ao índice da banda e  $\theta$  é um número real e positivo. Esta é a condição de  $k$  ser imaginário.

## II CAPÍTULO - MODELO DE TAMM<sup>(2,6)</sup>

Neste capítulo veremos o modelo de Tamm com maiores detalhes. Usando o método da matriz espalhamento discutido na introdução, determinaremos as equações que fornecem as energias para os estados superficiais. Será levada em conta a posição do corte superficial na rede unidimensional e veremos que a localização do estado superficial no gap de energia depende da posição da superfície.

Consideremos um cristal linear com uma superfície limpa, constituído por apenas uma espécie de átomos distanciados por  $2a$  que é a constante da rede e centrados nos pontos  $x = 2an'$  ( $n'$  é inteiro e  $\geq 0$ ).

No modelo de Tamm, como no de Kronig-Penney é usado o limite em que os poços quadrados tendem para funções  $\delta$  ou  $\alpha \rightarrow 0$  como é mostrado na Fig.2.1.

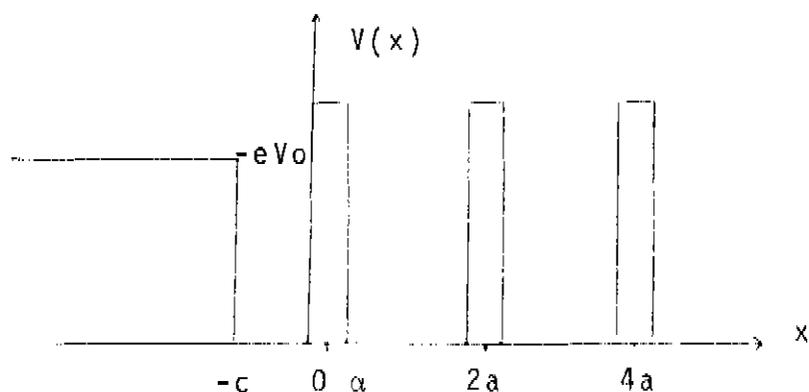


Fig.2.1 - Gráfico da energia potencial para um cristal com uma superfície limpa.

Assumimos que a energia potencial de um elétron de valência no volume pode ser expressa na forma:

$$E_{\text{pot}} = \frac{-2M}{\hbar^2} eV = 2aU \sum_{n=0}^{\infty} \delta(x-2n'a) \quad (2.1)$$

A superfície é colocada no ponto  $x = -c$  e  $0 \leq c \leq 2a$ . Assumimos também, que uma energia potencial de  $-eVo$ , aproximadamente igual à função trabalho, pode ser atribuída aos elétrons livres.

Já vimos que para um cristal infinito as soluções da

equação de Schrödinger são dadas pela eq.(1.5) que são as funções de onda de Bloch do cristal. A mesma função com  $k$  sendo substituído por  $-k$  nos dá uma outra solução independente — a solução  $\psi_{-k}$  que representa uma onda se deslocando no sentido oposto ao de  $\psi_k$ . Como  $\psi_k$  e  $\psi_{-k}$  são as duas únicas soluções independentes para o cristal infinito, se consideramos o vetor de onda  $k$  no sistema semi-infinito como sendo o mesmo do cristal infinito, podemos escrever a função de onda para o nosso cristal como uma combinação linear de  $\psi_k$  e  $\psi_{-k}$ . Então para  $-c \leq x \leq 0$  temos como função cristalina:

$$\psi_c(x) = A_2 \psi_{-k} + B_2 \psi_k \quad (2.2a)$$

$$\psi_c(x) = \frac{A_2}{\text{sen}2a\epsilon} \left[ \text{sen}\epsilon(x+2a) - \text{sen}\epsilon x e^{2ika} \right] + \frac{B_2}{\text{sen}2a\epsilon} \left[ \text{sen}\epsilon(x+2a) - \text{sen}\epsilon x e^{-2ika} \right] \quad (2.2b)$$

onde  $\hbar k$  é o momento do elétron dentro do cristal.

Como a função de onda no vácuo ( $x \leq -c$ ) temos:

$$\psi_v(x) = A_1 e^{i\mu x} + B_1 e^{-i\mu x} \quad (2.3)$$

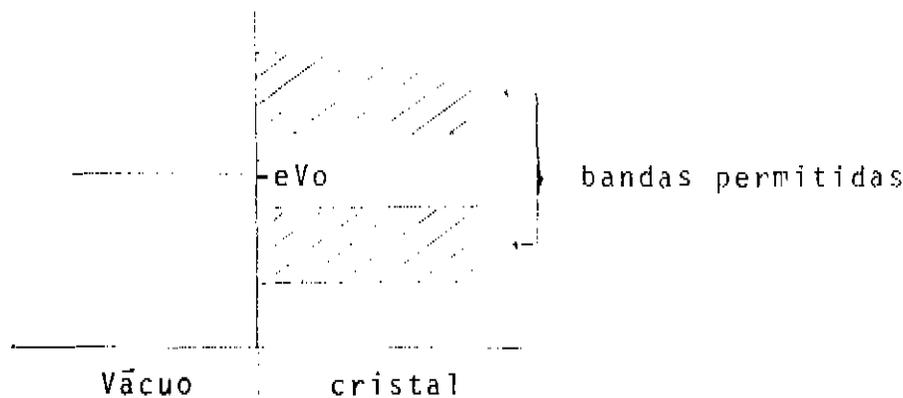
com

$$\mu^2 = \epsilon^2 - q^2 \quad (2.4a)$$

$$q^2 = -\frac{2M}{\hbar^2} eV_0 \quad (2.4b)$$

Os quatro parâmetros  $A_1, B_1, A_2, B_2$  são fixados pelas condições de continuidade da função e de sua derivada no ponto  $x=-c$ . Daí resultam duas condições e a solução geral que assim se obtém depende portanto, de dois parâmetros arbitrários. Para que essa solução seja aceitável é necessário que tenha limite em todo espaço, e portanto, que tenha limite em  $x=+\infty$  e  $x=-\infty$ .

Como vimos, o cristal possui bandas de energias permitidas e gaps de energias proibidas. Podemos fazer um esquema da energia em função da posição para o nosso sistema:



Dependendo da localização da energia  $E$  do elétron em relação ao nível  $-eV_0$ , podemos ter diversos casos:

1 .  $E > -eV_0$

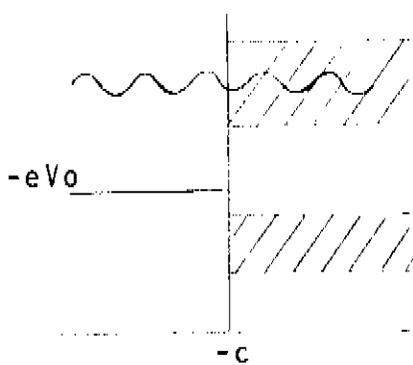
Como  $\mu$  é real, a solução no vácuo é oscilante. Dependendo se a energia corresponde ou não a uma banda permitida temos ainda:

1 . a -  $E \in$  banda permitida

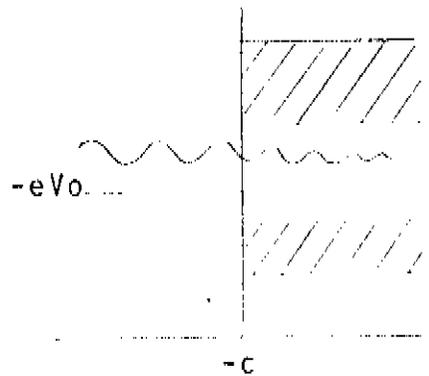
Então  $k$  é real e ocorre transmissão do elétron. Cada valor de  $E$  corresponde pois, a duas funções linearmente independentes e o espectro de valores próprios é degenerado de ordem dois e contínuo dentro de cada banda.

1 . b -  $E \in$  a um gap

Neste caso  $k$  é imaginário e a exigência de que a função seja limitada implica que  $A_2=0$  e a função de onda no cristal é decrescente de forma exponencial e o espectro é contínuo e não degenerado.



1.a



1.b

2 .  $E < -eV_0$

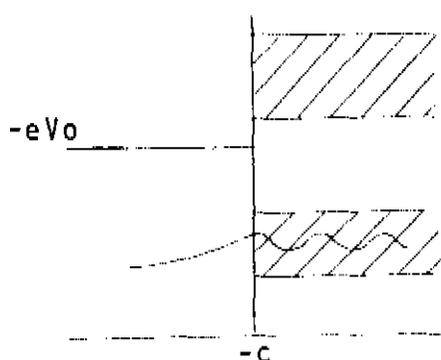
Neste caso  $\mu$  é imaginário e a função de onda no vácuo é exponencialmente decrescente ( $A_1=0$ ) e o espectro é não degenerado.

2 . a -  $E \in$  a uma banda

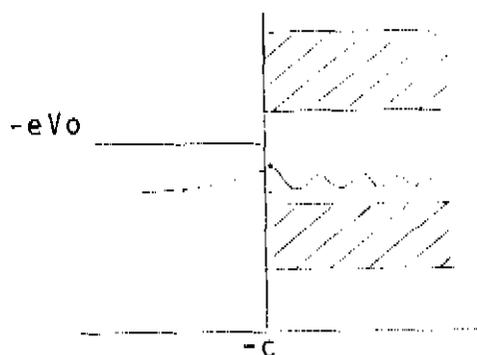
Sempre haverão estados para qualquer valor de  $E$  dentro de uma banda, e as funções de onda são oscilantes no lado cristalino. Portanto o espectro é contínuo dentro de uma banda.

2 . b - E é a um gap

Agora temos estados para somente alguns valores discretos de E, que são as energias específicas dos estados superficiais.



2.a



2.b

Iremos agora correlacionar as duas ondas incidentes  $A_1 e^{i\mu x}$  e  $A_2 \psi_k(x)$ , às duas ondas espalhadas  $B_1 e^{-i\mu x}$  e  $B_2 \psi_k(x)$  para  $x = -c$ , através da matriz R. Para isso, aplicamos as duas condições de contorno:

a) - Continuidade da função de onda na superfície:

$$A_1 e^{-i\mu c} + B_1 e^{i\mu c} = \frac{B_2}{\text{sen}2a\epsilon} \left| \text{sen}\epsilon(2a-c) + \text{sen}\epsilon c e^{-2ika} \right|$$

$$\frac{A_2}{\text{sen}2a\epsilon} \left| \text{sen}\epsilon(2a-c) + \text{sen}\epsilon c e^{2ika} \right| \quad (2.5)$$

b) - Continuidade da primeira derivada:

$$i\mu \left[ A_1 e^{-i\mu c} - B_1 e^{i\mu c} \right] = \frac{\epsilon B_2}{\text{sen}2a\epsilon} \left| \text{cose}\epsilon(2a-c) - \text{cose}\epsilon c e^{-2ika} \right|$$

$$\frac{\epsilon A_2}{\text{sen}2a\epsilon} \left| \text{cose}\epsilon(2a-c) - \text{cose}\epsilon c e^{2ika} \right| \quad (2.6)$$

Considerando as eq.(2.5) e (2.6) como um sistema nas variáveis  $A_2$  e  $B_2$  e usando a definição (1.15) para a matriz R, encontramos os elementos de uma nova matriz que liga as ondas no cristal a aquelas no vácuo. Essa matriz é explicitamente:

$$R_{11} = \frac{e^{-i\mu c}}{2\text{sen}2ak} \left[ \frac{\mu}{\epsilon} \left| \text{sen}\epsilon(2a-c) + \text{sen}\epsilon c e^{2iak} \right| + i \left| \text{cose}\epsilon(2a-c) - \text{cose}\epsilon c e^{2iak} \right| \right] \quad (2.7a)$$

$$R_{12} = \frac{e^{i\mu c}}{2\text{sen}2ak} \left[ \frac{\mu}{\epsilon} \left\{ \text{sen}\epsilon(2a-c) + \text{sen}\epsilon c e^{2iak} \right\} + i \left\{ \text{cos}\epsilon(2a-c) - \text{cos}\epsilon c e^{2iak} \right\} \right] \quad (2.7b)$$

$$R_{21} = \frac{e^{-i\mu c}}{2\text{sen}2ak} \left[ \frac{-\mu}{\epsilon} \left\{ \text{sen}\epsilon(2a-c) + \text{sen}\epsilon c e^{-2iak} \right\} - i \left\{ \text{cos}\epsilon(2a-c) - \text{cos}\epsilon c e^{-2iak} \right\} \right] \quad (2.7c)$$

$$R_{22} = \frac{e^{i\mu c}}{2\text{sen}2ak} \left[ \frac{\mu}{\epsilon} \left\{ \text{sen}\epsilon(2a-c) + \text{sen}\epsilon c e^{-2iak} \right\} - i \left\{ \text{cos}\epsilon(2a-c) - \text{cos}\epsilon c e^{-2iak} \right\} \right] \quad (2.7d)$$

## II.A - ENERGIAS DOS ESTADOS DE SUPERFÍCIE

As eq.(2.7) nos dão assim os elementos da matriz R em função de c, da posição da superfície.

Já sabemos que as condições:

$$R_{22} = 0 \quad (2.8a)$$

$$k = \frac{m\Pi}{2a} + i\theta, \theta > 0 \quad (2.8b)$$

definem os níveis de energia associados com os estados superficiais. A primeira é encontrada zerando (2.7d):

$$\frac{\mu}{\epsilon} \left\{ \text{sen}\epsilon(2a-c) + \text{sen}\epsilon c e^{-2iak} \right\} - i \left\{ \text{cos}\epsilon(2a-c) - \text{cos}\epsilon c e^{-2iak} \right\} = 0 \quad (2.9)$$

Levando em conta a outra condição de k pertencer a um gap de energia, vemos da eq.(2.9) que  $\mu$  deve ser imaginário para obtermos valores reais para a energia dos níveis superficiais. Como  $e^{-i\mu x}$  é uma onda exponencialmente amortecida para que a solução  $\psi_v(x)$  não seja divergente é necessário - que  $i\mu < 0$ .

A equação (2.9) pode ser escrita na forma:

$$\text{tg}\epsilon c = \frac{-\text{sen}2a\epsilon + i(\text{cos}2a\epsilon - e^{-2iak})}{e^{-2iak} - \text{cos}2a\epsilon - i\text{sen}2a\epsilon} \quad (2.10)$$

Usando a eq.(2.10) podemos construir um gráfico de  $\epsilon=2a\epsilon$  em termos de  $c$ . Para o primeiro gap de energia, construímos as curvas da Fig.2.2a para  $P$  positivo e as da Fig.2.2b para  $P$  negativo. Os dois traços pontilhados, paralelos ao eixo  $c$ , dão os limites de energia do primeiro gap ( $m=1$  na eq. (2.8)) e escolhemos  $i\mu < 0$  como é exigido acima. Vemos que para todas as curvas há uma interrupção nas energias limites do gap, isto é, para certos valores de  $c$ , que dependem de  $q^2$ , não existem estados superficiais. Além disso, para  $P$ 's negativos não há estados superficiais em  $c=a$  no primeiro gap de energia. Como fisicamente a exclusão de um ponto não é significativa, deixamos para o Apêndice B a discussão das razões desse fato. Vamos estudar a seguir, os estados superficiais para um caso particular de  $c$ , que é  $c=0$ .

O nosso sistema é agora aquele mostrado na Fig.2.3, onde temos um átomo na origem:

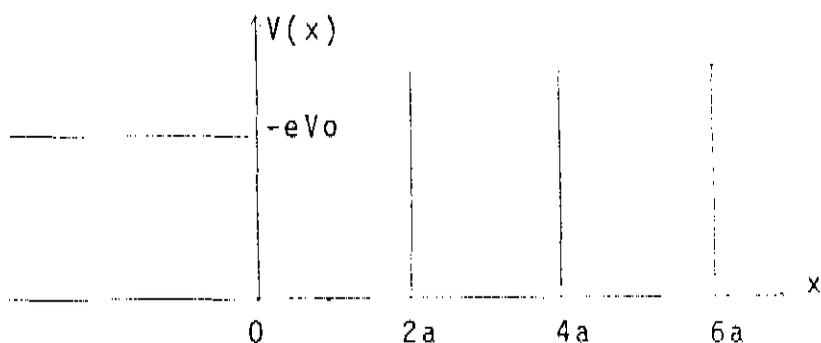


Fig.2.3 - Gráfico da energia potencial para  $c=0$ .

A matriz  $R$  das eq.(2.7) se reduz a:

$$R_{11} = \frac{1}{2\text{sen}2ak} \left[ \frac{\mu}{\epsilon} \text{sen}2a\epsilon + i(\cos2a\epsilon - e^{2iak}) \right] \quad (2.10a)$$

$$R_{12} = \frac{1}{2\text{sen}2ak} \left[ \frac{\mu}{\epsilon} \text{sen}2a\epsilon + i(\cos2a\epsilon - e^{2iak}) \right] \quad (2.10b)$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\text{sen}2ak} \left[ \frac{\mu}{\epsilon} \text{sen}2a\epsilon - i(\cos2a\epsilon - e^{-2iak}) \right] \quad (2.10c)$$

$$R_{22} = \frac{1}{2\text{sen}2ak} \left[ \frac{\mu}{\epsilon} \text{sen}2a\epsilon - i(\cos2a\epsilon - e^{-2iak}) \right] \quad (2.10d)$$

As energias dos estados superficiais são encontradas quando a eq.(2.10d) se anula:

$$\frac{\mu}{\epsilon} \text{sen}2ac - i(\cos2ac - e^{-2iak}) = 0 \quad (2.11)$$

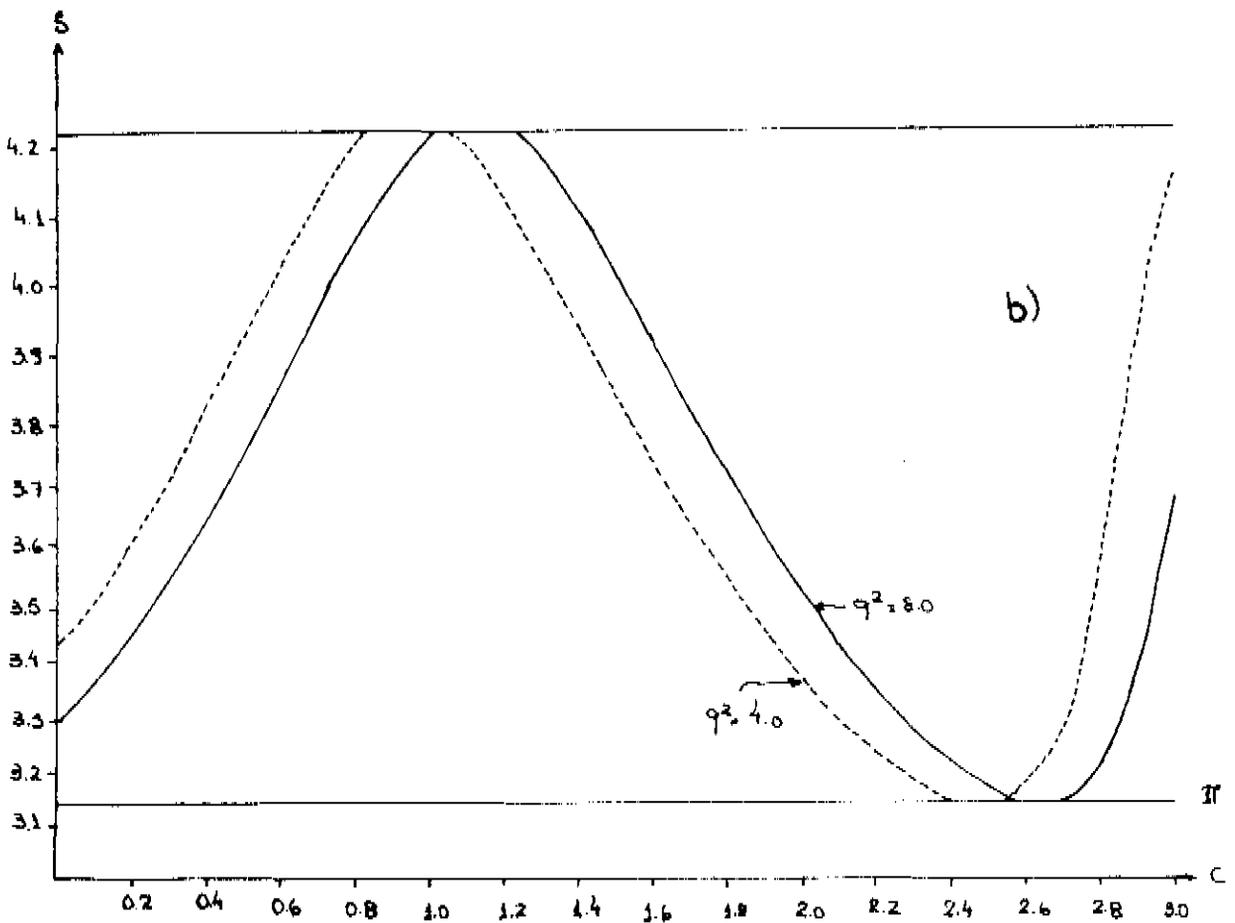
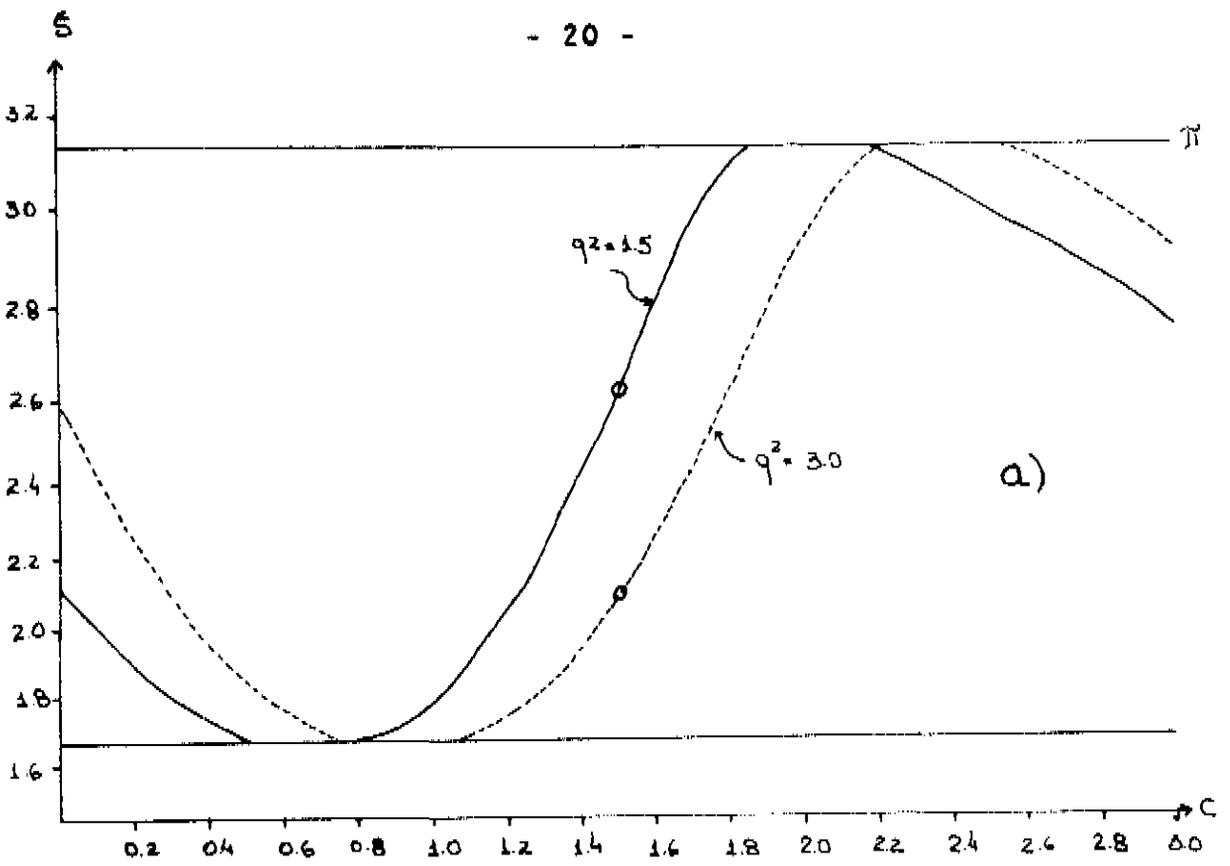


Fig.2.2 - Energias dos estados superficiais em função da posição da superfície para: a)  $P = -3.1$  e  $2a = 3.0$ ; b)  $P = 5.2$  e  $2a = 3.0$ .

Usando o fato que  $k$  é imaginário (eq.2.8b), a relação de Kronig-Penney (eq.1.7) se torna:

$$(-)^m \cosh 2a\theta = \cos 2a\epsilon + \frac{aU}{\epsilon} \sin 2a\epsilon \quad (2.12)$$

enquanto (2.11) fica:

$$\frac{\mu}{\epsilon} \sin 2a\epsilon - i(\cos 2a\epsilon - (-)^m e^{2a\theta}) = 0 \quad (2.13)$$

Eliminando  $\theta$  de (2.13) através de (2.12) encontramos

$$2a\epsilon \cotg 2a\epsilon + \frac{2MeV_0}{h^2 U} - 2a(-\epsilon^2 - \frac{2M}{h^2} eV_0)^{1/2} = 0 \quad (2.14)$$

onde usamos a relação (2.4a):

$$\mu^2 = \epsilon^2 + \frac{2M}{h^2} eV_0$$

Chamando de:

$$\xi = 2a\epsilon \quad P = 4a^2 U \quad \gamma^2 = -\frac{8M}{h^2} eV_0 a^2 \quad (2.15)$$

a eq.(2.14) se transforma numa função das novas variáveis:

$$\xi \cotg \xi - \frac{\gamma^2}{P} - (\gamma^2 - \xi^2)^{1/2} = 0 \quad (2.16)$$

Da condição que  $i\mu$  seja real (pág. 18 ) temos:

$$\gamma^2 > \xi^2 \quad \text{ou} \quad \gamma > \xi \quad (2.17)$$

como uma energia limite. A outra energia limite é o máximo da banda para  $P > 0$  ou o mínimo para  $P < 0$ . Isso ocorre quando  $\xi = m\pi$ .

As soluções gráficas de (2.16) são desenhadas esquematicamente na Fig.2.4a para valores de  $P$ 's positivos e na Fig. 2.4b para  $P$ 's negativos. Em ambas as figuras limitamo-nos ao primeiro gap.

Para  $P$  positivo, a curva parte do ponto  $(\gamma_0, \xi_0)$  onde a curva tangencia a reta  $\xi = \gamma$  e, conforme  $\gamma$  cresce  $\xi$  tende para  $\pi$ . Para  $P > 0$  vemos então que para cada  $\gamma$  há somente um correspondente, o que significa que para cada gap de energia existe um único estado superficial.

Analisemos melhor as curvas para  $P$ 's negativos. Chamando de  $\gamma_1$  o menor valor de  $\gamma$  que satisfaz (2.16), da Fig. 2.4b concluímos que para cada  $\gamma > \gamma_1$  há dois valores de  $\xi$  correspondentes o que aparentemente discorda da conclusão obtida para  $P$ 's positivos.

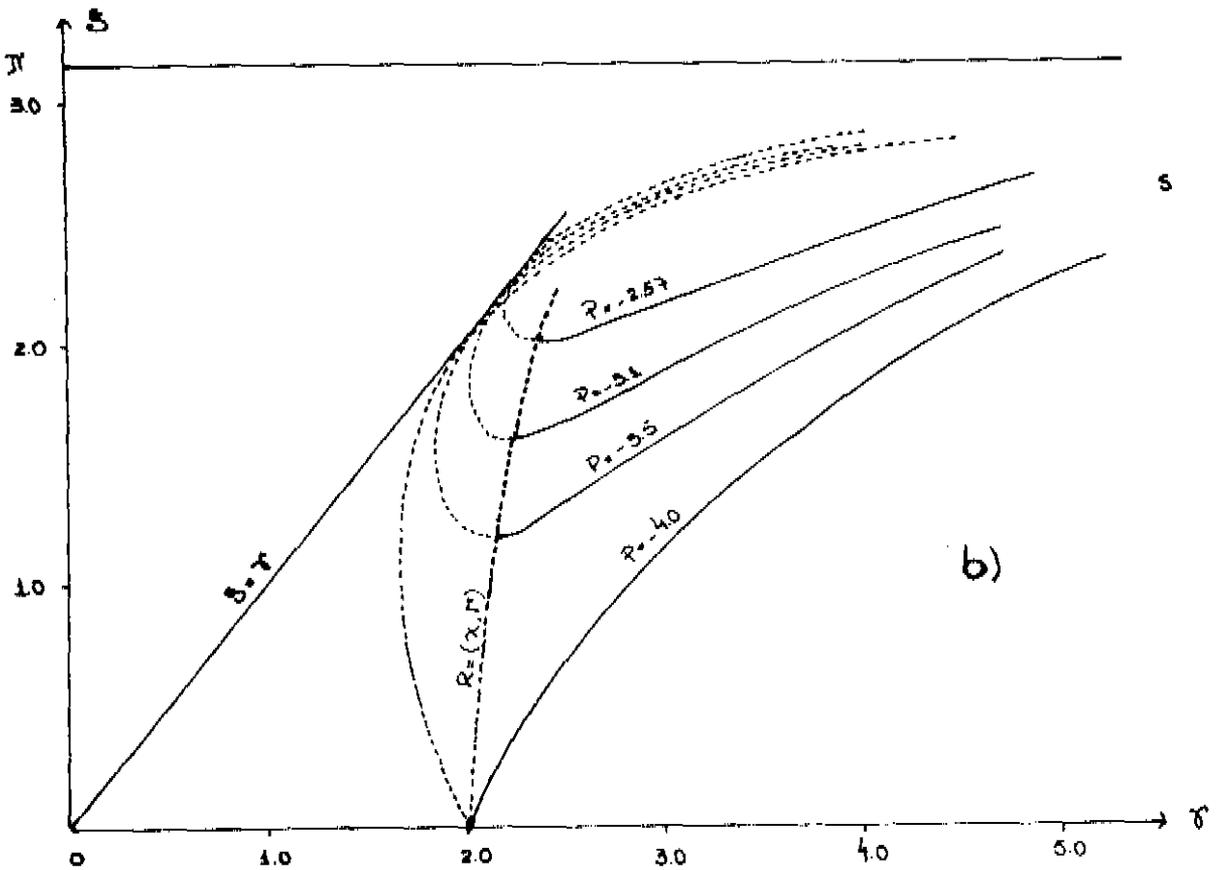
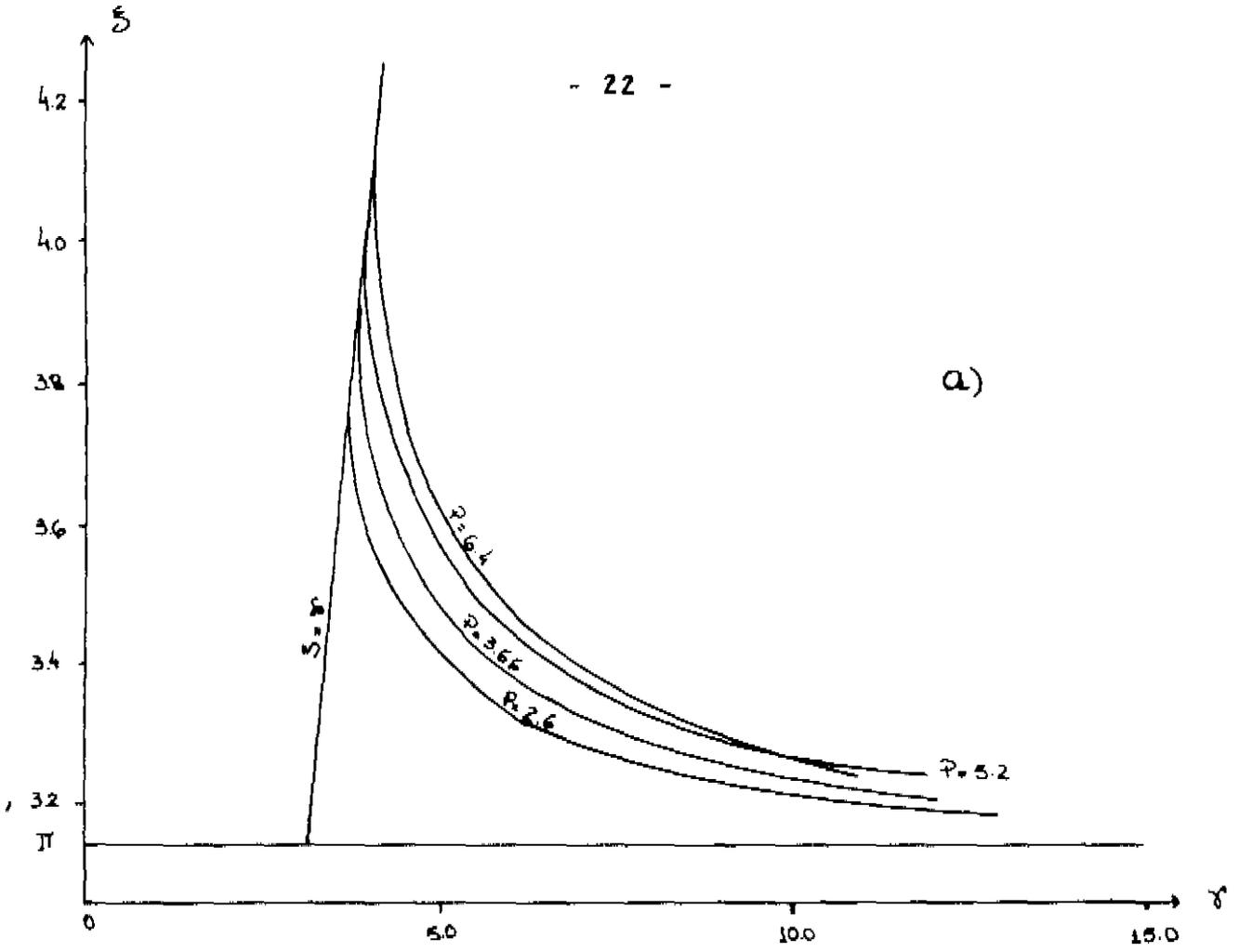


Fig.2.4 - Soluções gráficas da eq.(2.16) para: a) P's positivos, b) P's negativos.

Derivando (2.16) em relação a  $\gamma$  e depois igualando  $d\psi/d\gamma$  a zero obtemos os pontos que dão os extremos das curvas  $\xi(\gamma)$  da Fig.2.4b. A ordenada  $\chi$  e a abscissa  $\Gamma$  de um desses pontos  $R=(\chi, \Gamma)$  estão relacionadas por:

$$P = -2(\Gamma^2 - \chi^2)^{1/2} \quad (2.18)$$

Para um certo P, o ponto R que satisfaz (2.18) dá o mínimo da curva e  $\chi$  corresponde à energia máxima da primeira banda.

Se eliminarmos  $\cos 2a\epsilon$  entre as eq.(2.12) e (2.13) obtemos:

$$(-)^m \sinh 2a\theta = (i\mu - aU) \frac{\sen 2a\epsilon}{\epsilon} \quad (2.19)$$

Da relação de Kronig-Penney, eq.(1.7), podemos concluir que:

$$\text{sign} \frac{\sen 2a\epsilon}{\epsilon} = (-)^{m+1} \quad (2.20)$$

para  $(m-1)\pi < 2a\epsilon < m\pi$ , e  $m=1, 2, \dots$  é o índice da banda. Como  $\theta > 0$  (2.19) é satisfeita somente quando:

$$i\mu - aU < 0 \quad (2.21)$$

o que nos dá por (2.4a), (2.15) e do fato que  $i\mu < 0$  (pág.18)

$$P < 2(\gamma^2 - \xi^2)^{1/2} \quad (2.22)$$

Assim, os estados superficiais existem somente para as soluções de (2.16) que satisfazem a desigualdade (2.22). Pode-se provar <sup>(3)</sup> que a condição de existência (2.22) é sempre satisfeita se, e somente se  $\gamma > \Gamma$ , o que significa que na Fig. 2.4, os estados superficiais são representados por aquelas partes das curvas que estão à direita da linha quebrada, ou de R. A outra parte corresponde a  $i\mu > 0$  que dá origem a ondas com amplitudes crescentes no vácuo. Cada ponto ao longo das partes RS das curvas corresponde a um estado superficial. Assim, de acordo com os resultados encontrados para P's positivos, para os valores particulares de P,  $\gamma$  e  $\xi$  que satisfazem (2.22) somente um estado superficial pode ocorrer e quando (2.22) é violada, não existe nenhum estado superficial.

Demonstramos então, que em concordância com Tamm, para cada gap de energia há um e somente um estado superficial.

## II.B - FUNÇÕES PROBABILIDADE PARA $c=0$

Nesta seção iremos discutir e ilustrar para  $c=0$  as funções probabilidade para os diversos casos analisados nas pág. 15a 17. Para isso, usaremos o cristal com  $P=5.2$  e  $a=1.5$ . Veja a Fig. 1.4a para as bandas de energia desse cristal.

1 .  $E > -eV_0$

1.a E pertence a uma banda de energia

Como vimos, para este caso o espectro é degenerado e contínuo. Escolhemos então  $A_2=0$  e  $A_1=1$  em (2.2a) e (2.3). Por (1.15) encontramos  $B_1$  e  $B_2$  em termos dos elementos da matriz  $R$ . As funções de onda neste caso se tornam para  $\mu$  real:

$$\psi_v(x) = e^{i\mu x} - \frac{R_{21}}{R_{22}} e^{-i\mu x} \quad (2.23)$$

$$\psi_c(x) = \frac{R_{11} - R_{21}R_{12}}{R_{22}} \frac{e^{2in'ka}}{\text{sen}2a\epsilon} \left\{ \text{sen}\epsilon(x+2a-2n'a) - \text{sen}\epsilon(x-2n'a)e^{-2ika} \right\} \quad (2.24)$$

$$n' = \left\lfloor \frac{x+2a}{2a} \right\rfloor \quad (2.25)$$

A Fig.(2.5a) é um exemplo para este caso. Observemos o caracter oscilante da função probabilidade que possui um período de  $2a$  no lado cristalino, pois escolhemos  $A_2=0$ . Para  $x=0$  há uma descontinuidade na primeira derivada pois existe um átomo sobre a superfície em  $x=0$ .

1.b - E pertence a um gap

O espectro é contínuo e não degenerado pois  $A_2=0$ . O elétron incidente sobre a superfície no lado do vácuo e com energia  $E$  maior que a barreira de potencial superficial ( $\mu$  é real) será refletido, mas ainda haverá uma probabilidade pequena, mas não nula, de se encontrar o elétron no lado cristalino. Se tomamos  $A_1=1$  as funções de onda são dadas pelas eq. (2.23) e (2.24). Os gráficos 2.5b e 2.5c nos dão a função probabilidade para dois valores diferentes da energia no gap. Vemos que conforme a energia cresce, o elétron se torna menos

localizado no lado do vácuo, mas a probabilidade de se encontrar o elétron no lado cristalino é mais longe da barreira au menta.

2 . -  $E < -eV_0$

Aqui  $\mu$  é imaginário e a função de onda no vácuo é ex ponencialmente de cre scente ( $A_1=0$ ) e o espectro é não degenerado.

2.a - E pertence a uma banda

O elétron ao encontrar na superfície uma barreira de potencial maior que sua energia será refletido com uma pequena probabilidade de ser transmitido através da superfície. To mando  $A_2=1$ , temos para as funções de onda:

$$\psi_v(x) = \frac{1}{R_{22}} e^{-i\mu x} \quad (2.26)$$

$$\psi_c(x) = \frac{R_{12}}{R_{22}} \frac{e^{2in'ka}}{\text{sen}2a\epsilon} \left[ \text{senc}(x+2a-2n'a) - \text{senc}(x-2n'a)e^{-2ika} \right] + \frac{e^{-2in'ka}}{\text{sen}2a\epsilon} \left[ \text{senc}(x+2a-2n'a) - \text{senc}(x-2n'a)e^{2ika} \right] \quad (2.27)$$

As Fig.2.5d e 2.5e nos ilustram as funções probabilidade para este caso.

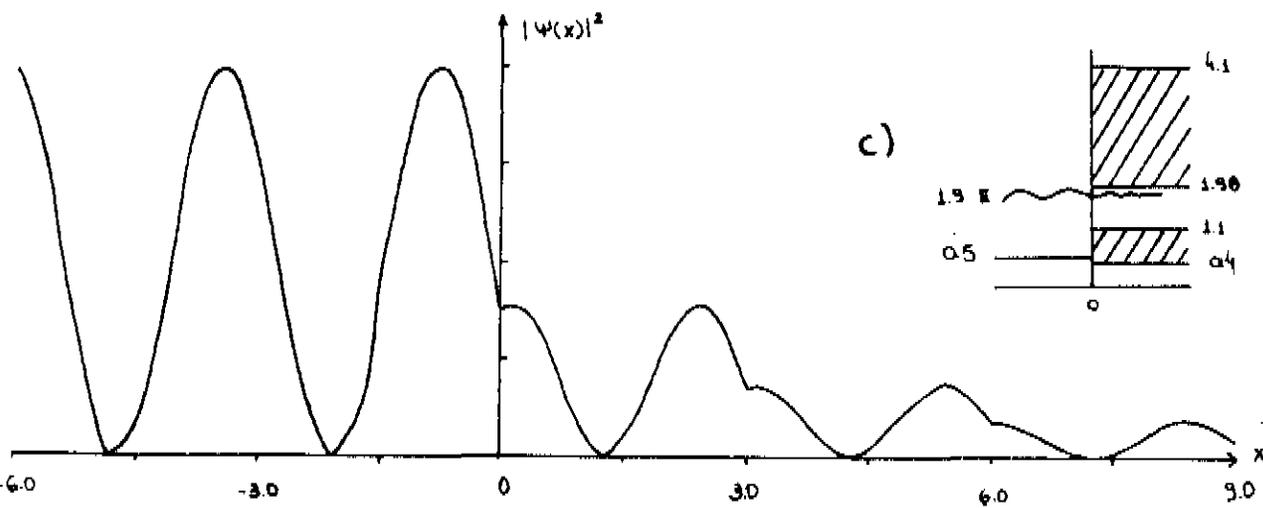
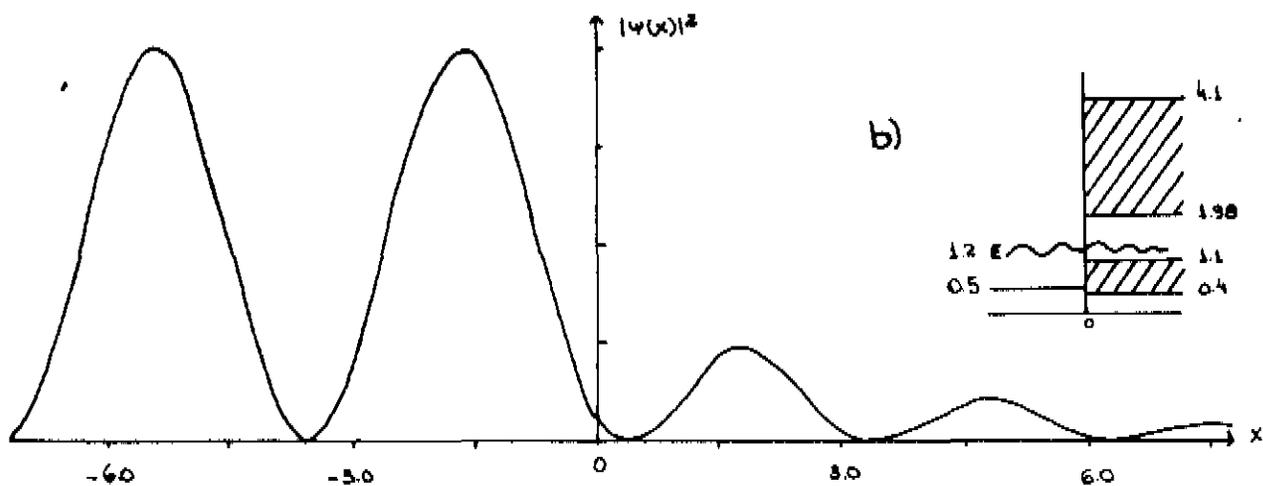
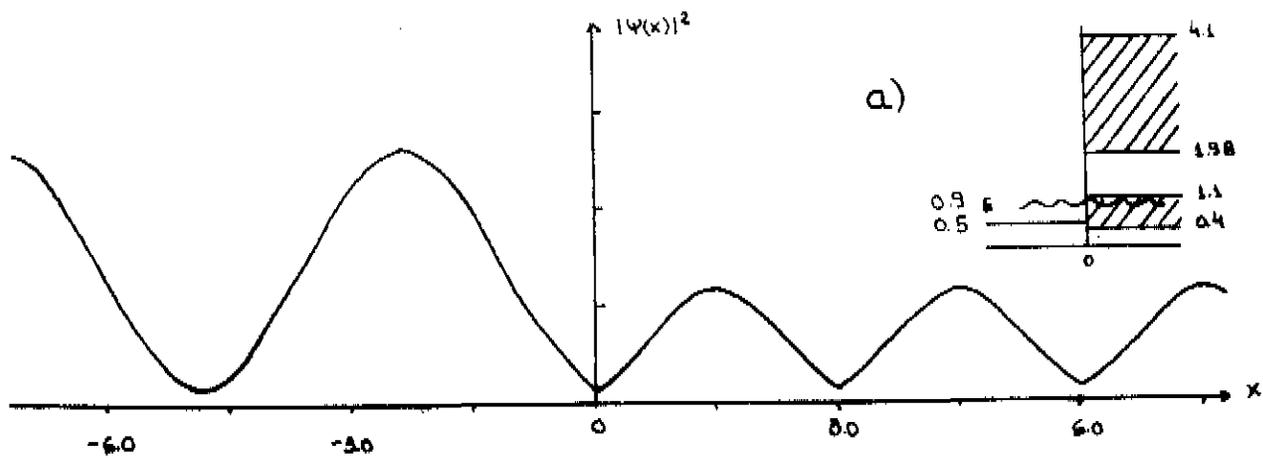
2.b - E pertence a um gap

Quando E pertence a um gap do cristal e  $\mu$  é imaginário e  $i\mu < 0$ , teremos estados superficiais somente quando a eq. (2.16) for satisfeita. Nesse caso, o elétron não é livre para se mover através da rede, mas é ligado à superfície e a função do onda que o representa é amortecida em ambos os lados, tanto no vácuo quanto no cristal. Como  $A_2=A_1=0$ , se escolhemos  $B_1=1$  as funções de onda são :

$$\psi_v(x) = e^{-i\mu x} \quad (2.28)$$

$$\psi_c(x) = \frac{R_{12}}{\text{sen}2a\epsilon} (-)^m e^{-2n'\theta a} \left[ \text{senc}(x+2a-2n'a) - \text{senc}(x-2n'a)(-)^m e^{-2n\theta a} \right] \quad (2.29)$$

Um exemplo da função probabilidade para este caso é dado pela Fig.2.5f e pela Fig.2.5g.



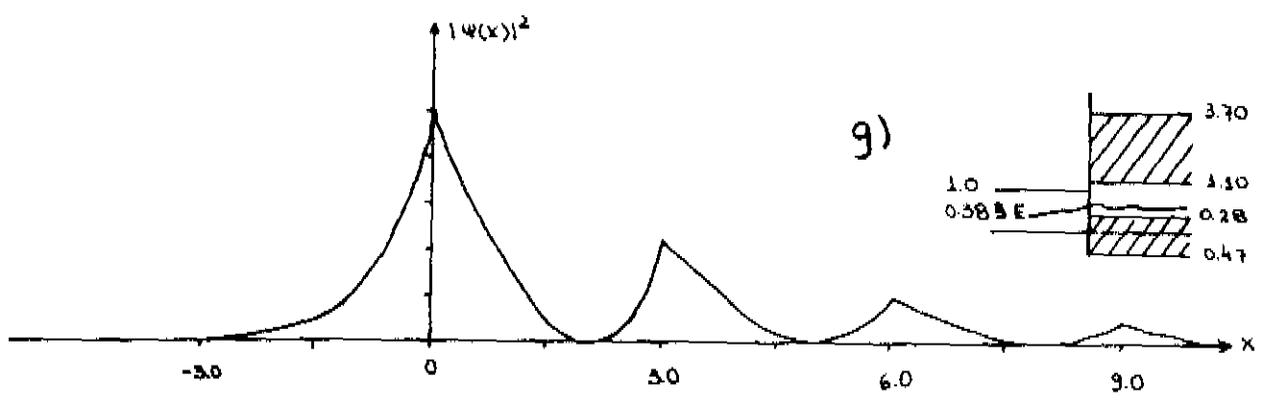
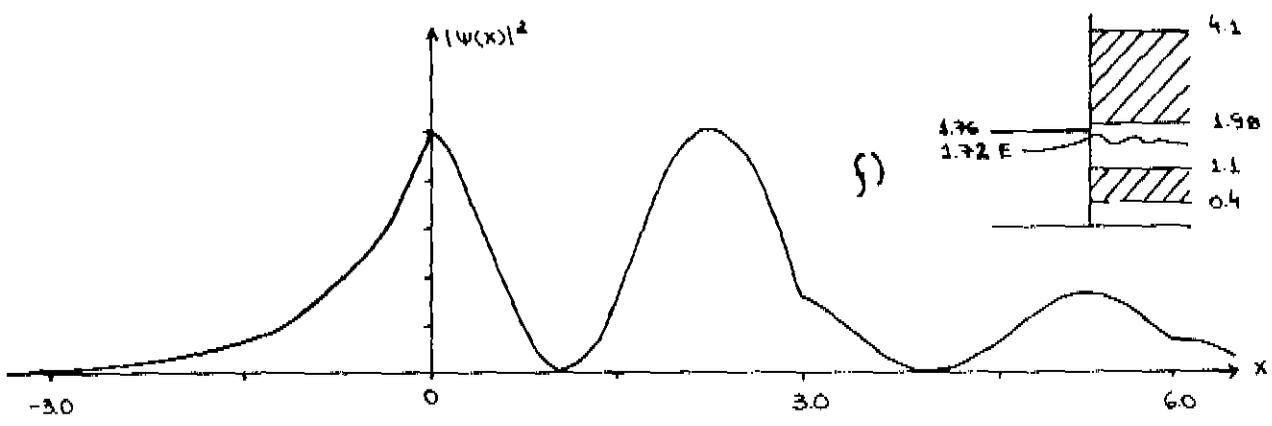
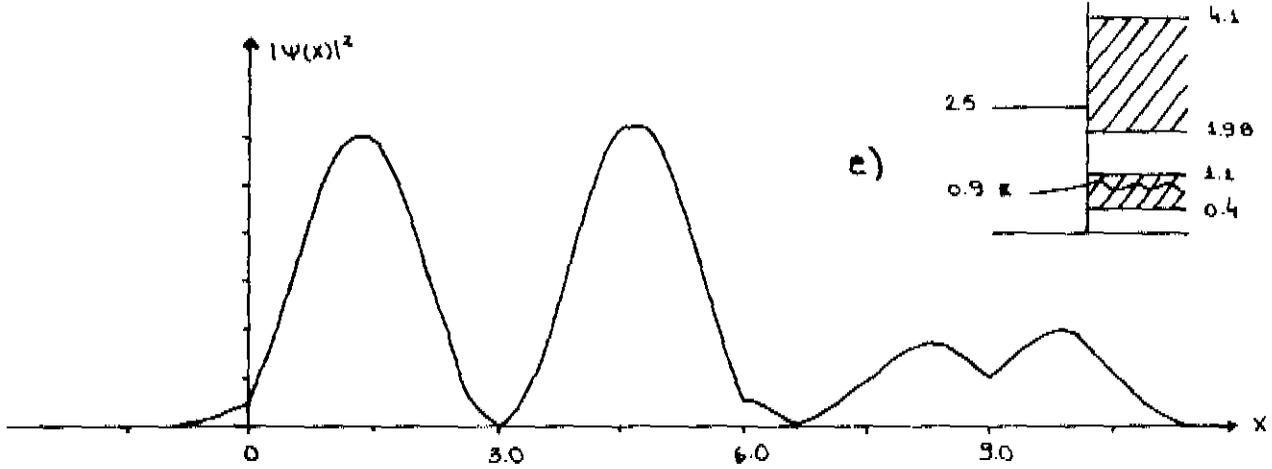
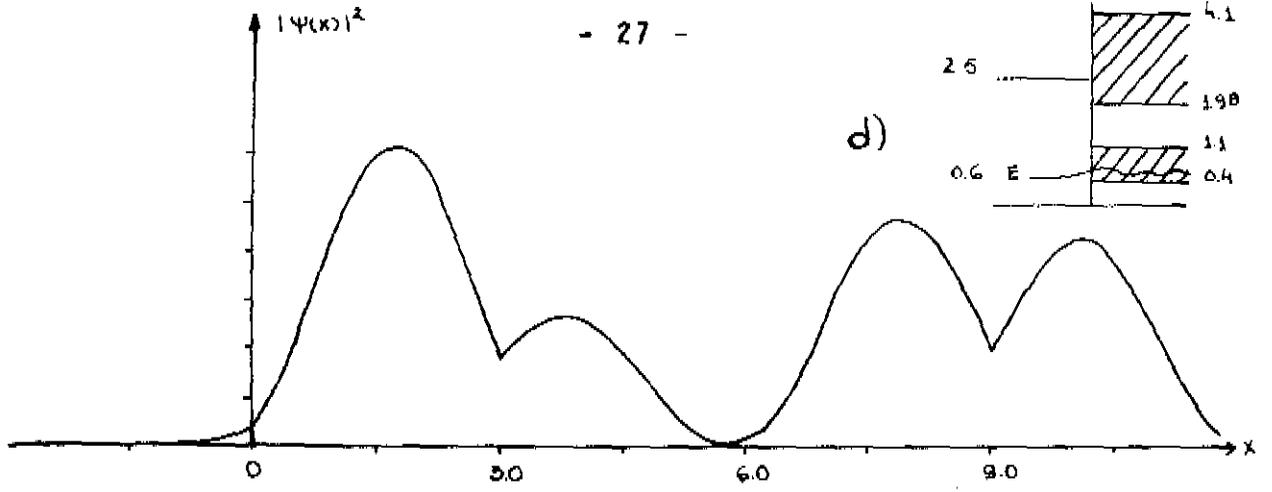


Fig.2.5 - Funções Probabilidade para o modelo de Tamm ( $c=0$ )  
 para  $P=5.2$  e  $2a=3.0$  : a)  $\epsilon^2=0.9$ ,  $q^2=0.5$ ; b)  $\epsilon^2=1.2$ ,  $q^2=0.5$   
 c)  $\epsilon^2=1.9$ ,  $q^2=0.5$ ; d)  $\epsilon^2=0.6$ ,  $q^2=2.5$ ; e)  $\epsilon^2=0.9$ ,  $q^2=2.5$ ;  
 f)  $\epsilon^2=1.72$ ,  $q^2=1.76$  e para  $P=-3.1$  e  $2a=3.0$  : g)  $\epsilon^2=0.383$ ,  
 $q^2=1.0$

### III CAPÍTULO - JUNÇÃO DE TRÊS CRISTAIS

No II Capítulo, vimos como uma superfície origina estados superficiais. Nesta parte, veremos como surgem níveis de energia localizados na interface de dois cristais. Partimos da situação em que temos uma junção de três cristais, sendo o do meio um isolante que é representado por um potencial barreira quadrada de comprimento  $2d$  e os dos extremos são cristais semi-infinitos com átomos nas posições  $x=d+\alpha+2na$  ( $n$  é inteiro e  $\geq 0$ ) e  $x=d+\beta+2ma$  ( $m$  é inteiro e  $\geq 0$ ) e representados por potenciais  $\delta$ . A energia potencial para esse sistema está esquematizada na Fig.3.1.

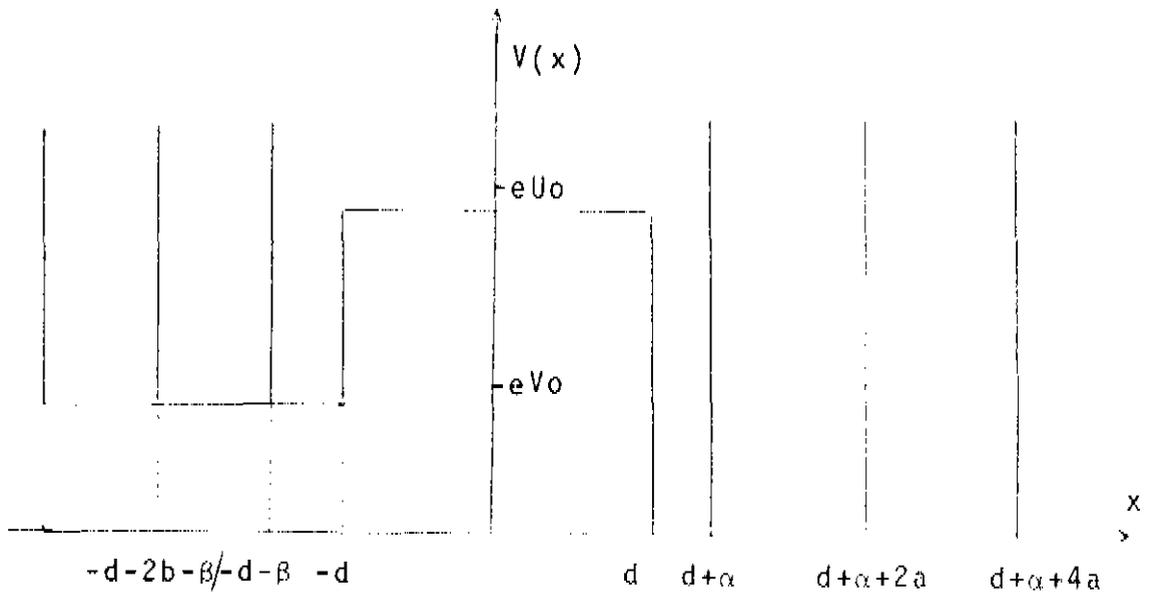


Fig.3.1 - Energia Potencial para uma junção de 3 cristais.

Para resolvermos a equação de Schrödinger para um elétron com uma energia potencial dada pela Fig.3.1, dividimos o espaço em três regiões:

- Região I :  $x < -d$
- Região II :  $x > d$
- Região III :  $-d < x < d$

De maneira análoga ao que fizemos na parte II, escreveremos as funções de onda, soluções da equação de Schrödinger

ger, nas regiões I e II, como combinações lineares das funções de onda para o cristal infinito, e na região III usaremos as ondas planas.

Para  $-d-\beta \leq x \leq -d$

$$\begin{aligned} \psi_1(x) = & \frac{A_1}{\text{sen}2b\epsilon_1} \left[ \text{sen}\epsilon_1(x+\beta+d)e^{2ibk_1} - \text{sen}\epsilon_1(x+\beta+d-2b) \right] \\ & + \frac{B_1}{\text{sen}2b\epsilon_1} \left[ \text{sen}\epsilon_1(x+\beta+d)e^{-2ibk_1} - \text{sen}\epsilon_1(x+\beta+d-2b) \right] \end{aligned} \quad (3.1)$$

onde

$$\epsilon_1^2 = \frac{2M}{h^2} (E+eV_0) = \epsilon^2 - q_1^2 \quad (3.2)$$

Para  $d \leq x \leq d+\alpha$

$$\begin{aligned} \psi_2(x) = & \frac{B_2}{\text{sen}2a\epsilon_2} \left[ \text{sen}\epsilon_2(x-d-\alpha+2a) - \text{sen}\epsilon_2(x-d-\alpha)e^{-2iak_2} \right] \\ & + \frac{A_2}{\text{sen}2a\epsilon_2} \left[ \text{sen}\epsilon_2(x-d-\alpha+2a) - \text{sen}\epsilon_2(x-d-\alpha)e^{2iak_2} \right] \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde

$$\epsilon_2^2 = \frac{2M}{h^2} E = \epsilon^2 \quad (3.4)$$

E para  $-d \leq x \leq d$  :

$$\psi_3(x) = B_3 e^{ik_3x} + A_3 e^{-ik_3x} \quad (3.5)$$

com

$$k_3^2 = \frac{2M}{h^2} (E+eU_0) = \epsilon^2 - q_2^2 \quad (3.6)$$

Aplicando as condições de contorno da continuidade da função de onda e continuidade da primeira derivada em  $x=d$  e  $x=-d$  encontramos as duas matrizes definidas por:

A . MATRIZ  $R_{31}$  :

$$B_3 = R_{11}^{31} A_1 + R_{12}^{31} B_1 \quad (3.7a)$$

$$A_3 = R_{21}^{31} A_1 + R_{22}^{31} B_1 \quad (3.7b)$$

$$R_{11}^{31} = \frac{e^{ik_3d}}{2\text{sen}2b\epsilon_1} \left[ \text{sen}\epsilon_1 \beta e^{2ibk_1} - \text{sen}\epsilon_1(\beta-2b) - \frac{i\epsilon_1}{k_3} \left[ \text{cos}\epsilon_1 \beta e^{2ibk_1} - \text{cos}\epsilon_1(\beta-2b) \right] \right] \quad (3.8a)$$

$$R_{12}^{31} = \frac{e^{ik_3d}}{2\text{sen}2b\epsilon_1} \left[ \text{sen}\epsilon_1 \beta e^{-2ibk_1} - \text{sen}\epsilon_1(\beta-2b) - \frac{i\epsilon_1}{k_3} \left[ \text{cos}\epsilon_1 \beta e^{-2ibk_1} - \text{cos}\epsilon_1(\beta-2b) \right] \right] \quad (3.8b)$$

$$R_{21}^{31} = \frac{e^{-ik_3d}}{2\text{sen}2b\epsilon_1} \left[ \text{sen}\epsilon_1 \beta e^{2ibk_1} - \text{sen}\epsilon_1(\beta-2b) + \frac{i\epsilon_1}{k_3} \left[ \text{cos}\epsilon_1 \beta e^{2ibk_1} - \text{cos}\epsilon_1(\beta-2b) \right] \right] \quad (3.8c)$$

$$R_{22}^{31} = \frac{e^{-ik_3d}}{2\text{sen}2b\epsilon_1} \left[ \text{sen}\epsilon_1 \beta e^{-2ibk_1} - \text{sen}\epsilon_1(\beta-2b) + \frac{i\epsilon_1}{k_3} \left[ \text{cos}\epsilon_1 \beta e^{-2ibk_1} - \text{cos}\epsilon_1(\beta-2b) \right] \right] \quad (3.8d)$$

B. MATRIZ  $R_{23}$  :

$$B_2 = R_{11}^{23} B_3 + R_{12}^{23} A_3 \quad (3.9a)$$

$$A_2 = R_{21}^{23} B_3 + R_{22}^{23} A_3 \quad (3.9b)$$

$$R_{11}^{23} = \frac{ie^{ik_3d}}{2\text{sen}2ak_2} \left[ \text{cos}\epsilon_2(2a-\alpha) - \text{cos}\epsilon_2 \alpha e^{2iak_2} - \frac{ik_3}{2} \left[ \text{sen}\epsilon_2(2a-\alpha) + \text{sen}\epsilon_2 \alpha e^{2iak_2} \right] \right] \quad (3.10a)$$

$$R_{12}^{23} = \frac{ie^{-ik_3d}}{2\text{sen}2ak_2} \left[ \text{cos}\epsilon_2(2a-\alpha) - \text{cos}\epsilon_2 \alpha e^{2iak_2} + \frac{ik_3}{2} \left[ \text{sen}\epsilon_2(2a-\alpha) + \text{sen}\epsilon_2 \alpha e^{2iak_2} \right] \right] \quad (3.10b)$$

$$R_{21}^{23} = \frac{-ie^{ik_3d}}{2\text{sen}2ak_2} \left[ \text{cos}\epsilon_2(2a-\alpha) - \text{cos}\epsilon_2 \alpha e^{-2iak_2} - \frac{ik_3}{2} \left[ \text{sen}\epsilon_2(2a-\alpha) + \text{sen}\epsilon_2 \alpha e^{-2iak_2} \right] \right] \quad (3.10c)$$

$$R_{22}^{23} = \frac{-ie^{-ik_3d}}{2\text{sen}2ak_2} \left\{ \cos\epsilon_2(2a-\alpha) - \cos\epsilon_2\alpha e^{-2iak_2} + ik_3 \left[ \frac{\text{sen}\epsilon_2(2a-\alpha) + \text{sen}\epsilon_2\alpha e^{-2iak_2}}{2} \right] \right\} \quad (3.10d)$$

Podemos, além das matrizes  $R_{31}$  e  $R_{23}$  definir uma matriz  $R$  por :

$$B_2 = R_{11} A_1 + R_{12} B_1 \quad (3.11a)$$

$$A_2 = R_{21} A_1 + R_{22} B_1 \quad (3.11b)$$

mas como:

$$\begin{bmatrix} B_2 \\ A_2 \end{bmatrix} = R_{23} \begin{bmatrix} B_3 \\ A_3 \end{bmatrix} = R_{23} R_{31} \begin{bmatrix} A_1 \\ B_1 \end{bmatrix}$$

concluimos que:

$$R = R_{23} R_{31} \quad (3.12)$$

Quando  $k_1$  e  $k_2$  estão nos gaps de energia dos cristais I e II respectivamente:

$$k_1 = \frac{n_1\pi}{2b} + i\theta_1 \quad \theta_1 > 0 \quad (3.13a)$$

$$k_2 = \frac{n_2\pi}{2a} + i\theta_2 \quad \theta_2 > 0 \quad (3.13b)$$

e a matriz de espalhamento  $S$  é singular, ou quando  $R_{22}=0$ , a função de onda que descreve o elétron deve ser uma onda que decai nas regiões I e II e deve ter um caráter oscilatório na região  $-d < x < d$ . Isso significa que o elétron está localizado no cristal central. Estudaremos quais as condições que devem existir sobre as energias para que ocorram esses estados localizados. Pela eq.(3.12) vemos que  $R_{22}=0$  implica em:

$$R_{22} = R_{21}^{23} R_{12}^{31} + R_{22}^{23} R_{22}^{31} = 0 \quad (3.14)$$

Assim, quando as condições (3.13a), (3.13b) e (3.14) forem satisfeitas, temos um estado localizado. Em analogia ao II Capítulo analisaremos agora o caso em que  $\alpha=\beta=0$ .

III.A - ESTADOS LOCALIZADOS PARA  $\alpha=\beta=0$

Nesta geometria existe um átomo do cristal I sobre a superfície que divide o cristal I do III e há também um átomo do cristal II sobre a superfície que divide o cristal II de -III, como nos mostra a Fig.3.2.

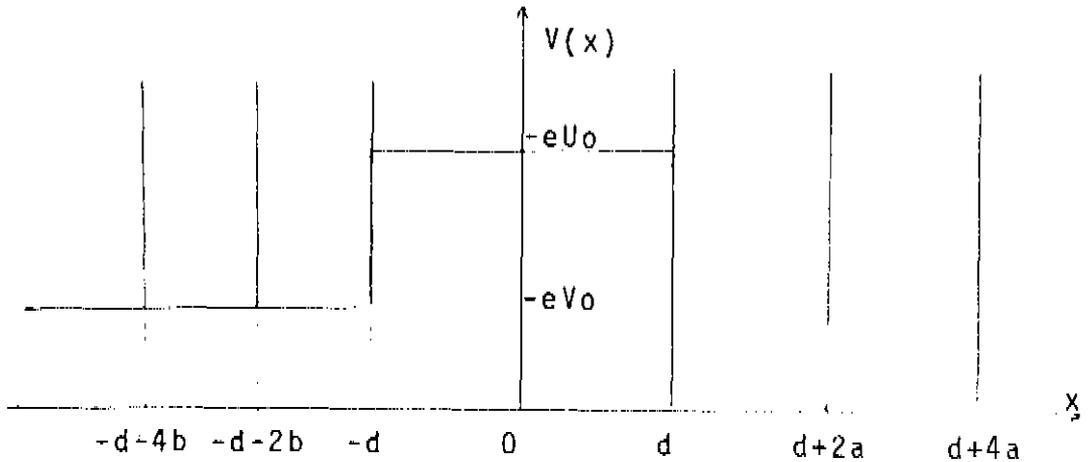


Fig.3.2 - Energia Potencial para uma junção de 3 cristais.

Fazendo  $\alpha=\beta=0$  em (3.14) obtemos:

$$\begin{aligned}
 & e^{2idk_3} \left[ \cos 2a\epsilon_2 - e^{-2iak_2} - \frac{ik_3 \sin 2a\epsilon_2}{\epsilon_2} \right] \left[ \frac{\sin 2b\epsilon_1 - i\epsilon_1 (e^{-2ibk_1} - \cos 2b\epsilon_1)}{k_3} \right] \\
 & + e^{-2idk_3} \left[ \cos 2a\epsilon_2 - e^{-2iak_2} + \frac{ik_3 \sin 2a\epsilon_2}{\epsilon_2} \right] \left[ \frac{\sin 2b\epsilon_1 + i\epsilon_1 (e^{-2ibk_1} - \cos 2b\epsilon_1)}{k_3} \right] = 0
 \end{aligned}
 \tag{3.15}$$

que se torna depois de alguns arranjos:

$$\begin{aligned}
 & \operatorname{tg} 2dk_3 \left[ \left( \cos 2a\epsilon_2 - e^{-2iak_2} \right) \frac{\epsilon_1}{k_3} (e^{-2ibk_1} - \cos 2b\epsilon_1) + \frac{k_3 \sin 2a\epsilon_2 \sin 2b\epsilon_1}{\epsilon_2} \right] \\
 & + \left[ \left( \cos 2a\epsilon_2 - e^{-2iak_2} \right) \sin 2b\epsilon_1 - \frac{\epsilon_1 \sin 2a\epsilon_2}{\epsilon_2} (e^{-2ibk_1} - \cos 2b\epsilon_1) \right] = 0
 \end{aligned}
 \tag{3.16}$$

A forma da eq.(3.16) é bastante complicada, mas podemos tirar algumas conclusões. Em princípio  $k_3$  pode ser real ou complexo. Analisemos cada caso:

1. -  $k_3$  é real

Para  $k_3$  real e para uma energia fixa, os valores de  $d$  que satisfazem (3.16) são periódicos com período  $\pi/2dk_3$ , uma vez que a única dependência de (3.16) em relação a  $d$  está na  $\text{tg}2dk_3$ . Uma representação gráfica de  $\epsilon^2(d)$  é mostrada na Fig.3.3, onde usamos como os outros parâmetros os valores indicados. Vemos que para cada curva a energia dos estados localizados decrescem com o aumento da espessura do cristal central. Além disso, para valores pequenos de  $d$ , haverá uma ou nenhuma energia para os estados localizados, porém, para valores maiores de  $d$  haverá mais do que um estado localizado para algumas energias. À medida que  $d \rightarrow \infty$  temos um contínuo de estados, que é o que deveríamos esperar, pois, para  $d$  muito grande, se olharmos para a proximidade de cada superfície, temos um espectro contínuo (caso 1.b).

A Fig.3.4 nos dá um exemplo de função probabilidade para este caso. Notemos o caráter oscilante da função no cristal central e decadente nos cristais semi-infinitos.

2. -  $k_3$  é imaginário

Para  $k_3$  imaginário, quando  $dik_3 \gg 1$ , o fator que multiplica  $\exp(-2idk_3)$  deve se anular para que (3.15) seja possível, ou:

$$\left[ \cos 2a\epsilon_2 - e^{-2iak_2 + i\frac{k_3}{\epsilon_2} \text{sen} 2a\epsilon_2} \right] \left[ \text{sen} 2b\epsilon_1 + i\frac{\epsilon_1}{k_3} (e^{-2ibk_1} - \cos 2b\epsilon_1) \right] = 0 \quad (3.17)$$

o que significa que:

$$\cos 2a\epsilon_2 - e^{-2iak_2 + i\frac{k_3}{\epsilon_2} \text{sen} 2a\epsilon_2} = 0 \quad (3.18a)$$

$$\frac{\text{sen} 2b\epsilon_1 + i\frac{\epsilon_1}{k_3} (e^{-2ibk_1} - \cos 2b\epsilon_1)}{k_3} = 0 \quad (3.18b)$$

Esse resultado já era esperado, pois, quando  $d \gg 1$  e  $k_3$  é imaginário, o que temos quando olhamos para as proximidades de cada superfície de ligação entre dois cristais é a Fig 2.3 do modelo de Tamm, isto é, temos um cristal semi-infinito limitado por uma barreira de potencial. Assim o que devemos aguardar como estados localizados para  $d \rightarrow \infty$ , são os estados superficiais dados pela eq.(2.16), onde  $\mu$  é substituído por  $k_3$  em (3.18).

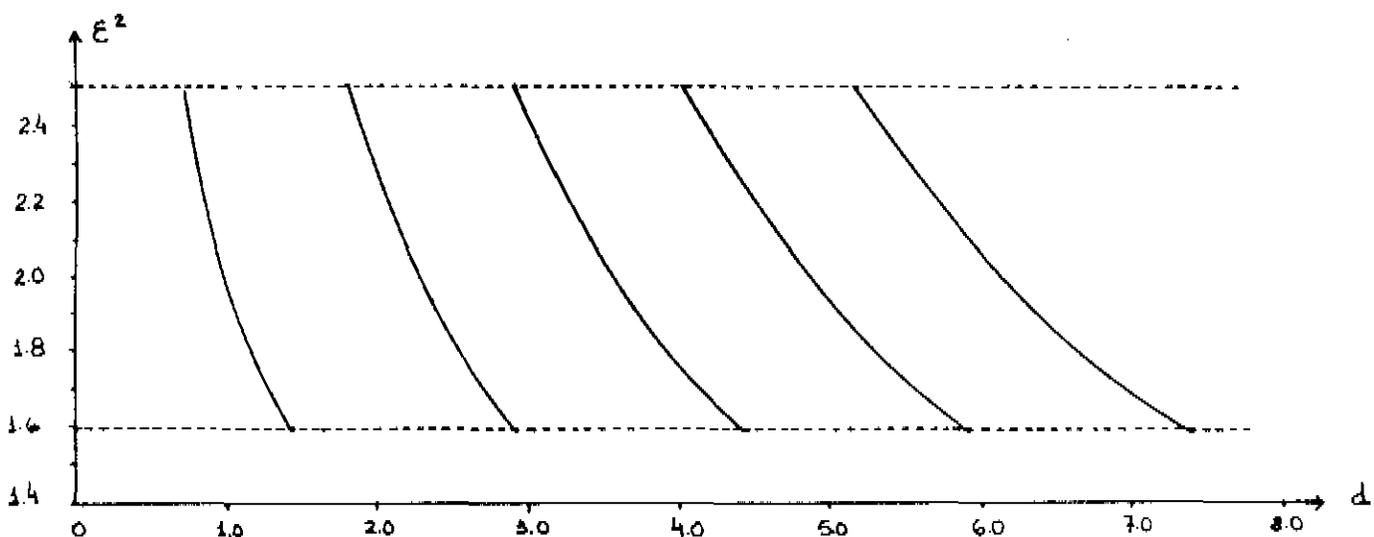
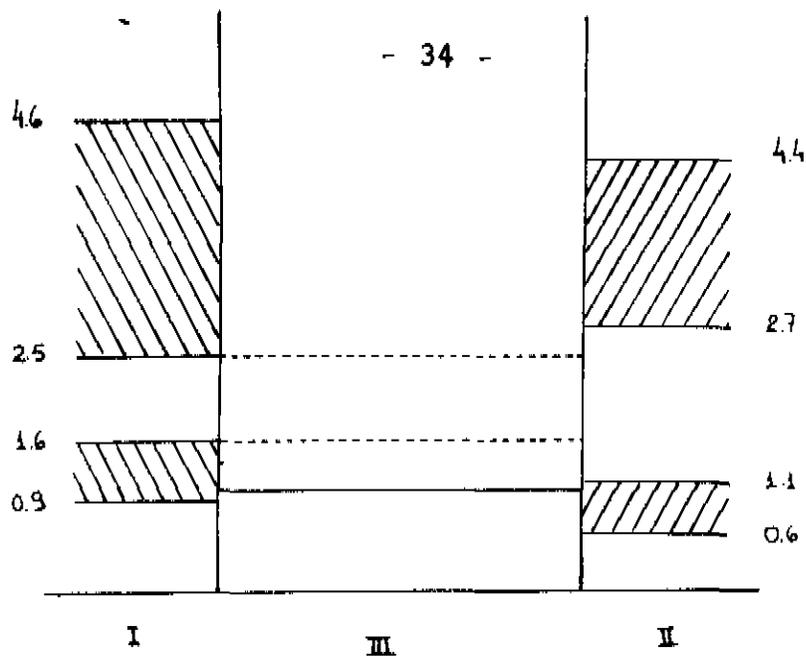


Fig.3.3 -  $\epsilon^2$  em termos da semi-espessura  $d$  do cristal central para  $\epsilon$  pertencente ao 1º gap do cristal I (e também ao 1º gap do cristal II) no sistema acima, em que  $q_1^2=0.5$  e  $q_2^2=1.0$

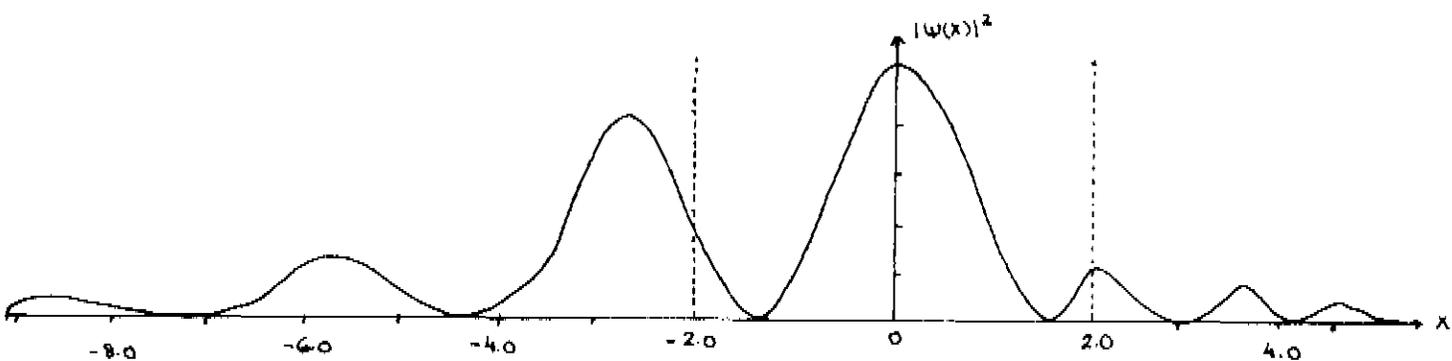


Fig.3.4 - Função probabilidade para o estado superficial de uma junção de 3 cristais em que  $a=a$ ,  $b=b$ ,  $2a=2b=3.0$ ,  $P_1=5.2$ ,  $P_2=12.0$ ,  $q_1^2=0.5$ ,  $q_2^2=1.0$ ,  $\epsilon^2=2.1$ .

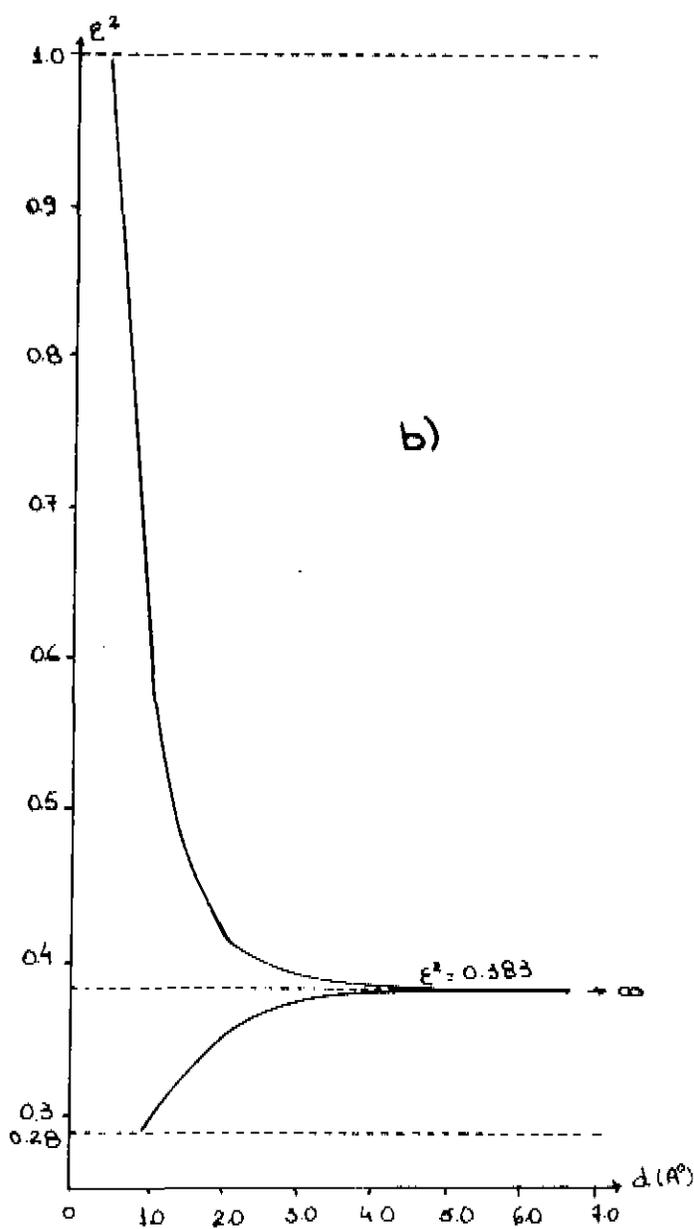
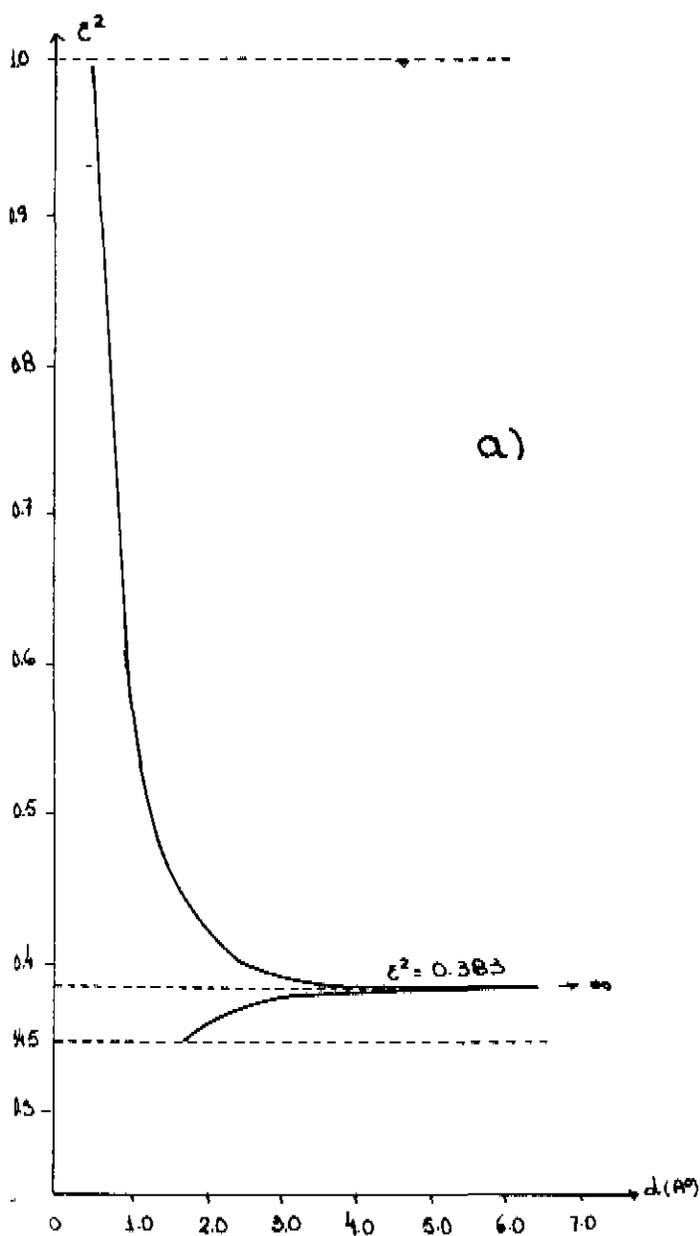
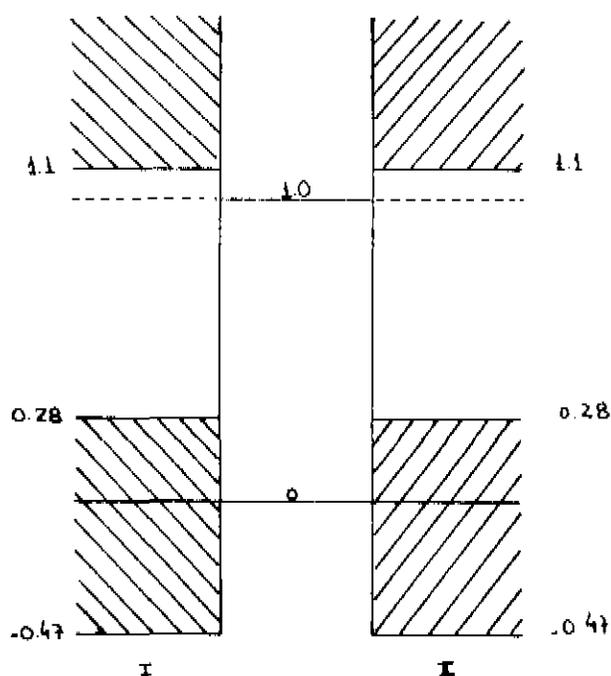
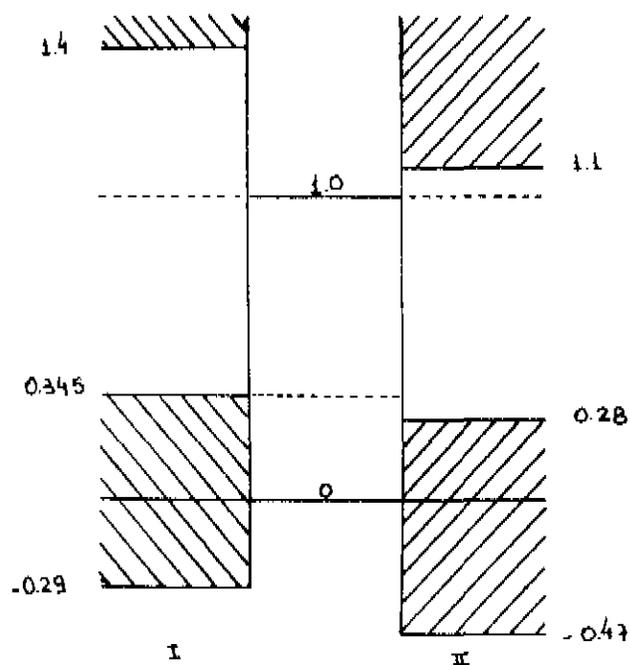


Fig.3.5 -  $\epsilon^2$  em termos da semi-espessura  $d$  do cristal central para  $\epsilon^2$  pertencente ao 1º gap do cristal I e do cristal II simultaneamente. a)  $P_1 = -4.0$ ,  $P_2 = -3.1$ ,  $2a = 2b = 3.0$ ,  $q_2 = 1.0$ ,  $q_1^2 = 0.345$ ; b)  $P_1 = P_2 = -3.1$ ,  $2a = 2b = 3.0$ ,  $q_1^2 = 0$ ,  $q_2^2 = 1.0$ . A energia  $\epsilon^2 = 0.383$  é a energia que nos dá o estado superficial para o modelo de Tamm de um cristal isolado.

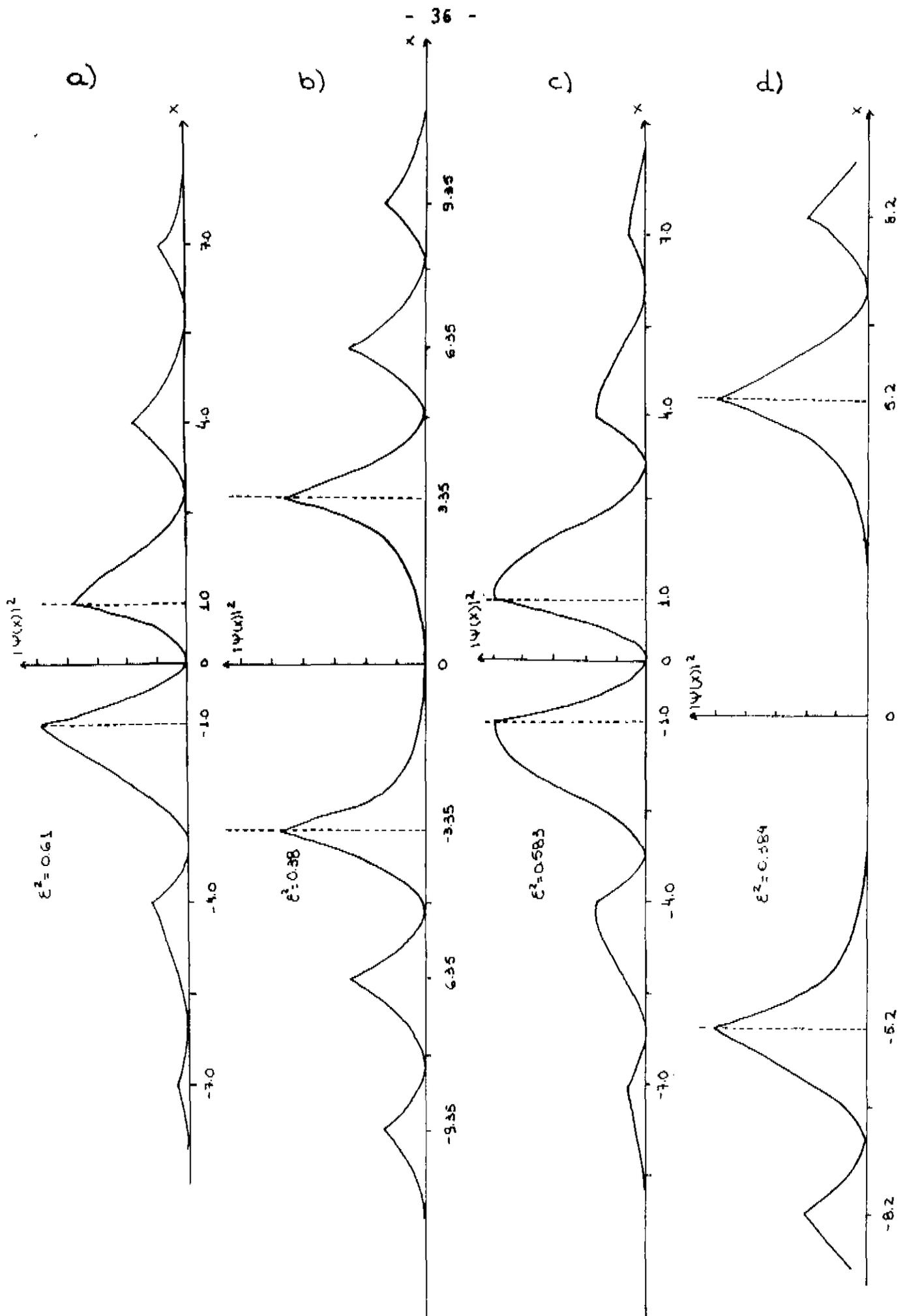


Fig.3.6 - Funções probabilidade para uma junção de três cristais e  $k_3$  complexo. a) e b) :  $P_1 = -4.0$  ,  $P_2 = -3.1$  ,  $2a = 2b = 3.0$  ,  $q_1^2 = 0.345$  ,  $q_2^2 = 1.0$  ; c) e d) :  $P_1 = P_2 = -3.1$  ,  $2a = 2b = 3.0$  ,  $q_1^2 = 0$  ,  $q_2^2 = 1.0$

Uma ilustração para esse caso é dada pela Fig.3.5, onde vemos que para  $d \rightarrow \infty$  a energia que satisfaz (3.15) é a energia que nos dá estados superficiais no modelo de Tamm para os cristais isolados.

A Fig.3.6 nos dá exemplos gráficos da função probabilidade desses estados localizados para  $k_2$  imaginário. Observemos agora que a função probabilidade no isolante decai em relação às duas superfícies.

### III.B - ESTADOS SUPERFICIAIS PARA $d=0$

Uma outra situação interessante é aquela em que  $d=0$ , ou seja, quando o nosso sistema de três cristais se reduz a uma junção de dois cristais semi-infinitos, e os estados localizados que calculamos, são os estados superficiais que descrevem elétrons presos à superfície de junção de dois cristais.

Tomando  $a=b$  e  $d=0$  nas eq.(3.8) e (3.10), encontramos para a matriz R:

$$R_{11} = \frac{1}{2} e^{i(ak_2 + bk_1)} \left[ \frac{\cos bk_1 \cos a\epsilon_2}{\cos b\epsilon_1 \cos ak_2} + \frac{c_1}{\epsilon_2} \frac{\sen bk_1 \sen a\epsilon_2}{\sen b\epsilon_1 \sen ak_2} \right] \quad (3.19a)$$

$$R_{12} = \frac{1}{2} e^{i(ak_2 - bk_1)} \left[ \frac{\cos bk_1 \cos a\epsilon_2}{\cos b\epsilon_1 \cos ak_2} - \frac{c_1}{\epsilon_2} \frac{\sen bk_1 \sen a\epsilon_2}{\sen b\epsilon_1 \sen ak_2} \right] \quad (3.19b)$$

$$R_{21} = \frac{1}{2} e^{i(-ak_2 + bk_1)} \left[ \frac{\cos bk_1 \cos a\epsilon_2}{\cos b\epsilon_1 \cos ak_2} - \frac{c_1}{\epsilon_2} \frac{\sen bk_1 \sen a\epsilon_2}{\sen b\epsilon_1 \sen ak_2} \right] \quad (3.19c)$$

$$R_{22} = \frac{1}{2} e^{i(-ak_2 - bk_1)} \left[ \frac{\cos bk_1 \cos a\epsilon_2}{\cos b\epsilon_1 \cos ak_2} + \frac{c_1}{\epsilon_2} \frac{\sen bk_1 \sen a\epsilon_2}{\sen b\epsilon_1 \sen ak_2} \right] \quad (3.19d)$$

e os estados superficiais aparecem quando  $R_{22} = 0$  e  $k_1$  e  $k_2$  são dados por (3.13) e igualando (3.19d) a zero:

$$\frac{\cos bk_1 \cos a\epsilon_2}{\cos b\epsilon_1 \cos ak_2} + \frac{c_1}{\epsilon_2} \frac{\sen bk_1 \sen a\epsilon_2}{\sen b\epsilon_1 \sen ak_2} = 0$$

ou

$$\frac{\operatorname{tg} b k_1}{\operatorname{tg} b \epsilon_1} \frac{\operatorname{tg} a \epsilon_2}{\operatorname{tg} a k_2} = -\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (3.20)$$

ou ainda:

$$\frac{\operatorname{tg} a \epsilon_2}{\operatorname{tg} b \epsilon_1} \frac{A}{B} = -\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$$

onde A substitui  $\operatorname{th} b \theta_1$  ou  $\operatorname{coth} b \theta_1$ , e B substitui  $\operatorname{th} a \theta_2$  ou  $\operatorname{coth} a \theta_2$ , dependendo da paridade de  $m_1$  e  $m_2$ .  
Como A e B são positivos precisamos ter:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 \operatorname{cotg} b \epsilon_1 &> 0 \\ \epsilon_2 \operatorname{cotg} a \epsilon_2 &< 0 \end{aligned} \quad (3.21a)$$

ou

$$\begin{aligned} \epsilon_1 \operatorname{cotg} b \epsilon_1 &< 0 \\ \epsilon_2 \operatorname{cotg} a \epsilon_2 &> 0 \end{aligned} \quad (3.21b)$$

Ou seja, para termos níveis de energia localizados na interface de dois cristais, eles precisam ocorrer no primeiro gap de um deles e no segundo gap de energia proibida do outro se  $P_1 P_2 > 0$  ou em gaps de mesma paridade se  $P_1 P_2 < 0$ .

Na Fig. 3.7 são desenhadas duas curvas de  $\epsilon^2$  em termos da diferença de potencial  $q^2$  que satisfazem a eq. (3.20) para os dois sistemas de junção de dois cristais especificados na figura.

Usando os dados da Fig. 3.7 construímos as funções de probabilidade da Fig. 3.8.

\* Este fato pode ser compreendido, pois se tivermos dois cristais iguais ( $P_1$  e  $P_2$  de mesmo sinal), não podemos ter estados superficiais, o que concorda com o resultado.

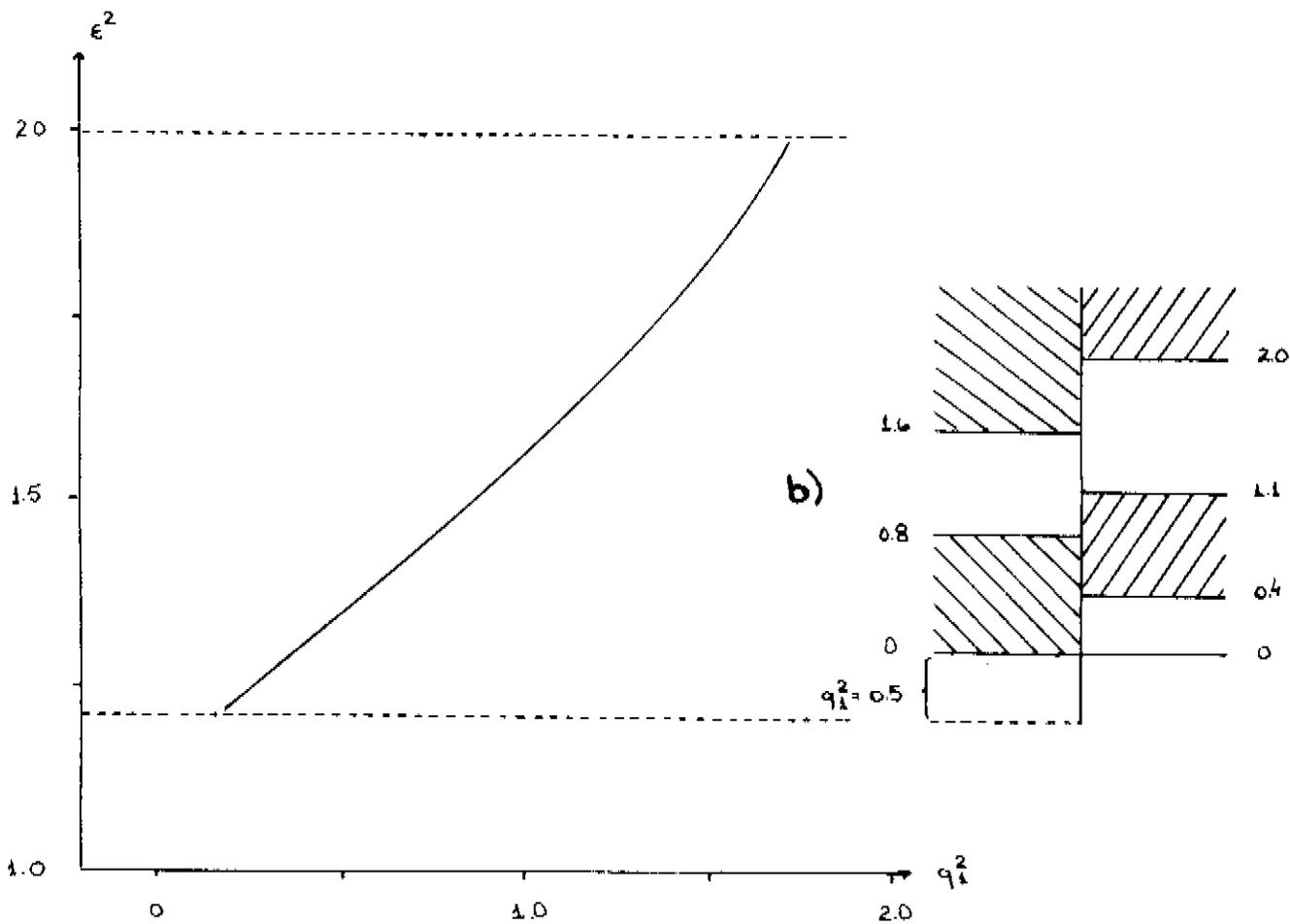
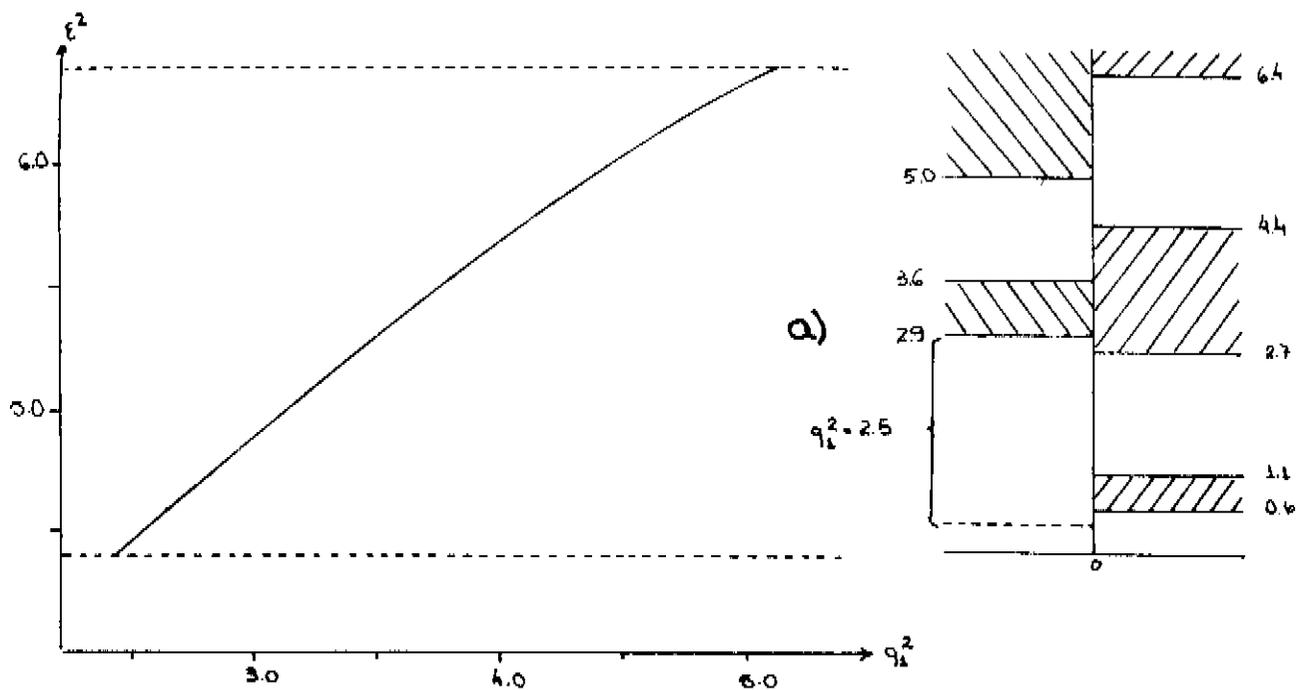


Fig.3.7 -  $\epsilon^2$  em função de  $q_1^2$ , sendo: a)  $\epsilon^2$  pertence ao 1º gap do cristal I e ao 2º gap de II simultaneamente.  $P_1=5.2$ ,  $P_2=12.0$ ,  $2a=2b=3.0$ ; b)  $\epsilon^2$  pertence ao 1º gap do cristal I e ao I gap do cristal II.  $P_1=-3.1$ ,  $P_2=5.2$ ,  $2a=2b=3.0$ .

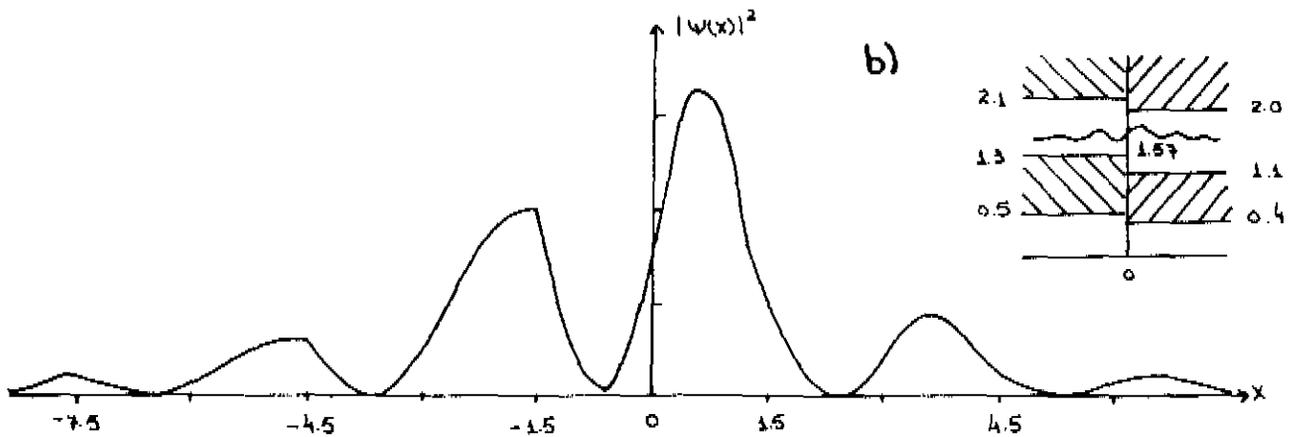
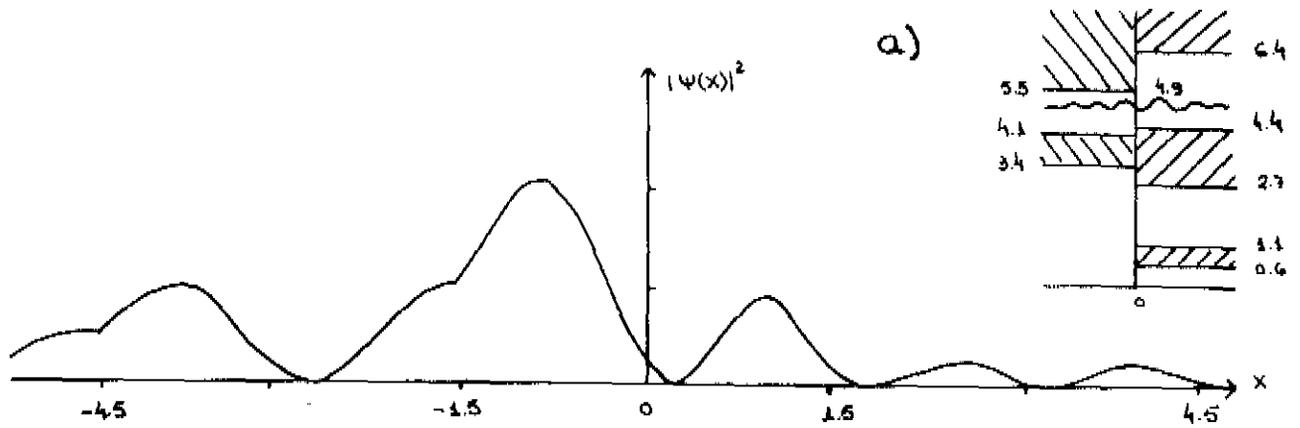


Fig.3.8 - Função probabilidade para os estados superficiais de uma junção de dois cristais ( $\alpha=a$ ,  $\beta=b$ )

a)  $P_1=5.2$ ,  $P_2=12$ ,  $2a=2b=3.0$ ,  $\epsilon^2=4.9$ ,  $q_1^2=3.0$

b)  $P_1=-3.1$ ,  $P_2=5.2$ ,  $2a=2b=3.0$ ,  $\epsilon^2=1.57$ ,  $q_1^2=1.0$

### IV CAPÍTULO - JUNÇÃO DE DOIS CRISTAIS MAIS UMA IMPUREZA

Como vimos, uma imperfeição num cristal produz o aparecimento de estados ligados. Uma impureza é um defeito e, conseqüentemente provocará o surgimento desses estados localizados próximos à impureza.

Estudaremos inicialmente um sistema constituído por uma junção de dois cristais lineares e semi-infinitos com uma impureza representada por um potencial poço-quadrado com um alcance finito. Veremos que as energias são discretas para os estados que possuem funções de onda quase que totalmente localizadas na região do poço, isto é, que decaem rapidamente na região onde não atua o potencial da impureza. Passaremos depois ao caso particular em que os dois cristais são iguais, ou seja, para quando tivermos uma impureza sobre uma cadeia infinita de átomos iguais.

O nosso sistema é representado na Fig.4.1.

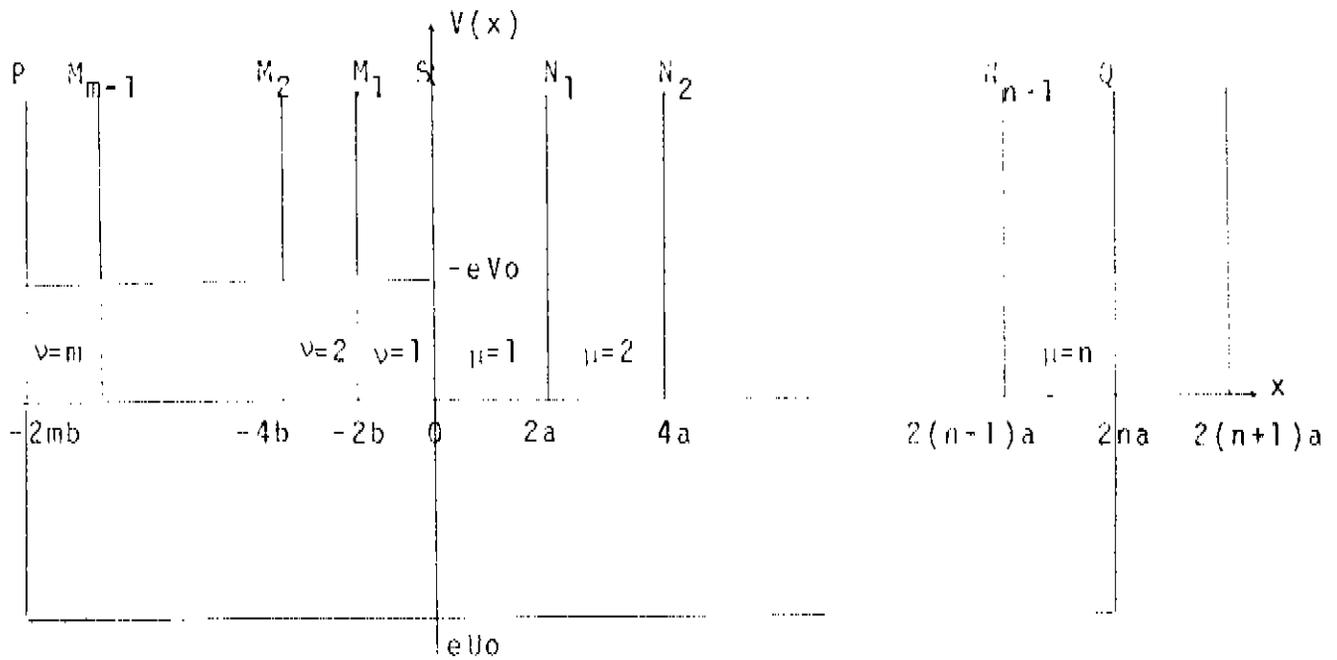


Fig.4.1 - Junção de dois cristais mais impureza poço quadrado.

Vamos supor que o potencial da impureza tem um alcance  $2(na+mb)$ . Nas regiões  $x < 2na$  e  $x < -2mb$  usaremos como funções de onda  $a$  do cristal semi-infinito, e na região  $-2mb < x < 2na$ , es

creveremos as funções de onda em cada célula como combinação linear de ondas planas(?)

Para  $x = -2mb$  a função de onda para o cristal semi-infinito é:

$$\begin{aligned} \phi_1(x) = & \frac{A_1}{\text{sen}2b\epsilon_1} \left[ \text{sen}\epsilon_1(x+2mb)e^{2ibk_1} - \text{sen}\epsilon_1(x+2mb-2b) \right] \\ & + \frac{B_1}{\text{sen}2b\epsilon_1} \left[ \text{sen}\epsilon_1(x+2mb)e^{-2ibk_1} - \text{sen}\epsilon_1(x+2mb-2b) \right] \end{aligned} \quad (4.1)$$

onde

$$\epsilon_1^2 = \frac{2M}{h^2} (E + eV_0) \quad e \quad (4.2)$$

$$\cos 2bk_1 = \cos 2b\epsilon_1 + \frac{P}{2\epsilon_1} \text{sen} 2b\epsilon_1 \quad (4.3)$$

Para  $-2mb \leq x \leq 0$ ,  $1 \leq v \leq m$  :

$$\psi_v(x) = C_v e^{ik_3(x+2bv-2b)} + D_v e^{-ik_3(x+2bv-2b)} \quad (4.4)$$

com

$$k_3^2 = \frac{2M}{h^2} (E - eU_0 + eV_0) \quad . \quad (4.5)$$

Para  $0 \leq x \leq 2na$ ,  $1 \leq \mu \leq n$  :

$$\chi_\mu(x) = E_\mu e^{ik_4(x-2a\mu)} + F_\mu e^{-ik_4(x-2a\mu)} \quad (4.6)$$

com

$$k_4^2 = \frac{2M}{h^2} (E - eU_0) \quad (4.7)$$

Para  $2na \leq x \leq 2(n+1)a$

$$\begin{aligned} \phi_2(x) = & \frac{A_2}{\text{sen}2a\epsilon_2} \left[ \text{sen}\epsilon_2(x-2na)e^{2iak_2} - \text{sen}\epsilon_2(x-2na-2a) \right] \\ & + \frac{B_2}{\text{sen}2a\epsilon_2} \left[ \text{sen}\epsilon_2(x-2na)e^{-2iak_2} - \text{sen}\epsilon_2(x-2na-2a) \right] \end{aligned} \quad (4.8)$$

onde

$$\epsilon_2^2 = \frac{2M}{h^2} E \quad e \quad (4.9)$$

$$\cos 2ak_2 = \cos 2a\epsilon_2 + \frac{P_2}{2\epsilon_2} \sin 2a\epsilon_2 \quad (4.10)$$

Aplicando as condições de contorno nas superfícies de junções dessas regiões e usando o método da matriz espalhamento, podemos definir diversas matrizes.

$$x = -2mb$$

Condições de contorno:

- a)  $\psi_m(-2mb) = \phi_1(-2mb)$
- b)  $\psi'_m(-2mb) - \phi'_1(-2mb) = 2bU_1\psi_m(-2mb)$

MATRIZ P :

$$C_m = P_{11}A_1 + P_{12}B_1 \quad (4.11a)$$

$$D_m = P_{21}A_1 + P_{22}B_2 \quad (4.11b)$$

$$P_{11} = \frac{ie^{2ibk_1}}{2k_3} \left[ -ik_3 - 2bU_1 - \frac{1}{\sin 2ba_1} (e^{2ibk_1} - \cos 2ba_1) \right] \quad (4.12a)$$

$$P_{12} = \frac{ie^{2ibk_3}}{2k_3} \left[ -ik_3 - 2bU_1 + \frac{1}{\sin 2ba_1} (e^{-2ibk_1} - \cos 2ba_1) \right] \quad (4.12b)$$

$$P_{21} = \frac{-ie^{-2ibk_3}}{2k_3} \left[ ik_3 - 2bU_1 - \frac{1}{\sin 2ba_1} (e^{2ibk_1} - \cos 2ba_1) \right] \quad (4.12c)$$

$$P_{22} = \frac{-ie^{-2ibk_3}}{2k_3} \left[ ik_3 - 2bU_1 + \frac{1}{\sin 2ba_1} (e^{-2ibk_1} - \cos 2ba_1) \right] \quad (4.12d)$$

$$x = -2vb$$

Condições de Contorno:

a)  $\psi_v(-2vb) = \psi_{v+1}(-2vb)$

b)  $\psi'_v(-2vb) - \psi'_{v+1}(-2vb) = 2bU_1\psi_v(-2vb)$

MATRIZ M :

$C_v = (M_v)_{11}C_{v+1} + (M_v)_{12}D_{v+1}$  (4.15a)

$D_v = (M_v)_{21}C_{v+1} + (M_v)_{22}D_{v+1}$  (4.15b)

$$M_v = \begin{pmatrix} e^{2ibk_3(1-ib\frac{U_1}{k_3})} & e^{2ibk_3(-ib\frac{U_1}{k_3})} \\ e^{-2ibk_3(ib\frac{U_1}{k_3})} & e^{-2ibk_3(1+ib\frac{U_1}{k_3})} \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

$x = 0$

Condições de contorno:

a)  $x_1(0) = \psi_1(0)$  (4.17a)

b)  $\psi'_1(0) - x'_1(0) + (aU_2+bU_1)x_1(0)$  (4.17b)

MATRIZ S :

$E = S_{11}C_1 + S_{12}D_1$  (4.18a)

$F = S_{21}C_1 + S_{22}D_1$  (4.18b)

$$S = \begin{pmatrix} \frac{e^{2iak_4}}{2k_4} (k_4+k_3-i(aU_2+bU_1)) & \frac{e^{2iak_4}}{2k_4} (k_4-k_3-i(aU_2+bU_1)) \\ \frac{e^{-2iak_4}}{2k_4} (k_4-k_3+i(aU_2+bU_1)) & \frac{e^{-2iak_4}}{2k_4} (k_4+k_3+i(aU_2+bU_1)) \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

$$x = 2\mu a$$

Condições de contorno:

$$a) \quad \chi_{\mu}(2\mu a) = \chi_{\mu+1}(2\mu a) \quad (4.20a)$$

$$b) \quad \chi'_{\mu+1}(2\mu a) - \chi'_{\mu}(2\mu a) = 2aU_2 \chi_{\mu}(2\mu a) \quad (4.20b)$$

MATRIZ  $N_{\mu}$  :

$$E_{\mu+1} = (N_{\mu})_{11} E_{\mu} + (N_{\mu})_{12} F_{\mu} \quad (4.21a)$$

$$F_{\mu+1} = (N_{\mu})_{21} E_{\mu} + (N_{\mu})_{22} F_{\mu} \quad (4.21b)$$

$$N_{\mu} = \begin{pmatrix} e^{2iak_4(1-ia\frac{U_2}{2})} & e^{2iak_4(-ia\frac{U_2}{2})} \\ k_4 & k_4 \\ e^{-2iak_4(ia\frac{U_2}{2})} & e^{-2iak_4(1+ia\frac{U_2}{2})} \\ k_4 & k_4 \end{pmatrix} \quad (4.22)$$

$$x = 2na$$

Condições de contorno:

$$a) \quad \phi_2(2na) = \chi_n(2na) \quad (4.23a)$$

$$b) \quad \phi'_2(2na) - \chi'_n(2na) = 2aU_2 \chi_n(2na) \quad (4.23b)$$

MATRIZ  $Q$  :

$$A_2 = Q_{11} E_n + Q_{12} F_n \quad (4.24a)$$

$$B_2 = Q_{21} E_n + Q_{22} F_n \quad (4.24b)$$

$$Q_{11} = \frac{i}{2\text{sen}2ak_2} \left[ \cos 2a\epsilon_2 e^{-2iak_2} + \frac{\text{sen} 2a\epsilon_2 (ik_4 + 2aU_2)}{\epsilon_2} \right] \quad (4.25a)$$

$$Q_{12} = \frac{i}{2\text{sen}2ak_2} \left[ \cos 2a\epsilon_2 e^{-2iak_2} + \frac{\text{sen} 2a\epsilon_2 (-ik_4 + 2aU_2)}{\epsilon_2} \right] \quad (4.25b)$$

$$Q_{21} = \frac{-i}{2\text{sen}2ak_2} \left[ \cos 2a\epsilon_2 e^{2iak_2} + \frac{\text{sen} 2a\epsilon_2 (ik_4 + 2aU_2)}{\epsilon_2} \right] \quad (4.25c)$$

$$Q_{22} = \frac{-i}{2\text{sen}2ak_2} \left[ \cos 2a\epsilon_2 e^{2iak_2} + \frac{\text{sen} 2a\epsilon_2 (-ik_4 + 2aU_2)}{\epsilon_2} \right] \quad (4.25d)$$

Definindo uma matriz R por:

$$A_2 = R_{11}A_1 + R_{12}B_1 \quad (4.26a)$$

$$B_2 = R_{21}A_1 + R_{22}B_1 \quad (4.26b)$$

é fácil de verificar que:

$$R = Q (N_\mu)^{n-1} S (M_\nu)^{m-1} P \quad (4.27)$$

As matrizes  $N_\mu$  e  $M_\nu$  são independentes de  $\mu$  e  $\nu$  respectivamente devido à escolha apropriada das funções de onda, e as matrizes  $N$  são iguais a  $M_\nu$  quando fazemos a substituição:  $a \rightarrow b$ ,  $k_4 \rightarrow k_3$  e  $U_2 \rightarrow U_1$ .

O produto de  $n-1$  matrizes  $N_\mu$  pode ser encontrado<sup>(8)</sup> como:

$$(N_\mu)^{n-1} = \frac{G_1}{G_N} (N_\mu) + \frac{G_0}{G_N} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.28)$$

com

$$G_N = v_2^{-n} - v_1^{-n}, \quad G_1 = v_2^{n-1} - v_1^{n-1}, \quad G_0 = -v_2 v_1 (v_2^{n-2} - v_1^{n-2}) \quad (4.29)$$

onde  $v_1$  e  $v_2$  são os auto-valores de  $N_\mu$ :

$$v_{2,1} = \cos 2ak_4 + a \frac{U_2}{k_4} \sin 2ak_4 \pm \sqrt{(\cos 2ak_4 + a \frac{U_2}{k_4} \sin 2ak_4)^2 - 1} \quad (4.30)$$

De forma análoga:

$$(M_V)^{m-1} = \frac{H_1}{H_M} (M_V) + \frac{H_0}{H_M} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.31)$$

com

$$H_M = t_2 - t_1, \quad H_1 = t_2^{m-1} - t_1^{m-1}, \quad H_0 = -t_2 t_1 (t_2^{m-2} - t_1^{m-2}) \quad (4.32)$$

onde  $t_2$  e  $t_1$  são os autovalores de  $M$  :

$$t_{2,1} = \cos 2bk_3 + b \frac{U_1}{k_3} \sin 2bk_3 \pm \sqrt{(\cos 2bk_3 + b \frac{U_1}{k_3} \sin 2bk_3)^2 - 1} \quad (4.33)$$

Quando o cristal I for igual ao II, o nosso sistema se reduz a uma impureza representada por um potencial poço quadrado e de alcance  $2a(n+m)$ . Neste caso:

$$N_\mu = M_V = S \quad (4.34)$$

$$R = Q S^{2n-1} P \quad (4.35)$$

e as energias que satisfazem as condições:

$$a) R_{22} = 0 \quad (4.35a)$$

$$b) k_1 = k_2 = \frac{n'\pi}{2a} + i0 \quad \theta > 0 \quad (4.35b)$$

nos darão estados localizados nas imediações da impureza, ou seja, originarão estados ligados à impureza.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho estudamos diversos sistemas não homogêneos, simples, derivados do modelo de Kronig-Penney (KP) de uma cadeia unidimensional de átomos periodicamente espaçados e representados por potenciais  $\delta$ .

No I Capítulo apresentamos um resumo e discussões físicas do modelo KP, da técnica das matrizes de espalhamento e a relação entre esta última e estados localizados. Encontramos na Literatura<sup>(4)</sup> duas formas diferentes de se resolver o problema periódico de KP: pelo método da função de Green e pelo método da matriz de espalhamento. No Apêndice A usamos um método distinto dos outros dois, que é o da Transformada de Fourier.

No II Capítulo revemos fisicamente o modelo de Tamm, que é o de uma interface vácuo-sólido. Diversos autores<sup>(5,6)</sup> estudam o caso em que temos uma cadeia semi-infinita com o primeiro átomo da cadeia sobre a superfície. Damos, porém, uma contribuição adicional, quando consideramos a superfície situada numa posição arbitrária. Para esse sistema, determinamos a matriz espalhamento e as condições que devem ser impostas sobre a energia para a existência de estados superficiais. A partir dessa condição, deduzimos as energias dos estados superficiais em função da posição da superfície (veja Fig.2.2 como ilustração). Aertz, em um de seus trabalhos<sup>(6)</sup> estuda o caso em que a superfície está distante de uma semi-célula em relação ao primeiro átomo da cadeia (o que corresponde a  $c=a$  em nossa notação) e chega à conclusão que não há estados superficiais no primeiro gap para este caso. No Apêndice B, reestudamos esse sistema e chegamos à conclusão que não há estados superficiais no primeiro gap para poços atrativos, mas que eles existem para poços repulsivos. Além disso, pela solução geral ilustrada na Fig.2.2, vemos que esse é um ponto isolado, pois numa vizinhança de  $c=a$  tão próxima quanto quisermos, sempre existirão estados superficiais. Revemos também o caso discutido pelos autores citados acima, em que temos um átomo sobre a superfície. Ilustramos a dependência da energia dos estados superficiais em função da barreira, tanto para poços repulsivos (Fig. 2.4a), como atrativos (Fig:2.4b), sendo que o primeiro não aparece na Literatura. Desenhamos também, as densidades de probabilidade para energias típicas (Fig.2.5) e mostramos na Fig. 2.5 f e g que para os estados superficiais, as funções probabilidade decaem para zero, tanto no lado do vácuo, quanto no do cristal:

No III Capítulo desenvolvemos um modelo original de junção de três cristais, sendo o do meio um isolante de espessura  $2d$ , representado por um potencial barreira quadrada, e os dos extremos são sólidos semi-infinitos. Usando o método da matriz de espalhamento, determinamos as condições gerais sobre a energia para o aparecimento de estados localizados. Estudamos em especial o caso em que temos átomos nas interfaces e analisamos os estados localizados para esse sistema. Para esses estados localizados, onde a energia deve estar nos gaps dos dois cristais, separamos o nosso estudo em duas partes: quando a energia está acima da barreira do isolante e quando está abaixo

da barreira. Para o caso em que a energia está acima (Fig.3.3) comprovamos que existem estados interfaciais localizados, cujas funções probabilidade são ondulatórias na região da barreira e evanescentes nos cristais. Este comportamento ondulatório é diferente do que podemos esperar da intuição baseada em estados superficiais e tais estados podem ser importantes nas propriedades de transporte e óticas das junções. Verificamos que o número de estados localizados aumenta conforme a espessura do cristal central aumenta e para  $d$  muito grande temos um contínuo de estados. Esse resultado já era esperado, pois, para  $d \rightarrow \infty$  é como se tivéssemos uma junção vácuo-sólido, onde temos um espectro contínuo (veja a discussão física nas pág. 16-17). Quando a energia está abaixo da barreira, existem estados interfaciais que são mais convencionais, uma vez que podemos pensar aproximadamente neles como combinações lineares ligantes ou antiligantes dos estados superficiais dos cristais isolados. Para separações pequenas, a interação entre estes estados superficiais é forte, produzindo um distanciamento grande das energias dos estados exatos (Fig.3.5). Para  $d \rightarrow \infty$  recuperamos as soluções para os cristais isolados (Fig 2.5g). Estes estados também podem ser importantes para se entender as propriedades de uma junção realista. Analisamos, também, uma junção de dois cristais para o caso em que a interface está distante de uma semi-célula dos primeiros átomos da cadeia. Aertz<sup>(6)</sup> analisa este sistema, mas considera apenas potenciais atrativos nas condições sobre a energia para os estados superficiais. Contribuímos com a consideração dos potenciais repulsivos e com os gráficos da Fig.3.7.

Os estados superficiais aparecem devido a uma imperfeição no cristal perfeito. Nos Capítulos II e III vimos como uma superfície ou uma interface, que são espécies de imperfeições, podem produzir estados superficiais. Um outro tipo de imperfeição que produz estados localizados é o de uma impureza. Vários autores<sup>(4,6)</sup> estudaram sistemas que comportam uma impureza. Mas, sempre essa impureza é representada por um potencial muito localizado tal como uma função  $\delta$ . Nós, no Capítulo IV, estudamos o caso de uma junção de dois cristais com uma impureza de um alcance qualquer. Determinamos quais as condições para o aparecimento de estados localizados para esse sistema.

No Apêndice C, apresentamos uma lista das definições dos símbolos mais usados nesta tese.

## APÊNDICE A - CÁLCULO DAS FUNÇÕES DE ONDA PARA O MODELO DE KRONIG-PENNEY

Temos um cristal unidimensional, monoatômico, cujos átomos estão regularmente distanciados por  $(\bar{a})$  e a energia potencial  $\bar{e}$  é dada por:

$$eV = \frac{\hbar^2}{2M} aU \sum_{-\infty}^{\infty} \delta(x-na) \quad (A1)$$

A função de onda  $\psi$  de um elétron de energia  $E$  no cristal unidimensional deve satisfazer a equação de Schrodinger:

$$\left[ \frac{d^2}{dx^2} + \epsilon^2 - aU \sum_{-\infty}^{\infty} \delta(x-na) \right] \psi(x) = 0 \quad (A2)$$

com

$$\epsilon^2 = 2ME/\hbar^2$$

Saxon e Hutner<sup>(4)</sup> resolvem a eq.(A2) por dois métodos diferentes: num deles usam o formalismo das funções de Green e no outro o formalismo da matriz de espalhamento. Aqui, resolveremos por um terceiro método que é o da transformada de Fourier:

Calculemos então, a transformada de Fourier da equação acima e chamemos:

$$\phi(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{i\alpha x} dx \quad (A3)$$

Integrando por partes obtemos:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) \right] e^{i\alpha x} dx = -k^2 \phi(\alpha) \quad (A4)$$

e também:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{i\alpha x} \delta(x-na) dx = \psi(na) e^{i\alpha na} \quad (A5)$$

Assim:

$$(\alpha^2 - \epsilon^2) \phi(\alpha) = \frac{aU}{\sqrt{2\pi}} \sum_{-\infty}^{\infty} \psi(na) e^{i\alpha na} \quad (A6)$$

Pelo Teorema de Bloch:

$$\psi(na) = e^{ikna} \phi(0) \quad (A7)$$

e usando a eq.(A7), a eq.(A6) se torna:

$$\phi(\alpha) = \frac{aU}{\sqrt{2\pi}} \psi(0) \frac{1}{\alpha^2 - \epsilon^2} \sum_{-\infty}^{\infty} e^{i(k+\alpha)na} \quad (A8)$$

Calculando agora a anti-transformada de Fourier da equação (A8):

$$\psi(x) = \frac{aU}{2\epsilon} \psi(0) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\alpha x} \frac{e^{i(\alpha+k)na}}{\alpha^2 - \epsilon^2} d\alpha \quad (A9)$$

A integral pode ser resolvida por resíduos. Para isso precisamos considerar dois casos:

1-  $na > x$  ou  $n > x/a$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\alpha(na-x)}}{2\epsilon} \left[ \frac{1}{\alpha-\epsilon} - \frac{1}{\alpha+\epsilon} \right] d\alpha = \frac{\pi i}{2\epsilon} \left[ e^{i\epsilon(na-x)} - e^{-i\epsilon(na-x)} \right] \quad (A10)$$

2-  $na < x$  ou  $n < x/a$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i\alpha(x-na)}}{2\epsilon} \left[ \frac{1}{\alpha-\epsilon} - \frac{1}{\alpha+\epsilon} \right] d\alpha = \frac{\pi i}{2\epsilon} \left[ e^{i\epsilon(x-na)} - e^{-i\epsilon(x-na)} \right] \quad (A11)$$

Chamando por  $n'$  a parte inteira de  $x/a$ , separamos a somatória em duas partes:

$$\sum_{-\infty}^{n'} \left[ e^{i\epsilon x} e^{i(k-\epsilon)na} - e^{-i\epsilon x} e^{i(k+\epsilon)na} \right] = \frac{e^{i\epsilon x} e^{i(k-\epsilon)n'a}}{1 - e^{-i(k-\epsilon)a}} - \frac{e^{-i\epsilon x} e^{i(k+\epsilon)n'a}}{1 - e^{-i(k+\epsilon)a}}$$

para o caso em que  $na < x$  e

(A12)

$$\sum_{n'+1}^{\infty} \left[ e^{i\epsilon x} e^{i(k+\epsilon)na} - e^{-i\epsilon x} e^{i(k-\epsilon)na} \right] = \frac{e^{i\epsilon x} e^{i(k-\epsilon)n'a}}{1 - e^{-i(k-\epsilon)a}} - \frac{e^{-i\epsilon x} e^{i(k+\epsilon)n'a}}{1 - e^{-i(k+\epsilon)a}}$$

quando  $na > x$

(A13)

Somando as duas partes:

$$\psi(x) = aU\psi(0) \frac{i}{4\epsilon} \left[ \frac{e^{i\epsilon x} e^{i(k-\epsilon)n'a}}{1 - e^{-i(k-\epsilon)a}} + \frac{e^{-i\epsilon x} e^{i(k+\epsilon)n'a}}{1 - e^{-i(k+\epsilon)a}} \right] \quad (A14)$$

e depois de alguns arranjos obtemos finalmente.

$$\psi_k(x) = aU \psi(0) \frac{e^{ikna}}{2} \left[ \frac{e^{ika} \operatorname{sen}_E(x-na) - \operatorname{sen}_E(x-na-a)}{\cos ka - \cos \epsilon a} \right] \quad (A15)$$

e a equação (A15) é a solução da equação de Schrödinger (A2) ou seja é a função de onda que descreve um elétron de energia  $E$  e vetor de onda  $k$  num cristal unidimensional com átomos distribuídos com uma constante de rede  $a$ .

APENDICE B - ESTADOS SUPERFICIAIS PARA  $c=a$   
NO MODELO DE TAMM

Para esse valor de  $c$ , a energia potencial  $\bar{e}$  é dada pela Fig.B1.

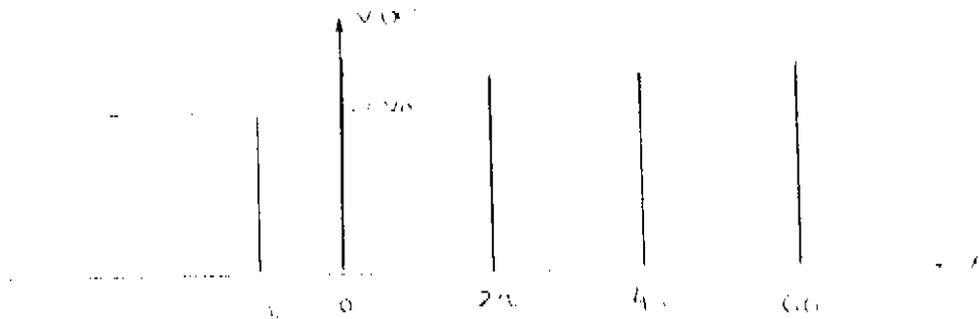


Fig.B1 - Gráfico da energia potencial para  $c=a$ .

A matriz  $R$  das eq.(2,7) se reduzem a:

$$R_{11} = \frac{e^{ia(k-\mu)}}{2} \begin{vmatrix} \frac{\cos \epsilon a}{\cos ka} + \frac{\mu}{\epsilon} \frac{\text{sen} \epsilon a}{\text{sen} ka} \end{vmatrix} \quad (\text{B1a})$$

$$R_{12} = \frac{e^{ia(k+\mu)}}{2} \begin{vmatrix} \frac{\cos \epsilon a}{\cos ka} - \frac{\mu}{\epsilon} \frac{\text{sen} \epsilon a}{\text{sen} ka} \end{vmatrix} \quad (\text{B1b})$$

$$R_{21} = \frac{e^{-ia(k+\mu)}}{2} \begin{vmatrix} \frac{\cos \epsilon a}{\cos ka} - \frac{\mu}{\epsilon} \frac{\text{sen} \epsilon a}{\text{sen} ka} \end{vmatrix} \quad (\text{B1c})$$

$$R_{22} = \frac{e^{ia(-k+\mu)}}{2} \begin{vmatrix} \frac{\cos \epsilon a}{\cos ka} + \frac{\mu}{\epsilon} \frac{\text{sen} \epsilon a}{\text{sen} ka} \end{vmatrix} \quad (\text{B1d})$$

As energias dos estados superficiais são encontradas quando a eq.(B1d) se anula:

$$\frac{\cos \epsilon a}{\cos ka} + \frac{\mu}{\epsilon} \frac{\text{sen} \epsilon a}{\text{sen} ka} = 0 \quad (\text{B2})$$

e como  $k = m\pi/2a + i\theta$  ;  $\theta > 0$ , a eq.(B2) se torna:

$$\operatorname{tgh}a\theta = \frac{i\mu}{\epsilon} \operatorname{tg}a\epsilon \quad (m \text{ par}) \quad (\text{B3a})$$

ou

$$\operatorname{cotgh}a\theta = \frac{i\mu}{\epsilon} \operatorname{tg}a\epsilon \quad (m \text{ ímpar}) \quad (\text{B3b})$$

dependendo da paridade de  $m$ . Para o primeiro gap de energia e energia positiva ( $\epsilon > 0$ ), temos a seguinte situação:

$$P < 0 \quad : \quad 0 < 2a\epsilon < \Pi \quad \text{ou} \quad 0 < a\epsilon < \Pi/2 \quad (\text{B4a})$$

$$P > 0 \quad : \quad \Pi < 2a\epsilon < 2\Pi \quad \text{ou} \quad \Pi/2 < \epsilon a < \Pi \quad (\text{B4b})$$

Lembrando que  $i\mu < 0$  e que  $\operatorname{tgh}a$  e  $\operatorname{cotgh}a$  são sempre positivos, para a condição (B4a)  $\operatorname{tg}a\epsilon/\epsilon > 0$  e não podemos ter a eq.(B3a) satisfeita. Porém, para a condição (B4b) ou seja, para  $P > 0$   $\operatorname{tg}a\epsilon/\epsilon < 0$  e podemos encontrar valores de energia que satisfazem a condição (B3b). Assim, para  $c=a$ , podemos ter estados superficiais no primeiro gap somente quando  $P > 0$ : Para o segundo gap de energia, a situação se inverte e temos estados superficiais para  $P < 0$  e não temos para  $P > 0$ .

Esta é a razão porque o ponto  $c=a$  está excluído na Fig.2.3a

APÊNDICE C - DEFINIÇÕES DOS SÍMBOLOS  
MAIS USADOS

M	- Massa do Elétron
2a,2b	- Constante da Rede
U	- Intensidade do Potencial $\Phi$
eV	- Energia Potencial do Elétron
E	- Energia do Elétron
$\epsilon^2$	- $2ME/\hbar^2$
n'	- $[x/2a]$ = Parte Inteira de $x/2a$
$\xi$	- $2ae$ , $\xi^2 = 2MEa^2/\hbar^2$
P	- $4a^2U$
$\theta_1, \theta_2$	- Parte Imaginária do Vetor de Onda no Gap
m,n	- Índices da Banda
-c	- Posição da Superfície no Modelo de Tamm
$q^2$	- $-2meV_0/\hbar^2$
$\mu^2$	- $\epsilon^2 - q^2$
$\gamma^2$	- $-8MeV_0a^2/\hbar^2 = 4a^2q^2$
2d	- Espessura do Isolante
$q_1^2$	- $-2MeV_0/\hbar^2$
$\epsilon_1^2$	- $\epsilon^2 - q_1^2$
$\epsilon_2^2$	- $\epsilon^2$
$q_2^2$	- $-2MeU_0/\hbar^2$
$k_3^2$	- $\epsilon^2 - q_2^2$

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Kronig, R. L. and Penney, W. G.  
Proc. Roy. Soc. A 130 , 499 (1931)
- 2 - Tamm , I.  
Phys. Z. Sowjet 1 , 733 (1932)
- 3 - Stešlicka, M.  
Physica 45 , 506 (1970)
- 4 - Saxon, D. S. and Hutner, R. A.  
Philips Res. Rep. 4 , 81 (1949)
- 5 - Davison, S. G. and Levine, J. D.  
Solid State Physics 25 (1970)
- 6 - Aerts, E.  
Physica 26 , 1185 (1960)
- 7 - Schnupp , P.  
Phys. Stat. Sol. 21 , 567 z(1967)
- 8 - Pipes, L.A.  
Modern Mathematics for Engineer, Ed. F. F. Beckenbach  
McGraw-Hill Publ. Comp., New York/Toronto/London (1956)  
påg.307.